特集 —— デザイナー流体の高圧力科学 ——

過渡応答法による超臨界流体中の化合物の 拡散係数の測定および溶解度と部分モル体積の推算

Measurement of Diffusion Coefficients by the Transient Response Methods and
Estimation of Partial Molar Volumes and Solubilities in Supercritical Fluids

船造 俊孝^{1,*}

Toshitaka FUNAZUKURI^{1,*}

孔 昌一²

Chang Yi KONG²

The transient response method, such as the Taylor dispersion and chromatographic impulse response (CIR) methods, is a useful tool to measure diffusion coefficients in supercritical fluids. However, the Taylor dispersion method sometimes leads to erroneous results for polar solutes. As compared with diffusion coefficients of vitamin K₃ measured by the Taylor dispersion and CIR methods, the superiority of the CIR method to the Taylor dispersion method is demonstrated. Moreover, the partial molar volume and solubility were estimated from the retention factors of a solute in the CIR method.

[*chromatographic impulse response, correlation, diffusion coefficient, partial molar volume, retention factor, solubility, supercritical, Taylor dispersion*]

1. はじめに

超臨界流体、特に超臨界二酸化炭素 (scCO₂) 中の相互拡散係数 (D_{12}) 測定では、1979 年 Swaid と Schneider[1]により Taylor 法が用いられ、以来、その測定精度や、微量の試料量、比較的短い測定時間 (<120 min)、簡便な装置などの理由により、Taylor 法による多くの測定データが報告されている。Taylor 法は原理的には Taylor[2]と Aris[3]により確立され、また、測定精度や種々の誤差については、詳細な検討がなされている[4]。高圧系での測定が可能となったのは、ポンプ、検出器、背圧弁の市販品の普及に負うところが大きい。Fig. 1 に装置概略と、Table 1 に Taylor 法と CIR (Chromatographic impulse response) 法の基礎式、初期条件、境界条件、解析解 (近似解) を示す。Taylor 法も

Fig. 1. A schematic diagram of experimental apparatus. An uncoated tubing is employed for the Taylor dispersion method, and a polymer coated tubing for the CIR method.

CIR 法も拡散管の違いだけで、装置構成は同じである。拡散管として、Taylor 法が中空のキャピラリー管を用いるのに対し、CIR 法は内壁に高分子薄膜をコーティングしたキャピラリー管を用いる。

Taylor 法も CIR 法もキャピラリー管中を層流で流れている溶媒に溶質を含んだ溶液をパルス入力し、下流でその溶質の分散の測定から拡散係数を得る過

¹ 〒112-8551 東京都文京区春日 1-13-27 中央大学理工学部
Department of Applied Chemistry, Chuo University, 1-13-27 Kasuga, Bunkyo-ku, Tokyo 112-8551

² 〒432-8561 浜松市中区城北 3-5-1 静岡大学 総合科学技術研究所 工学専攻 グリーン科学技術研究所
Department of Engineering, Graduate School of Integrated Science and Technology, and Research Institute of Green Science and Technology, Shizuoka University, 3-5-1 Johoku, Naka-ku, Hamamatsu 432-8561

* Electronic address: tfunazo@kc.chuo-u.ac.jp

Table 1. Fundamental equations, initial and boundary conditions, and approximate solutions in the Taylor dispersion and the CIR methods.

