

線型ガスクロマトグラフィーにおける直列カラムの モーメントベクトルの加成性

山岡 清, 中川 照真, 森 隆治, 宇野 豊三*

(1974 年 6 月 1 日受理)

1 次から 4 次までの積率 (statistical moment) によって与えられる累積率 (cumulant) を元とするモーメントベクトルを定義し, これを用いて種類の異なった固定相を含むカラムを直列に連結したときに得られるクロマトグラムの形を論じた. すなわち, 線型の直列カラム系においては, クロマトピークを表す関数は, 各々のカラムの特性を表す関数のたたみ込み (convolution) として与えられるが, このたたみ込みをモーメントベクトルを用いて表現すると, 直列カラムで得られるクロマトピークのモーメントベクトルは, 各々のカラムを単独で用いて得られるクロマトピークのモーメントベクトルの和で与えられることが示された. このことを 2 種類の無極性カラム (squalane と Apiezon L) から成る直列カラムと, 2 種類の極性カラム (PEG 400 と TCP) から成る直列カラムを用いて実験的に証明した.

1 緒 言

モーメントをクロマトグラフィーの理論に応用する研究は, 1963 年に McQuarrie¹⁾ によって初めて紹介されて以来, 近年欧米において盛んであるが^{2)~10)}, 本邦においてはほとんど行われていない. そこで本報文では初めにモーメントに関して簡単に解説を加えた後, 著者らの研究結果を述べることにする.

モーメントは変数 t の連続分布関数 $f(t)$ に対して次式で定義される.

$$M_0 = \int_0^{\infty} f(t) dt \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$M_n' = \int_0^{\infty} t^n f(t) dt / M_0 \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$M_n = \int_0^{\infty} (t - M_1')^n f(t) dt / M_0 \quad \dots\dots\dots (3)$$

ただし, M_0 は 0 次モーメント, M_n' 及び M_n はそれぞれ原点のまわりの n 次モーメント (n th ordinary moment) 及び平均値のまわりの n 次モーメント (n th central moment) である. 1 次から 4 次までの累積率は, これらのモーメントを用いてそれぞれ次式で定義されている.

$$\mu_1 = M_1' \quad \dots\dots\dots (4)$$

$$\mu_2 = M_2 \quad \dots\dots\dots (5)$$

$$\mu_3 = M_3 \quad \dots\dots\dots (6)$$

$$\mu_4 = M_4 - 3M_2^2 \quad \dots\dots\dots (7)$$

また, μ_1 , μ_2 , $\mu_3/M_2^{1.5}$ 及び μ_4/M_2^2 という量は, それぞれ平均値 (mean), 分散 (variance), わい度 (skewness) 及びせんで度 (kurtosis) と呼ばれ, 分布関数の位置と形を表すパラメーターである. 一方, クロマトグラム上の個々のピークは試料濃度の時間を変数とする分布関数であると見なされる. このようなクロマトピークの形は, クロマトグラフィーの設定条件によって決定される. 従ってクロマトピークの形から, クロマトグラフィーの線型性や理想性を支配する因子例えば分配 (吸着) 等温線, 試料の拡散過程, 物質移動などに関する情報が得られるはずである. このような情報を取り出す方法としてモーメントを用いることは非常に有効であると考えられる.

線型非理想クロマトグラフィーにおける物質収支式は Lapidus 及び Amundson¹¹⁾ によって初めて解析的に解かれた. その後 van Deemter らはその結果を正規分布に近似して HETP に関する有名な van Deemter 式を提出した. 上記の物質収支式を解く過程において, ラプラス変換が用いられたが, 一般にその解は逆変換されうるとは限らないし, 仮に逆変換されたとしても非常に複雑な形となって実際のクロマトピークを予測することは困難な場合が多い. しかしモーメントは, 逆変換を経ることなくラプラス変換された解から次式によって直接

* 京都大学薬学部: 京都府京都市左京区吉田下阿達町

導かれるので便利である⁵⁾⁷⁾.

$$\int_0^\infty t^n f(t) dt = (-1)^n \lim_{s \rightarrow 0} \frac{d^n}{ds^n} \tilde{f}(s) \quad \dots\dots (8)$$

