特集—超臨界流体の拡散と反応—

クロマトグラフィックインパルス応答法による超臨界流体中における有機化合物の相互拡散係数の測定

Measurements of Binary Diffusion Coefficients for Organic Compounds in Supercritical Fluids by Chromatographic Impulse Response Method

船造 俊孝^{1,*}孔 昌一²影井 清一郎²Toshitaka FUNAZUKURI^{1,*}Chang Yi KONG²Seiichiro KAGEI²

The chromatographic impulse response technique with the curve fitting method is a useful tool to measure binary diffusion coefficient under supercritical conditions. Based on our recent measurement data, the effectiveness of the simple predictive correlations such as the D_{12} -viscosity correlation and the Schmidt number correlation is presented. Moreover, the sensitivities of the parameters determined and sources of experimental error are discussed.

[impulse response, chromatography, supercritical, binary diffusion coefficient, retention factor]

1. はじめに

超臨界流体中における各種化合物の相互拡散係数 D_{12} の測定は 1960 年代から報告されているが、1979 年の Swaid and Schneider [1] による報告以来、ほとんどの測定が Taylor 法によるものである[2]。

Taylor 法は 1953 年 Taylor [3] が理論的に基礎を確立し、Aris [4] が発展させたもので、これまで、気相、液相、超臨界相における拡散係数測定に広く用いられてきた。同法は過渡応答法の一つで、溶媒が層流で流れている円管内に、入力信号としてパルスで溶質成分を注入して、下流のある一点でその濃度応答を測定し、注入点と測定点間の応答曲線の広がり(分散)から拡散係数を求めるものである。

一般に定常法と比べると、非定常法である過渡応答法は、わずかな推進力の変化、例えば小さな濃度変化における測定が可能であり、また、測定時間も比較的短いなどの特長がある。実際、Taylor 法は他の測定法と比べて相対的に精度が高く[5]、短時間測定が可能であ

る[5,6]。超臨界流体における Taylor 法の多くの研究では高圧用の 6 方バルブ(例えば液体クロマトグラフ用のインジェクター)により溶質が注入される。溶質が低粘性の液体の場合は容易に注入できるが、高粘性あるいは固体の場合は容易でない。この場合、超臨界流体に溶解させて固体溶質を注入するか、通常の有機溶媒、例えばヘキサンなどに溶かした溶液を注入することになる。前者では圧力によって溶解度が急激に変化するため、広範囲な圧力領域で一定の注入量を確保することは難しく、後者では、厳密には二成分系ではなくなり、拡散係数値に及ぼす有機溶媒の影響が不明である。

筆者らは Taylor 法のこの欠点を補うため、クロマトグラフィックインパルス応答法(Chromatographic impulse response method, CIR 法)を開発した[7]。これはカラム内壁に高分子液膜をコーティングした吸着キャピラリーカラムを拡散管として用い、常温で高粘性あるいは固体溶質を通常の液体有機溶媒の溶液として拡散管に注入する。拡散管内では、有機溶媒と溶質の分配係数の違いにより保持時間が異なり、溶媒と溶質が分離されて

¹ 〒112-8551 東京都文京区春日 1-13-27 中央大学理工学部 応用化学科

Department of Applied Chemistry, Chuo University, 1-13-27 Kasuga, Bunkyo-ku, Tokyo 112-8551

² 〒240-8501 横浜市保土ヶ谷区常盤台 79-7 横浜国立大学 大学院 環境情報研究院

Faculty of Environment and Information Sciences, Yokohama National University, 79-7 Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama 240-8501

* Electronic address: funazo@chem.chuo-u.ac.jp

移動してゆく。従って、拡散管出口の検出器では溶質成分のみの応答曲線が得られ、 D_{12} の測定が可能となる。筆者らは同法を用いて、これまでほとんど測定されていない比較的分子量の大きな(分子量 1000 程度までの)種々の化合物について D_{12} を測定してきた[7-15]。ここでは本方法の測定原理、測定結果、相関式、精度について述べる。

