

インバースガスクロマトグラフ法による 吸湿量測定に及ぼすキャリアーガス流速の影響

丸井正樹 山本直子 牛腸ヒロミ

The influence of carrier gas flow rate in inverse gas chromatography on the estimation of water vapor adsorption on Nylon-6 micro fiber

MASAKI MARUI, NAOKO YAMAMOTO and HIROMI GOCHO

The adsorption behaviors of water vapor on Nylon-6 micro fiber are measured at 90. °C with inverse gas chromatography, of which the carrier gas flow rates are 10 ~ 40ml/min. The values of retention volume decrease when the peak area is on the increase. It indicates that Nylon-6 micro fiber has strong adsorption of water vapor at low vapor pressure. The adsorption isotherm as a whole is found to be of BET II type with certain number of adsorption sites. The gas flow rate has no effect on the estimated amount of the vapor adsorption.

高分子化合物の吸湿量測定法は、直接質量を測定して水分率を求める重量法や圧力測定または一定の圧力下の容積測定からそれを求める容量法など従来なされてきた方法の他に、最近では 4500 ~ 8000cm⁻¹ の近赤外吸収スペクトルから、積分法による差スペクトルの面積を用いて吸湿量を求める方法¹⁾ やプロトン含有量から水分量を算出する NMR 法²⁾ そして、DSC などの熱測定によって結合水量を測定する方法³⁾ などが知られている。食物の分野でも、シリアルブレッドの食物繊維⁴⁾、さとう大根繊維⁵⁾、イヌリン⁶⁾ などの吸湿等温線を重量法で求めて、それらの吸湿挙動について言及している。また、アルギン酸ナトリウム、コンニャクマンナンなど市販の食物繊維 10 種

類の水分含有量を近赤外分光法で求め、単分子層吸着量を推定した研究もある⁷⁾。

このように近年、吸湿量の測定にいろいろな機器が使われるようになったが、その 1 つにガスクロマトグラフィーを使う方法がある。固定相カラムに調べたい物質を充填し、移動相のプローブとして水蒸気を流し、その吸湿挙動などを調べる方法で、インバースガスクロマトグラフ法（以下 IGC 法と略記する）と呼ばれている。今までに、ポリエステル⁸⁾ やポリアミド⁹⁾ の吸湿性を調べてきたが、グルコース¹⁰⁾ やスクロース¹¹⁾ などの吸湿等温線も測定されている。この方法は迅速で正確な測定ができるが、動的測定ゆえの問題点もある。そこで本報告では、この問題点

Key words : inverse gas chromatography, nylon-6 micro fiber, water vapor adsorption, carrier gas flow rate

の1つであるキャリアーガス流速について検討した。静的方法と比較して考えると、IGC法においてはキャリアーガス流速ゼロの場合が従来なされていた静的方法と同じ状態である。そこで、流速を変えると、吸湿量にどのように反映されるかを検討した。

実験方法

1. 試料の調製

東レ(株)より供給された直径 $10\ \mu\text{m}$ のナイロン6極細繊維(タイプN-6セミダル)を巻き取り、かせ状にした。試料質量の20倍量の溶媒を用い、無極性溶媒から極性溶媒へと順次浸漬洗浄した。洗浄温度は $30 \pm 3\ ^\circ\text{C}$ 、浸漬時間2時間以上で、用いた溶媒は特級ヘキサン、蒸留ベンゼン、蒸留メタノール、蒸留水の順である。

2. カラムの調製

上記の方法で精製した試料を長さ5cm、内径3mmのステンレスカラムに引き入れて、2本のカラム内に繊維を充填し、固定相とした。繊維の充填量は2本とも約0.22gであった。この試料を5n10と記す。

このカラムを島津ガスクロマトグラフGC14A(検出器TCD)に装着し、キャリアーガスとしてヘリウムを用い、キャリアーガス流速40ml/min、カラム温度 $105\ ^\circ\text{C}$ で15時間以上、エージングをしてから、吸湿実験を行った。