ただし

$$\tilde{f}(s) = \int_0^\infty e^{-st} f(t) dt \quad \dots\dots\dots (9)$$

この関係を利用して, いろいろなクロマトグラフィーのモデルに対する物質収支式からモーメントの計算が行われたが, その結果は高次のもの程複雑な形となっている^{2)~5)7)}. 式 (1)~(3) から分るように, 0 次および 1 次 ordinary moment は, それぞれクロマトピークの面積 (S) 及び保持時間 (t_r) に対応し

$$S = M_0 \quad \dots\dots\dots (10)$$

$$t_r = M_1' \quad \dots\dots\dots (11)$$

また, 2 次 central moment は, 理論段高さ (H) と

$$H = LM_2 / (M_1')^2 \quad \dots\dots\dots (12)$$

という式によって関係付けられる. 分離度 (resolution) R は

$$R = \frac{|^1M_1' - ^2M_1'|}{2(\sqrt{^1M_2} + \sqrt{^2M_2})} \quad \dots\dots\dots (13)$$

によってやはりモーメントを用いて表される¹⁰⁾.

ただし式 (13) 中, 左肩付の添字 1, 2 は試料の種類を区別している. 式 (10)~(13) から分かるように, このような従来から用いられてきたガスクロマトグラフィーの情報は, せいぜい 2 次までのモーメントですべて表されている. 従って, より高次のモーメントからもっと多くの情報が得られると期待される³⁾. 例えば

$$H' = L^2 M_3 / (M_1')^3 \quad \dots\dots\dots (14)$$

$$H'' = L^3 (M_4 - 3M_2^2) / (M_1')^4 \quad \dots\dots\dots (15)$$

によって定義される量 H' 及び H'' を導入すれば, ピークのひずみやとがり具合を考慮に入れた理論段高さが与えられるから, 従来の HETP が保持値と分散のみによって決められていたのに対して, より立ち入った情報が得られるものと期待される.

一方, 実験で得られたクロマトピークがどのような関数 $f(t)$ に適合されるのかは一般的には分からないので, 式 (1)~(3) からモーメントを計算するわけにはゆかない. そこで実験で得られたクロマトピークのモーメントを求める方法が提出された¹³⁾. その方法は, クロマトピークを高さ方向に細分し, 幾組かの座標点として数値

化し, 式 (1)~(3) の積分の代わりにシンプソンの 1/3 則を利用して求和に近似する方法である. 本報文においてもこの方法によってモーメントを計算している. 一方, モーメントから逆にクロマトピークの形を知るには, 次の Gram-Charlier 級数を用いるのが便利である¹⁾¹³⁾.

$$f(t) = \frac{1}{\sqrt{M_2}} \left\{ g(\tau) - \frac{M_3}{3! M_2^{1.5}} g^{(3)}(\tau) + \frac{M_4 - 3M_2^2}{4! M_2^2} g^{(4)}(\tau) \right\} \quad \dots\dots\dots (16)$$

ただし

$$g(\tau) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{\tau^2}{2}\right), \quad \tau = (t - M_1') / \sqrt{M_2}$$

式 (16) では 4 次までのモーメントがパラメーターとして含まれているが, それより高次のモーメントは実際の意味を持たないので, この式により十分に精度良くクロマトピークを描くことができる. 実際, 実験的に得られたクロマトピークは, そのクロマトピークから前記 (文献 13) の方法によって求められたモーメントの値を式 (16) に入れて再現されたクロマトピークと, 実によく一致する. 以上はクロマトピークとモーメントの既知の関係を述べたものであるが, 本報では, 入口波形 (試料の導入波形) と, それがカラムを通過する間にひずみを受けて出口 (検出器) で描かれるクロマトピークの波形との関係を, 種類の異なった 2 本のカラムを直列に連結した直列カラムを用い場合について考えてみる.

2 理 論

線型 クロマトグラフィーにおいて, カラムに試料が $f_1(t)$ という波形で導入され, カラム中で拡散, 分配(吸着), 時には反応などの過程を経た後溶出され, 検出器を通過してクロマトピーク $f_0(t)$ が描かれる系に対して次のたたみ込みが成立することが知られている¹⁾.

$$f_0(t) = f_c * f_i = \int_0^t f_c(t-\tau) f_i(\tau) d\tau \quad \dots\dots (17)$$

ただし, f_c はカラムの特性を表す関数である.