2. 理論

CIR 法の測定装置の基本構成は超臨界クロマトグラフィーを用いた溶解度、容量係数などの物性値測定の場合と同じである。基礎式は Golay 式[16]と呼ばれており、電信方程式に分類される[17]。これまでの超臨界吸着クロマトグラフィーの多くの研究は、注入した物質の保持時間(あるいは 1 次モーメント)の測定から、分配係数などの熱力学物性を決定するものや、クロマトグラフィー分析のためのピークの分離効率に関するものである。Lai and Tan [18] はモーメント法を用いて、吸着カラムを用いた応答曲線の解析から D_{12} を求めている。筆者らは CIR 法におけるガウス型の近似解についての理論的妥当性を示し、その精度および測定上の種々の誤差原因について考察した[15]。

CIR 法の基礎式は Taylor [3]および Aris [4]が求めたように、Taylor 法の場合と同じである。円管内を流れる十分発達した層流中にトレーサー(溶質)を δ ショットで注入した場合の溶質濃度 $c(r, x, t)$ は Eq.(1)で表される。

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(D_{12} r \frac{\partial c}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{12} \frac{\partial c}{\partial x} \right) - 2u_a \left(1 - \frac{r^2}{R^2} \right) \frac{\partial c}{\partial x} \quad (1)$$

ここで D_{12} はトレーサー物質の分子拡散係数、 R は管半径、 u_a は流体の平均流速、 t は時間、 r と x はそれぞれ半径方向および軸方向距離を表す。

境界条件は Eqs (2)-(4)で表される[7,15]。

$$k \frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{2D_{12}}{R} \frac{\partial c}{\partial r} \quad \text{at } r = R \quad (2)$$

$$\frac{\partial c}{\partial r} = 0 \quad \text{at } r = 0 \quad (3)$$

$$c = 0 \quad \text{at } x = \pm \infty \quad (4)$$

ここで k は分配係数(容量係数とも言われる)で、トレーサー物質はポリマー相と超臨界相間で瞬時に平衡に達し、ポリマー相の濃度は超臨界相の濃度に比例すると仮定している。

初期条件は Eq.(5)で記述される。

$$c = \frac{m}{\pi R^2} \frac{\delta(x)}{1+k} \quad \text{at } t = 0 \quad (5)$$

ここで m は注入トレーサー量を表す。

このとき、Eq.(6)で定義される管断面基準の平均濃度 $C(x, t)$ に対して、Eq.(7)で表されるガウス型の近似解 $C_{app}(x, t)$ が得られる。

$$C(x, t) = \frac{2}{R^2} \int_0^R c(r, x, t) r dr \quad (6)$$

$$C_{app}(x, t) = \frac{m}{\pi R^2} \frac{1}{(1+k)(4\pi at)^{1/2}} \exp \left[-\left(x - \frac{u_a}{1+k} t \right)^2 / 4at \right] \quad (7)$$

ここで

$$a = \frac{D_{12}}{1+k} + \frac{1+6k+11k^2}{(1+k)^3} \frac{R^2 u_a^2}{48 D_{12}} \quad (8)$$

Taylor 法の場合と同様[22]、Eq.(9)で定義されるフィッティング誤差 ε を最小にするように二つのパラメータ D_{12} と k を決定する。

$$\varepsilon = \left[\frac{\int_{t_1}^{t_2} \{C_{exp}(t) - C_{cal}(t)\}^2 dt}{\int_{t_1}^{t_2} \{C_{exp}(t)\}^2 dt} \right]^{1/2} \quad (9)$$

ここで、応答曲線の最大ピーク高さの 10%以上の部分でフィットさせるようにフィッティング領域($t_1 \sim t_2$)を選ぶ。 $\varepsilon < 0.01$ ではフィットは非常に良く、 $\varepsilon < 0.03$ は比較的良好である[15]。

3. 測定結果

測定結果の一例として、313.15 K、16.17 MPa における hexane に溶解させた α -tocopherol を注入した場合[9]の実測の応答曲線と種々の D_{12} の値を仮定して計算した応答曲線を Fig. 1 に表す。拡散管として素管を用いる Taylor 法では α -tocopherol の応答曲線はテーリングを示す[19]が、吸着カラムを用いる CIR 法ではほとんどテーリングしていない。また、Eq.(9)で定義される ε が 0.01 以下ならば、極めてよくフィットしていることがわかる。