Tracer concentration	$c(r, z, t)$	$\frac{\partial c}{\partial t} = D_{12} \left\{ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial c}{\partial r} \right) + D_{12} \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right\} - 2u_a \left(1 - \frac{r^2}{R^2} \right) \frac{\partial c}{\partial z}$
Initial condition	$c=0$ at $z=\pm\infty$ $c = \frac{m}{\pi R^2} \delta(z)$ at $t=0$	$c=0$ at $z=\pm\infty$ $c = \frac{m}{\pi R^2} \frac{\delta(z)}{1+k}$ at $t=0$
Boundary condition	$\frac{\partial c}{\partial r} = 0$ at $r=0$ and $r=R$	$\frac{\partial c}{\partial r} = 0$ at $r=0$ $k \frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{2D_{12}}{R} \frac{\partial c}{\partial r}$ at $r=R$
Approximate solution	$C_a(t) = \frac{m}{\pi R^2 (4\pi K t)^{1/2}} \exp \left[-\frac{(z-u_a t)^2}{4K t} \right]$ $K = D_{12} + \frac{u_a^2 R^2}{48 D_{12}}$	$C_a(t) = \frac{m}{\pi R^2 (1+k) (4\pi a t)^{1/2}} \exp \left[-\frac{\left(z - \frac{u_a t}{1+k} \right)^2}{4a t} \right]$ $a = \frac{D_{12}}{1+k} + \frac{1+6k+11k^2}{(1+k)^3} \frac{u_a^2 R^2}{48 D_{12}}$

$c=c(z, r, t)$: tracer concentration; $C_a(z, t)$: cross-sectional averaged tracer concentration of $c(r, z, t)$; D_{12} : binary diffusion coefficient; k : retention factor; m : injected amount of tracer species; r : radial distance; t : time; u_a : average flow velocity of fluid; z : axial distance; $\delta(z)$: Dirac's delta function.

渡応答法の一つである。測定は比較的単純であるが、基礎式の解析解（厳密には近似解）を得る条件が厳しいため、測定条件の制限は大きい。scCO₂は溶媒としての極性が弱いため、Taylor法では極性の強い溶質は拡散管内壁に吸着し、そのため応答曲線がテーリング（吸着などの原因により、信号がなかなかベースラインまで戻らず、尾を引く現象）し、測定精度が低下する。CIR法はTaylor法のこの欠点を補うために、内壁にコーティングされたポリマー相への溶質の吸着を考慮したもので、極性溶質の拡散係数の測定に適している[5-7]。scCO₂はキャピラリー管内を数 mm s⁻¹ 程度のゆっくりした速度で流れているので、ポリマー相に吸着された溶質はポリマー相中の溶質濃度とCO₂相中の溶質濃度が界面をはさんで瞬時に平衡となると仮定できる。本稿ではCIR法を用いてD₁₂の測定の他に、 k から得られる溶質の溶解度と部分モル体積の算出について述べる。

2. 拡散係数

2.1 極性溶質の場合について Taylor法とCIR法の比較

scCO₂は極性が低いので溶媒として用いた場合、極性のある溶質では、拡散管にステンレス管を使用したTaylor法では低圧ほどテーリングが起り、

Fig. 2. Chemical structures of (a) vitamin K₃, (b) Pt(acac)₂, (c) phenylbutazone and (d) Co(acac)₃.

正確なD₁₂の値が得られない。内壁にポリマー薄膜をコーティングした拡散管を使用するCIR法は、テーリングが起りにくく、さらに溶質のポリマー相への吸着を考慮しているので、極性溶質でも精度の高い測定が可能である。Fig. 2に本稿で扱う化合物の構造式を示す。vitamin K₃を溶質として用い、Taylor法とCIR法を比較した[8]。両方法とも拡散管の違いだけで、他のポンプや検出器等すべて共通である。Fig. 3に両方法の計算と実測の応答曲線を示す[8]。Taylor法の場合、応答曲線はテーリングしており、計算曲線と実測値とのフィットは悪い。一方、CIR法はテーリングがほとんど見られず、計算曲線は実測値をよく表している。既往の多くのTaylor法による測定では、応答曲線の半値幅から、あるいはモーメント法によりD₁₂を算出しているので、得られたD₁₂の値の精度は不明である。カーブフィットしてD₁₂を求めるとフィッティング誤差がわかるので、算出したD₁₂の値の精度も考察できる。

Fig. 3. Calculated and experimentally measured response curves by (a) the Taylor dispersion and (b) the CIR methods, measured at 325 nm, 308.2 K and 8.00 MPa [8].

