

報 文

静電モデルによるミセルクロマトグラフィーの保持機構解析

岡田 哲男*

Interpretation of micellar chromatographic retention behaviors of ions with an electrostatic model

Tetsuo OKADA*

*Department of Chemistry, Tokyo Institute of Technology, Meguro-ku, Tokyo 152-8551

(Received 15 July 1998, Accepted 18 September 1998)

A novel chromatographic model has been developed based on an electrostatic theory to describe the retention behaviors of ions in micellar chromatography. A previously developed electrostatic model for ion-exchange chromatography is applied to the interpretation of the retention of ions on the octylsilanized stationary phase adsorbing hexadecyltrimethylammonium chloride (HTAC). The ion-pair formation between HTA^+ molecules and counteranions is assumed for both micellar and stationary phase surfaces; the ion-pair formation constant for HTA^+ and Cl^- is reasonably determined as $0.005 \text{ m}^{-3} \text{ mol}$ from a comparison of the calculated dissociation degrees with reported values. The resulting equations, derived by assuming the partition of ions to the spherical HTAC micelles, allow us to calculate the retention volumes of ions. The retention volumes of Br^- and NO_2^- are well explained by calculations based on the present theory. The computed potential and the counteranion concentrations indicate that (1) the partition coefficients of ions are not constant, but are functions of the micellar concentration at relatively low added salt concentrations, and (2) at salt concentrations $> 100 \text{ mM}$, both the surface potential and the counteranion concentration in solution nominally become constant; thus, the usual retention models based on two-phase partitions can reasonably describe the retention behaviors of ions in micellar chromatography.

Keywords : micellar chromatography of ions; retention model; electrostatic theory; cationic surfactant.

1 緒 言

ミセルクロマトグラフィーは、主に有機物の分離、ミセルへの分配係数の測定などに用いられている¹⁾²⁾。通常の液体クロマトグラフィーでは、有機溶媒濃度、塩濃度、pHなどの基本的な移動相組成を変化させることによって、保持を制御する。これに対し、ミセルクロマト

グラフィーではミセル濃度が新たな分離パラメーターとして加わるために、保持制御の高次化が期待できる。電氣的に中性の分子では、ミセルへの分配は分配平衡で表される。ミセル/溶液 (P_{MW})、溶液/固定相間 (P_{SW}) の分配係数を用いると、ミセルクロマトグラフィーの保持は、次式で記述できる¹⁾。

$$\frac{1}{V_r - V_0} = \frac{(P_{\text{MW}} - 1)\bar{v}C_m + 1}{V_s P_{\text{SW}}} \quad (1)$$

* 東京工業大学大学院理工学研究科: 152-8551 東京都目黒区大岡山 2-12-1

ここで、 V_s , V_m , V_0 は固定相体積、保持体積、カラムの空体積、 $\bar{v}$ はミセルのモル体積、 C_m はミセル濃度である。式(1)の左辺はミセル濃度に対して直線的に変化し、その直線の傾きと切片の比からミセルへの分配係数が算出できる。これまで、主に逆相クロマトグラフィーにミセル移動相を適用し、式(1)に基づく分配係数の評価が試みられている。以下、これを相分離モデルと呼ぶ。

一方、イオン性化合物のミセルへの分配評価は単純ではない。式(1)をそのままイオン性化合物のイオン性ミセルへの分配係数評価に用いると、分配の比較的小さなイオンは一見相分離モデルに従うかのような挙動をする。しかし、分配の大きなイオンでは、 $1/(V_s - V_0) - C_m$ プロットは直線になるものの、切片が負になることが指摘されている³⁾⁴⁾。イオン性ミセルへのイオンの分配をイオン交換類似の平衡として考えると、相分離モデルを適用できない理由を以下のように理解できる。ミセル濃度の変化は、ミセルに結合していないバルク中の対イオン濃度を変化させる。その結果、イオンの分配係数が変化する。