Fig. 2[9]には CIR 法によって測定した α -tocopherol についての(a) D_{12} 、(b) k 、(c) ε を示す。いずれの温度においても圧力の上昇に伴って、拡散係数 D_{12} 、分配係数 k とも一律に減少している。 ε 値は、低圧では大きくなるものの、ほとんどの条件下では 0.03 以下であり、フィッティングは比較的良好と言える。

Fig. 1. Response curves measured and calculated with various D_{12} values for α -tocopherol at 313.15 K and 16.17 MPa [9].

Fig. 2. Pressure dependence on (a) D_{12} , (b) k , and (c) ε for α -tocopherol in CO_2 [7,9,20].

Fig. 3. D_{12}/T vs. CO_2 viscosity for α -tocopherol [7,9,20]. The key is the same as in Fig. 2.

Fig. 4. Schmidt number correlation for α -tocopherol [7,9,20]. The data plotted are the same as in Fig. 2.

4. 相関式

4.1 相互拡散係数 D_{12}

これまで筆者らが測定してきた種々の溶質について D_{12} は Eq.(10) でよく表される。

$$\frac{D_{12} [\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}]}{T [\text{K}]} = \alpha (\eta [\text{Pa} \cdot \text{s}])^\beta \quad (10)$$

ここで、 T は温度、 η は粘度、 α と β は溶質と溶媒に依存する定数である。

Fig. 2 の D_{12} (α -tocopherol) についての D_{12}/T 対 CO_2 粘度 η のプロットを Fig.3 に示す。各温度によらず、Eq.(10) でよく表されている。Eq.(10) は簡便で比較的精度よく実測値を表現できるが、定数 α と β を系ごとに決定する必要がある。また、一部の溶質については Fig. 3 のプロットについて、若干の温度依存性を示す場合 [7,8] があり、さらに低圧になると実測値は Eq.(10) より大きめになる傾向がある。

Table 1. Solutes whose binary diffusion coefficients D_{12} were measured by the transient response methods [21].

