Technical Paper

Molecular Weight Measuring Methods for Saturate Fraction Separated from Heavy Oil

Shinya SATO[†]

(Received September 11, 2017)

重質油から分画した飽和分の分子量測定法

佐藤 信也[†]

Number average molecular weight (Mn) of saturates (CL), which recovered from Cold Lake oil sand bitumen by column chromatography (JPI-5S-22-83), was estimated from a chromatogram obtained by gas-chromatographic distillation (GCD, ASTM D 7169), and compared with Mn measured by cryoscopy and gel permeation chromatography (GPC).

When Mn is estimated from a chromatogram obtained by GCD, the following conditions should be satisfied. The first, a chromatogram returns to baseline, and the second, the correlation between boiling point and molecular weight was known prior to the estimation. The second condition is filled with good linear correlations between the boiling points and the logarithm of the formula weights for alkanes and alkylbenzenes, respectively. For CL, the first condition was regarded to be filled because the chromatogram returns very close to the baseline. The Mn was estimated to be 400 using a calibration curve based on alkylbenzenes, because its H/C atomic ratio (1.78) was closer to alkylbenzenes than to alkanes.

Cryoscopy is a more basic method for Mn measurement, because no calibrations are required. Here, the Mn was measured by cryoscopy using about 10 mL of p-Xylene solution with the concentrations of 17.2, 8.63, and 1.57 g/kg. As a result, Mn was calculated to be 370.

In addition, a conventional gel permeation chromatography (GPC) method was performed, and the Mn was estimated to be 490.

Comparing those three methods, GCD method is the most convenient when a sample meets the conditions described above. However, only saturate fraction can be applicable at a moment. Cryoscopy is applicable for any fractions in principle, but it requires relatively large sample amount (c.a. 150 mg), and it is available for a sample with Mn up to about 500. Mn obtained by GPC using polystyrene standards was most inaccurate among the methods described here. It is necessary to adopt new standards other than polystyrene for more reliable molecular weight measurement.

Cold Lake 産オイルサンドピチューメンよりカラムクロマトグラフィー法 (JPI-5S-22-83) で分画した飽和分 (CL) の数平均分子量 (Mn) を蒸留ガスクロマトグラフィー (GCD, ASTM D 7169 準拠), 凝固点降下法, ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) で比較した。

GCD 法で Mn を推算する場合には, GCD で得られたクロマトグラムがベースラインに戻っていること, および沸点と分子量の相関が事前に分っていることという条件が必要である。後者については, アルカンおよびアルキルベンゼンで式量の対数と沸点の間に一次の相関があることが利用できる。CL の試料ではクロマトグラムの終点がほぼベースラインに戻っていることから, 最初の条件も満足していると見なした。CL の H/C 原子比 (1.78) はアルカンよりもアルキルベンゼンの値に近いことから, アルキルベンゼンの沸点-分子量の関係を用いて $M_n = 400$ と推算された。

凝固点降下は較正曲線を用いないので, より基本的な分子量測定法である。本報告では 17.2, 8.63, 1.57 g/kg の濃度の p-キシレン溶液, 約 10 mL を用い, 凝固点降下による分子量測定を行った。その結果, CL の分子量は 370 と推算された。さらに, 従来法であるゲル浸透クロマトグラフィーによる測定を行った結果, ポリスチレンを標準物質とした場合の分子量は 490 と推算された。

これら 3 種類の測定法を比較すると, GCD による方法は, 現状では飽和分にしか適用できないが, 最も簡便な方法である。凝固点降下法は原理的にどのフラクションにも適用できるが, 多量の試料が (約 150 mg) 必要, 概ね分子量約 500 以下の試料にしか適用できないという制約がある。GPC 法による Mn はこれらの測定法の中で最も不正確であり, GPC 法で信頼性の高い分析を行うためにはポリスチレンに代わる標準物質が必要である。

Key Words

Heavy oil, Saturate fraction, Molecular weight, Gel permeation chromatography, Gas-chromatographic distillation, Cryoscopy

