(日本化学会誌, 1980, (4), p. 582~586)

© 1980 The Chemical Society of Japan

液晶を固定相としたガスクロマトグラフィーにおける 直流電場の印加による吸着現象¹⁾²⁾

(1979年11月10日受理)

渡部 勝憲*・鈴木 繁喬*・荒木 峻**

著者らは、液晶を固定相とした分離管に電場を印加するガスクロマトグラフィーについて検討を行ない²⁾、直流電場の印加によって試料中の特定成分、すなわちハロゲン化芳香族炭化水素が分離管に吸着され、溶出しなくなることを見いだした。本報では、この吸着現象を起こす要因を調べる目的で、4,4'-アゾキシジアニソール、パルミチン酸コレステリルの両固定相を用い、多種類の化合物について、電場の強さと吸着量の関係を検討した。この関係、保持時間、HETPへの電場の影響などの結果から吸着現象の要因を考察した。この吸着現象では、液晶構造がネマティック配向となっていること、試料としての化合物の比誘電率が要因となっているとの結論を得た。また比誘電率を、前述の電場の強さと吸着量との関係から求める式を誘導し、文献値と比較した。

1 緒 言

近年、液晶をガスクロマトグラフィーの固定相として用いる研究が数多くなされている^{3)~5)}。それらによればネマティック液晶を固定相とした場合、キシレン、ジエチルベンゼン、ジクロロベンゼンなどの二置換ベンゼン異性体の *m*-体、*p*-体の分離にすぐれ、この分離機構はネマティック液晶の分子配向に起因するといわれている。また液晶は蒸気圧、粘性が低いことなど固定相として有利な特性もある。

これらの利点とあいまって液晶はその分子配向、挙動が電場や磁場によって変化するという興味ある特性をもっている。著者らはこれらの点に着目して、液晶を固定相とする分離管に、カラム径方向に直流電場を印加するガスクロマトグラフィーについて検討を行ない、電場の印加で試料中の特定成分が分離管内に内包され溶出しなくなる現象を見いだした²⁾。本報では、この現象の原因を確かめる目的で、固定相としてパルミチン酸コレステリル(コレステリック液晶)、4,4'-アゾキシジアニソール(ネマティック液晶)を用い、電場の強さと各種化合物の吸着量との関係を検討した。この固定相の種類による吸着量と関係線の差異、また

電場の強さと、数種類の化合物の保持挙動、理論段数から、この現象の起こるための要因について考察した。その結果、液晶側の因子としてはネマティック液晶、もしくは電場の効果によってネマティック配向した液晶であることが必要との結論を得た。また試料として用いた化合物の比誘電率が吸着量の大小を決定することがわかった。

2 装置および試薬

使用したガスクロマトグラフは F & M 810 型で、これにガラス毛管式分離管を取り付けられるよう加工した。分離管はつぎのように作製した。バイレックス肉厚ガラス管(3.5mm i.d., 8mm o.d. × 150cm)をガラス延伸機 GDM-1(島津製作所製)で延伸する。この延伸と同時にニッケル線(0.150mmφ)をガラス管に挿入する。このガラス毛管の外壁に導電性樹脂シルベスト P-246(徳力化学研究所製)を塗る。この毛管への液晶の塗布は、クロロホルムまたはベンゼン溶液にして、マイクロカラム処理装置 MCT-1(島津製作所製)を用いて動的方法により行なった。

Fig. 1 Cross section of column

A: Electroconductive resin P-246(Outside electrode),
B: Glass capillary, C: Liquid crystal, D: Metal wire (Nickel, Inside electrode)

- 1) この報文を“液晶を固定相としたガスクロマトグラフィー(第2報)”とする。
- 2) 前報(第1報), K. Watabe, S. Suzuki, S. Araki, *J. Chromatogr.*, 192, (1), 89(1980).
- * 東京都立大学工学部工業化学教室, 158 東京都世田谷区深沢
- ** 横浜国立大学工学部工業分析化学研究室, 240 横浜市保土ヶ谷区常盤台
- 3) H. Kelker, *Ber. Bunzenges. Phys. Chem.*, 67, 698 (1963).
- 4) D.G. Willey, G.H. Brown, *J. Phys. Chem.*, 76, 69 (1972).
- 5) P.J. Porocaro, P. Shubiak, *J. Chromatogr. Sci.*, 9, 690(1971).

