

“液 - 気” クロマトグラフィーの創出による気液界面における水の分離機能計測

プロジェクト代表者：渋川雅美（理工学研究科・教授）

1 緒言

近年、和周波発生分光法など界面選択的な計測法の進歩により、気液界面における水の構造や物性がバルク水とは異なることが明らかにされてきている¹⁾。このことから、気液界面近傍の水は特異な分子認識能および分離機能を持つことが予想されるが、界面水の厚さが極めて小さいため、精密な測定が困難で、定量的な計測は実現できていない。気液界面への溶質分子の吸着現象は古くから知られているが、その多くはいわゆる界面活性物質についてのものであり、その吸着測定からは界面水のみでの分子認識能に関する情報を取り出すことは困難である。我々は、最近疎水性粒子表面の水が溶質分子に対してバルク水とは異なる親和性を示し、特異的な分離機能を持つことを、独自に創案した HPLC による計測法を駆使して明らかにした^{2,3)}。本研究では、この手法を発展させて、C₁₈ 結合型シリカ充填剤の疎水性ナノ細孔内部にナノ気泡を発生させ、これを固定相担体とする“液 - 気” クロマトグラフィーを創出し、気相への入り込みを無視できる親水性小分子、特に無機イオンをプローブとして気液界面における界面水が示す分子認識能および分離機能の解明を試みた。

2 実験

C₁₈ 結合型シリカカラムとしては化学物質評価研究機構製 L-column2 ODS と資生堂製 Capcell Pak C18 UG120（いずれも 4.6 mm i.d. × 150 mm）を用い、移動相溶媒としては水またはアセトニトリルを用いた。カラム内全液相体積 V_0 は水を移動相とした系での D₂O およびアセトニトリルを移動相とした系での CD₃CN の保持体積から求めた。また水系での移動相体積 V_m は、研究代表者が創案した溶離電解質効果法⁴⁾により、NaCl と NaClO₄ を溶離電解質、および 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、ニトロアルカン、チオ尿素、ウラシル）をモデル化合物として用いた。

HPLC 実験は通常の装置を用いて行い、検出器としては UV-VIS 検出器または示差屈折率検出器を用いた。カラムへの加圧はカラム出口と検出器との間にステンレスチューブ（0.1 mm I.D. × 7.5 m）を設置することによって行い、13-14 MPa の背圧をかけた。移動相の流量は 0.5 ml/min、カラム温度は 303 K に設定した。すべての試料について 3 回の測定を行い、得られた値の平均値を測定結果とした。保持体積の測定精度は ±0.2 % 以下であった。

3 結果と考察

Table 1 に、L-column2 ODS と Capcell Pak C18 UG120 についての水を移動相溶媒としたときの V_0 および V_m の値とアセトニトリルを移動相溶媒としたときの V_0 値を比較して示す。 V_m 値は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。Table 1 から、いずれのカラムでも $V_0 > V_m$ とであることがわかる。このことは、バルク水とは異なる溶質親和性を示し、固定相として機能する水が充填剤細孔の疎水性空間内に存在することを示している。一方、Capcell Pak C18 UG120 では水系およびアセトニトリル系で得られた V_0 値が互いに等しいのに対して、L-column2 ODS では水系で測定した V_0 値が小さいことがわかる。これは純水を移動相溶媒としたとき、L-column2 ODS 充填剤粒子の細孔内から液相が排除されたためと考えられる。そこで、アセトニトリルでカラムを満たした後、カラム出口にステンレ

Table 1 V_0 and V_m (ml) values for C_{18} silica columns obtained in water and acetonitrile eluent systems

Column	water		acetonitrile
	V_0	V_m	V_0
Capcell Pak C18 UG120	1.58	1.37±0.03	1.58
L-column2 ODS	1.26	1.16±0.03	1.70