Fig. 4 は 313.2 K における Taylor 法と CIR 法によって測定した vitamin K₃ について、(a) D_{12} , (b) テーリングの指標となる S_{10} (ピーク高さの 10% における前半の半値幅に対する後半の半値幅の比), (c) フィッティング誤差 ε の圧力依存性を示す[8]。Taylor 法の場合、圧力の増加に伴って D_{12} の値は増加し、8.5 MPa 付近で一定となるが、 S_{10} 値は圧力の増加に伴い減少し、8.5 MPa 付近ではほぼ 1 に近づいている。圧力の増加と共に ε 値は減少しているがその値は大きい。Taylor 法ではピークのテーリングが低圧ほど顕著で、このため算出する D_{12} の値の信頼性は低いと考えられる。この圧力範囲では Taylor 法と CIR 法では算出された D_{12} の値に大きな開きがあり、また、Taylor 法による D_{12} の値の圧力依存性も実際とは反対になっている。一方、CIR 法は低圧でもテーリングがほとんどなく、フィッティング誤差もほぼ 1% 以下であり、測定精度は高いと考えられる。なお、8–8.5 MPa 付近で、CIR 法による測定の D_{12} が最小値を示しているが、原因は明確ではない。この領域は 40°C における等温圧縮率が最大値を示し、溶質分子の周りに溶媒分

Fig. 4. Pressure dependence of (a) D_{12} , (b) S_{10} and (c) ε , measured at 308.2 K by the CIR method at 8.20 MPa (cross) and other pressures (solid circle) and the Taylor dispersion method (open square) [8].

子がクラスターを形成していると考えられるが、明確ではなく、今後、さらなる研究が必要である。なお、 D_{12} の最小値を示す 8.2 MPa において同一条件で 10 回測定を繰り返した場合の D_{12} の値を Fig. 4 に示す (×)。 D_{12} の値は高圧域 (> 10 MPa) とは異なり、ある程度広い分布を持っているが、ピークのテーリングの程度を表す S_{10} 値はほぼ 1 であり、テーリングが起きていないことがわかる。また、フィッティング誤差も小さい。よって最小値を示す原因がピークの歪みではないことがわかる。この拡散係数の値が低下する現象は vitamin K₃ だけでなく、

Taylor 法による測定である scCO_2 中のアセトン[9], ベンゼン[10]など他の溶質でも観察されている。なお、無極性溶媒である scSF_6 中のベンゼンの拡散係数については D_{12} の最小値は観測されていない[11]。なお、図には示していないが、より高圧域では CIR 法と Taylor 法による測定値はほぼ一致している[8]。よって、Taylor 法で応答曲線のテーリングが著しい場合は、算出される D_{12} の値の信頼性は低く、注意を要する。従って、Taylor 法による臨界点近傍における極性溶質の D_{12} 測定は、高圧域 ($> 10 \text{ MPa}$) と同じ扱いでは測定精度が低く、測定上の工夫や、精度についての詳細な検討が必要である。既往の文献データは 15 MPa 以上が多い。

2.2 金属錯体

CIR 法は各種金属錯体の scCO_2 中の D_{12} 測定にも適している。Taylor 法では溶質の拡散管への導入の際に、有機溶媒に溶質を溶解させた溶液を導入する場合、平均滞留時間は溶質も、溶液の有機溶媒もほぼ同じであり、注入量ごく僅かであっても、溶質は scCO_2 中だけでなく、溶液を含んだ scCO_2 中に拡散していくことになる。溶液の影響がほとんどない場合もあるが、一般にどの程度影響するかは不明である。CIR 法は、内壁にコーティングした高分子薄膜のため、溶質と溶液の有機溶媒が保持因子の違いより分離され、溶質は scCO_2 のみの中を拡散していくことになる。筆者らは CIR 法を用いて各種金属錯体の scCO_2 中の D_{12} を測定した[12–14]。Fig. 5 は $\text{Pt}(\text{acac})_2$ (構造式は Fig. 2 に示す) の (a)ジクロロメタン溶液, (b)エタノール溶液, (c) scCO_2 に溶解させた場合のそれぞれについてのクロマトグラムを示す[15]。(a)~(c)はそれぞれ scCO_2 の流速が異なるため、応答曲線の保持時間が異なるが、 k の値は一致し、溶液の溶媒の種類によらず、CIR 法は有機溶媒に溶解させた試料として、容易に拡散管に導入できることがわかる。