1. 緒 論

分子量は重質油の性状を示す重要な物性であり、従来、凝固点降下法、蒸気圧浸透法 (VPO)、ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) など様々な方法が適用されてきた。近年は質量分析装置 (MS) を用いた測定^{1)~3)}も頻繁に行われているが、現在、最も広く用いられるのは GPC であろう。GPC は高速液体クロマトグラフィーのシステムに示差屈折 (RI) 検出器や蒸発光散乱検出器 (ELSD) を繋いで測定され、一次データとして得られるのは保持時間とピーク強度である。GPC カラムでは溶質が分子量の順に流出し、分子量の対数と保持時間の間に一次の相関がある。この相関を利用し、ポリスチレンを標準物質に用いて作成した保持時間-分子量校正曲線を用いて保持時間を分子量に変換するのが一般的な方法である。この方法では溶質は全てポリスチレンと同じ校正曲線が適用できるとの仮定があることから、このようにして得られた分子量は、ポリスチレン換算分子量と言われる。

多くの分子はポリスチレンとは分子形態や極性が異なるため、その真の分子量とポリスチレン換算分子量は一致しない場合が多い。この問題に対しては宍戸⁴⁾、張⁵⁾らによる純物質の GPC でのポリスチレン分子量と式量の相関を純物質の分極率で補正した報告がある。これらは口頭のための報告で、その詳細を知ることが困難であるため、本稿の最後にその概要を示す。

この報告で提案された相関は、H/C 原子比と分極率を必要とするため、未知試料への適用は難しい。そこで、著者らはアスファルテンの核と類似の分極率を示す純物質を標準物質に選定し、これらの保持時間-分子量校正曲線を用いてポリスチレン換算分子量を補正する方法^{6)~8)}を提案している。アスファルテンの校正曲線の補正に選定された物質はいずれも円盤状の形態を持つ分極率の大きな物質であった。これにより従来は GPC クロマトグラムで分子量 100 以下の範囲にも存在し、過小評価されていたアスファルテンの分子量範囲が 300 以上となり、その分子構造上、妥当な値となった。他のフラクションでもこのような過大評価・過小評価が起きていると考えられるが、それがどの程度であるかを推定する方法は MS 以外には見当たらない。

重質油の沸点分布の測定に用いられる蒸留ガスクロマトグラフィー (GCD) は、ガスクロマトグラフの恒温槽を 450℃ まで昇温することにより、C₁₀₀ までのワックス成分の分析が可能である (ASTM D 7169)。この分析で得られるクロマトグラムは保持時間を標準物質で沸点に換算して得られ、GPC と類似の構造を持つ。もし沸点から分子量を推算できる場合は、換算後に GPC と同様の計算で Mn を推算できるであろう。そこで、GCD から Mn の推定が可能であるかどうかを検討した。但し GCD による方法も GPC 同様、換算分子量であるため、凝固点降下法で換算によらない分子量を測定し、GPC および GCD 法と比較し、その適用性を評価した⁹⁾。

2. 実 験

2.1 試料および試薬

試料は Cold Lake 産オイルサンドピチューメンの常圧残油から石油学会法 (JPI-5S-22-83) 準拠で分画した飽和分 (CL, C:86.0 wt%, H:12.8 wt%, S:1.12 wt%, H/C 原子比 = 1.78) を用いた¹⁰⁾。

テトラヒドロフラン (THF) および二硫化炭素 (CS₂) は和光純薬製 HPLC 用、p-キシレンは和光純薬製特級、アルキルベンゼンは東京化成製一級を用いた。

2.2 装置および測定方法

各分析装置の構成は以下の通りである。

1) GCD による分子量測定

GCD は以下の装置を用い、ASTM D 7169 に準拠して行った。

装置: Agilent 7890B GC システム, FID 検出器

カラム: Ultra Alloy - SIMDIS (HT), 内径 0.53 mm, 長さ 5 m, 膜厚 0.1 μm (Frontier Laboratories 社製)

恒温槽: 50℃ ~ 440℃, 10℃/min

注入口温度: オープントラックモード (恒温槽温度 + 3℃ で制御)

検出器温度: 380℃

試料: 1 wt% (二硫化炭素溶媒), 注入量 1 μL

沸点校正用標準試料: ASTM D5442 C₁₂-C₆₀ 定量用試料 (C₁₂, C₁₄, C₁₆, C₁₈, C₂₀, C₂₂, C₂₄, C₂₆, C₂₈, C₃₀, C₃₂, C₃₆, C₄₀, C₄₄, C₅₀, C₆₀ のアルカン混合物, Agilent 社製)

測定は、まず、標準試料、ブランク、次いで試料の順に行った。測定終了後、ブランクと試料のクロマトグラムをテキストファイルとして Excel に読み込み、ブランクのクロマトグラムを差し引いて解析用のクロマトグラムとした。このクロマトグラムについて標準試料で求めた保持時間-沸点校正曲線を用いて保持時間を沸点に換算した。測定範囲での最大沸点は常圧換算で約 710℃であった。