3. IGC法による吸湿量の測定

ガスクロマトグラフを所定温度に設定し、キャリアーガス流速10~20ml/min、カラム温度80、 $90\ ^\circ\text{C}$ 、プローブとして蒸留水を0.1~10 μl 注入した。そのクロマトグラムの保持時間とキャリアーガス流速から保持容量を、ピーク面積、ピーク高さなどから吸湿量を算出した。基準物質は空気である。

4. 保持容量の算出

キャリアーガス流速 F と保持時間 t_R から(1)式により、保持容量 V_R を算出できる。

$$V_R = F \times t_R \quad (1)$$

これにキャリアーガス流量測定における温度

補正、せっけん膜流量計による水蒸気圧補正、キャリアーガスの圧力降下補正の項を入れると(2)式となる。

$$V_R = 273.15/T_F \times F \times (p_0 - p_w) / p_0 \times t_R \times 3/2 \times \{(p_i/p_0)^2 - 1\} / \{(p_i/p_0)^3 - 1\} \quad (2)$$

ここで、 T_F は石けん膜流量計中のキャリアーガス温度、 F は T_F Kでのキャリアーガス流速、 p_0 はカラム出口の圧力、 p_i はカラム入口の圧力で $(3/2) \times \{(p_i/p_0)^2 - 1\} / \{(p_i/p_0)^3 - 1\}$ はガス圧縮率で j で表される。 p_w は T_F Kでの水蒸気圧、 t_R は保持時間である。保持時間は測定条件における注入物質と固定相との親和力に関係する固有の値である。よって(2)式から分かるように、保持容量も固有の値である。

5. 吸湿量の算出

注入した水の量、固定相質量、その時のクロマトグラムのピーク面積、ピーク高さなどから、吸湿量 N は(3)式により求められる。

$$N = (n/AW) \int_0^h V_R dh \quad (3)$$

ここで n は注入した蒸留水のモル数、 A は n モルの蒸留水に対応するピーク面積、 W はカラム固定相の質量、 h はピーク高さ、 V_R は保持容量であり、 $\int_0^h V_R dh$ は基準物質のピークと蒸留水のクロマトグラムの拡散端で囲まれる面積を表している。

また、気相中の水蒸気分圧 p は(4)式から算出できる。

$$p = (nRT/h) / (A_j F_T) \quad (4)$$

ここで R は気体定数、 T はカラム温度、 j はガス圧縮率、 F_T は測定温度でのキャリアーガス流速である。(4)式から求めた測定温度 T での水蒸気分圧 p と飽和蒸気圧¹²⁾ p_0 から相対蒸気圧 p/p_0 を算出する。

実験結果および考察

1. 拡散端の決定

カラム温度 $90\ ^\circ\text{C}$ 、 $80\ ^\circ\text{C}$ で、蒸留水の注入量を変化させた時のクロマトグラムの変化を図1に示す。クロマトグラムはシャープに立ち上がり、テーリングを起こしている。一般に、テーリングは、固定相とプローブとの