Fig. 6 は各温度における $\text{Pt}(\text{acac})_2$ の保持因子 k の密度依存性を示す[14]。筆者らのこれまでの測定では、金属錯体および各種有機化合物について、溶質の k は密度と相関できたが、 $\text{Pt}(\text{acac})_2$ についてもほぼ測定条件の密度全域で、両対数プロット上で直線近似できる。各温度において、プロットの傾きはほぼ同じであるが、切片は温度に依存し、温度が高いほど切片の値は小さい。多くの溶質について k 値は scCO_2 の密度と温度の関数として相関できる

Fig. 5. Typical chromatographic peaks measured at 240 nm, 313.15 K and 11.00 MPa for $\text{Pt}(\text{acac})_2$ in scCO_2 by the CIR method, injecting (a) dichloromethane solution ($k=1.247$), (b) ethanol solution ($k=1.227$), and (c) scCO_2 containing $\text{Pt}(\text{acac})_2$ ($k=1.238$) [15].

Fig. 6. k vs. CO_2 density for $\text{Pt}(\text{acac})_2$ [14].

が、相関式の形は溶質により多少異なる。Fig. 7 は拡散係数 D について D/T 対溶媒粘度との関係を示す[14]。筆者らは、 scCO_2 ~液体溶媒中の相互拡散

Fig. 7. D_{12}/T vs. solvent viscosity for $\text{Pt}(\text{acac})_2$ in scCO_2 and in ethanol [14].

係数 D_{12} および自己拡散係数 D_{11} は溶媒の種類によらず、(1)式で近似できることを示した[16,17].

$$\frac{D}{T} = \alpha \eta^\beta \quad (1)$$

ここで、 T は温度、 α 、 β は溶質に依存する定数である。Stokes-Einstein式では $\beta = -1$ であるが、各種溶質について、 $\beta = -0.6 \sim -0.9$ である[16,17]。(1)式は見かけ上、溶媒にはほとんど依存せず、液体エタノール中の場合も相関し、2桁以上の広い粘度範囲について有効である。各種金属錯体についての値は錯体の種類によって異なるが、 k と D_{12} はFigs. 6, 7と同様なプロットが得られる。

2.3 フェニルブタゾン

薬物関連物質の拡散係数の測定にもCIR法は有効である。フェニルブタゾン（構造式はFig. 2）についての測定例を示す[18]。Fig. 8a-cは注入量が極微量でも十分高い精度で測定できていることを示すものである。Fig. 8aは規格化したピーク面積で、注入量とピーク面積は比例している（プロットは両対数であるが傾きは1）。Fig. 8bは各注入量における応答曲線から算出した D_{12} であり、注入量に依存せず一定の値が得られている。Fig. 8cは D_{12} を算出する際の計算の応答曲線と実測値とのフィッティング誤差を示し、いずれも2%以下で精度よく D_{12} が算出できている。フェニルブタゾンの場合、 $5 \times 10^{-5} \mu\text{mol}$ の注入量でも拡散係数が精度よく測定できた。Fig. 9は測定した D_{12} について(1)式によるプロット[18]で、(1)式がフェニルブタゾンについても有効であることがわかる。

Fig. 8. Effects of the injected amount of phenylbutazone in scCO_2 at 240 nm, 313.15 K and 11.00 MPa on (a) $u_a \times \text{peak area}$, (b) D_{12} , and (c) ϵ by the CIR method [18].