次にアルカンとアルキルベンゼンについて沸点と式量の関係を数式化し、その関係を用いて沸点を分子量に換算した。CL の Mn は分子量を X 軸とするクロマトグラムより計算した。

2) 凝固点降下法

凝固点降下法は p-キシレンと CL で調製した 17.2 g/kg の溶液 10 mL を外径 19 mm の受器に入れ、最小表示桁が 1/1000℃ のデジタル温度計 (TL1-R12, ThermoPlobe 社製) を装着し、5℃ に保温した水浴中で 200 rpm で攪拌しながら測定した (Fig. 1)。温度変化は Web カメラを用いて 10 秒毎に温度表示を撮影し、実験後に画像より温度と時間を読み取った。次に、この試料を希釈して 8.63 g/kg, 1.57 g/kg の試料を調製し、同様の測定を行った。実験は各濃度で 4~6 回行い、必要に応じ最大値、最小値を省いて集計し、凝固点変化の傾きと Kf から Mn を計算した。

Fig. 1 Schematic diagram of cryoscopic measurement apparatus

3) GPC 分析

GPC 分析は以下の構成の装置で行った。

ポンプ：Agilent 1100 シリーズ

検出器：Agilent 1290 Infinity II ELSD 検出器

カラム：KF-403HQ 2本 (粒径 3 μm , カラム内径 4.6 mm, 長さ 250 mm, 排除限界 70,000, Shodex 社製)

移動相：テトラヒドロフラン (THF), 0.25 mL/min

恒温槽：40 $^{\circ}\text{C}$

注入量：20 ~ 40 μL

試料濃度：約 600 ppm (THF 溶媒)

検量線：ポリスチレン (分子量 49300, 9500, 2400, 500)

測定は GPC クロマトグラムをテキストファイルとして Excel に読み込んだ後、通常の GPC 解析法で M_n を計算した。

3. 結果と考察

3.1 GCD による測定

GCD は保持時間を沸点に変換することで沸点分布を測定する方法であり、保持時間と沸点の換算にはアルカンを標準物質として測定した保持時間と沸点の相関を用いる (Fig. 2)。このクロマトグラムを用いて分子量を推算するためには、試料が全量留出していること、および沸点を分子量に換算できることという2つの条件を満たす必要がある。

CL の GCD クロマトグラムの終点はベースラインよりもわずかに高いが、Fig. 3 (a) に示すクロマトグラムより留出していない量は無視できると判断した。このクロマトグラムを Fig. 2

に示す校正曲線で沸点に換算した結果を Fig. 3 (b) に示す。

沸点を分子量に換算するためには、事前に校正曲線を求めておく必要がある。本研究で用いた沸点校正用標準試料の沸点 (BP) と分子量 (式量 FW) の間には式 (1) の相関がある (Fig. 4)。

$$\text{Log(FW)} = 0.0175 \cdot \text{BP} + 1.840 \quad (1)$$

さらに、アルキルベンゼン類では C_7H_8 (トルエン) ~ $\text{C}_{21}\text{H}_{36}$ (ペンタデシルベンゼン, bp=373 $^{\circ}\text{C}$) の間でアルカンと同様、式 (2) の関係がある。

$$\text{Log(FW)} = 0.0181 \cdot \text{BP} + 1.792 \quad (2)$$

Fig. 2 Correlation between retention time (RT) and boiling points (BP) of alkanes

Fig. 3 GCD chromatogram of CL against retention time (a) and boiling point (b)

Correlation equation

$$\log(\text{FW}) = 0.0175 \cdot \text{BP} + 1.840 \quad \text{For alkanes}$$

$$\log(\text{FW}) = 0.0181 \cdot \text{BP} + 1.792 \quad \text{For alkylbenzenes}$$

Fig. 4 Correlations between boiling points (BP) and formula weight (FW) of alkanes and alkylbenzenes

Fig. 5 Molecular distribution of CL determined by GCD

アルキルベンゼンの較正曲線がアルカンとほぼ一致していることから、アルキルベンゼンの較正曲線で 373℃以上の領域は、その外挿が使えると判断した。

CL では、その H/C 原子比 (1.78) がアルカンよりはアルキルベンゼン類に近いことから、Fig. 3 (b) でクロマトグラムの沸点を式 (2) の較正曲線を用いて分子量に換算し、分子量分布のクロマトグラムを得た (Fig. 5)。次にこのクロマトグラムより GPC の場合と同様に計算した結果、 $M_n = 400$ であった。