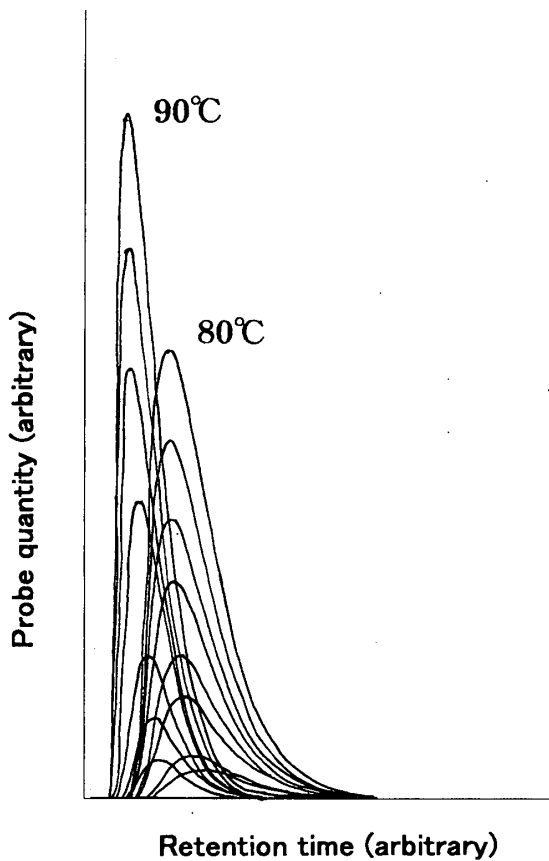


Fig.1 Effect of volume of water and column temperature on peak shapes

間に親和性がある場合に起こる。固定相であるポリアミドの官能基のアミノ基、カルボキシ基、アミド基などと水分子が水素結合していることが考えられる。注入量が少なくなると、ピーク高さが小さくなっていき、保持時間は長くなる。カラム温度を80℃にすると、蒸留水を同量注入しても、ピーク高さは減少し、保持時間は長くなり、クロマトグラムはブロードになる。理想的なクロマトグラムは二等辺三角形であるが、実際には、カラム軸方向の拡散、系の非平衡、プローブの収着効果による流速の増大などによって、クロマトグラムの輪郭がシャープにならなかったり、ゆがみが生じたりする。水のポリアミドへの吸湿は発熱反応であることから、カラム温度が下がるほど、即ち、90℃より80℃の状態の方が、水/ポリアミド間の親和性は大きくなる。従って、クロマトグラムの保持時間は長くなり、ピークはよりブロードになっている。また、理想的なクロマトグラムは

拡散端がシャープで、プローブの注入量依存性がなく、注入量を変化させても、拡散端は一致するが、しかし実際のクロマトグラムは上述したように広がりを持ち、拡散後端を持つ場合は、プローブ注入量によって拡散端の傾きが異なり、一致しない。今回の系は、前報⁹⁾と同様に HUBER と KEULEMANS による方法で補正をした。図1に示す本実験の系のように、拡散端が後端でプローブ注入量依存性がある場合、図2に示すようにクロマトグラムのピーク頂点を結ぶ曲線をひき、それを拡散端として用いる。

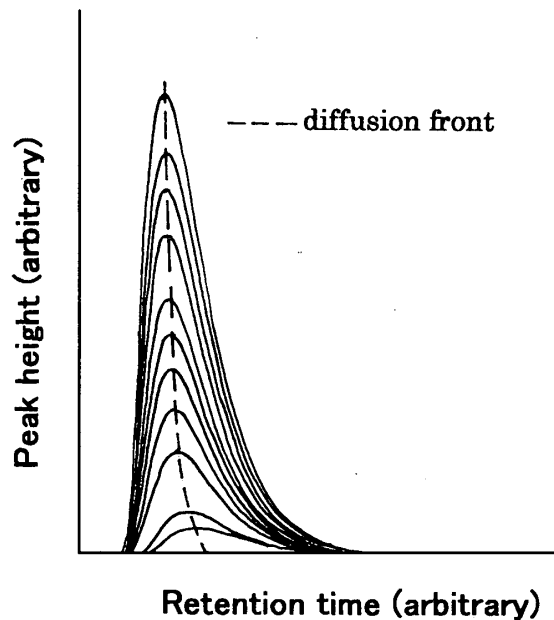


Fig.2 Diffusion front estimated by Huber and Keulemans' method

2. 保持容量の注入量依存性

図3に(2)式から算出した保持容量を蒸留水の注入量と比例関係にある、クロマトグラムのピーク面積に対してプロットしたものを示す。キャリアーガス流速40ml/minは前報⁹⁾のデータである。(以下同様) キャリヤーガス流速に関らず、保持容量は蒸留水の注入量の増加と共に単調に減少して、蒸留水の注入量が極少ない領域では注入量の増加と共に、保持容量は急激に減少している。この注入蒸留水量が極少ない領域での大きな保持容量の意味は、どの流速の時でも、蒸留水の注入量が

