138. 長谷川 斉^{*1} : ペーパークロマトグラフィーに関する研究 (第2報^{*2})

沝紙の特性について

Hitoshi Hasegawa : Studies on the Paper Chromatography. II.
Characteristics of Filter Paper.

(Iatrochemical Institute of Pharmacological Research Foundation)

In a previous paper, seven factors were cited as the reasons for variation of R_f values in partition-type paper chromatography and some brief mention was made of the characteristics of filter paper as one of the factors. In the present series of work, the characteristics of filter paper were divided into two, the amount of moisture retained according to relative humidity and the rate of void space.^{*2} Relationship between atmospheric moisture and water content of the paper was examined by drawing adsorption and desorption isotherms of vapor, using Toyo Roshi No. 51 filter paper. It was thereby revealed that this No. 51 is a filter paper suitable for paper partition chromatography, that the theory of BET and of capillary condensation, applicable to powder, are also applicable to filter papers, and that the weight of filter paper at the time of absolute dryness, G_1 (necessary when using Zaffaroni-type impregnated filter paper^{*2}), can be derived from equation (1) or from the adsorption isotherm (Fig. 1).

It was considered that the formation of a hysteresis loop by the desorption isotherm is an indication of the presence of a bottle-neck type capillary and that the approximate identity of the Kelvin radius calculated from the equilibrium vapor pressure of the starting point of hysteresis with theoretical value shows there was only a small experimental error.

(Received August 6, 1960)

緒 言

著者はさきに分配型のペーパークロマトグラフィー (PC と略) における R_f 値の変動の原因として 7 項目の因子をあげ、その中の 4 項目 (固定相および移動相の組成, 沝紙の単位重量中に含まれる固定相と移動相との容量比 (V_s/V_m), 大気湿度, 固定相の均等な分布) および空隙率について詳述した^{*2}. 今回はさらに一因子である沝紙の特性について検討し, 前報で略述した絶対乾燥時の沝紙の重量 G_1 を求める方法について述べる.

沝紙の種類が R_f 値に影響をおよぼす原因としては, 沝紙の夾雑物の影響を無視すれば, 種類により繊維の構成状態が異なることがあげられる. 元来沝紙は錯雑した繊維の集合体であるから, 微視的には極めて乱雑な構造を持つ多孔体であろう. しかしながら一定の狭い範囲内におけるその乱雑さが沝紙の全般にわたつて一様であるならば, 巨視的には沝紙は均一であると考えてよい訳で, 均一さを必要とする PC 用沝紙として適当であるか否かは, 一枚を細分した沝紙片のおのおのにつき容積 (厚さは等しいから面積) と重量との比率が一定であるか否かを調べればよい. 東洋沝紙 No. 51 はこの点から見て適当であつた. さて繊維の構成状態が異なれば内部の毛管構造が異なり, したがつて湿度 (以下すべて相対湿度を示す) に応じて保有する水分の量 (水性溶媒系の場合には固定相の保持量に関係を持つ) および空隙率が異なり, この二者が PC における沝紙の特性を表わす要素と考えられる. 空隙率の異なる沝紙間の差は R_f 値の補正方式 (前報 (5) 式^{*2}) により除去し得ることをすでに前報で述べたので, 本報では湿度と吸着水の量との関係より, G_1 を求める方法を明らかにしたい.

一般に固体の表面に蒸気が吸着される場合, 平衡蒸気圧と吸着量との間には BET 1~5 型のタイプがある²⁾. 吸着媒が理論的に平らな表面を持つ場合には, BET の多分子層吸着理論^{2,3)} でよく説明できるが, 粉体のように

^{*1} Present Address : Faculty of Pharmacy, Tokyo College of Science, Shinjuku-ku, Tokyo.

^{*2} 第1報 : 本誌 80, 1175(1960).

1) 原沢, 村川 : 日化 77, 1615(1956).

2) S. Brunauer, L. S. Deming, W. E. Deming, E. Teller : J. Am. Chem. Soc. 62, 1723(1940).

3) S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller : *Ibid.* 60, 309(1938).

様々な毛细管の内部構造を持った多孔体の場合には、多分子層吸着後に毛细管凝縮の現象が起こる⁴⁻⁷⁾。濾紙もまた粉体と同様に内部に毛细管を有する多孔体であるから、粉体に適用された理論が濾紙にも同様に用いられてよい筈であるので、吸着液量と湿度との関係を吸着および脱着等温線を書いて検討した。これにより G_1 の値を(1)式(考察参照)あるいは等温線 (Fig. 1) から求めることができる。

実験方法

内容約 20 L の湿度箱を用い、これに東洋濾紙 No. 51 (2×40 cc) を入れ、20°において 24 Stdn 一定比圧に保ち、各平衡圧における濾紙の重量を測定し、絶対乾燥時の重量との比を求めて吸着および脱着等温線を書いた。(Fig. 1 参照)

Fig. 1.
Adsorptions- und Desorptions-isotherme
von H₂O Dampf an Filtrierpapier (20°C)

• Adsorption
× Desorption

実験結果と考察

Fig. 1 に示すように、吸着等温線は吸着質が小分子であるので一つの変曲点を持つ BET 2 型となつた⁸⁾。これは加圧しない粉体の等温線に類似している^{6,7)}。また脱着等温線が比圧 0.22 と 0.93 との間にヒステリシスループを形成したことは、繊維の錯雑による狭口壺型毛细管が存在することを示すものであり^{4,7,9)}、比圧 0.22 から毛细管凝縮現象が表われることを意味するものである⁴⁾。また低圧部において脱着等温線が吸着等温線と一致し、再吸着再脱着の際にも同一の等温線が画かれたことは、試料に不可逆的膨潤がなかつたことを示すものである^{7,10)}。

