

クラスレートハイドレートを固定相とするガスクロマトグラフィーの検討

日大生産工(院) ○村田 篤 竹内 基 日大生産工 保科 貴亮 辻 智也
産総研 平林 紳一郎 川村 太郎 山本 佳孝

1. 序論

クラスレートハイドレート(包接水和物)は水分子の水素結合により構成されるかご状構造に、ゲスト分子が内包されている氷様結晶である。現在、クラスレートハイドレートは非在来型エネルギー資源としてのメタンハイドレートの他、ガス分離・貯蔵媒体や、融解潜熱を利用した蓄熱剤としての利用等工業分野でも注目されている。本研究では、クラスレートハイドレートのガス分子選択性に着目し、TBAB (Tetra-*n*-Butyl Ammonium Bromide) セミクラスレートハイドレート²⁾(以下 TBAB ハイドレート)を固定相としたガスクロマトグラフを提案し、極性や分子径の影響を調べた。

2. 実験

TBAB ハイドレート(Fig.1)は、通常的气体ハイドレートが低温・高圧下で安定であるのに対し、常圧・常温付近でも比較的安定している。さらに結晶構造中に空の小ケージを有しているおり、適合するガスを内包できる特徴を持つ。

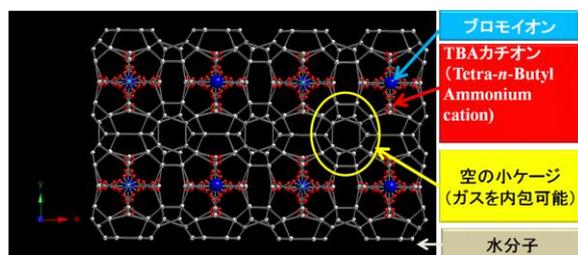


Fig.1 TBAB ハイドレート結晶構造

TBAB40wt%水溶液を冷却固化し、これを乳鉢で粉碎することにより TBAB ハイドレートを生成した。平均粒径は 8.5 μ m であった。これを市販のパックドカラムに充填し、TBAB ハイドレートを固定相とするカラムとした。

Fig.2 に冷却システムを接続したガスクロマトグラフ装置の概略図を示した。TCD 検出器を装着した Shimadzu 製ガスクロマトグラフ(GC-8APT)を使用し、電磁弁を介して恒温槽に噴霧する液体窒素量と恒温槽内のヒーター出力を調整することにより、カラム温度を制御した。恒温槽内には、TBAB ハイドレートを充填した YMC 社製パックドカラム(ϕ 4.6x150mm)を4個連結して

装着し、長さ 600mm の固定相とした。

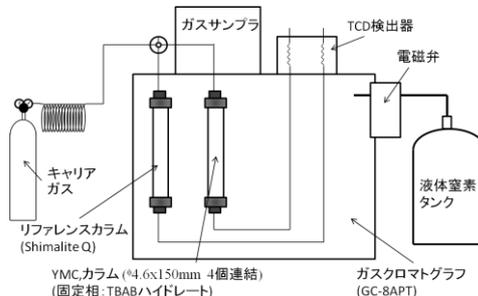


Fig.2 ガスクロマトグラフ装置(概略図)

試料気体としては、分子径や極性を考慮して、メタン、代替フロン類(R23, R32)及び希ガス類 (He, Ar, Kr, Xe)を用い、溶出特性の検討を行った。本実験に使用した各試料ガスの物性を Table.1 に示す。

Table.1 試料気体物性

試料名	分子径 (nm)	双極子モーメント(D)
ヘリウム	22.8	0.000
アルゴン	38.0	0.000
クリプトン	40.0	0.000
キセノン	45.8	0.000
メタン	46.2	0.000
R32(CH ₂ F ₂)	54.9	2.041
R23(CHF ₃)	55.0	2.080

キャリアガスとしては、希ガス類の測定においては N₂ (純度 99.99%) を、メタン及び極性分子の測定では He(純度 99.99%)を用い、流量は 10mL/min とした。カラム温度は 263K とし、Shimadzu 製ガスサンプリング装置(MGS-4)を使用して、各試料ガスを一定量(1mL)カラム内に注入した。

3. 結果と考察

3-1. 試料気体の分子径の影響

希ガス(He, Ar, Kr, Xe)を使用し、分子径の違いによる保持時間の違いを検討した結果を Fig.3 に示す。試料ガスは各単体で注入し、それぞれの保持時間を比較した。ここで、TBAB の充填状態の保持時間に対する影響などを考慮し、正確を期するため、TBAB ハイドレートを繰り返しカラムに充填し、各ガスの保持時間を複数回測定し、平均保持時間を比較した。

Study on characteristics of the chromatography using clathrate hydrate as a stationary phase

Atsushi MURATA, Motoki TAKEUCHI, Taka-aki HOSHINA, Tomoya TSUJI, Shinichiro HIRABAYASHI, Taro KAWAMURA and Yoshitaka YAMAMOTO

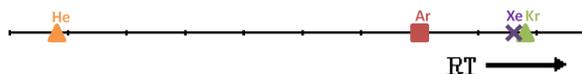


Fig.3 ガス種による保持時間の検討(希ガス)