一般に、イオン交換平衡では、溶液相ともう一つの相を仮定し、これらの相間でイオン交換平衡が成り立つと考える。例えば、イオン交換樹脂の場合は、イオン交換樹脂相-溶液相間、ミセルの場合にはミセル相-溶液相間のイオン交換平衡が仮定される。しかし、イオン交換樹脂、ミセルなどの表面にある荷電基は溶液相内に存在していると考えべきであり、イオン交換樹脂相、ミセル相と呼ばれる溶液以外の相の内部に存在するとは考えがたい。又、荷電表面での平衡条件は、静電ポテンシャルの寄与を含めて考えるべきであり、静電ポテンシャル項を含まないイオン交換平衡に基づく記述はイオンの分配を正確には記述できない。著者は、イオン交換クロマトグラフィー及びイオン交換が関与する幾つかの系で静電ポテンシャルを含めたモデル化を行うことにより、従来の相分配モデルでは説明できない現象を解釈できることを示してきた^{5)~7)}。本論文では、無機陰イオンのミセルクロマトグラフィーの保持挙動の静電モデルによる解析とその問題点について述べる。

2 実 験

液体クロマトグラフは、東ソー製ポンプ CCPD、日本分光製可視紫外検出器 875-UV を用いた。Wakosil 5C8 を 4.6×150 mm ステンレスカラムに充てんしたものを分離カラムとして用いた。溶液はすべてイオン交換蒸留水を用いて調整した。塩化ヘキサデシルトリメチルアン

モニウム (HTAC) は、少量のメタノールを含むアセトンから 2 回再結晶した後、乾燥し、実験に用いた。

計算は、主に Mathcad を用いて、パーソナルコンピュータ上で行った。断りのない限り SI 単位系に従った。

3 結果と考察

3.1 ミセルの表面ポテンシャル

HTAC ミセルは、1.18 M 以上の NaCl 溶液中では、棒状ミセルを形成するが、これ以下の濃度の NaCl 中では球状ミセルを形成することが知られている⁸⁾。本論文では、NaCl 濃度を 0.05 M 以下に保ち、HTAC ミセルを球として取り扱った。HTAC 球状ミセルの平均集合分子数は濃度によって若干変化するが、本研究で検討した濃度範囲 (0.05 ~ 0.12 M) では、99 ~ 110 分子である⁹⁾。計算では、集合数として 100 を仮定した。又、ミセルの半径として $21.7 \text{ \AA}$ を用いた¹⁰⁾。HTAC ミセルの表面荷電密度は、 0.271 C m^{-2} に相当する。HTAC 濃度が 0.17 M のときにミセル-ミセル間平均距離が $100 \text{ \AA}$ であり、mM 以上の塩を含む溶液中では、 $100 \text{ \AA}$ 遠方の静電ポテンシャルはほぼゼロと見なせる。従って、HTAC 濃度が 0.05 ~ 0.12 M の範囲では、ミセル間の静電ポテンシャルの重なりは無視できると考えた。

1 : 1 の電解質のみを含む溶液中にある球状の荷電粒子の静電ポテンシャル (ψ) は次の Poisson-Boltzmann 式によって表される。

$$\frac{d^2\psi}{dr^2} + \frac{2d\psi}{r dr} = \frac{Fc^\circ}{\epsilon_0\epsilon} \left[\exp\left(-\frac{F\psi}{RT}\right) - \exp\left(\frac{F\psi}{RT}\right) \right] \quad (2)$$

ここで、 F , R , T , ϵ_0 , ϵ , c° は、ファラデー定数、気体定数、絶対温度、真空の誘電率、比誘電率、バルク中の塩濃度を表す。電位が低いときには、式(2)は次のように簡単化できる。

$$\frac{d^2\psi}{dr^2} + \frac{2d\psi}{r dr} = \kappa^2\psi \quad (3)$$

ここで、 $1/\kappa$ は Debye 長さである。式(3)を式(4)の下で (a は球状粒子の半径、 σ は表面荷電密度) 解くと式(5)を得る。

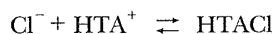
$$\left. \frac{d\psi}{dr} \right|_{r=a} = -\frac{\sigma}{\epsilon_0\epsilon} \quad (4)$$

$$\psi = \frac{a\psi_m}{r} \exp[-\kappa(r-a)] \quad (5)$$

従って、球状粒子の表面ポテンシャル (ψ_m) は、式(6)で与えられる。

$$\psi_m = \frac{a\sigma}{\varepsilon_0 \varepsilon (a\kappa + 1)} \quad (6)$$

対陰イオン (塩化物イオン) は、HTA⁺ とイオン対を形成すると仮定した。



このイオン対生成がミセルの荷電表面で起きると仮定すると、イオン対生成定数 (K_m^{Cl}) は、

$$K_m^{\text{Cl}} = \frac{\Gamma_m^{\text{HTACl}}}{c_{\text{Cl}}^0 \exp\left(\frac{F\psi_m}{RT}\right) \cdot \Gamma_m^{\text{HTA}}} \quad (7)$$