スチューブを設置して背圧をかけた状態で純水に置換することにより、カラム内の細孔に純水を満たして V_0 値の再測定を

行った。その結果、アセトニトリル系での値と同じ V_0 値 (= 1.70 ml) を得た。この結果から、L-column2ODS カラムに水を満たして常圧で放置すると水が細孔内から排除されること、しかし一定の圧力を保持すれば細孔内からの水の排除を抑制でき、細孔内を水で満たした状態を保てることがわかった。

固定相水として機能する水相の体積 V_s を $V_s = V_0 - V_m$ により算出し、各プローブ化合物の分配係数 K_D を式(1)によって測定し、水で満たされたカラムと水が排除されたカラムの溶質保持選択性を比較した。

$$K_D = \frac{V_R - V_m}{V_s} \quad (1)$$

ここで V_R は各化合物の保持体積である。水で満たしたカラムで得られた各化合物の $\log K_D$ 値に対して水が排除されたカラムにおける $\log K_D$ 値をプロットしたものを Fig. 1 に示す。この図からわかるように、有機化合物と無機イオンとは異なる直線関係を示している。特に有機化合物については傾きがほぼ 1 で原点を通る直線に各プロットがのっているのに対して、無機イオンについては傾きが 1 より大きく、切片は負の値となっている。水の抜け出た後の空間には気相が生じていると推測され、無機イオンは気相空間に分配することがないのに対して、揮発性を有する有機化合物はこの空間にも分配するので、

固定相と移動相の体積比の違いを示す切片に差が生じたものと考えられる。興味深いのは、気相が生じたカラムでは無機イオンに対して分離選択性が大きくなっていることである。この結果は固液界面のみならず気液界面にもバルク水とは異なる構造を持つ水の層が形成し、しかも気液界面水の無機イオンに対する溶質親和性はオクタデシル基結合層表面に形成する界面水とは異なることを示している。

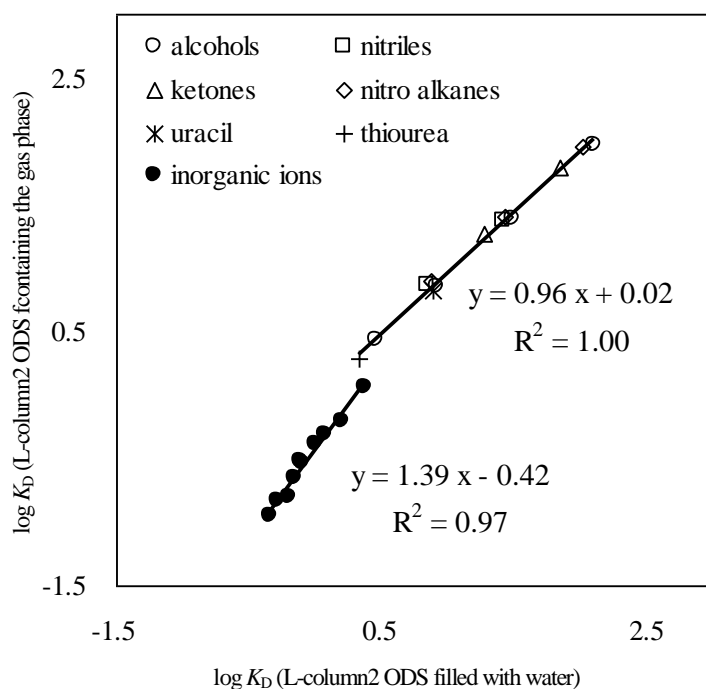


Fig. 1 Plots of $\log K_D$ obtained for L-column2 ODS containing the gas phase against $\log K_D$ for the column filled with water

4 文献

- (1) S. Gopalakrishnan, D. Liu and H. C. Allen, *Chem. Rev.*, **106**, 1155 (2006).
- (2) M. Shibukawa, Y. Takazawa, K. Saitoh, *Anal. Chem.*, **79**, 6279 (2007).
- (3) M. Shibukawa, *Chromatography*, **29**, 13 (2008).
- (4) M. Shibukawa, N. Ohta, *Chromatographia*, **25**, 288 (1988).