3.2 凝固点降下法

前節の GCD から M_n を求める方法は、保持時間-沸点-分子量と変換するために 2 種類の較正曲線を用いる。そのため、この方法の妥当性を判断するためには実際の分子量を知らなければならない。ちなみに、この事情は GPC でも同様である。

そこで、較正曲線を用いず、物理化学的原理により分子量を測定できる凝固点降下による測定を行った。物理化学的原理による方法では蒸気圧浸透法 (VPO) による測定が一般的であるが、VPO は専用装置が必要で一般に高価であることから、近年はあまり行われていない。凝固点降下法も

比較的多量の試料が必要で、操作に熟練を要することから現在ではあまり行われていないのが実情であろう。そこで、本実験では比較的安価に入手できるパーツを組み合わせた装置で測定可能な装置を組み立てた。この装置には 1/1000 K まで表示可能なデジタル温度計を用い、温度表示画面を Web カメラで一定間隔で撮影することにより、温度読み取りにおける熟練度の影響を排除した。解析はパーソナルコンピュータに保存された写真から温度を読み取り、グラフ化して冷却曲線を作成して行った。

本測定の溶媒には p-キシレンを用いた。一般的に使用されるベンゼンは凝固点 5.533℃、モル凝固点降下係数 (K_f) = 5.12 であるが p-キシレンはそれぞれ、13.263℃、4.3 であり¹²⁾、ベンゼンの 85% の感度しかないが、実験室での取り扱いの制約は著しく軽減される。p-キシレンの場合、冷却曲線の再現精度の観点から凝固点降下量は 0.2℃以上、必要な試料量の観点から試料濃度を 20 g/kg 以下と設定した。この条件では分子量の上限は約 500 となる。

Fig. 6 に CL の冷却曲線の例を示す。冷却曲線の再現性は良いとはいえないので、測定は各濃度に対し 5～6 回行い、得られた凝固点の最大値、最小値を省いた値を採用した。3 種類の濃度で得られた凝固点降下量 (Fig. 7) より、凝固点降下は式 (3) で示された。

$$T = -0.0116 \cdot C + 13.228 \quad (3)$$

ここで C は溶液の濃度、 T は p-キシレンの凝固点である。式 (3) の傾きと p-キシレンのモル凝固点降下係数から計算した CL の M_n は 370 であった。なお、Fig. 7 に示す測定点を統計処理することで求められた直線の傾きの 95% 信頼区間から推定した M_n の誤差は約 ± 50 であった。

3.3 GPC による測定

前節までの 2 つの方法による分子量を、従来の GPC による測定結果 (ポリスチレン換算分子量) と比較した。GPC による CL の分子量分布は 200～3000 程度 (Fig. 8) で、 $M_n = 490$ であった。ちなみに同様に測定したエイコサン ($C_{20}H_{42}$, $M_n = 282$)、テトラデシルベンゼン ($C_{20}H_{34}$, $M_n = 274$) はそれぞれ 464、356 となり、ポリスチレン換算分子量は実際

Fig. 6 Typical Cooling curves on the cryoscopy of CL

Fig. 7 Dependence of freezing point depression on the concentration of CL

Fig. 8 Molecular distribution of CL by GPC

の分子量よりかなり大きく測定された。この結果、CLのような物質の分子量をGPCで測定する場合はポリスチレンに代わる標準物質が必要なことが示された。これは今後の課題であろう。

3.4 測定法の比較

前節までで紹介した3つの測定法の特徴をTable 1に示す。これらの方法のうち、最も根拠のあるのは凝固点降下法による値である。この方法は試料分子の形状、極性依存しないので、物理化学的に最も意味のある方法である。しかし、冷却曲線の再現性に由来する凝固点降下量に相当量の誤差を含むこと、約150 mgの試料が必要であり測定に4時間以上かかることから、参照試験としては有効であるがルーチン分析には向かないであろう。

GCDを用いる場合はFig. 4に示す関係が分っていない。アルカンはC₆₀まで常圧での沸点のデータがあるが、アルキルベンゼンはノナデシルベンゼンまでしかない。但し、アルキルベンゼンは炭素数1~2個多いアルカンと同等の沸点を示すので、アルカンの変化を代用しても大きな相違はない。CLの場合はH/C原子比はアルキルベンゼンよりも若干大きいことから、アルキルベンゼンの校正曲線を用いて400と推定した。このことから、飽和分のような、H/C原子比が概ね1.7以上でN、Oを含まない留分であればGCDから分子量を推算することが可能であり、一定の条件で利用価値の高い方法といえる。但し、この条件を満たす重質油成分は飽和分のみである。SARA分析による分画成分の芳香族分はGCDにおいて沸点と分子量の相関を得られるデータが少ないこと、レジン分は飽和分に比べ沸点がかなり高く、GCDで解析可能なクロマトグラムが得られないことから、これらの留分についてはGCD法の適用はできなかった。これらについては更なる検討が必要である。