Solute	Molecular weight	Method	Temp., K	Pressure, MPa	No. of data	Schmidt number correlation				D_{12}/T -CO ₂ viscosity correlation			Ref.
						σ_{vw} , nm	AAD%	σ , nm	AAD%	α	β	AAD%	
2-Propanone	58.1	CIR	313.15	8.2-34.8	67								[7]
		CIR	313.15	11.6-28.6	14								[15]
		T	308.2-313.2	7.9-40.1	121	0.498	6.3	0.511	5.7	1.594×10^{-14}	-0.843	4.7	[22]
		T	308.15-328.15	11.1-34.6	42								[23]
		T	313.21	16.0	1								[13]
2-Butanone	72.1	T	308.15-328.15	8.3-34.5	38	0.539	2.2	0.537	2.2	2.081×10^{-14}	-0.803	1.5	[23]
2-Pentanone	86.1	T	308.15-314.50	7.6-29.3	24	0.574	4.4	0.568	4.2	2.704×10^{-14}	-0.767	2.8	[23]
3-Pentanone	86.1	T	308.15-328.15	8.7-34.6	39	0.574	3.5	0.559	2.1	1.460×10^{-14}	-0.832	1.2	[23]
Benzene	78.1	T	308.15-328.15	6.0-34.5	176	0.535	11.9	0.504	9.9	3.700×10^{-14}	-0.751	5.5	[24]
Phenol	94.1	MT	313.15	10.6-30.3	11								[20]
		CIR	308.15-328.15	8.7-30.3	64	0.555	4.4	0.571	3.5	2.272×10^{-14}	-0.783	2.4	[7]
		CIR	313.15	11.6-28.6	14								[15]
		CIR	313.15	17.87	1								[13]
Vitamin K ₃	172.1	MT	313.15	9.0-30.0	17	0.660	3.6	0.664	3.6	2.580×10^{-14}	-0.744	0.5	[20]
α -Tocopherol	430.7	MT	313.15	9.9-30.1	8								[20]
		CIR	313.15-323.15	12.2-23.1	21	0.967	11.4	0.888	2.1	9.805×10^{-15}	-0.796	1.4	[7]
		CIR	308.15-333.15	8.5-30.3	53								[9]
β -Carotene	536.9	MT	313.15	14.1-30.2	6								[20]
		CIR	313.15-323.15	12.2-23.0	21	1.045	5.8	1.091	2.6	1.140×10^{-14}	-0.749	1.6	[7]
		CIR	308.15-333.15	9.1-30.3	63								[9]
		CIR	313.15	16.14	1								[13]
Ubiquinone CoQ10	863.4	MT	313.15	12.1-30.2	9	1.276	17.1	1.126	3.7	9.261×10^{-15}	-0.764	3.2	[20]
		CIR	308.15-333.15	8.5-30.2	71								[8]
α -Linolenic acid	278.4	CIR	308.15-343.15	8.5-30.1	56	0.838	2.8	0.848	2.3	1.215×10^{-14}	-0.783	1.7	[10]
Linoleic acid	280.4	CIR	308.15-343.15	8.5-30.3	71	0.843	3.7	0.854	3.4	2.513×10^{-14}	-0.706	1.9	[11]
Oleic acid	282.5	CIR	313.21	9.5-30.1	19	0.848	4.6	0.863	3.8	2.150×10^{-14}	-0.720	1.0	[12]
Elaidic acid	282.5	CIR	313.21	11.0	1	0.848	-	-	-	-	-	-	[12]
Linoleic acid ME	294.5	CIR	313.21	11.0	1	0.858	-	-	-	-	-	-	[12]
Oleic acid ME	296.5	CIR	313.21	8.0-11.0	19	0.863	10.1	0.926	4.9	1.566×10^{-14}	-0.755	3.0	[12]
Elaidic acid ME	296.5	CIR	313.21	11.0	1	0.863	-	-	-	-	-	-	[12]
EPA	302.5	CIR	308.15-343.15	8.7-30.2	55	0.858	4.8	0.891	1.6	1.079×10^{-14}	-0.788	0.7	[10]
Arachidonic acid	304.5	CIR	308.15-343.15	9.5-30.5	75	0.863	4.8	0.891	3.1	1.949×10^{-14}	-0.727	1.3	[11]
Linolenic acid EE	306.5	CIR	313.21	11.0	1	0.868	-	-	-	-	-	-	[12]
Linoleic acid EE	308.5	CIR	313.21	11.0	1	0.873	-	-	-	-	-	-	[12]
Oleic acid EE	310.5	CIR	313.21	8.6-11.0	5	0.878	7.0	0.922	2.7	4.194×10^{-14}	-0.657	2.6	[12]
Elaidic acid EE	310.5	CIR	313.21	11.0	1	0.878	-	-	-	-	-	-	[12]
DHA	328.5	CIR	308.15-343.15	9.3-30.1	63	0.881	6.8	0.927	1.3	8.169×10^{-15}	-0.811	0.7	[10]
DHA ME	342.5	CIR	313.21	11.0	1	0.895	-	-	-	-	-	-	[12]
DHA EE	356.5	CIR	313.21	11.0	1	0.909	-	-	-	-	-	-	[12]
Monoolein	356.5	CIR	313.21	10.0-25.0	11	0.901	4.4	0.933	2.2	1.406×10^{-14}	-0.755	0.8	[12]
Dilinolein	617.0	CIR	313.21	11.0	1	1.088	-	-	-	-	-	-	[12]
Diiolein	621.0	CIR	313.21	10.0-25.0	9	1.094	6.7	1.039	2.0	1.032×10^{-14}	-0.767	1.1	[12]
Trilinolenin	873.4	CIR	313.21	11.0	1	1.221	-	-	-	-	-	-	[12]
Trilinolein	879.4	CIR	313.21	11.0	1	1.228	-	-	-	-	-	-	[12]
Triolein	885.4	CIR	313.21	9.1-14.0	10	1.236	9.0	1.150	2.0	1.986×10^{-14}	-0.685	0.8	[12]
Trielaidin	885.4	CIR	313.21	11.0	1	1.236	-	-	-	-	-	-	[12]
Triarachidonin	951.5	CIR	313.21	11.0	1	1.256	-	-	-	-	-	-	[12]

ME: Methyl ester, EE: Ethyl ester.