Fig. 9. D_{12}/T vs. solvent viscosity for phenylbutazone in scCO_2 and in ethanol [18].

3. 溶解度

Fig. 10は溶質 $\text{Co}(\text{acac})_3$ （構造式はFig. 2に示す）について、(a)保持因子 k の密度依存性、(b)Harukiら[19]の溶解度データを用いて、(2)式の温度に依存する定数 $C(T)$ を決定し、 k の測定条件に

Fig. 10. Density dependence of (a) k and (b) y $\text{Co}(\text{acac})_3$ in scCO_2 [20].

おける溶解度 y を推算したものである[20].

$$y = \frac{C(T)}{\rho k} \quad (2)$$

本方法は Bartle ら[21]により吸着充填カラムを用いて開発されたものである。(2)式は各温度における定数 $C(T)$ を決定するために、原理的には最低1つの実測データがあればよい。(2)式による推算値は Haruki らのすべての実測データをよく再現している。保持因子 k は装置定数であり物性値ではないが、比較的容易に測定できるので、わずかの溶解度データがあれば、広範囲な溶解度データを推算できる。

4. 部分モル体積

Fig. 11 は保持因子 k より算出した各温度・圧力における $\text{Pt}(\text{acac})_2$ (構造式は Fig. 2 に示す) の部分モル体積である[15]。無限希釈部分モル体積と保持因子とは(3)式の関係がある[22]。

Fig. 11. Pressure dependence of partial molar volumes of (a) $\text{Pt}(\text{acac})_2$ in scCO_2 , (b) various compounds in scCO_2 , and (c) its enlarged view at 9–12 MPa [15].

$$\left(\frac{\partial \ln k}{\partial \ln \rho} \right)_T = \frac{\bar{v}_m^\infty - \bar{v}_s^\infty}{RT\beta_T} - 1 \quad (3)$$

ここで、 $\bar{v}_m^\infty$ と $\bar{v}_s^\infty$ は溶質の移動相(超臨界相)と固定相についての溶質の無限希釈部分モル体積、 R は気体定数、 β_T は等温圧縮率である。 $\bar{v}_m^\infty$ は CO_2 の臨界点に近いほど、負の大きな値をとり、一定温度では臨界圧から離れるほど、急激にその絶対値は小さくなっている。これは、溶媒和によるため、他の溶質についてもほぼ同じ傾向を示す。ここで、(3)式から $\bar{v}_m^\infty$ を求める際、 $(\partial \ln k / \partial \ln \rho)_T$ は k と ρ の両対数プロットで直線あるいは滑らか

な直線に近い曲線となるので、傾きは容易に求められる。また、一般に高圧力下における $\bar{v}_s^\infty$ の値は不明な場合が多いが、臨界点近傍では $\bar{v}_m^\infty \gg \bar{v}_s^\infty$ なので、 $\bar{v}_s^\infty \approx 0$ と近似するか、あるいは固体や高粘性の溶質の場合、常温・常圧下の密度データから高圧域も同じ値と仮定し算出する。なお、 scCO_2 中における溶質の無限希釈部分モル体積の算出は、状態式など種々の方法があるが、いずれの方法による値も定性的には圧力依存性を説明できるが、値そのものは方法によって異なり、定量的には不十分であることが報告されている[27]。

5. 結論

CIR 法は拡散係数と保持因子を同時に測定する方法であり、Taylor 法では精度の高い測定が難しい scCO_2 中の極性溶質の測定に適している。さらに保持因子から溶質の部分モル体積が求まり、また、溶解度は各温度における最低 1 つの溶解度データがあれば、保持因子の温度と scCO_2 密度の相関から推算できる。CIR 法は scCO_2 中の物性測定・推算に有力な手法である。