Table 1 Columns		
Stationary phase (Mesomorphic range)	Cholesteryl palmitate (80~140°C)	4, 4'-Azoxydianisole (117~136°C)
Length × Diameter	20m × 0.35mm i.d.	30m × 0.35mm i.d.
Metal wire	Nickel wire (0.150mmφ)	Nickel wire (0.150mmφ)
Column temperature	100°C	120°C

このようにして作製した分離管の断面図を図1に示した。直流電場は金属線と導電性樹脂との間に印加した。キャリアガスには市販の高純度窒素ガス、検出器には FID を用いた。試料は特級試薬を安息香酸メチル (特級) で 2000ppm に希釈して調整し、マイクロシリンジを用いて 1μl をガスクロマトグラフに注入した。ここで用いた液晶は 4, 4'-アゾキシジアニソール (西尾工業製)、パルミチン酸コレステリル (東京化成工業製) で、精製せずにそのまま固定相として用いた。使用した分離管を表1に示す。

3 実 験

分離管温度を液晶温度領域に、試料導入部温度を 200°C、検出器温度を 230°C に調整したのち、所定電圧を分離管に印加した。電場を印加したのち 4~6 時間後に測定を開始した。吸着量 (mol) は電場を印加しないときに得られたピーク面積 (応答) S_0 を基準にして、印加時のピーク面積 (応答) S との差から、下式にしたがって求めた。

$$[A_s] = \frac{W(S - S_0)}{M_w \cdot S_0} \times R_{sp} \quad (1)$$

$[A_s]$: 吸着量 (mol), W : 試料中の成分重量 (g), M_w : 分子量, R_{sp} : スプリット比。

4 結果および考察

パルミチン酸コレステリルを固定相に用いて、印加電圧を 0~700V の間で変化させたときの吸着量変化を図2に、また 4, 4'-アゾキシジアニソールを固定相とし、0~54V の間で電圧を変化させたときの吸着量変化を図3に示した。これらの図から、電圧

Fig. 2 Relationship between applied potential and adsorbed amount on cholesteryl palmitate column

(A): Methanol, (B): Ethanol, (C): Acetone,
(D): *o*-Dichlorobenzene, (E): *m*-Dichlorobenzene
Column temperature: 100°C

Fig. 3 Relationship between applied potential and adsorbed amount on 4, 4'-azoxydianisole column

(A): Methanol, (B): Ethanol, (C): Acetone,
(D): *o*-Dichlorobenzene, (E): Chlorobenzene,
(F): Toluene

Column temperature: 120°C

の増加に比例して吸着量が増加していることがわかった。また極性の大きなもの程吸着量が増える傾向が見いだされた。図2, 3に示した印加電圧-吸着量の関係をくらべると、ネマティック液晶である 4, 4'-アゾキシジアニソールでは、この関係線が原点を通る直線となるのに対し、コレステリック液晶のパルミチン酸コレステリルでのその関係線は原点を通らずに、100~150V 付近から吸着が起り始めた。また吸着量はアセトンを例にとると 4, 4'-アゾキシジアニソールでは印加電圧が 54V で、32.5nmol に達するのに対して、パルミチン酸コレステリルでは 600V 印加しても約 1.5nmol にすぎなかった。

ここで、電場による吸着現象は、電場の強さに比例して吸着量が増加していることを考えると、パルミチン酸コレステリルを固定相としたときの電圧と吸着量の関係線での 0~100V ないし 150V では吸着が認められず、100V ないし 150V 以上において初めて吸着現象が認められ、電圧と比例して吸着量が増加しているのは、パルミチン酸コレステリルでの吸着現象には特別な因子が働いていると考えられる。そこで、アセトン、ベンゼン、ヘキサンを試料に用い、0~200V の間で印加電圧を変化させたときの保持時間と理論段数の変化を調べた。

図4には印加電圧と保持時間の関係を示した。0~100V 付近の間では保持時間は一定で、電圧の影響を受けていない。100~150V の間ではいずれの化合物についても、保持時間に大きな変動が見られ、150V 以上ではふたたび一定の保持時間となった。

Fig. 4 Effect of applied potential on retention time

(A) : Acetone, (B) : Benzene, (C) : Hexane
Cholesteryl palmitate column, at 100°C

Fig. 5 Effect of applied potential on number of theoretical plates

(A) : Acetone, (B) : Benzene, (C) : Hexane
Cholesteryl palmitate column, at 100°C

しかし、100~150V の前後で一定の値を示した保持値には差が見られた。また図5に示した印加電圧と理論段数の関係を見ると、0~50Vの間、および150V以上では一定の理論段数であるが、50~150Vの間では大きな理論段数の変動が見られた。保持時間および理論段数のふたたび一定となる電圧(150V付近)は一致しており、この現象は同一要因に基づくと思われる。