T: Taylor dispersion, MT: Modified Taylor dispersion, CIR: Chromatographic impulse response.

Table 1 [21]にこれまで筆者らが測定した溶質(Taylor法も含む)[7-13,15,20,22-24]について決定した Eq.(10)の係数 α , β と平均絶対誤差 AAD%を示す。いずれの溶質についても, AAD%値はほぼ数%以下であり, D_{12} 値は Eq.(10)でよく相関できることがわかる。

一方, 調整パラメータを含まない相関式として Schmidt 数による相関式[22,25]がある。この Schmidt 数による相関式も D_{12} 値をよく表すことができる。Fig. 4 は Fig. 2 に示したデータについてのプロットである。ここで, Sc^+ は同じ温度における高圧下と大気圧下の Schmidt 数の比, $v_{0,2}/v_2$ は流体の最密充填モル体積と各条件におけるモル体積との比を表す。大気圧下の Schmidt 数は分子量と剛体球径とから求められるが, 溶質の剛体球径 σ が不明な場合は, Fig. 4 に示すように, σ をパラメータとして適宜選ぶことになる。 σ をパラメータとして Schmidt 数の相関式にフィットするように選んだ場合と, van der Waals 径[26]を用いた場合についての相関の精度を Table 1 に示す。なお, van der Waals 径で σ を代用すると, 相関精度が低下する場合がある。

4.2 分配係数

Fig. 5 に α -tocopherol について分配係数(あるいは容量係数) k 対 CO_2 密度のプロットを示す。 k は各温度ごとにほぼ直線で表されるが, 温度によってその傾きが異なる。これまで測定した溶質についての k は Eq.(11)で表される。

$$\ln k = (c_1 T + c_2) \ln \rho + c_3 T + c_4 \quad (11)$$

ここで, ρ は CO_2 密度, $c_1 \sim c_4$ は溶質-溶媒の系固有の定数である。この k の関係を用いると, 溶質についての無限希釈部分モル体積(PMV)が算出できる。

Fig. 6 に Eqs (11), (12)から算出した PMV についてのプロットを示す。

$$\left(\frac{\partial(\ln k)}{\partial(\ln \rho)} \right)_T = \frac{v_m^\infty - v_s^\infty}{R_g T \beta_T} - 1 \quad (12)$$

ここで, v_m^∞ と v_s^∞ はそれぞれ溶質の超臨界二酸化炭素中とポリマー相の PMV であり, ρ は流体密度, R_g は気体定数, β_T は流体の等温圧縮率である。ここで, v_s^∞ は v_m^∞ に比べて無視できると仮定している。この仮定は臨界点近傍で有効である。なお, v_s^∞ の値が別に測定できれば PMV の値はさらに正確に算出される。図中の直線は Crevatin ら[27]が求めた k_{ij} の値を用いて Redlich-Kong-Soave 状態方程式から推算した値であり, ある程度測定値と一致している。

Fig. 5. k vs. CO_2 density for α -tocopherol [9]. The data plotted are the same as in Fig. 2.

Fig. 6. PMV for α -tocopherol estimated by Eqs (11), (12) (solid line) and from the RKS EOS (dashed line) with k_{ij} determined by Crevatin et al. [27].

溶質の無限希釈部分モル体積の測定は通常混合物の正確な PVT データを必要とし, その測定にはかなり時間を要するが, CIR 法を用いて簡便に測定することができる。

5. 測定データの精度の向上

5.1 ノイズ除去

筆者ら[13]は CIR 法および Taylor 法について, ローパスフィルターを用いて測定した応答曲線から高周波ノイズの除去を試みた。これは CIR 法や Taylor 法では極微量のトレーサー注入時や検出感度の低い溶質の場合に有効である。

Fig. 7 に, acetone 溶液として phenol の注入量を変えた場合の応答曲線のピーク高さ, D_{12} , k の値を示す。ノイズ

Fig. 7. Effects of the injected amount of phenol: (a) absorbance at the maximum peak height, (b) D_{12} , and (c) k at various injected amounts of phenol dissolved with acetone at 313.15 K and 17.76 MPa, in the CIR method, treated with noise elimination and analyzed by the curve fitting (○) and the moment method (+) [13].

