

疎水性ナノ空間水の分離機能を利用する環境適合型分離分析法の開発

プロジェクト代表者：渋川雅美（理工学研究科・教授）

1 緒言

ナノメートルサイズの微小空間に閉じ込められた水は、バルク水とは異なる物性を示すことが明らかにされているが、その一方で特異な分離機能を持つ可能性が指摘されている。研究代表者は、ナノメートルサイズをもつ疎水性細孔内に閉じ込められた水がバルク水とは異なる物質の溶解性を示すことを最近の研究で明らかにした^{1,2)}。このナノ空間水を分離媒体として利用することによって新しい環境適合型物質分離システムの実現が可能であると考えられる。本研究では、以下に示す2つのアプローチにより、ナノ空間水を用いる環境適合型高速分離分析システム開発の可能性を探ることを目的とした。

①HPLCによるC₁₈結合型シリカ充填剤細孔内の水の分離機能の解明

②超高温水 HPLC および X 線吸収微細構造(XAFS)によるイオン交換樹脂細孔内におけるイオンの水和構造の解明

2 実験

カラムは CAPCELL PAK C18 UG80, 120, 300, L-column2 ODS (4.6 mm i.d.×150 mm)を用い、移動相溶媒としては水とアセトニトリルを用いた。カラム内全液相体積 V_0 は D₂O および CD₃CN の保持体積から求めた。また移動相体積 V_m は、研究代表者が創案した溶離電解質効果法により、IO₃⁻, Br⁻, NO₃⁻, I⁻, SCN⁻をプローブイオンとして測定した。このほか、14 種類の低分子有機化合物（*n*-アルコール、ケトン、ニトリル、ニトロ化合物、チオ尿素、ウラシル）をモデル化合物として用いた。

陰イオン交換樹脂および陽イオン交換樹脂として三菱化学製の MCI GEL CDR10 と MCI GEL CK10S を選び、それぞれをステンレス管に充填してカラムを作製した。カラムと溶離液の温度はガスクロマトグラフィ用オープンを用いて 30 °C から 175 °C の間で設定した。カラムと検出器の間に内径 0.1 mm のステンレス管を設置して 2-6 MPa の背圧をかけ、高温下でも水が液体状態を保つようにした。XAFS 測定はベリリウム窓を持つ 200 °C、10 MPa の耐熱耐圧性を備えたセルを設計製作し、これを用いて高エネルギー加速器研究機構 PF-BL9C において行った。試料は、KBr, RbNO₃, Sr(NO₃)₂ の 0.1 M 水溶液、Br 形陰イオン交換樹脂、Rb 形および Sr 形陽イオン交換樹脂とした。セル内の水溶液が高温下でも液体状態を保つように圧力調整弁を用いて 5 MPa の背圧をかけた。

3 結果と考察

C₁₈ 結合シリカカラムである CAPCELL PAK C18 UG80, 120, 300, および L-column2 ODS について、0-40 % (w/v) アセトニトリル/水を移動相とした系について V_m 値を測定したところ、いずれのプローブイオンの組み合わせについても非常によく一致した値が得られた。このことは、無機イオンがカラム内の特定の領域を固定相として認識していることを示している。次いでカラム内全液相体積 V_0 を測定したところ、いずれの系でも $V_0 > V_m$ となり、固定相として機能する液相が充填剤細孔の疎水性空間内に存在することが示された。特に純水を移動相とした系でも V_s 値が 0 にはならないことが明らかになったことは重要である。 V_s 値が得られれば、充填剤の表面積 A から固定相として機能する液相の厚さを V_s/A として求めることができる。アルキル基導入前のシリカゲルの表面積を用いて算出した純水系および 20 % (w/v) アセトニトリル/水混合系についての液相の厚さを、異なる細孔径 d_{pore} の充填剤について比較した結果を Fig. 1 に示す。 d_{pore} が大きいほど液相の厚さが大きくなる傾向が見られるが、化学修飾後の充填剤の表面積は測定できていないので、液相の厚さの絶対値に関して明確なことは言えない。しかし、化学修飾することにより表面

積は一般に小さくなり、 d_{pore} が大きいほど表面構造が平面に近づいていくことになるので、疎水性表面に形成される固定相水の厚さは少なくとも1 nm以上であることがFig. 1から推測される。

