

超臨界流体クロマトグラフィーを用いた物性測定

船造 俊孝

超臨界流体クロマトグラフィー (supercritical fluid chromatography, SFC) の装置が市販されてからすでに30年以上が経過するが、当初は充填カラムだけでなく中空キャピラリーカラムも使用され、分析や分取など多方面の応用が期待されていたが、HPLCに置き替わるほどには普及しなかった。SFCの発展の歴史については、斎藤の解説¹⁾に詳しく記述されている。当時、充填吸着カラムはHPLC用からの代用が多く、SFC専用のカラムは少なかった。最近、キラル分離など分離カラムの充実と、多種多様の検出器の併用、装置の安定性や操作性の改善などにより、再びSFCの重要性が認識されるようになり、SFCについての研究・開発や分析データについての報告が増加している。

SFCは分析と分離・分取が主な用途であるが、一方、物性測定にも有力な手法である²⁾。SFCと同等な装置で、超臨界流体が一定流速で流れているカラム上流で試料を注入し、下流の検出器でその濃度の時間経過を計測し、モデルによる計算値を実測値にフィットさせることでモデル中に含まれる種々の物性値や装置定数をパラメータとして決定できる³⁾。吸着カラムを化学反応装置の触媒粒子が充填された触媒充填層と見なせば、SFC操作は反応装置内の流体混合状態などを測定する過渡応答法の一つであるパルス応答法と同等である。よって、SFCは超臨界流体の種々の物性値の測定に用いられている。ここでは、筆者らがSFCの手法を用いて測定あるいは相関した、(1) 軸方向分散係数、(2) 分子拡散係数、(3) 溶解度について記す。

(1) 軸方向分散係数

HPLCやSFCのカラム効率(1)式のvan Deemter式を用いるのが一般的であるが、化学反応装置では、装置内の移動現象を記述するモデルとして混合拡散モデル(dispersed plug flow model)がよく使われる。

$$HETP = A + \frac{B}{U} + CU \quad (1)$$

前者では、吸着カラムは完全混合槽が N 個(N は理論段数)直列につながったと仮定したモデルで、一方、混合拡散モデルでは流体はプラグフロー(栓流)の仮定の

もとに流体混合の項を加味したものである。これは触媒充填反応器や吸着装置などの解析に使われるだけでなく、SFCのシミュレーションにはよく用いられる。両モデルとも広く用いられているが、物質移動の寄与がない、流体混合のみの場合、つまり(1)式の $C=0$ のとき、両者には、以下の関係がある。

$$N = \frac{L}{HETP} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{D_{ax}/UL} \right) \quad (2)$$

ここで、 L はカラム長さ、 $HETP$ は理論段相当高さ、 D_{ax} は混合拡散モデルにおける軸方向分散係数(axial dispersion coefficient)、 U は流体の実流速($=L/\tau$: τ はピークの保持時間)である。van Deemter式では、各温度、圧力、粒径ごとに定数 A 、 B 、 C を決定するが、(1)式の右辺第1項と第2項については D_{ax} でまとめられる。

図1は移動相にSC-CO₂と常圧有機溶媒とし、ガラスビーズ充填カラム(吸着なし、粒子内拡散なし)を用いて流体混合状態をパルス応答法により調べたもので、

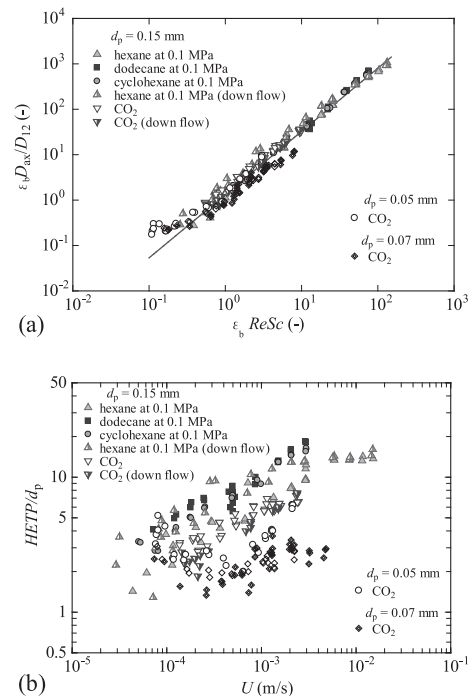


図1. (a) $\epsilon_b D_{ax}/D_{12}$ vs. $\epsilon_b Re Sc^3$, (b) 規格化した理論段相当高さ $HETP/d_p$ vs. 実流速 U .