ここで、 Γ_m はミセル表面での面濃度 (mol m^{-2}) を表す。対陰イオンがミセルに結合すると、表面荷電密度は小さくなり、それに応じて表面ポテンシャルも小さくなる。

式(2) から式(3) への簡略化ができないとき (表面ポテンシャルが十分小さくない)、式(6) の代わりに式(8) を用いると誤差が小さいことが報告されている¹¹⁾。

$$\sigma = \frac{2\varepsilon_0 \varepsilon \kappa RT}{F} \sin\left(\frac{y}{2}\right) \left[1 + \frac{2}{\kappa a \cosh^2\left(\frac{y}{4}\right)} + \frac{8 \ln\left\{\cosh\left(\frac{y}{4}\right)\right\}}{(\kappa a)^2 \sinh^2\left(\frac{y}{2}\right)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (8)$$

$$y = \frac{F\psi_m}{RT}$$

式(8) は、 $\kappa a \geq 0.5$ のときに線形近似を行わずに計算した一般解とほぼ同じ結果を与える。Fig. 1 に、式(8)に基づいて計算したミセルの表面電位、バルク中の対陰イオン濃度、ミセルからの対イオンの解離度を HTAC 濃度に対してプロットしたものを示す。 $K_m^{\text{Cl}} = 0.005 \text{ m}^{-3}$ mol を仮定した。HTAC ミセルの解離度に関する信頼性の高い値は報告されていないが、HTAB (HTA⁺ 臭化物塩) では 0.2 前後であることが知られている¹²⁾。計算では塩を添加しないとき、HTAC ミセルの解離度が 0.25 前後である。この値が、HTAB より大きいことから、塩化物イオンのイオン対生成定数として上述の値は妥当な値であろうと考えられる。