さて、コレステリック液晶においては、電場、磁場の印加にともないコレステリック液晶のピッチが大きくなり、ある電位勾配、磁場強度を越すと、ついにはネマティック液晶に変化することが知られている⁶⁾。すなわち電場の場合には10V/ μ m程度でこの転移が起こる。本実験では印加電圧が150Vでこのコレステリック-ネマティック転移が起こり、ネマティック液晶になったのちに吸着現象が始まるとすれば、150V以上で特定成分の吸着が見られ、液晶構造変化に基づいた保持時間、理論段数の変化が起こったと考えられる。一方、この相変化の電位は2枚のネサガラスを使用した実験⁶⁾では、固有の電位を示すが、本実験の場合の電位が50~150Vと広範囲なのは、つぎのように説明されよう。すなわち内部電極となる金属線がガラス毛管の中心にないために電位勾配が分離管の部分部分で異なる。したがって部分的に

6) R. B. Meyer, *Phys. Rev. Lett.*, 22, 918(1969).

Fig. 6 Effect of column temperature on adsorbed amount

Column : Cholesteryl palmitate column,
Applied potential : 143V DC,
Sample : Acetone (13.6nmol/ μ l), 1 μ l

始まった相転移が液晶全体におよぶまでの電位差がこの広範囲な電圧幅となって現われていると思われる。

さらに、温度上昇にともない、コレステリック液晶のピッチは大きくなり、構造的にネマティック液晶に近づく。したがって同一印加電圧下では高い温度ほどネマティック液晶になりやすく、吸着量も増大することが予想される。Wysoki ら⁷⁾は液晶温度による相転移に必要な電位の変化について検討し、その電位は温度に対して逆に減少しているとの結論を得ている。アセトンを試料に用い、ある温度以上で吸着量の増大が見られるかを検討した。図6に示した結果には、明らかに110°C付近において吸着量の急増がみられた。

これらのことから、この吸着現象にはネマティック状態の寄与があることがわかった。

さて、図2, 3に示した吸着の関係線では、ヘキサン<ベンゼン<トルエン<*m*-ジクロロベンゼン<*o*-ジクロロベンゼン<アセトン<エタノール<メタノールの順に吸着量が大きくなった。これらの化合物の順序をみると比誘電率の大きなものほど大きな吸着量を示した。そこで、比誘電率と吸着量との相関を調べる目的で、4,4'-アゾキシアニソールを固定相とした原点を通る吸着量と電圧との関係(図3)を利用して比誘電率の推算を行ない、文献値との比較を行なった。この推算に用いた推算式は、吸着量が電圧と比誘電率の積に比例すると仮定し、関係線の傾きを利用するものである。吸着量を $[A_s]$ mol とすると、

$$[A_s] = k(\epsilon - 1)E \quad (2)$$

ϵ : 比誘電率, E : 電圧 (V), k : 分離条件による定数。

となり、関係線の傾き $\tan \theta$ (図7参照) は、

$$\tan \theta = k(\epsilon - 1)$$

ここで、ある基準物質の比誘電率(ϵ_{st})と傾きの式は、また同様に未知物質についての式は、

$$\tan \theta_{st} = k(\epsilon_{st} - 1) \quad (3)$$

$$\tan \theta_x = k(\epsilon_x - 1) \quad (4)$$

7) J. Wysoki, J. Adams, W. Haas, *Mol. Cryst. Liquid. Cryst.*, 8, 471(1969).

Fig. 7 Model of potential-adsorbed amount correlation line

Table 2 Comparison of calculated and literature values of dielectric constants

Compounds	$\tan \theta$	$\epsilon_{cal}^{a)}$	$\epsilon^{b)}$	$\epsilon_{cal} - \epsilon$
Methanol (standard)	3.25		32.6	
Ethanol	2.03	20.7	24.3	-3.6
Acetone	1.64	16.9	20.7	-3.8
<i>o</i> -Dichlorobenzene	0.64	7.32	7.00	+0.32
Chlorobenzene	0.37	4.60	5.23	-0.63
Toluene	0.035	1.83	2.38	-0.55

a) Calculated value. b) Literature value.