式 (17) をラプラス変換すると

$$\tilde{f}_0(s) = \tilde{f}_c(s) \tilde{f}_1(s) \quad \dots\dots\dots (18)$$

が得られ, 積の形となる {式 (9)}. ここで著者らは次のような累積率を元とする 4 元列ベクトルを定義し, これをモーメントベクトルと呼ぶことにする.

$$M = \begin{bmatrix} M_1' \\ M_2 \\ M_3 \\ M_4 - 3M_2^2 \end{bmatrix} \dots\dots\dots (19)$$

モーメントベクトルは、式 (4)~(9) から分かるように、関数 $f(t)$ と次式によって関係付けられる。

$$M = \lim_{s \rightarrow 0} \begin{bmatrix} -\partial/\partial s \\ \partial^2/\partial s^2 \\ -\partial^3/\partial s^3 \\ \partial^4/\partial s^4 \end{bmatrix} \cdot \ln \left[\int_0^\infty e^{-st} f(t) dt \right] \dots (20)$$

式 (9), (18) 及び (20) より、次式が導かれる。

$$M_0 = M_c + M_1 \dots\dots\dots (21)$$

この式は線型クロマトグラフィーの系をモーメントベクトルを用いて表現した式である。ただし、添字 o , c 及び i はそれぞれ出口、カラム及び入口における量であることを意味する。このようにモーメントベクトルを導入することによって、クロマトピークがベクトルの和として表され、取り扱いが簡単になることが分かる。一般にガスクロマトグラフィーにおける試料導入は、幅の狭いパルス波であると見なしうから、 $f_i(t) = \delta(t)$ すなわち、入口波形は Dirac の δ -関数に近似される。 δ -関数のモーメントベクトルは、ゼロベクトルであることは容易に分かる。

$$M_i = 0 \dots\dots\dots (22)$$

このとき式 (21) は

$$M_0 = M_c + 0 = M_c \dots\dots\dots (23)$$

となり、試料をパルス波で導入することにより、カラムの特性を表すモーメントベクトル M_c が、クロマトピークそのもののモーメントベクトルとして与えられることが分かる。このことから実験で得られたクロマトピークのモーメントを通してカラムの特性を知ることができるわけである。2本の種類の異なったカラムを直列に連結したカラムから成る系では

$$f_o(t) = f_{c1} * f_{c2} * f_i \dots\dots\dots (24)$$

が成立するからその時のクロマトピークのモーメントベクトルは

$$M_0 = M_{01} + M_{02} \dots\dots\dots (25)$$

で与えられることが容易に分かる。式 (25) は本報文の目的とする理論式であるが、線型系におけるたたみ込みをモーメントベクトルを用いて表現したものであるか

ら、キャリアーガスの圧力降下の有無、カラムの連結順序に無関係に成立し、可換であることは当然である。モーメントベクトルの圧力降下による影響は、式 (25) の各エレメントに補正因子 (例えば M_1' に対しては James-Martin 因子) の形で含まれるが、詳細は別報で取り扱う。本報文では、圧力降下による影響が無視できるように条件を設定して、式 (25) の妥当性を以下に述べる実験によって証明する。

3 実 験

ガスクロマトグラフィーの線型性を満足するために、移動相と固定相の間の分配がヘンリーの法則に従い、試料蒸気による移動相流速の局所的変動が無視できるように配慮し、また移動相の圧力降下をできるだけ小さくし、入口波形が十分に δ -関数に近似できるように配慮して GC 条件を次のように設定した。

(I) 無極性の場合

カラム 1 : 30% squalane

カラム 2 : 30% Apiezon L

いずれも酸、シラン処理を施した Chromosorb W (60~80 メッシュ) にコーティングしたものを、 $3\phi \times 136\text{cm}$ のガラス製スパイラルカラムに充てん。

カラム及び検出器温度 : 80.5°C

試料気化室温度 : 125°C

試料 : シクロヘキサン (特級試薬) : $0.4\mu\text{l}$

(II) 極性の場合

カラム 1 : 30% PEG 400

カラム 2 : 30% TCP

担体及びカラムは (I) と同じ。

カラム及び検出器温度 : 60°C

試料気化室温度 : 130°C

試料 : エタノール (特級試薬) $0.6\mu\text{l}$

キャリアーガスは (I), (II) とともにヘリウムを入口圧 1.5 気圧以下で使い、流量は Table 1 及び 2 にそれぞれ示したとおりである。なお装置は日立 K-23 型を用いた。実験は上記の条件 (I) 及び (II) に関して、カラム 1 とカラム 2 を、それぞれ単独で用いる方法と、それらを直列に連結して用いる方法を行い、各々の場合にキャリアーガス流量を変えて 3 回ずつ測定した。得られたクロマトピークから前述の方法¹³⁾によってモーメントを計算した。なお計算は京都大学大型計算機センターで行った。