D_{ax} で整理した³⁾のが(a)で、van Deemter式で整理した場合が(b)である。両図のプロットは同じデータであるが、 $\varepsilon_b D_{ax}/D_{12}$ (D_{ax} を溶質の分子拡散係数 D_{12} で無次元化、 ε_b は充填粒子カラム空隙率)は液体有機溶媒の場合もSC-CO₂中の場合も $\varepsilon_b ReSc$ (Re は粒子Reynolds数 $=d_p U\rho/\mu$ 、 Sc はSchmidt数、 d_p は吸着剤粒子径、 ρ と μ はそれぞれ流体密度と粘度である。)で相関できる。軸方向分散係数はvan Deemter式の第1項と第2項に関係し、粒径や溶媒の種類などで係数は異なり系ごとに決定されるが、(a)に示すように無次元数で表せば、物質や系によらず一つの相関として表される。

(2) 分子拡散係数

SFCを用いて種々の物性を測定する場合、充填カラムより中空キャピラリーカラムの方が、速度分布や境界条件など、より正確に溶質濃度変化をモデル化できる。筆者らはポリマーを内壁にコーティングした中空キャピラリーカラムを用いるCIR法(chromatographic impulse response method)を開発し⁴⁾、SC-CO₂中の種々の溶質の拡散係数を測定してきた⁴⁻⁸⁾。分子拡散係数はクロマトグラフィーのシミュレーションなどに必要であり、各種推算式が提案されているが、なかでも単純であるが、精度の高いのが(3)式である。

$$\frac{D_{12}}{T} = \alpha \eta^\beta \quad (3)$$

ここで、 D_{12} は分子拡散係数、 T は温度、 η は流体(移動相)粘度であり、定数 α 、 β は溶質に依存し、実験的に求める定数である。一つの溶質について1組の α 、 β が求まるが、常圧の液体溶媒中やSC-CO₂中など、状態や溶媒の種類によらず(3)式が有効である。Stokes-Einstein式では $\beta = -1$ であるが、SC-CO₂から液体溶媒までの範囲で β は $-0.9 \sim -0.6$ 程度である。図2はphenylbutazoneのSC-CO₂中および常圧ethanol中の拡散係数について

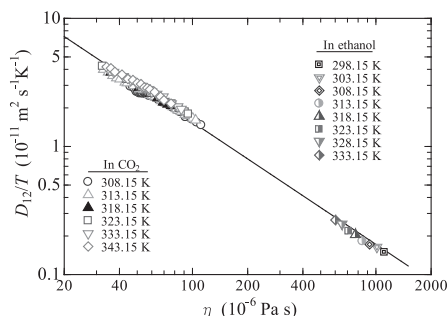


図2. Phenylbutazone についての D_{12}/T vs. 溶媒粘度⁸⁾

のプロット⁸⁾である。SC-CO₂中も常圧で液体ethanol中の拡散係数値も(3)式でよく相関できる。これまで筆者らは多くの溶質について(3)式の有効性を示してきた⁴⁻⁸⁾。(3)式はCO₂+有機溶媒などについても有効であるので、推算したい溶媒中の D_{12} データがなくても、(3)式により推算可能である。