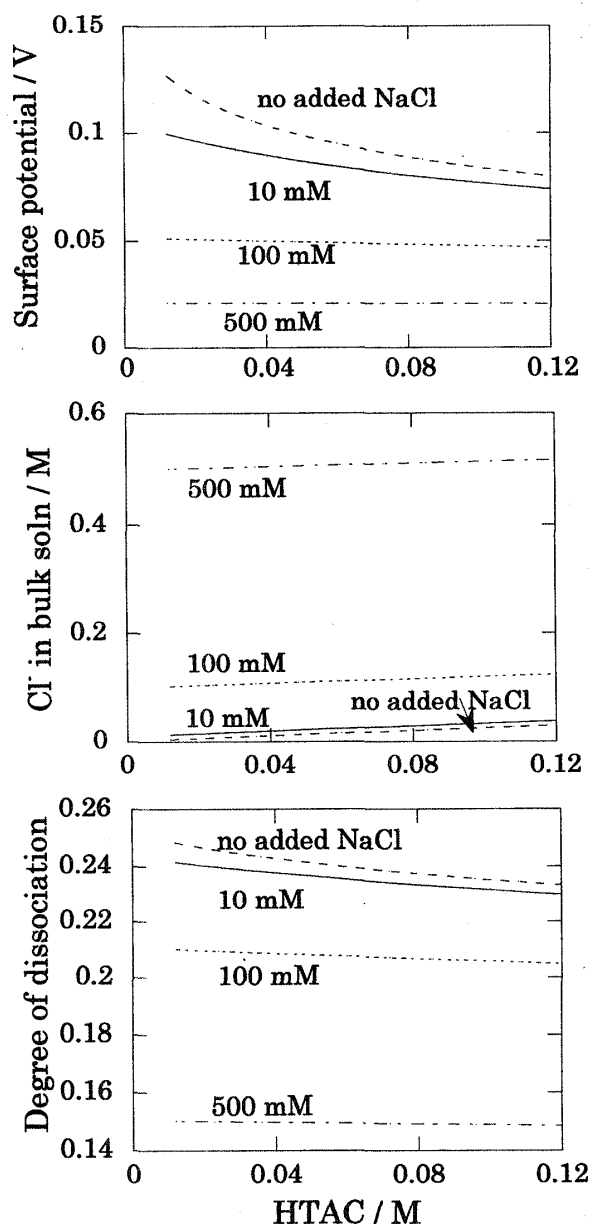


Fig. 1 Changes in the surface potential of HTAC micelles, the concentration of Cl^- , and the degree of dissociation of Cl^- from HTAC micelles with the HTAC and added NaCl concentrations. K_m^{Cl} is assumed $0.005 \text{ m}^{-3} \text{ mol}^{-1}$.

3.2 固定相/溶液界面での平衡

HTAC 分子は、固定相に吸着してイオン交換基として機能する。吸着量が一定であれば、固定相/溶液界面での保持平衡は通常のイオン交換として扱うことができる。本研究で用いた固定相上への HTAC の吸着量は、HTAC 濃度、添加する塩濃度によって変化せず一定であった (カラム当たり、0.66 mmol HTAC)。イオン交

換クロマトグラフィーにおける静電モデルに基づく式の誘導, 計算の詳細は既報に示したので⁷⁾, ここでは割愛する. 保持には, イオンとイオン交換基のイオン対生成, イオンの吸着, 電気二重層濃縮などの過程が機構として働くと考えられる. イオンの吸着は, 特にかさ高いイオンの保持には重要であるが, ここでは比較的小さく, 強く水和された無機イオンだけを対象として考えたので, この効果は無視できるものとした. 又, 電気二重層濃縮は流れと静電ポテンシャルの距離依存性の共役から計算できる. 塩濃度が高い場合には, 静電ポテンシャルの溶液内へのしみ込みが小さく, 電気二重層濃縮の寄与もまた小さい. 本論文では高塩濃度を主に扱ったので, 電気二重層濃縮効果も無視できると考えた. 以上のように, イオンとイオン交換基のイオン対生成のみが保持に寄与すると見なすことができる.

イオン対生成による固定相表面濃度から保持容量を計算した. カラム中に充てんした固定相の全表面積は 360 m², 表面荷電密度は HTAC の吸着量から 0.18 Cm⁻² とした. 固定相の全表面積は, 比表面積とカラムに充てんされている固定相の質量から求めた. 実際に保持に有効に働く表面積と BET 法などを用いて求めた比表面積との間には差があるという批判が予想される. しかし, 比表面積に任意の値を設定しても計算結果にはほとんど影響しなかった. これは, 全表面積を小さく設定しても, それに応じて表面荷電密度が高くなるために, 面積の影響が大部分相殺されるためであると考えられる. 既報では, イオン交換クロマトグラフィーにおける, 溶質の保持の移動相中の塩濃度依存性について詳細に示した⁷⁾. ミセルへの分配がない場合, キャパシティーファクターは次式で表される.

$$\kappa = \frac{A}{V} \frac{K_s^Y \exp\left(\frac{F\psi_s}{RT}\right)}{1 + K_s^{\text{Cl}^-} c_{\text{Cl}^-}^0 \exp\left(\frac{F\psi_s}{RT}\right)} \Gamma_{\text{total}}^{\text{HTA}} \quad (9)$$

ここで, A , V はそれぞれ固定相の全表面積, カラム中の全溶液体積を, Y は溶質を, 下付 s は固定相を表す. イオン交換系では, 塩濃度が高くなると, 保持は小さくなる. これは主に二つの効果により起きる. 一つは, イオン交換系のモデルに共通の「マス・アクション」である. すなわち, 溶質のイオン対生成が塩化物イオンのイオン対生成と競争的に起きるために, 塩濃度の上昇 {式(9)の $c_{\text{Cl}^-}^0$ の増加に相当} とともに溶質の保持が減少する. 更に, 固定相の表面及び Stern 層の静電ポテン