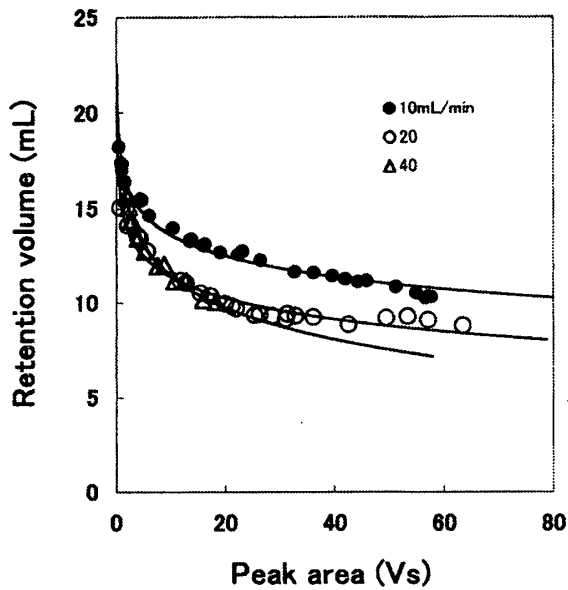


Fig.3 Effect of sample quantity on retention volume for water vapor on Nylon-6 micro fiber at 90 °C in carrier gas flow rate

極少ない場合は、水と固定相との親和性が非常に大きいということであり、水と固定相繊維との間に吸着が起こっていることを示唆している。このような挙動は水/羊毛系でも見られる¹³⁾。固定相であるナイロン6はアミノ基やカルボキシ基を末端に持ち、主鎖にアミド基を多数持つことから、極性物質である水を引き付ける能力が高いことは容易に理解できる。このように蒸留水の注入量によって保持容量が変化するので、注入量ゼロ、即ち、ピーク面積ゼロへの外挿を行い、極限保持容量 V_R^0 を求め、注入量依存性のない固有値としてこの値を用いる。

3. 保持容量のキャリアーガス流速依存性

IGC法において、吸湿量を算出する場合、(3)式から分かるように、吸湿量 N は、保持容量に依存する。また(2)式から、保持容量はキャリアーガス流速に依存することが分かる。そこで、正確な吸湿等温線を得るためには、キャリアーガス流速に依存しない、即ち、極限保持容量が一定になるような流速を見い出さすことが必要となる。図4に極限保持容量をキャリアーガス流速に対してプロットしたものを示す。極限保持容量はキャリアーガス流速の変化にもかかわらず、測定した

キャリアーガス流速の範囲内でほぼ一定になった。このことは、極限保持容量がキャリアーガス流速に依存しないことを示す。

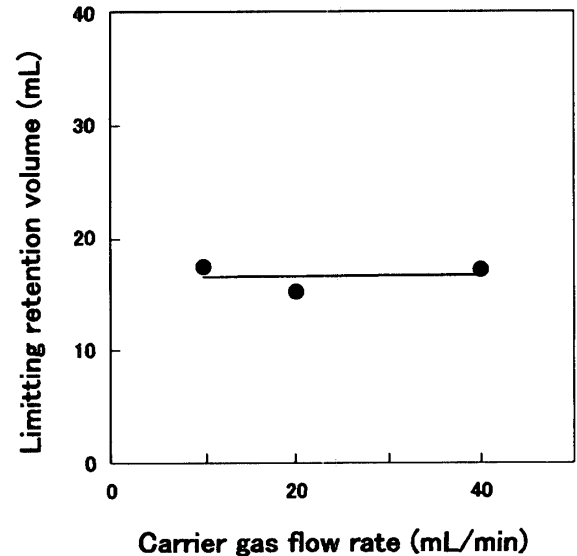


Fig.4 Effect of carrier gas flow rate on limiting retention volume for water vapor on Nylon-6 micro fiber