参考文献

- [1] I. Swaid, G.M. Schneider: Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **83**, 969 (1979).
- [2] G. Taylor: Proc. Roy. Soc. London, **A219**, 186 (1953).
- [3] R. Aris: Proc. Roy. Soc. London, **A235**, 67 (1956).
- [4] A. Alizadeh, C.A. Nieto de Castro, W.A. Wakeham: Int. J. Thermophys., **1**, 243 (1980).
- [5] T. Funazukuri, C.Y. Kong, N. Murooka, S. Kagei: Ind. Eng. Chem. Res., **39**, 4462 (2000).
- [6] C.Y. Kong, T. Funazukuri, S. Kagei: J. Chromatogr. A, **1035**, 177 (2004).
- [7] 船造俊孝, 孔昌一, 影井清一郎: 高圧力の科学と技術, **14**, 4 (2004).
- [8] C.Y. Kong, T. Funazukuri, S. Kagei: J. Supercrit. Fluids, **44**, 294 (2008).
- [9] T. Funazukuri, C.Y. Kong, S. Kagei: Int. J. Thermophys., **21**, 651 (2000).
- [10] T. Funazukuri, C.Y. Kong, S. Kagei: Int. J. Thermophys., **22**, 1643 (2001).
- [11] A. Kopner, A. Hamm, J. Ellert, R. Feist, G.M. Schneider: Chem. Eng. Sci., **42**, 2213 (1987).
- [12] C.Y. Kong, M. Nakamura, K. Sone, T. Funazukuri, S. Kagei: J. Chem. Eng. Data, **55**, 3095 (2010).
- [13] C.Y. Kong, Y.Y. Gu, M. Nakamura, T. Funazukuri, S. Kagei: Fluid Phase Equilib., **297**, 62 (2010).
- [14] C.Y. Kong, T. Siratori, G. Wang, T. Sako, T. Funazukuri: J. Chem. Eng. Data, **58**, 2919 (2013).
- [15] C.Y. Kong, T. Siratori, T. Funazukuri, G. Wang: J. Chromatogr. A, **1362**, 294 (2014).
- [16] T. Funazukuri, C.Y. Kong, S. Kagei: J. Chromatogr. A, **1037**, 411 (2004).
- [17] T. Funazukuri, C.Y. Kong, S. Kagei: J. Supercrit. Fluids, **46**, 280 (2008).
- [18] C.Y. Kong, K. Watanabe, T. Funazukuri: J. Chromatogr. A, **1279**, 92 (2013).
- [19] M. Haruki, F. Kobayashi, K. Kishimoto, S. Kihara, S. Takishima: Fluid Phase Equilib., **280**, 49 (2009).
- [20] C.Y. Kong, K. Sone, T. Sako, T. Funazukuri, S. Kagei: Fluid Phase Equilib., **302**, 347 (2011).
- [21] K.D. Bartle, A.A. Clifford, S.A. Jafar, J.P. Kithinji, G.F. Shilstone: J. Chromatogr., **517**, 459 (1990).
- [22] J.J. Shim, K.P. Johnston: J. Phys. Chem., **95**, 353 (1991).
- [23] C.Y. Kong, M. Mori, T. Funazukuri, S. Kagei: Anal. Sci., **22**, 1431 (2006).
- [24] T. Funazukuri, C.Y. Kong, S. Kagei: Fluid Phase Equilib., **206**, 163 (2003).
- [25] C.Y. Kong, N.R.W. Withanage, T. Funazukuri, S. Kagei: J. Supercrit. Fluids, **37**, 63 (2006).
- [26] T. Funazukuri, C.Y. Kong, T. Kikuchi, S. Kagei: J. Chem. Eng. Data, **48**, 684 (2003).
- [27] H. Liu, E.A. Macedo: Ind. Eng. Chem. Res., **34**, 2029 (1995).

[2015 年 5 月 9 日受付, 2015 年 7 月 3 日受理]

© 2015 日本高圧力学会