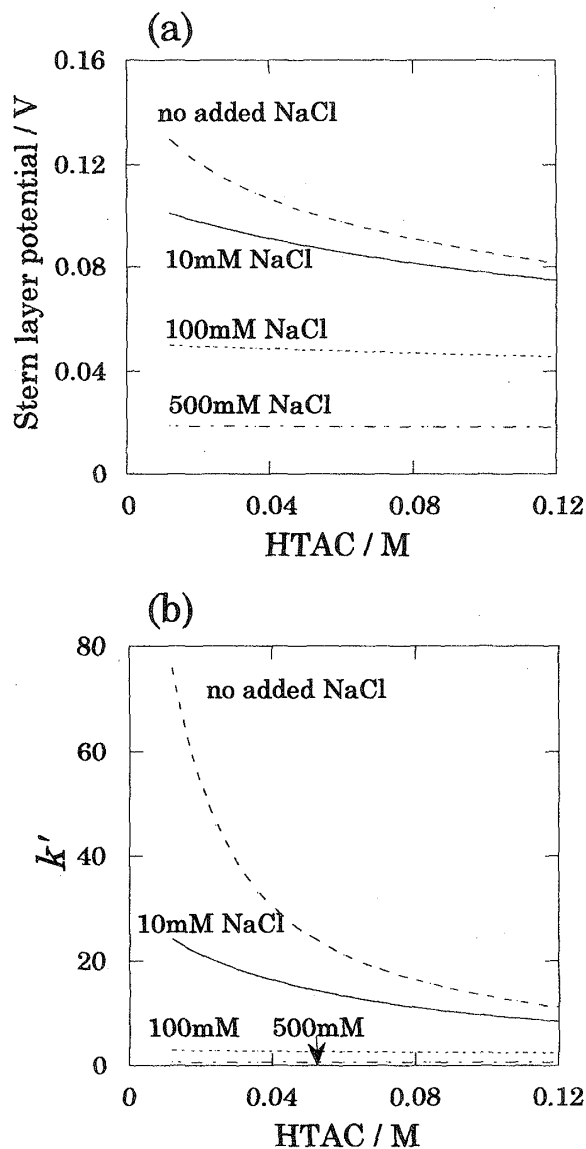


Fig. 2 Changes in (a) the surface potential of the stationary phase and (b) capacity factors of a solute ($K_s^Y = 0.005 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$) with the HTAC and added NaCl concentrations

Capacity factors are calculated with equation 9 by assuming no micellar partition.

シャルが小さくなり, それに伴い見掛け上のイオン対生成定数も小さくなる. Fig. 1 に示したように, ミセル濃度の上昇とともに溶液中に存在する塩濃度も変化する. 従って, ミセルへの分配がない場合でも, ミセルから解離した対イオンの濃度が変化し, 溶質の保持を変化させる. Fig. 2(a) は, ミセル濃度の変化による Stern 層ポテンシャルの変化を示したものである. 添加塩濃度が高くなると, ポテンシャルが全体に減少するとともにミセ

ルの濃度変化による影響を受けにくくなる。これは、添加塩濃度上昇とともにミセルからの対イオンの解離が抑制されることと、ミセルからの解離による塩化物イオンの濃度増加が相対的に小さくなることによる。100 mM 以上では、ポテンシャルがほぼ一定になり、ミセル濃度の変化による Stern 層ポテンシャルへの影響が無視できる。一方、塩濃度が低いときにはポテンシャルの変化が大きい。以上のように、高添加塩濃度下では、静電ポテンシャルを無視して、イオン対生成定数に含めて処理してもよいのに対して、低添加塩濃度下では静電ポテンシャルを無視した扱いは間違いであると結論することができる。

Fig. 2(b) は、ミセルへの溶質の分配が存在せず、ミセルの存在によって溶液中の塩化物イオン濃度だけが変化すると仮定して求めたキャパシティーファクターの変化である。100 mM 以上の添加塩存在下ではほぼ一定の保持を示すのに対して、低添加塩濃度下ではミセル濃度の関数として保持が変化する。式(1)に基づく解析は、固定相への保持平衡がミセル濃度変化の影響を受けないことを前提にしていることから、イオン間相互作用の関与する系には用いることができない。