GPCによる、ポリスチレン換算分子量は飽和分に対しては過大評価することが示された。これはポリスチレンがH/C原子比=1.0であるのに対し、飽和分は1.7以上と大きく異なるのが理由の1つであろう。GPCを用いる場合は新たに標準物質を選定する必要がある。

Table 1 Comparison of three molecular measurement methods

	Cryoscopy	GCD (ASTM D7169)	GPC
Determination method	Physicochemical principle	Calibration	Calibration
Calibration standards	-	Alkanes/alkylbenzenes	Polystyrene
Sample amount	150 ~ 200 mg	Less than 1 mg	Less than 1 mg
Analysis time	More than 4 hrs.	About 40 min (except to obtain calibration curve)	About 40 min (except to obtain calibration curve)
Measurement limitation	Up to about MW 500 p-Xylene soluble	FBP ≤ about 700°C H/C atomic ratio > 1.7 Absence of nitrogen and oxygen atoms	Tetrahydrofuran soluble
Measuring error	About ± 50	Depends on chromatographic repeatability	Depends on chromatographic repeatability
Results for CL fraction	370 ± 50	400	490

GCD: Gaschromatographic distillation

GPC: Gel-permeation chromatography

FBP: Final boiling point

CL fraction: Saturate fraction recovered from atmospheric residue of Cold Lake oilsand bitumen by alumina-column chromatography (JPI-5S-22-83)

4. 結 論

重質油から分画した飽和分の分子量測定を GCD クロマトグラムからの推算、凝固点降下法および GPC の 3 通りの方法で行った。GCD は常圧換算沸点 700℃ 以下、H/C 原子比 1.7 以上の試料に利用可能であると推定された。重質油の成分でこれに該当するのは、飽和分のみである。凝固点降下法は分析精度の観点から分子量 500 以下に適用できるが、その場合、約 150 mg の試料が必要などの制約があった。GPC ではポリスチレン換算分子量では大きな誤差があった。

文 献：References

- 1) Hughey, C. A.; Rodgers, R. P.; Marshall, A. G., *Anal. Chem.*, **74**, 4145 (2002)
- 2) Miyabayashi, K.; Naito, Y.; Tsujimoto, K.; Miyake, M., *Int. J. Mass Spectrom.*, **221**, 93 (2002)
- 3) Tanaka, R.; Sato, S.; Takanohashi, T.; Hunt, J. E.; Winans, R. E., *Energy Fuels*, **18**, 1405 (2004)
- 4) Shishido, T.; Cho, G.; Takanohashi, T.; Sato, S.; Saito, I., Prep. 35th Petroleum-Petrochemicals Symposium of JPI, 2A-21, p83, Oct. 27-28, 2005, Morioka, Japan : 穴戸貴洋, 張岩, 鷹薮利公, 佐藤信也, 斎藤郁夫, 第 35 回石油・石油化学討論会講演要旨集, 2A-21, p83, 2005.10.27-28, 盛岡
- 5) Zhang, Y.; Shishido, T.; Takanohashi, T.; Sato, S.; Saito, I., Proc. Int. Conf. Coal Sci. Technol., 3P408 1, Oct. 9-13, 2005, Okinawa
- 6) Sato, S.; Takanohashi, T.; Tanaka, R., Prep. 12nd Annual Meeting of Jpn. Inst. Energy, 1-19, July 30-31, 2003, Sapporo, Japan : 佐藤信也, 鷹薮利公, 田中隆三, 第 12 回日本エネルギー学会大会, 1-19, 2003.7.30-31, 札幌
- 7) Sato, S.; Takanohashi, T., *Energy Fuels*, **19**, 1991 (2005)
- 8) Tanaka, R.; Sato, S., *J. Jpn. Energy Inst.*, **80**, 799 (2007)
- 9) Sato, S., Prep. 54th Conference on Coal Science, 2-11, Oct. 18-19, 2017, Akita, Japan : 佐藤信也, 第 54 回石炭科学会議, 2-11, 2017.10.18-19, 秋田
- 10) Sato, S., *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **59**, 307 (2016)
- 11) Sato, S., *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **59**, 311 (2016)
- 12) Chem. Soc. Jpn. ed., Handbook of Chemistry: Pure Chemistry, 5th ed., p II-142 (2004) : 日本化学会編, 改訂 5 版 化学便覧 基礎編, p II-142 (2004)