(3) 溶解度

SFCによる吸着分離においては、保持時間を規定する保持因子は重要なパラメータであるが、その値自体は物性値ではなく、装置(吸着カラム性状)に依存する装置定数である。しかし、それから導出される重要な物性値である溶解度や部分モル体積がある。図3はDisperse blue 14のSC-CO₂中の保持因子 k を示す⁹⁾。 k は密度に強く依存し、両対数紙にはほぼ直線で表される。この保持因子と文献値の溶解度データと(4)式を用いて相関させることができる。

$$y = C(T) \frac{1}{\rho k} \quad (4)$$

ここで、 y はモル分率で表した溶質の溶解度、 $C(T)$ は温度に依存する定数である。図4に示すように、温度ごとに精度よく溶解度データ¹⁰⁾と k とが相関できる。一般に超臨界流体中における溶質の溶解度の測定は長い時間

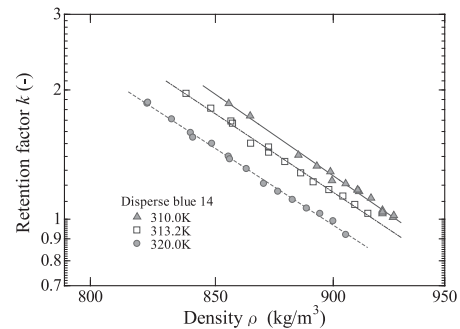


図3. Disperse blue 14 についての保持因子 k vs. 溶媒密度⁹⁾

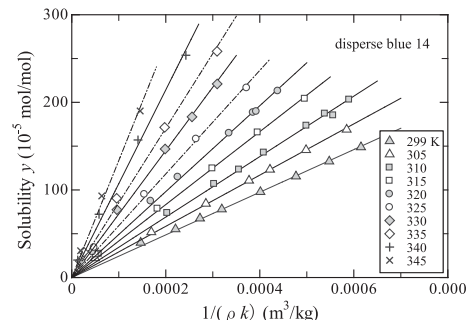


図4. Disperse blue 14 の溶解度 y vs. $1/(\rho k)$ ⁹⁾ (溶解度データ¹⁰⁾)

を要し、多くの条件下でのデータの取得は大変である。
(4) 式は原理的には各温度において一つの溶解度データがあれば、推算可能で、(4) 式は溶解度の推算に重要な式である。

以上のように、超臨界流体クロマトグラフィーは分析や分離・分収に有力な手段の一つであるが、物性値の測定にも有効である。吸着カラムの評価方法として、HETPによるものが一般的であるが、これは N 個の完全混合槽を直列に連結した槽列モデルである。一方、吸着カラムを触媒充填反応器と見なすと内部の移動現象は触媒充填管型反応器によく用いられる混合拡散モデルでも記述できる。軸方向分散係数は無次元数の関数として表れるが、カラム内の混合状態の評価だけでなく、他のパラメータの決定にも混合拡散モデルは有効である。

文 献

- 1) 齋藤宗雄：ぶんせき, No. 3, 152 (2012).
- 2) Poole, C. F., ed.: "Estimation of physicochemical properties by chromatographic and electrophoretic techniques," *J. Chromatogr. A*, **1037** (2004). クロマトグラフィーとキャピラリー電気泳動手法を用いた物性測定についての特集号で、SFCを含む。
- 3) Funazukuri, T. et al.: *J. Supercrit. Fluids*, **13**, 169 (1998).
- 4) Funazukuri, T. et al.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **39**, 4462 (2000).
- 5) Funazukuri, T. et al.: *J. Chromatogr. A*, **1037**, 411 (2004).
- 6) Funazukuri, T. et al.: *J. Supercrit. Fluids*, **38**, 201 (2006).
- 7) Kong, C. Y. et al.: *J. Chromatogr. A*, **1250**, 141 (2012).
- 8) Kong, C. Y. et al.: *J. Chromatogr. A*, **1279**, 92 (2013).
- 9) Funazukuri, T. et al.: *Fluid Phase Equilib.*, **420**, 7 (2016).
- 10) Kautz, C. B. et al.: *J. Chem. Eng. Data*, **53**, 2356 (2008).