4. 吸湿等温線

図5に(3)式から算出した吸湿量を(4)式から算出した水蒸気圧 p と文献値¹²⁾ p_0 から算出した相対蒸気圧 p/p_0 に対してプロットした吸湿等温線を示す。キャリアーガス流速が変化しても、吸湿量は大きくは変わらず、1本の曲線で表すことができる。各流速での

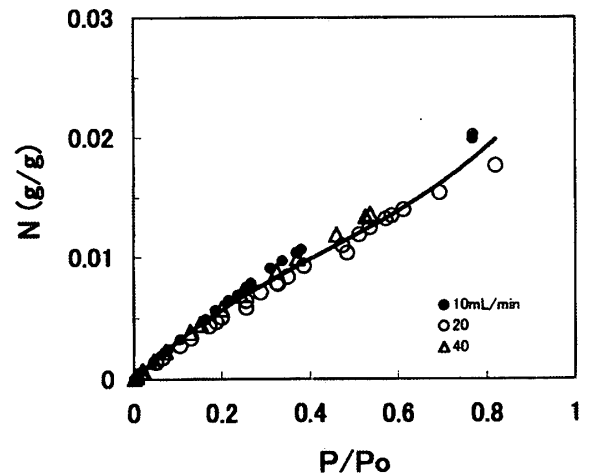


Fig.5 Sorption isotherm of water vapor on Nylon-6 micro fiber at 90 °C in carrier gas flow rate

吸湿等温線は低相対圧領域で上に凸のいわゆるシグモイド型を示している。これらのことは流速の異なるすべてのデータを3次式でカーブフィットさせたところ、相関係数 0.989 で一致したことから分かる。即ち、この系ではキャリアガス流速を変化させても、吸湿量算出にはまったく影響しないということが分かった。また、吸湿等温線が3次式に一致したということから、水-ポリアミド間に多分子層吸着が起こっていることが推定できる。そこで、得られた結果に BET 吸着理論を適用し、解析を試みる。

5. BET 吸着理論による解析

BET 吸着理論は気体分子が吸着座席に局在化して吸着され、多分子層を形成していると考えられており、BET 式は(5)式で表される。

$$\frac{x}{N(1-x)} = (C-1)\frac{x}{N_m C} + \frac{1}{N_m C} \quad (5)$$

ここで x は相対圧、 N は吸湿量、 N_m は単分子吸湿量 (以下 N_m と略記する) で気体分子の吸着座席の数に対応する。 C は吸着エネルギーに関する定数である。測定温度 90 °C での $x/\{N(1-x)\}$ 対 x の BET プロットは相対圧 0.05 ~ 0.40 の間で直線関係となり、この系が BET 吸着理論で解析できる系であることを示した。BET プロットの直線の傾

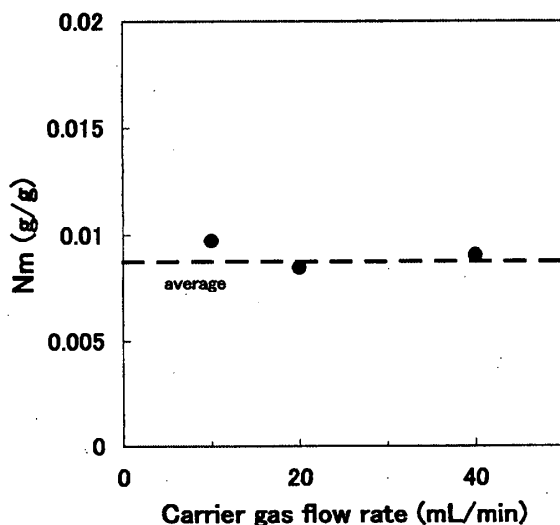


Fig.6 Effect of carrier gas flow rate on BET parameters for sorption isotherms of water vapor on Nylon-6 micro fiber