処理を行い、カーブフィッティング法により応答曲線を解析した場合は、ピーク高さも注入量の増加に伴い一律に増大し、最少注入量の $4 \times 10^{-5} \mu\text{mol}$ まで D_{12} および k の値とも一定となっている。しかし、ノイズ処理を施してもモーメント法による解析では、 D_{12} の値は大きくばらついている。 k は応答曲線の滞留時間に依存するが、 D_{12} は応答曲線の分散によるので、ピークの歪みあるいはテーリングに大きく左右される[28]。従って、 D_{12} の測定でノイズ処理を用いるときも、カーブフィッティング法による解析が肝要である。

5.2 二次流れの補正

拡散管に直管を用いた測定[29-31]を除いて、一般に

Fig. 8. Correction of the secondary flow effects on the diffusion coefficient for phenol in CO_2 at 313.15 K and 16.10 MPa in the CIR measurements; corrected (⊙) and measured (○) diffusion coefficients [14]. The letters of 2 to 10 in the figure indicate the order of λ .

は精密な温度制御や実験スペースのためにコイル状に巻かれた拡散管が用いられる。しかし、測定した D_{12} の値はコイル状に巻かれてあるために起こる二次流れの影響を受ける。この現象について理論的に研究されており(例えば Nunge ら[32])、この効果は Alizadeh ら[33]によりモーメント法によって $De \cdot Sc^{1/2}$ (De は Dean 数, Sc は Schmidt 数)の関数として定量的に求められている。これまでの多くの研究では $De \cdot Sc^{1/2} < 8 \sim 10$ を満足するような条件で測定されている。Alizadeh らの結果によれば、この場合、二次流れの影響は大よそ 1%以下と見積もられる。筆者ら[14]は λ (拡散管径/コイル径の比)の多項式として二次流れの影響を含んだ D_{12} の値から真の拡散係数値を求める補正式を求めた。この補正式は、拡散管に素管を用いる Taylor 法だけでなく、CIR 法におけるポリマー薄膜をコーティングした場合にも適用できる。

Fig. 8 [14]では、CIR 法による 313.15 K, 16.10 MPa における CO_2 中の phenol について二次流れの補正をしたものと未補正の場合とを比較した(図中の実線は破線を補正したものである)。図に示すとおり、 $De \cdot Sc^{1/2}$ の値が約 20 程度まで λ の 10 次多項式によって補正できることが分かる。この結果、Taylor 法では、Alizadeh ら[33]の λ の 2 次式による補正より、速度領域は約 2 倍広がり、拡散係数に直すと約 1/5 倍小さい値まで修正可能になる。

6. 測定誤差要因

6.1 パラメータ感度

超臨界状態では、パラメータ値 D_{12} , k は圧力に大きく依存する[7-12,15]。また、フィッティング誤差は圧力の減少に伴って、増大し、特に臨界点近傍においては大きく

なる。カーブフィッティング法ではフィッティング誤差として精度を表現できるが、パラメータ感度については直接はわからない。感度はエラーマップを描くことで、定量的に与えられる。CIR 法において、筆者らが、流速 u_a に対する k と D_{12} のパラメータ感度について調べた結果[15],

k の値が小さい(弱い吸着)場合,

$$\frac{u_a}{k} \frac{dk}{du_a} \cong \frac{1}{k} \quad (13)$$

$$\frac{u_a}{D_{12}} \frac{dD_{12}}{du_a} \cong 5 \quad (14)$$

k の値が大きい(強い吸着)場合,

$$\frac{u_a}{k} \frac{dk}{du_a} \cong 1 \quad (15)$$

$$\frac{u_a}{D_{12}} \frac{dD_{12}}{du_a} \cong 1 \quad (16)$$

となり、弱い吸着の場合、 D_{12} の誤差は流速 u_a の誤差の 5 倍程度となり、 D_{12} の精度は u_a の測定精度に大きく依存することがわかる。

6.2 管壁への吸着の影響

現実には管壁で吸着があるのに、吸着がないものとして扱うと、拡散係数はどのような影響を受けるであろうか?