4 結 果

Table 1 に条件 (I) で得られたクロマトピークの 1

Table 1 Moment vectors for non-polar coupled column

		F_c (cc/s)	M_1' (10^3 s)	M_2 (10^3 s ²)	M_3 (10^5 s ³)	$M_4 - 3M_2^2$ (10^6 s ⁴)
1	Coupled column†	0.13	2.45	7.21	1.57	-13.01
	Theoretical††		2.41	7.29	1.20	-4.12
2	Coupled column	0.22	1.53	2.98	4.77	-1.31
	Theoretical		1.42	2.66	3.78	-0.36
3	Coupled column	0.33	1.09	1.81	4.55	1.23
	Theoretical		1.01	1.75	3.74	1.27

† 30% squalane and 30% Apiezon L connected in series; †† According to eqn. (25)

Table 2 Moment vectors for polar coupled column

		F_c (cc/s)	M_1' (10^3 s)	M_2 (10^3 s ²)	M_3 (10^5 s ³)	$M_4 - 3M_2^2$ (10^6 s ⁴)
1	Coupled column†	0.12	3.20	1.82	7.73	22.14
	Theoretical††		3.07	1.52	3.86	-6.18
2	Coupled column	0.17	2.37	7.93	2.33	10.85
	Theoretical		2.30	7.36	1.40	1.27
3	Coupled column	0.22	1.87	4.40	9.43	3.18
	Theoretical		1.85	4.24	5.20	-0.73

† 30% PEG 400 and 30% TCP connected in series; †† According to eqn. (25)

次から4次までの累積率の値を, その時のキャリアーガス流量 (F_c) とともに掲げた. Table 1 の coupled column 欄は直列カラムで得られた値を示し, theoretical 欄は式 (25) から予測される M_i の値すなわち各カラムを単独で用いた時に得られた値の和を示している. Table 2 は条件 (II) で得られた結果を, Table 1 と同じ書き方に従って掲げたものである.

5 考 察

Table 1 及び 2 から, 式 (25) で示されたモーメントベクトルの加成性が成立していることが分かる. 高次累積率における値のばらつきは, その次数から考えて実験誤差であると考えられる. なぜなら直列カラムにおける連結部位での試料の拡散や, わずかではあるが避けえない圧力こう配の影響や, 数値計算の過程で伴われる誤差などが, 高次の累積率の値に大きな影響を与えるからである. そこで Table 1 に見られる値のばらつきが, 実際のクロマトピークの形のどの程度の変化によって生じたものなのかを示したのが Fig. 1 である. すなわち Fig. 1 において, 実線は条件 (I) ($F_c=0.13$) の直列カラムで得られたクロマトピークを示し, 破線は, Table 1 の theoretical 欄 ($F_c=0.13$ の場合) の値を式 (16) の Gram-Charlier 級数に入れて計算機に描かせたクロマトピークを示している. Fig. 2 は極性カラムについて Fig. 1 と同様に描かれたものである.

Fig. 1 から明らかなように, Table 1 に見られる高次累積率の値のばらつきは, クロマトピークの形にはほとんど影響を与えないことが分かる. 表現を変えれば, クロマトピークの形のごくわずかな変化が, 高次累積率の

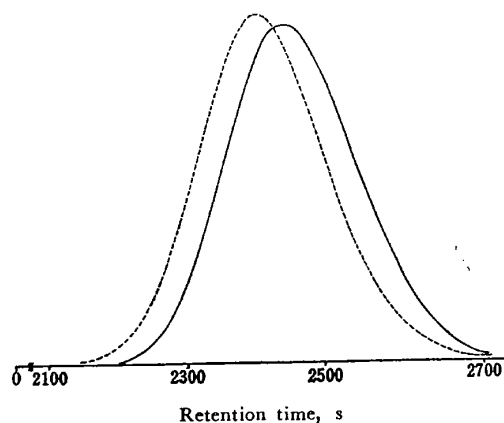


Fig. 1 Chromatographic peaks for non-polar coupled column

— Experimental; ---- Theoretical

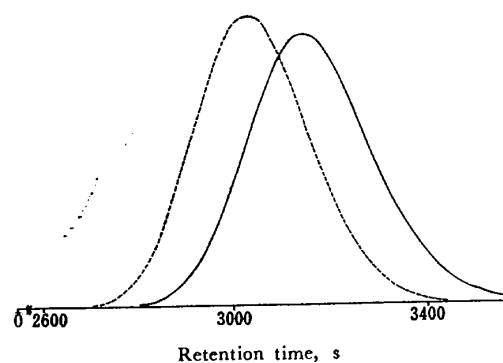


Fig. 2 Chromatographic peaks for polar coupled column

— Experimental; ---- Theoretical

値に大きな変化を与えることが分かる. Fig. 2 では Fig. 1 に比べて実線と破線の一致はややわるいが, これもやはり実験誤差の範囲内であると考えられる. 以上の実験