3.3 ミセルクロマトグラフィーの保持

このようにして求めたミセル及び固定相表面ポテンシャルとバルク溶液中の対陰イオン濃度からイオンのミセルクロマトグラフィーの保持を計算した。

キャパシティーファクターは、次式によって表される。

$$\kappa = \frac{A}{V} \frac{K_s^Y \exp\left(\frac{F\psi_s}{RT}\right)}{1 + K_s^{\text{Cl}} c_{\text{Cl}}^{\circ} \exp\left(\frac{F\psi_s}{RT}\right)} \Gamma_{\text{total}}^{\text{HTAC}} \frac{K_m^Y \exp\left(\frac{F\psi_m}{RT}\right)}{1 + \frac{K_m^{\text{Cl}} c_{\text{Cl}}^{\circ} \exp\left(\frac{F\psi_m}{RT}\right)}{C_m}} \quad (10)$$

ミセル表面と固定相表面では、溶媒の構造、環境などが異なるために、イオン対生成定数も異なる可能性がある。しかし、それらを評価することはできないので、固定相表面とミセル表面でイオン対生成定数が等しいと仮定した。($K_m^{\text{Cl}} = K_s^{\text{Cl}}$, $K_m^Y = K_s^Y$)

Fig. 3 に、添加塩濃度を 0.2～0.5 M の範囲で一定に保ったときの、臭化物イオンと亜硝酸イオンの保持時間

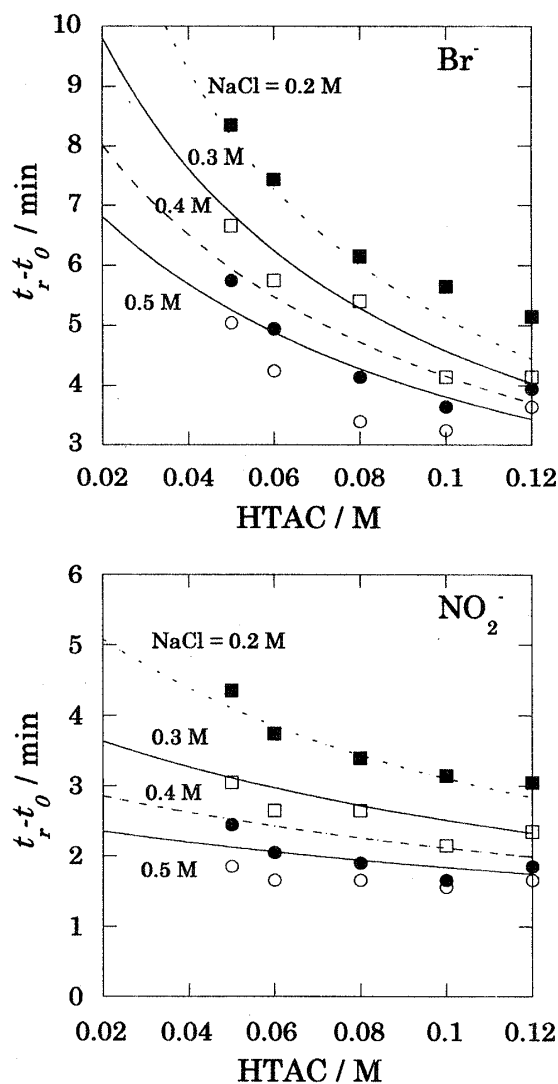


Fig. 3 Comparison of calculated (curves) and experimental retention times (plots) of Br^- and NO_2^- with HTAC concentration

K_m^{Cl} , K_m^{Br} and $K_m^{\text{NO}_2}$ are set to 0.005, 0.035, and 0.0105 $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$, respectively.

の HTAC 濃度依存性を示す。臭化物イオン、亜硝酸イオンのイオン対生成定数をそれぞれ 0.035, 0.0105 $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$ としたときの計算結果を、図中の曲線で示す。計算値は実験値と完全には一致していないが、おおよそ実験結果を再現している。同様に、HTAC 濃度を一定に保ったときの、添加塩濃度に対する保持時間の変化と計算結果を Fig. 4 に示す。実験では硝酸イオン、ヨウ化物イオンはより大きな保持を示したが、これを式(10) から再現することはできなかった。このことは、イオン対生成以外の分配機構が存在する可能性、又は固定相表面とミセル表面ではイオン対生成定数が異なる可能性を示