Appendix GPC における式量と分子量の相関

1. はじめに

参考文献に示した穴戸, 張らの報告は口頭のみで行われており, その予稿の入手は困難である。そこで, その概要を資料として以下に示す。但し, 張らが報告した式の変数は, 利用するためには更なる変換が必要のため, 筆者が理解しやすい変数に再変換した。

2. 実験装置および試料

GPC 分析は以下の条件で行った。

ポンプ: PU-980 (日本分光社)

検出器: UV-970, および RI-930 (日本分光社)

カラム: Mixed-D × 2 本 (粒径 5 μm, カラム内径 7.5 mm, 長さ 300 mm, 排除限界 400000, Polymer Laboratories 社製),

移動相: N-メチル-2-ピロリジノン (NMP), テトラヒドロフラン (THF), クロロホルム (CHCl₃), 1 mL/min

恒温槽: CO-965 (日本分光社), 40℃ (THF, CHCl₃), 60℃ (NMP)

注入量: 20 ~ 50 μL

検量線: ポリスチレン (分子量 102000, 49300, 5400, 870) およびジフェニルエタン (分子量 182)

分析試料には Table A1 に示す分子量 200 ~ 1100 の 59 種類のモデル化合物を用いた。Table A1 には後の計算で必要となる H/C 原子比, 分極率を併せて示した。各分子の構造は CAS No. より調べることができる。

3. 分子量補正のパラメータ

分子量のずれが生じる原因としては物質の形状, 極性が関係すると考え, 分子の性状と深い関係のある H/C 原子比の他, 分子容, 分極率, 双極子モーメントなどのパラメータを選択し, 純物質の式量 (FW) とポリスチレン換算分子量 (MW) の相関を重回帰分析で検討した。なお, 分子容, 分極率, 双極子モーメントは分子モデリングソフト HyperChem 6.02 に備えられている QSAR コマンドで計算した値を用いた。

その結果, 同一の溶媒に対する MW と FW の関係は H/C 原子比と分極率で式 (A1) の形で整理できた。

$$MWe = A + B \cdot MW + C \cdot (H/C) + D \cdot \alpha \quad (A1)$$

ここで, MWe は式 (A1) による推算値, A, B, C, D は係数, α は分極率を示す。各溶媒の係数を Table A2 に示す。Table A2 の R² 値は寄与率であり, いずれも 0.98 以上と高い直線性を示した。ちなみに MW と H/C のみで回帰分析を行うと, NMP, THF, CHCl₃ の寄与率はそれぞれ 0.39, 0.86, 0.69 で, 良い相関は得られなかった。Figs. A1 ~ A3 にそれぞれの溶媒における FW に対する MW (○) および MWe (●) の分布を示す。いずれの場合も FW と MWe が良い一致を示している。

4. 溶媒の効果

Table A2 の係数は溶媒により異なっている。そこで, 溶媒の違いを数値化するために前節と同様の考え方で溶媒のパラメータを検索し, 溶媒効果の差を含む推算式を推定した。その結果, 溶媒のパラメータとして分極率 (α_s) と双極子モーメント (p_s) の項を加えた式 (A2) で溶媒を含む相関が 1 本の回帰式で表現できた。なお, NMP, THF, CHCl₃ の分極率はそれぞれ 10.61, 7.98, 8.39 Å³, 双極子モーメントはそれぞれ, 3.306, 1.661, 1.015 D である。

