

# マイクロ・ナノ気泡をプラットフォームとする分離系の設計と開発

プロジェクト代表者：渋川雅美（理工学研究科・教授）

## 1 緒言

気液界面近傍の水は、気相との界面の存在によって誘起される構造変化によって、それ自身が特異な分子認識能および分離機能を持つのではないかと考えられている。しかし、気液界面を分離場として利用する分離法は起泡分離など界面吸着を利用した濃縮法以外には知られていない。一方、気相自体も揮発性成分に対しては分離場として機能するはずであるが、ガスクロマトグラフィーにおいてキャリアとして用いられていることからわかるように分離媒体として用いられることは少ない。これは主に気液界面の面積および気相の密度が一般に非常に小さいことに起因している。一方、近年マイクロメートルあるいはナノメートルスケールの気泡（マイクロ・ナノ気泡）が水中に安定に存在しうることが明らかにされている。我々は、最近疎水性多孔質粒子を充填したカラムに水を通液し、圧力を調整すると細孔内にナノ気泡が発生し、これが分離媒体として機能しうることを独自に創案した HPLC による計測法を用いて明らかにした。本研究では、疎水性多孔質粒子内部にナノ気泡を発生させる方法、および高速向流クロマトグラフィー (HSCCC) カラム内でマイクロ気泡を発生させる方法を用いて気泡を固定化し、これをプラットフォームとする新しい分離系を構築することを目的とした。

## 2 実験

### 2. 1 HPLC

カラムはインタクト製の Cadenza 5CD-C18（細孔径 120 Å）を用い、カラム温度は 25 ないし 60 °C に設定した。試料化合物には *n*-アルコール、ケトン、ニトロアルカン、エステル、エーテル、ハロゲン化炭化水素などを用い、UV あるいは示差屈折率検出器で検出した。カラム内全液相体積  $V_0$  は D<sub>2</sub>O の保持体積より求めた。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<sup>1)</sup>により、NaCl と NaClO<sub>4</sub> を溶離電解質、および IO<sub>3</sub><sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、I<sup>-</sup>、SCN<sup>-</sup> をプローブイオンとして測定した。また溶媒和液相体積  $V_S$  は  $V_0$  と  $V_m$  の差をとることにより算出した。

### 2. 2 HSCCC

HSCCC 装置は日立東京エレクトロニクス製 J 型高速向流クロマトグラフを用い、カラムとして内径 1.5 mm、内容量 16.5 ml のテフロンチューブを使用した。検出は UV 検出器を用いて行った。

## 3 結果と考察

高圧下疎水性の多孔質粒子に水を満たした後、圧力を解放すると水が細孔内から排出されることがすでに明らかにされている。<sup>2,3)</sup>このとき、細孔内は気相（水蒸気あるいは水に溶解していた気体成分）で満たされていると考えられる。そこでまず、C18 シリカ細孔内に安定に気相を形成する方法を検討した。Cadenza 5CD-C18 カラムをメタノールで満たし、ついで 14 MPa の加圧下でこれを水で置換した後、カラムの圧力を開放してからの経過時間に対する 1-プロパノールおよびニトロエタンの保持体積の依存性を 25 °C と 60 °C について調べた。得られた結果を図 1 に示す。時間の経過にもなって両化合物の保持体積は減少し、その後一定値となっていることがわかる。この結果は充填剤細孔内に気相が形成され、液相水が排除されたことによる。60 °C では、両化合物の保持体積が 25 °C よりも急速に減少して一定値に達しており、気相の形成が速いことがわかった。また、この過程で両化合物の保持が逆転していることから、生じた気

相によって分離選択性が変化するという極めて興味ある結果が得られることが明らかになった。

次に、気相を細孔内に形成させたカラムと水で完全に満たしたカラムについて、種々の化合物の保持挙動を調べた。ブromoエタンと酢酸イソプロピルおよび1-ブタノールと1-ニトロプロパンについてのクロマトグラムを図2に示す。図2より、気相が生成すると酢酸イソプロピルよりもブromoエタン、1-ブタノールよ