き $(C-1)/(N_m C)$ と y 切片 $1/(N_m C)$ から BET パラメーター N_m と C を算出した。 N_m をキャリアガス流速に対してプロットし、図 6 に示す。各流速での N_m は $8.5 \sim 9.7 \times 10^{-3}$ (g/g) の値を示し、ほぼ一定であった。各流速での吸湿量をすべて一緒にした吸湿等温線の値は、 8.7×10^{-3} (g/g) であった。 N_m 算出にキャリアガス流速の影響はないということが明らかになった。

要 約

ナイロン 6 極細繊維を固定相に、蒸留水をプローブとして、インバースガスクロマトグラフ法による吸湿量測定に及ぼすキャリアガス流速の影響を調べた結果、次のことが分かった。

(1) キャリヤーガス流速を変えると、感度が増減し、クロマトグラムも変化する。前報⁹⁾と同様に、それらのピークはテーリングを示し、プローブである水分子と固定相であるナイロン 6 極細繊維との間に、親和性があることを示唆した。

(2) 保持容量とピーク面積のプロットについてはキャリアガス流速を変化させると保持容量は変化するが、その傾向は前報⁹⁾と同様に、下に凸の曲線を示し、どの流速においても、注入水分量の極少ない領域で、水分子とナイロン 6 極細繊維との間に、強い吸着が起こっていることを示唆した。

(3) 保持容量に注入量依存性があったので、固有値として極限保持容量を求め、キャリアガス流速に対してプロットしたところ、測定範囲内ではほぼ一定になった。吸湿等温線はすべてのキャリアガス流速で一致し、測定範囲内では、キャリアガス流速の変化は吸湿等温線に影響しないことが明らかになった。

(4) さらに、BET パラメーターである N_m もキャリアガス流速の変化に依存しないことが明らかになった。

謝辞 この研究の推進に多大な貢献をして

下さった実践女子大学教授小見山二郎博士に
深謝いたします。

この研究の一部は平成 14 年度科学研究費
補助金基盤研究(C)によったことを付記し、
ご援助を賜りました皆様に深く謝意を表しま
す。

文 献

- 1) M.FUKUDA, H.KAWAI, N.YAGI, O.KIMURA,
T.OHTA, *Polymer*, **31**, 295 (1990)
- 2) N.J.BUNCE, S. J.SONDHEIMER, C.A.FYFE,
Macromolecules, **19**, 333 (1986)
- 3) Y.NAKAMURA, T.HATAKEYAMA, H.HATAKE-
YAMA, *Polymer J.*, **19**, 785 (1987)
- 4) DURAL, NH, HINES, AL, *J. Food Eng.*, **20**,
(1), 17 (1993)
- 5) OZBOY, O.SAHBAZ, F, KOKSEL, H, *Acta*
Arimentaria, **27**, (2), 137 (1998)
- 6) ZIMERI, JE, KOKINI, JL, *Carbohydrate*
Polymers, **48**, (3), 299 (2002)
- 7) 佐藤之紀, 野口駿, *日本家政学会誌*,
47, (1), 5 (1996)
- 8) 牛腸ヒロミ, 高木史恵, 小見山二郎, 中
島利誠, 第 34 回高分子と水に関する討
論会講演要旨集, p27 (1996)
- 9) 牛腸ヒロミ, 高木史恵, 小見山二郎, 聖
徳栄養短期大学紀要, No**31**, 22 (2000)
- 10) C.R.RERICI, M.PIVA, M.DALLROSA, *J. Food*
Sci., **48**, 1667 (1983)
- 11) SA MM, SERENO, AM, *J. Chromat.*, **600**,
(2) 341 (1992)
- 12) 日本化学会編「改訂 3 版 化学便覧基礎
編Ⅱ」, p.Ⅱ-117, 丸善(1984)
- 13) 牛腸ヒロミ, 聖徳栄養短期大学紀要,
No.**22**, 12 (1991)