CIR 法におけるガウス型の近似解から Eq.(17)を導くことができる[15]。

$$\frac{D_{12} - D_{12,0}}{D_{12}} \cong \frac{k(5 + 11k)}{1 + 6k + 11k^2} \quad (17)$$

ここで $D_{12,0}$ は $k = 0$ と仮定した場合に得られる拡散係数値である。もし $k = 0.1$ あるいは 0.01 であるとき、 $k = 0$ つまり Taylor 法による解を用いて D_{12} を決定した場合、その誤差はそれぞれ 36% と 5% になり、 k の小さい微極性溶質でも $k = 0$ と仮定すると、大きな誤差を生ずる。

6.3 溶媒の影響

CIR 法において有機溶媒の影響を調べるため、はじめに、溶媒を変えて溶液を注入し、溶質の拡散係数と分配係数の値に影響がないことを実験的に確かめた[7]。さらに、溶媒に溶かした溶質を注入した後に、この有機溶媒のみを数回注入した。有機溶媒の分配係数は溶質より小さいため、後から注入された溶媒ピークは溶質ピークを追い越して早く検出される。もし、有機溶媒の存在が溶質の拡散係数の値に影響を与えるならば、算出

Fig. 9. Effects of solvent: (a) response curves (chromatogram) for three acetone pulses after loading a pulse of acetone solution of phenol, measured at 313.15 K, and 25.09 MPa, and (b) k and (c) D_{12} for phenol vs. the times of injecting the acetone pulses, where zero in the x-axis designates the injection of phenol dissolved in acetone [15].

される拡散係数の値が溶媒ピークに追い越されない場合と数回追い越される場合とで差が出るはずである。

Fig. 9(a) [15]は acetone に溶解させた phenol について、後から acetone を 3 回注入した場合である。ここで、大よそ 1800s で現れる acetone ピーク(#0)は phenol の acetone 溶液を注入した時のものである。後から入れる acetone の注入回数を変えたときの k と D_{12} の値を Figs 9(b)と 9(c) に示す。両者とも後から注入された acetone ピークに追い越されても両者の値はほぼ同じであり、溶質を溶かした

有機溶媒の影響はほとんどないことがわかる。

7. おわりに

拡散管として内壁にポリマー薄膜をコーティングしたキャピラリー管を用いるクロマトグラフィックインパルス応答法(CIR法)は、素管を用いるTaylor法では測定が難しい常温で高粘性の液体あるいは固体溶質の拡散係数測定に適している。この場合、測定パラメータは拡散係数 D_{12} と溶質のポリマー相と超臨界流体相間の分配係数 k である。応答曲線にローパスフィルターを用いたノイズ処理を行い、カーブフィッティング法を用いて解析すれば、微量の溶質注入量の場合も、正確に D_{12} を決定することができる。モーメント法による解析では、ノイズ処理を施しても、精度のよい D_{12} は得られない。比較的小さな k 値の場合、 D_{12} の精度は k の精度の1/5となるため、できるだけ正確に流速 u_a を測定する必要がある。測定値 D_{12} は温度と溶媒粘度との相関式、あるいはSchmidt数による相関式で精度よく表される。また、 k の値は温度と溶媒密度で相関でき、この値を用いて、溶質の無限希釈部分モル体積を大よそ予測できる。