Fig.3 の結果から、分子径が大きいほど、固定相に長く保持される傾向がみられた。これら希ガス類は単原子分子であり、ほぼ球形の分子と見なして良い。また、極性も無いことから保持時間の差は主にこれら希ガスの分子径の違いによるものと考えられ、TBAB ハイドレートは固定相として分子篩的役割を持っていると考えられる。しかし、各希ガス分子の保持時間の差は小さく、本実験に使用したカラムでは混合ガスから各希ガスを分離したクロマトピークとして検出することは困難であった。

3-2. 試料気体の極性の影響

本実験では、ほぼ極性を持たないメタン (CH_4) 及び構造的に類似しているが極性を有する代替フロン類 R32 (CH_2F_2)、R23(CHF_3)を用いた。希ガス類の場合と同様、各ガスを単体で繰り返し注入し、平均保持時間を測定することにより比較した。測定結果を Fig.4 に示す。

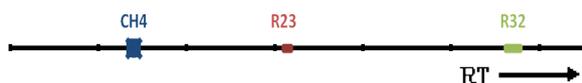


Fig.4 ガス種による保持時間の検討(メタン及び代替フロン)

保持時間は $\text{CH}_4 < \text{R23} < \text{R32}$ の順となっており、極性基 F を持つ代替フロン類の方が CH_4 より長くなっている。Okada¹⁾ らは、氷を固定相に利用した液体クロマトグラフィー (アイスクロマトグラフィー) において、固定相の氷表面に水素結合可能な水酸基 OH と O の二つのサイトが存在し、このうち OH と流動相の分子との水素結合が溶出特性を決定する主要な相互作用であるとの報告を行っている。本実験の固定相である TBAB ハイドレート表面にも、水素結合可能な水酸基 OH と O の二つのサイトが存在する。アイスクロマトグラフィーにおける氷表面と同様に、TBAB ハイドレート表面の水酸基 OH が R32 及び R23 の負に分極した F (δ^-) に作用すると考えると、これらがメタン分子に比べて固定相に長く保持されることが理解できる。従って、TBAB ハイドレートを固定相とするガスクロマトグラフィーにおいても、アイスクロマトグラフィーと同様に、水素結合性の相互作用が溶出特性を決める重要な要因の一つとなっているものと考えられる。しかしながら、希ガス類の分子径の影響の場合と同様、現状のカラムでは極性の違いによる保持時間の差は小さく、混合ガスから分離したクロマトピークとして検出することは困難であった。

3-3. 試作カラムを用いた混合ガスのクロマト分離

本研究において、各ガス分子の保持時間の差が小さい原因として、既存の市販バックドカラムの長さが 600mm と短いことが考えられた。そこで SUS 製高圧配管用パイプを加工し、本実験用に新たなカラム ($\phi 10 \times 600 \text{mm}$) を試作した。このカラムに合成した TBAB ハイドレートを充填し、20 本を連結して混合ガス試料のクロマト分離を試みた。メタンと R23 の混合ガスについての検討結果を Fig.5 に示す。

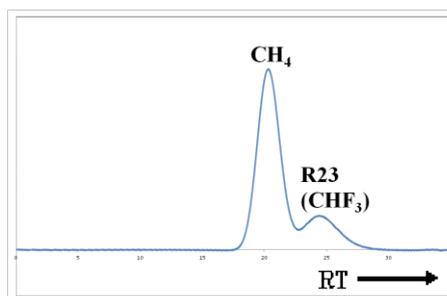


Fig.5 TBAB ハイドレートクロマト実験
メタンと R23 の分離

CH_4 と R23 は分離したクロマトピークとして検出されており、TBAB ハイドレートを固定相とする混合ガスのクロマト分離・分析が原理的に可能であることが分かった。

4. まとめ

クラスレートハイドレートの新規応用分野として、TBAB ハイドレートを固定相とするガスクロマトグラフィーを検討した。その結果、極性や分子形状の類似する気体では、分子径が大きいほど保持時間は長く、TBAB ハイドレートが分子篩的な挙動を示すことがわかった。一方、形状が類似する極性の異なる分子では、TBAB ハイドレート表面の OH 基との水素結合に起因すると思われる相互作用により、極性の大きい分子ほど保持時間が長くなることがわかった。既存のバックドカラムでは保持時間の差が不十分であったが、試作した長いカラムを用いることにより、 CH_4 と R23 をほぼ完全に分離したクロマトピークとして検出することができた。今後は、各種ガスのより詳細な溶出特性及びメカニズムの検討を進めていく予定である。

5. 謝辞

本研究にあたり、産総研 環境分子科学研究グループ脇坂昭弘様、田崎友衣子様、未規制物質研究グループ忽那周三様にご指導、ご助言、試料の御提供などご協力いただきました。深く感謝いたします。

6. 参考文献

- [1]Okada T, "Ice chromatography: current progress and future developments" Anal. Bioanal. Chem. (2010), 396,221-227
- [2]Shimada W, "Tetra-n-butylammonium bromide-water" Acta. Crystallogr.Sect.C61 (2005) 65