Fig. 8 Correlation between ϵ_{cal} and ϵ

(A): Methanol, (B): Ethanol, (C): Acetone,
 (D): *o*-Dichlorobenzene, (E): Chlorobenzene,
 (F): Toluene

となり, (3)式と(4)式から,

$$\frac{\tan \theta_x}{\tan \theta_{st}} = \frac{\epsilon_x - 1}{\epsilon_{st} - 1}$$

ϵ_x について, 解くと,

$$\epsilon_x = \frac{\tan \theta_x}{\tan \theta_{st}} \cdot (\epsilon_{st} - 1) + 1 \quad (5)$$

の推算式が得られる。 $\tan \theta$, $\tan \theta_{st}$ は関係線の傾きから, ϵ_{st} は既知の値から得られ, 未知物質の推算値 ϵ_x が求まる。

ここで, メタノールを基準にして得られた推算結果を表2に示し, 文献値⁸⁾と比較した。表中, ϵ_{cal} は推算値, ϵ は文献値を示している。この表から, 明らかに吸着量は比誘電率に依存することがわかった。また図8に推算値と文献値との相関を示した。相関係数は 0.93 となり, この吸着現象には試料の比誘電率が寄与することがわかった。

5 結 論

液晶を固定相とした分離管に直流電場を印加すると試料中の特定成分が, 分離管内に吸着されることを見いだしてきた。この吸着現象について, 多種類の化合物を用いて, 液晶側および試料側からの要因を検討した。液晶にコレステリック液晶のバルミチン酸コレステリル, ネマティック液晶の 4,4'-アゾキシジアニソールを用い, 電圧と吸着量の関係を調べた。この両固定相での関係線には差異がみられた。すなわち, バルミチン酸コレステリルの場合は 150V 付近の電圧を加えた場合に吸着現象が起こり, 4,4'-アゾキシジアニソールの場合の原点を通る関係線とは大きく異なった。この差異に注目し, 保持時間, 理論段数と印加電圧との関係, 吸着の温度特性などを検討した。

これらの結果, この吸着現象には液晶構造がネマティック型になっていることが必要との結論を得た。また多種類の化合物の吸着量を調べた結果, 化合物の比誘電率の大きいものほど, 大きな吸着量を示すことがわかった。電圧と吸着量の関係線を利用した比誘電率の推算式を誘導し, 数種類の化合物の比誘電率の推算値を得た。この推算値は文献値とよく一致していた。このことから, 吸着量は比誘電率の大きさに比例することがわかった。

本報での知見および前報での知見をまとめると, この現象は,

- 1) 液晶がネマティック型になっていること。
 - 2) 試料の比誘電率に比例して吸着量が増加すること。
 - 3) 吸着量は電圧の増加に比例して増加すること。
 - 4) 吸着現象は, 長時間 (50 時間以上) にわたり安定かつ一定の吸着量を示すこと²⁾。
 - 5) 吸着量は試料量の大小にはよらず一定である²⁾。
 - 6) 希釈溶媒の種類で, 吸着量が変化することはないが, 極性溶媒で希釈した試料での多数回の注入は, 前回までに吸着した成分が溶出してくることがあるので注意しなければならない²⁾。
- などのことがわかった。

しかしながら, これらの両要因, すなわち液晶の構造および試料の比誘電率がどのような機構によって吸着に関与するかについては明確でなく, さらに検討を要する。

- 8) 日本化学会編, “化学便覧基礎編(II)”, 丸善(1966)p.1163.

Adsorption Phenomenon under DC Electric Field Applied Across the Liquid Crystal Column in Gas Chromatography†

Katsunori WATABE*, Shigetaka SUZUKI* and Shun ARAKI**

* *Department of Industrial Chemistry, Faculty of Technology, Tokyo Metropolitan University; Fukasawa, Setagaya-ku, Tokyo 158 Japan*

** *Labolatr^y of Industrial Analytical Chemistry, Faculty of Technology, Yokohama National University; Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama-shi 240 Japan*

In our previous work²⁾, it was shown that chlorinated aromatic hydrocarbons were selectively adsorbed in the liquid crystal column when DC electric field was applied to it. The object of this report is to explore the factors governing the adsorption. First, the correlation between adsorbed amounts of various compounds and field strength was examined by using cholesteryl palmitate and 4,4'-azoxydianisole as stationary phases. Differences are noted in the correlation between the field strength and the amount adsorbed on both stationary phases.

(1) The amount adsorbed on 4,4'-azoxydianisole was much larger than that on cholesteryl palmitate.

(2) The adsorption on cholesteryl palmitate took place in the range of DC applied potential over 150 V, but on 4,4'-azoxydianisole a linear relationship between the field strength and the adsorbed amount was established even from 0 V DC.

These differences were discussed from the view points (1) the effect of electric field on retention time and HETP, and (2) the temperature effect on adsorbed amount. Consequently, it was presumed that the liquid crystal should be or be changed to nematic mesophase by electric field, and also that the dielectric constant of adsorbed compound has a close relationship with this phenomenon. The equation for calculating the dielectric constant was derived. The calculated values of some compounds were in good agreement with those found in the literature.

† Liquid Crystals as the Stationary Phase in Gas Chromatography. II.