Table A1 List of pre chemicals for GPC analysis

Formula weight	Cas No.	Formula	H/C	Polarizability $\text{\AA}^3$	Compound
182	103-29-7	C14H14	1.00	68.7	1,2-Diphenylethane
200	831-91-4	C13H12S	0.92	72.5	Benzyl phenyl sulfide
202	129-00-0	C16H10	0.63	75.2	Pyrene
206	52251-71-5	C16H14	0.88	76.2	2-Ethylantracene
212	1207-15-4	C14H12S	0.86	74.5	2,8-Dimethyldibenzothiophene
216	1016-05-3	C12H8O2S	0.67	66.8	Dibenzothiophene sulfone
216	92-85-3	C12H8S2	0.67	74.8	Thianthrene
218	5315-79-7	C16H10O	0.63	76.8	1-Hydroxypyrene
228	92-24-0	C18H12	0.67	85.6	2,3-Benzanthracene
228	1718-53-2	C18H12	0.67	85.6	1,2-Benzanthracene
228	217-59-4	C18H12	0.67	85.6	Triphenylene
232	22463-15-8	C17H12O	0.71	81.3	1-Pyrenemethanol
233	1148-79-4	C15H11N3	0.73	80.4	2,2':6',2''-Terpyridine
243	2642-98-0	C18H13N	0.72	89.1	6-Aminochrysene
248	1081-34-1	C12H8S3	0.67	81.2	2,2':5',2''-Terthiophene
252	198-55-0	C20H12	0.60	93.4	Perylene
254	604-53-5	C20H14	0.70	95.9	1,1'-Binaphthyl
256	57-97-6	C20H16	0.80	94.1	7,12-Dimethylbenz[a]anthracene
263	78902-09-7	C14H17NO4	1.21	72.4	Phthalimidoacetaldehyde diethyl acetal
266	63041-77-0	C21H14	0.67	97.7	7-Methylbenzo[a]pyrene
276	191-24-2	C22H12	0.55	111.6	Benzo[ghi]perylene
278	135-48-8	C22H14	0.64	103.7	Pentacene
278	53-70-3	C22H14	0.64	103.7	1,2,5,6-Dibenzanthracene
278	215-58-7	C22H14	0.64	103.7	1,2,3,4-Dibenzanthracene
288	3443-45-9	C20H16O2	0.80	95.0	1-Pyrenebutylic acid
289	2131-18-2	C21H36	1.71	99.7	<i>n</i> -Pentadecylbenzene
294	6994-46-3	C18H18N2O2	1.00	93.9	1,4-Bis(ethylamino)-9,10-anthraquinone
300	191-07-1	C24H12	0.50	109.2	Coronene
302	196-42-9	C24H14	0.58	111.6	Naphtho[2,3-a]pyrene
308	136453-59-3	C22H28O	1.27	103.9	2,7-Di- <i>tert</i> -butylfluorenylmethanol
312	13138-48-2	C22H20N2	0.91	111.5	3,3'-Dimethylnaphthidine
315	20303-31-5	C18H21NO4	1.17	94.4	Methyl 5-(benzyloxycarbonyl)-2,4-dimethyl-3-pyrrolepropionate
317	14752-75-1	C23H40	1.74	108.9	<i>n</i> -Heptadecylbenzene
330	1499-10-1	C26H18	0.69	124.4	9,10-Diphenylantracene
345	29136-19-4	C25H44	1.76	118.1	<i>n</i> -Nonadecylbenzene
348	3236-71-3	C25H20N2	0.80	126.2	4,4'-(9-Fluorenylidene)dianiline
350	6994-46-3	C22H26N2O2	1.18	112.1	1,4-Bis(butylamino)-9,10-anthraquinone
350	3236-71-3	C25H18O2	0.72	122.3	4,4'-(9-Fluorenylidene)diphenol
354	15082-28-7	C24H22N2O	0.92	119.6	2-(4-Biphenyl)-5-(4- <i>tert</i> -butylphenyl)-1,3,4-oxadiazole
373	2083/9/2	C27H19NO	0.70	133.0	2,5-Di(4-biphenyl)oxazole
379	2646-15-3	C24H30N2O2	1.25	121.3	1,4-Bis(<i>n</i> -pentylamino)-anthraquinone (Oil Blue N)
384	4430-15-3	C27H12O3	0.44	125.2	Truxenone
385	114932-60-4	C24H19NO4	0.79	115.5	1-Pyrenebutyric acid N-hydroxysuccinimide ester
403	36395-57-0	C28H34O2	1.21	135.6	a,a'-Bis(4-hydroxy-3,5-dimethylphenyl)-1,4-diisopropylbenzene
425	110726-28-8	C29H28O3	0.97	144.3	a,a,a'-Tris(4-hydroxyphenyl)-1-ethyl-4-isopropylbenzene
431	7218-64-5	C26H26N2O2S	1.00	137.2	2,5-Bis(5- <i>tert</i> -butyl-2-benzoxazolyl)thiophene
439	117344-32-8	C29H26O4	0.90	144.5	4,4'-(9-Fluorenylidene)bis(2-phenoxyethanol)
451	191-48-0	C36H18	0.50	163.8	Decacyclene
533	517-51-1	C42H28	0.67	178.8	Rubrene
535	2683-82-1	C36H46N4	1.28	178.0	2,3,7,8,12,13,17,18-Octaethyl-21H,23H-porphine
599	76372-76-4	C40H26N2O4	0.65	191.0	N,N'-Bis(2,6-dimethyloctyloxy)-3,4,9,10-perylenetetracarboxylic diimide
615	917-23-7	C44H30N4	0.68	223.1	5,10,15,20-Tetraphenyl-21H,23H-porphine
619	16834-13-2	C40H26N8	0.65	218.9	5,10,15,20-Tetra(4-pyridyl)-21H,23H-porphine
629	56913-55-4	C36H40N2O8	1.11	187.5	Tetraethyl 1,1'-(1,1'-biphenyl-4,4'-diyl)-bis-(2,5-dimethyl-1H-pyrrole-3,4-dicarboxylate)
671	14527-51-6	C48H38N4	0.79	240.3	5,10,15,20-Tetra-p-tolyl-21H,23H-porphine
739	35984-93-1	C48H50N8	1.04	236.5	2,9,16,23-Tetra- <i>tert</i> -butyl-29H,31H-phthalocyanine
767	83054-80-2	C52H50N2O4	0.96	245.5	N,N'-Bis(2,5-di- <i>tert</i> -butylphenyl)-3,4,9,10-perylenedicarboximide
775	1709-70-2	C54H78O3	1.44	255.4	1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris(3,5-di- <i>tert</i> -butyl-4-hydroxybenzyl)benzene
939	58687-99-3	C64H58N8	0.91	309.3	2,11,20,29-Tetra- <i>tert</i> -butyl-2,3-naphthalocyanine
1091	116453-73-7	C64H82N8O8	1.28	326.8	1,4,8,11,15,18,22,25-Octabutoxy-29H,31H-phthalocyanine