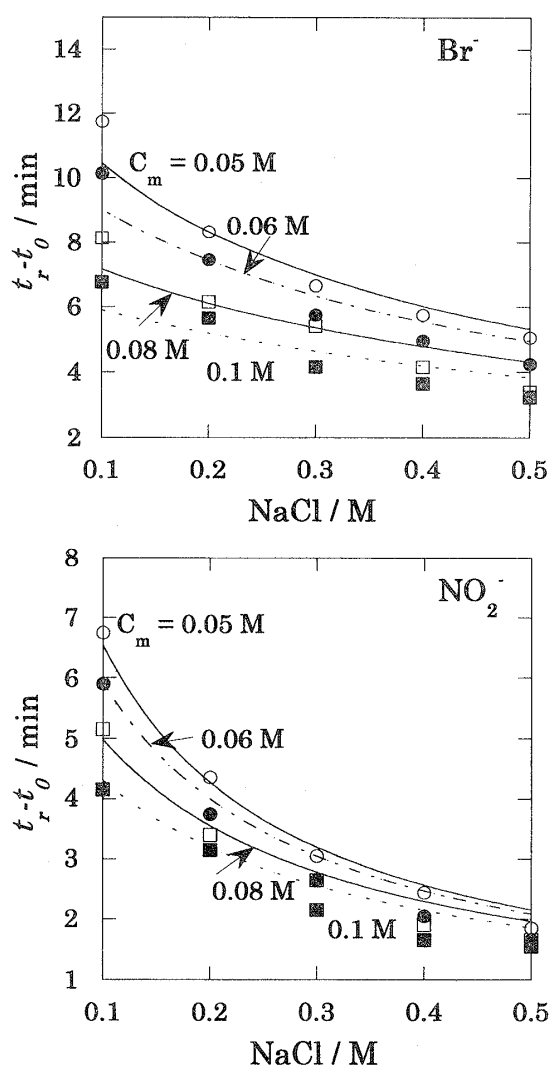


Fig. 4 Comparison of calculated (curves) and experimental retention times (plots) of Br^- and NO_2^- with added NaCl concentration

The same ion-pair formation constants as in Fig. 3 are set for the calculation.

唆している。イオン対生成以外の機構の可能性として、溶媒和変化による分配を考えることができる。両性イオン性界面活性剤を吸着させた逆相固定相へのイオンの分配では、小さく強く水和されている陰イオンは溶媒和変化を伴う機構（イオン対を作らない）で、大きく水和の弱い陰イオンはイオン対生成機構で分配されると考えられている¹³⁾。イオン性ミセルの場合には、ミセルと溶液の境界線、あるいは固定相と溶液の境界線を決めなければならないので、溶媒和変化による機構を計算に盛り込むことは難しいが、実験値をよりよく説明できる可能性の一つであろうと考えられる。

式(10)は、 $1/K$ の C_m に対するプロットを直線近似すると、その傾きと切片の比が

$$K_m^Y \exp\left(\frac{F\psi_m}{RT}\right) \left/ \left[1 + K_m^{\text{Cl}} c_{\text{Cl}}^0 \exp\left(\frac{F\psi_m}{RT}\right) \right] \right.$$

になることを示している。上述のとおり、静電ポテンシャルと c_{Cl} が一定ではないので、この関係を直線で近似することは正しくない。しかし、NaClを加えずにHTAC濃度を0.06～0.13 Mの範囲で変化させて6種類の無機陰イオンの保持を測定したところ、直線近似の相関係数はいずれも0.99以上であった。しかし、ヨウ化物イオン、硝酸イオンなどでは切片が負になった。又、 $K_m^Y = K_s^Y$ に適当な値を設定して式(10)に基づいて $1/K$ - C_m の関係を計算したところほとんどの場合相関係数0.999以上の直線を得た。そのときの、直線の切片及び傾きと切片の比をTable 1に示す。添加塩がない場合、 $K_m^Y = K_s^Y \geq 0.05$ では切片が負になることがわかる。この傾向は、添加塩濃度が増すと見られなくなり、100 mM NaClでは、切片は、 K_m^Y , K_s^Y には無関係に常に正の値になる。又、100 mM NaCl添加では c_{Cl} と ψ_m がほぼ定数になることは、Table 1の傾きと切片の比が K_m^Y

Table 1 Intercepts (I) and slope/intercept ratios (S/I) for calculated $1/K$ - C_m plots