結果から式 (25) が成立することが実験的に確かめられた。

以上で本報文の標題の主要な部分を述べたが、最後にここに得られた結果の理論的応用に関して考察を加える。段理論によるとクロマトカラムは連続した多数の微小なカラムから成っていると考えられる。モーメントベクトルをこれに持ち込むと、長さ Δz の微小カラムのモーメントベクトル ΔM_c は、次式によって与えられる。

$$\Delta M_c = V_c \Delta z$$

ここで V_c は個々のクロマトグラフィーの系によって決まる定数であるが、その詳細は別報で扱う。 M_c は式 (25) に示した累積率の加成性により、全段数 n に対して

$$M_c = \sum_{i=1}^n \Delta M_c = \sum_{i=1}^n V_c \Delta z$$

となる。ここで Δz を無限に小さくすると、カラム長さ L に対して

$$M_c = \int_0^L V_c dz$$

となり、この式を用いれば、カラムの特性を表す量（キャリアーガスの流速も含めて）がカラム方向に沿って変化するような不均一系における M_c を論ずることができる。例えば、分配比がカラム長さ方向に沿って変化する濃度こう配ガスクロマトグラフィーや、キャリアーガスの圧力降下がクロマトピークの形に与える影響などを統一的に論ずることができる。これに関する詳細は別に報告する。

(1974 年 4 月 4 日, 日本化学会)
(第 30 春季年会において発表)

文 献

- 1) D. A. McQuarrie : *J. Chem. Phys.*, **38**, 437 (1963).
- 2) E. Kučera : *J. Chromatogr.*, **19**, 237 (1965).
- 3) O. Grubner, A. Zikánová, M. Rálek : *ibid.*, **28**, 209 (1967).

- 4) E. Grushka : *J. Phys. Chem.*, **76**, 2586 (1972).
- 5) M. Kočířik : *J. Chromatogr.*, **30**, 459 (1967).
- 6) T. S. Buys, K. de Clerk : *Anal. Chem.*, **44**, 1273 (1972).
- 7) O. Grubner, D. Underhill : *J. Chromatogr.*, **73**, 1 (1972).
- 8) T. Provder, E. M. Rosen : *Separ. Sci.*, **5**, 437 (1970).
- 9) T. S. Buys, K. de Clerk : *ibid.*, **7**, 441 (1972).
- 10) H. M. McNair, W. M. Cook : *Amer. Labor.*, **5**, 12 (1973).
- 11) L. Lapidus, N. R. Amundson : *J. Phys. Chem.*, **56**, 984 (1952).
- 12) J. J. van Deemter, F. J. Zuiderweg, A. Klinkenberg : *Chem. Eng. Sci.*, **5**, 271 (1956).
- 13) K. Yamaoka, T. Nakagawa : *J. Chromatogr.*, **92**, 213 (1974).

☆

Additivity of moment vectors for the coupled column in a linear gas chromatography. Kiyoshi YAMAOKA, Terumichi NAKAGAWA, Takaharu MORI and Toyozo UNO (Faculty of Pharmaceutical Sciences, Kyoto University, Yoshida-shimoadachi-cho, Sakyo-ku, Kyoto)

A concept of moment vector was defined taking the cumulants from the first to the fourth as its elements, and introduced to the theoretical analysis of chromatographic peak. For a linear chromatography, it has been accepted that the chromatographic peak function, $f_o(t)$, is given as the convolution of the input function, $f_i(t)$, and the column characteristic function, $f_c(t)$, i.e.

$$f_o(t) = f_c * f_i = \int_0^t f_c(t-\tau) f_i(\tau) d\tau.$$

By applying the moment vector expression to this equation, the authors obtained the equation, $M_o = M_{o1} + M_{o2}$, for the coupled column (two different stationary phases connected in series). It is shown that the moment vector of the breakthrough curve for the coupled column is the sum of the moment vector of each column. This was ascertained experimentally by two different types of the coupled columns; one composed of squalane and Apiezon L, and the other PEG 400 and TCP.

(Received June 1, 1974)

Keywords

Gas chromatography
Coupled column
Moment vector