Table A2 Coefficients for the parameter fitting equations 1 for three eluents

	A	B	C	D	R ²
NMP	-46.48	0.0272	34.99	2.949	0.982
THF	3.49	0.1396	-21.43	2.747	0.984
CHCl ₃	-5.81	0.1169	-4.98	2.759	0.989

Fig. A1 Correlation between Formula weight and observed/estimated molecular weights with NMP eluent

Fig. A2 Correlation between Formula weight and observed/estimated molecular weights with THF eluent

Fig. A3 Correlation between Formula weight and observed/estimated molecular weights with CHCl₃ eluent Fig. A4 Correlation between Formula weight and estimated molecular weights with NMP, THF and CHCl₃ eluents

$$MWe = A' + B' \cdot MW + C' \cdot (H/C) + D' \cdot \alpha + E' \cdot \alpha_s + F' \cdot p_s \quad (A2)$$

ここで A' , B' , C' , D' , E' , F' は係数であり, それぞれ, -10.670, 0.044, 24.245, 2.968, -2.997, -1.470 であった。式 (A2) により推算した分子量は FW と寄与率 (R^2) 0.98 以上で一致した (Fig. A4)。

5. 推算式の意義

穴戸, 張らは式 (A1) および (A2) の係数の物理的意味については議論していないが, 定性的に以下の効果が考えられる。溶質の H/C 原子比は分子の極性を示す。H/C 原子比が大きいと極性が弱く, カラムとの相互作用が小さくなるため保持時間が短くなり分子量が過大評価される。分極率は溶質がカラムと接触したときの分極の起こりやすさ, すなわち, カラムとの相互作用の大きさを示す。これが大きいとカラムからの脱離が遅れ, 溶質の流出が遅くなり, 分子量が過小評価される。

式 (A2) での溶媒の効果は, 溶媒の分極率が大きいと, 溶媒と溶質と間でカラムへの競争吸着が起これ, 溶質の流出が早くなり, 分子量が過大評価される。双極子モーメントは溶媒と溶質の親和力を示すもので, この値が大きいとカラムからの脱離が早くなり, 結果として分子量が過大評価される。推算式の係数の符号は, 概ねこれらの効果を相殺する方向となっている。

上記の式は, 既知の化合物が GPC で通常の解析をするとき, どの程度の分子量を示すかを予測するには有効である。しかし, 未知の物質の保持時間から正しい分子量を予測するためには H/C 原子比や分極率のデータが必要で, そのためには分子構造を推定することが必要で, そのためには分子量が必要という矛盾がある。そのため, この知見は当面, GPC で得られた分子量を解釈する場合の基礎知識として用いることが適当であろう。