低圧部においては BET の吸着等温式³⁾ が適用される。

$$\frac{p}{a(p_0 - p)} = \frac{1}{a_m c} + \frac{c-1}{a_m c} \cdot \frac{p}{p_0} \quad \dots\dots\dots (1)$$

ここに p : 平衡蒸気圧 (mm Hg).

p_0 : その温度における飽和蒸気圧 (mm Hg).

a : 吸着量 (g/g).

a_m : 第一層吸着量 (g/g).

c : 常数

縦軸に $p/a(p_0 - p)$ 、横軸に p/p_0 をとりプロットすれば直線が得られ、交点 $1/a_m c$ 、および傾き $(c-1)/a_m c$ より a_m と c が求められる。Fig. 2 より $1/a_m c = 1.90$ 、 $(c-1)/a_m c = 26.2$ 。∴ $a_m = 0.035$ 、 $c = 14.789$ 。

(1) 式の適用範囲は毛细管凝縮の始発点すなわちヒステリシス始点迄であるから、比圧 0.22 以下に脱着した濾紙の重量 G と、 p/p_0 を(1)式に入れて算出した a の値とから $G_1 = G/(1+a)$ として求めることができる。比圧 0.22 以上で G_1 を求める場合には、濾紙のロットにより湿りの差異があるから、一たん 0.22 以下に脱着して再吸着した濾紙につき、その p/p_0 に相当する a を吸着等温線から求めて算出すればよい。この G_1 を求める操

4) 樋口：理研報 18, 680(1939).

6) 宇津木：日化 75, 1126(1954).

8) 樋口：理研報 18, 679(1939).

10) 宇津木：日化 75, 1127(1954).

5) 樋口：日化 71, 142(1950).

7) 松丸：本誌 78, 1199(1958).

9) J. W. McBain: J. Am. Chem. Soc. 57, 699(1935).

Fig. 2.

$$p/a(p_0 - p) \sim p/p_0$$

作は PC に際して Zaffaroni-type の浸漬濾紙^{*2} を用いる場合に必要手段である。また No. 51 の異なつた重量の濾紙につき殆んど同一の等温線が画かれたことは、濾紙の性状が一定であつたことを示すもので、重量の偏差は厚さに基因すると述べた前報^{*2} の考えを裏付けるものであり、したがつて a_m および c の値が No. 51 について一般に適用されることを示すものである。

つぎにヒステレシス始点の比圧について検討を加え実験の精度を確かめた。Thomson の法則¹¹⁾ によれば毛管中に液状に保持された吸着質の蒸気圧はメニスカスの曲率により決定される。すなわち毛管の径は平衡蒸気圧によつて定まる。この関係は Kelvin 径により (2) 式のごとく表わされる¹²⁾。

$$R \cdot T \ln \frac{p_0}{p} = \frac{2\sigma M}{\rho r} \quad \dots\dots\dots (2)$$

ここに p_0 : 飽和蒸気圧 (mm Hg).

p : 平衡蒸気圧 (mm Hg).

σ : 表面張力 (dyne/ccm).

ρ : 密度 (g/ccm³).

M : 吸着質の分子量 (g).

R : 気体定数 (g·ccm²/Sek²·T).

T : 絶対温度

r : 毛管の半径 (ccm).

吸着質はの場合水であるから $\sigma=72.75$, $\rho=0.99823$, $M=18$, $R=8.31696 \times 10^7$, $T=293$, $p/p_0=0.22$ を代入すれば $r=7.11 \times 10^{-8}$.

ヒステレシス始点は毛管凝縮始点に等しく⁴⁾, 樋口¹³⁾ によればこの点における毛管半径は一般に吸着質分子の有効断面半径の 4 倍に等しい。H₂O 分子の半径は Livingston¹⁴⁾ により 1.84Å であるから、その 4 倍の 7.36Å がヒステレシス始点における毛管半径の理論値であつて、上に得られた r の実験値にほぼ一致する。この事實は実験上の誤差が少なかったことを意味するものと考えられる。

総 括

分配型の PC において R_f 値を変動する原因の一つである濾紙の特性につきつぎの事項を検討した。

湿度と保有する水分の量との関係を、東洋濾紙 No. 51 を用いて水蒸気の吸着および脱着等温線を描くことにより明らかにし、粉体に適用された理論が濾紙にも通用することを確かめ、絶対乾燥時の濾紙の重量を求める方法を立てた。ヒステレシス始点の比圧から Kelvin 径を算出し、これが理論値とほぼ一致したことより見て実験上の誤差は少なかったものと考えられる。

終わりに臨み御援助頂きました武田薬品工業株式会社、ならびに御助言を与えられました同社 松丸秀夫博士に御礼申し上げます。

薬理研究会研究所

11) “岩波理化学辞典” 増訂版 増訂第 3 刷 965(1960) 岩波書店。

12) 松丸 : 本誌 78, 1206(1958).

13) 樋口 : 理研報 18, 681(1939).

14) H. K. Livingston : J. Am. Chem. Soc. 66, 569(1944).