$K_m^Y (=K_s^Y)$	no NaCl added		10 mM		100 mM	
	$I/10^{-3}$	S/I	$I/10^{-3}$	S/I	$I/10^{-3}$	S/I
0.5	-0.739	-3.40	-0.221	-11.4	3.13	0.812
0.2	-0.653	-3.87	0.290	8.72	7.94	0.321
0.1	-0.508	-5.01	1.14	2.23	16.0	0.161
0.05	-0.220	-11.7	2.84	0.909	32.0	8.11×10^{-2}
0.02	0.645	4.18	7.95	0.339	80.1	3.36×10^{-2}
0.01	2.09	1.38	16.5	0.175	160	1.78×10^{-2}
0.005	4.97	0.656	33.5	9.71×10^{-2}	321	9.87×10^{-3}

に比例することに反映されている。従って、100 mM 以上の添加塩があるときには、 $1/k \cdot C_m$ を直線であると見なすことは妥当であり、又そのときの傾きと切片の比は溶質とミセルの相互作用の程度を反映していると結論できる。

静電モデルによるイオンのミセルクロマトグラフィー挙動のモデル化を試みた。HTAC ミセルは、塩濃度による集合数、大きさ、形状の変化が小さいことが知られており、この目的に最も適したミセル移動相の一つである。しかし、それにもかかわらず実験値を完全には説明できない。このことは、分配機構そのものに未知な部分が多いこと、溶媒が関与する機構を十分に考慮できていないこと、そしてミセルクロマトグラフィーでの分離が、イオン間の絶対的な相互作用ではなく、対陰イオンと溶質イオン間の相対的な相互作用で支配されていることなどが原因であろうと考えられる。しかし、このような克服すべき問題点が残っている一方で、(1) 高濃度の添加塩存在下では静電ポテンシャルをイオン対生成定数の一部であると見なしても差し支えないこと、(2) ミセルからの対イオンの解離は無視できること、(3) 従っ

て、このような条件下では、従来型の相分配モデルが正しいと見なせることなどが明らかになった。

文 献

- 1) D. W. Armstrong: *Sep. Purif. Methods*, **14**, 213 (1985).
- 2) J. K. Straster, E. D. Breyer, A. H. Rodgers, M. G. Khaledi: *J. Chromatogr.*, **511**, 17 (1990).
- 3) T. Okada, H. Shimizu: *J. Chromatogr.*, **511**, 37 (1990).
- 4) T. Okada: *Anal. Chem.*, **60**, 1511 (1988).
- 5) T. Okada: *J. Phys. Chem. B*, **101**, 7814 (1997).
- 6) T. Okada: *J. Phys. Chem. B*, **102**, 3053 (1998).
- 7) T. Okada: *Anal. Chem.*, **70**, 1692 (1998).
- 8) T. Imae, S. Ikeda: *Colloid Polym. Sci.*, **265**, 1090 (1987).
- 9) A. Malliaris, J. Lang, R. Zana: *J. Colloid Interface Sci.*, **110**, 237 (1986).
- 10) J. B. Hayter, J. Penford: *Colloid Polym. Sci.*, **261**, 1022 (1987).
- 11) H. Ohshima, T. W. Healy, L. R. White: *J. Colloid Interface Sci.*, **90**, 17 (1982).
- 12) A. Berthod, I. Girard, C. Gonnet: *Anal. Chem.*, **58**, 1362 (1986).
- 13) T. Okada, M. Patil: *Langmuir*, **14**, 6241 (1998).

要 旨

イオンのミセルクロマトグラフィー挙動を記述するために、静電理論に基づくモデル化を行った。塩化ヘキサデシルトリメチルアンモニウムミセルへの分配は球状の荷電表面での静電ポテンシャルとミセル-イオン間のイオン対生成に基づいて、固定相への分配は平面荷電表面でのイオン対生成に基づいて計算した。その結果をクロマトグラフィーの保持と比較し、(1) 添加塩濃度が低いときには、従来型の相分配モデルは無効であること、(2) 添加塩濃度が十分に高い (100 mM 以上) ときには相分配モデルで保持を表せることなどが分かった。ミセル濃度の変化によりミセル及び固定相の表面ポテンシャルが変化し、それに伴いイオン対生成定数が見掛け上変化すること、ミセルからの対陰イオンの解離によってバルク中のイオン濃度が変化することが、相分配モデルが成り立たない理由である。