謝 辞

本研究は文部科学省科学研究費補助金、基盤研究(c)(2) (課題番号 14655284, 15560658)の補助を受けました。ここに深く謝意を表します。

参考文献

- [1] I. Swaid, G.M. Schneider: Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **83**, 969 (1979).
- [2] T. Funazukuri, H. Nishiumi: in *Supercritical Fluids*, eds. Y. Arai, T. Sako, Y. Takebayashi (Springer, Berlin, 2002), p. 172.
- [3] G. Taylor: Proc. R. Soc. Lond., **A219**, 186 (1953).
- [4] R. Aris: Proc. R. Soc. Lond., **A235**, 67 (1956).
- [5] W.A. Wakeham, A. Nagashima, J. V. Sengers, eds.: in *Measurement of the Transport Properties of Fluids* (Blackwell Sci. Pub., Oxford, 1991), p. 233.
- [6] K.K. Liong, P.A. Wells, N.R. Foster: J. Supercrit. Fluids, **4**, 91 (1991).
- [7] T. Funazukuri, C.Y. Kong, N. Murooka, S. Kagei: Ind. Eng. Chem. Res., **39**, 4462 (2000).
- [8] T. Funazukuri, C.Y. Kong, S. Kagei: Ind. Eng. Chem. Res., **41**, 2812 (2002).
- [9] T. Funazukuri, C.Y. Kong, S. Kagei: J. Supercrit. Fluids, **27**, 85 (2003).
- [10] T. Funazukuri, C.Y. Kong, S. Kagei: Fluid Phase Equilib., **206**, 163 (2003).
- [11] T. Funazukuri, C.Y. Kong, T. Kikuchi, S. Kagei: J. Chem. Eng. Data, **48**, 684 (2003).
- [12] T. Funazukuri, C.Y. Kong, S. Kagei: Fluid Phase Equilib., in print.
- [13] T. Funazukuri, C.Y. Kong, S. Kagei: Fluid Phase Equilib., submitted for publication.
- [14] T. Funazukuri, C.Y. Kong, S. Kagei: Chem. Eng. Sci., submitted for publication.
- [15] C.Y. Kong, T. Funazukuri, S. Kagei: J. Chromatogr. A, accepted.
- [16] M.J.E. Golay: in *Proc. the Second Symposium on Gas Chromatography* (Academic Press, New York, 1958), p. 36.
- [17] M.J.E. Golay: Anal. Chem., **29**, 928 (1957).
- [18] C.C. Lai, C.S. Tan: Ind. Eng. Chem. Res., **34**, 674 (1995).
- [19] T. Funazukuri, Y. Ishiwata, N. Wakao: AIChE J., **38**, 1761 (1992).
- [20] T. Funazukuri, C.Y. Kong, S. Kagei: Fluid Phase Equilib., **194-197**, 1169 (2002).
- [21] T. Funazukuri, C.Y. Kong, S. Kagei: J. Chromatogr. A, submitted for publication.
- [22] T. Funazukuri, C.Y. Kong, S. Kagei: Int. J. Thermophys., **21**, 651 (2000).
- [23] T. Funazukuri, C.Y. Kong, S. Kagei: Int. J. Thermophys., **21**, 1279 (2000).
- [24] T. Funazukuri, C.Y. Kong, S. Kagei: Int. J. Thermophys., **22**, 1643 (2001).
- [25] T. Funazukuri, N. Wakao: Preprint for the AIChE Annual Meeting at St. Louis, 1993.
- [26] A. Bondi: J. Phys. Chem., **68**, 441 (1964).
- [27] A. Crevatin, A. Zwahlem, I. Kikic: J. Supercrit. Fluids, **12**, 99 (1998).
- [28] N. Wakao, S. Kagei: *Heat and Mass Transfer in Packed Beds* (Gordon Breach Sci. Pub., New York, 1982), p. 17.
- [29] C. Erkey, H. Gadalla, A. Akgerman: J. Supercrit. Fluids, **3**, 180 (1990).
- [30] S. Umezawa, A. Nagashima: J. Supercrit. Fluids, **5**, 242 (1992).
- [31] H. Nishiumi, M. Fujita, K. Agou: Fluid Phase Equilib., **117**, 356 (1996).
- [32] R.J. Nunge, T.S. Lin, W.N. Gill: J. Fluid Mech., **51**, 363 (1972).
- [33] A. Alizadeh, C.A. Nieto de Castro, W. A. Wakeham: Int. J. Thermophys., **1**, 243 (1980).

[2003年11月4日受理]