この結果が示す最も重要な点は、疎水性細孔内に取り込まれた水の一部が無機イオンに対して固定相として機能することである。そこで、この疎水性ナノ空間水が他の化合物に対しても同様に分離機能を示すかどうかを明らかにするため、低分子量有機化合物と無機イオンについて、水がバルク液相と疎水性ナノ空間水の単純な二相を形成するとして分配係数を測定した。その結果、細孔径や表面修飾反応の違いによらず、異なる C_{18} シリカ充填剤についてよく一致する値が得ら

れた。この結果は、疎水性細孔内には分離媒体として機能する水が存在し、しかも無機イオンと有機化合物は同じ疎水性細孔水をバルク水と異なる水として識別していることを示している。

一方、無機イオンの疎水性ナノ空間水への分配は、ナノ空間水中での水和構造がバルク水中の構造と異なることに起因しているものと考えられる。しかし、疎水性ナノ空間中の水は常圧下では安定に保つことができず、容易に細孔内から排除されてしまうほか、急速に蒸発してしまうため、イオンの水和構造に関する情報を与えるスペクトル分析が困難である。そこで本研究では、疎水性高分子基材(ポリスチレン-ジビニルベンゼン共重合体)を用いたイオン交換樹脂細孔内のイオンの水和構造の解析をXAFSにより行った。さらにこの結果に基づいて、水溶液中および樹脂細孔内でのイオンの水和構造とイオン交換反応との関係の解明を試みるとともに、高温高压水を移動相とするイオン交換クロマトグラフィーシステムを構築し、イオン交換分離選択性に及ぼす温度の効果を解析した。

Rb^+ 、 Br^- 、 Sr^{2+} イオンのXAFSスペクトルから水和構造を解析したところ、 Sr^{2+} はイオン交換樹脂中でも水溶液中とほぼ同じ水和構造をどの温度でも維持しているのに対して、 Rb^+ と Br^- は樹脂中で水和数が減少することが明らかになった。アルカリ金属イオン、ハロゲン化物イオンおよびアルカリ土類金属イオン、それぞれについてのイオン交換選択係数の温度依存性を測定したところ、前2者では温度上昇によって1に収束する傾向を示したのに対して、アルカリ土類金属ではほとんど変化が見られなかった。これらの結果から、イオン交換樹脂中および高温水中ではイオンの水和構造が破壊されること、およびその変化は水和エネルギーの小さいイオンほど大きいこと、これらが複合してイオン交換反応に影響を与えていることがわかった³⁾。

このほか、ポリエチレングリコールゲルに取り込まれた水が特異的な分離選択性を示すことを、水性二相抽出法と液体クロマトグラフィーを用いて明らかにした⁴⁾。以上の研究により、ナノ空間水を用いる高速分離分析システム開発のための基礎的知見を得た。

4 発表論文

- (1) M. Shibukawa, Y. Takazawa, K. Saitoh, *Anal. Chem.*, **79**, 6279-6286 (2007).
- (2) M. Shibukawa, *Chromatography*, **29**, 13-20 (2008).
- (3) M. Shibukawa, T. Shimasaki, S. Saito, T. Yarita, *Anal. Chem.*, in press.
- (4) M. Shibukawa, S. Ichikawa, T. Baba, R. Sakamoto, S. Saito, K. Oguma, *Polymer*, **49**, 4168-4173 (2008).
- (5) 渋川雅美, 分離技術, **38**, 365-370(2008).

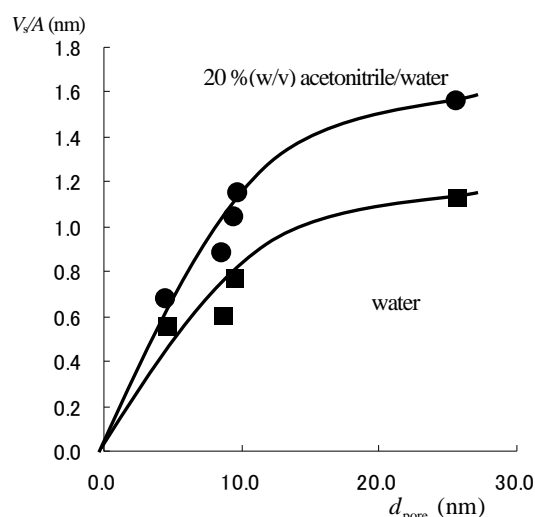


Fig. 1 V_p/A vs. d_{pore} plots for alkyl-bonded silica columns.