りも1-ニトロプロパンの保持が大きくなり、溶出順が逆転することがわかる。これらの結果から、気相を細孔内に含むカラムでは、これが固定相として機能し、水溶液中の無限希釈活量係数  $\gamma^{\infty}$  と純物質の蒸気圧  $p^*$  が大きい化合物ほど保持が大きくなることが明らかになった。さらに、カラム内に気相を形成させた後、カラムに加える圧力を増大させたところ、 $\gamma^{\infty}$  または  $p^*$  の値が小さい化合物の保持が著しく増加し、分離選択性の変化が確認された。これは充填剤細孔内から排除された水が再び細孔内に侵入したためであると考えられる。このことは、カラムに加える圧力を変えることによって気相体積を変化させ、それによって分離選択性を制御できることを示しており、新たな分離機能を持つHPLCとしての可能性を有することが明らかになった。

一方、HSCCCカラム内への気相の固定化を試みたところ、予めカラム内から水を完全に抜き、次いでカラムを300 rpmで回転させながら水を送液することによって気泡をカラム内にとどめることが可能であることが分かった。しかし、固定化できた気相体積はわずかに1 mlで、カラム内容積の5%程度であった。これは、疎水性多孔質粒子を用いた気泡の固定化で得られた20%よりもかなり小さい。しかし、HSCCC法は気泡を固体化する単体が不要であるという利点を持っているので、今後、回転数、流量、温度、溶媒組成等の条件によって固体化量がどのように変化するかを検討し、気泡量の増大を目指したいと考えている。

#### 4 文献

- (1) M. Shibukawa, N. Ohta, *Chromatographia*, **25**, 288 (1988).
- (2) 長江徳和, 分析化学, **59**, 193-205 (2010).
- (3) M. Shibukawa, Y. Kondo, Y. Ogiyama, K. Osuga, S. Saito, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 15925-15935 (2011).

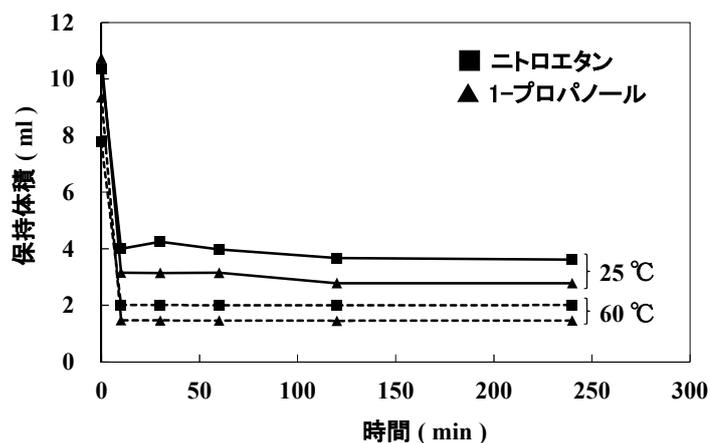


図1 水を満たした後のカラムにおける圧力解放時間に対する保持体積の依存性

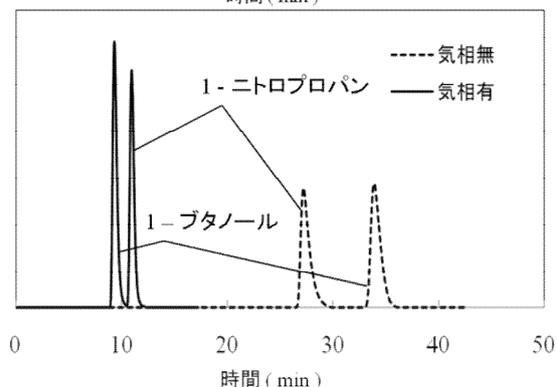
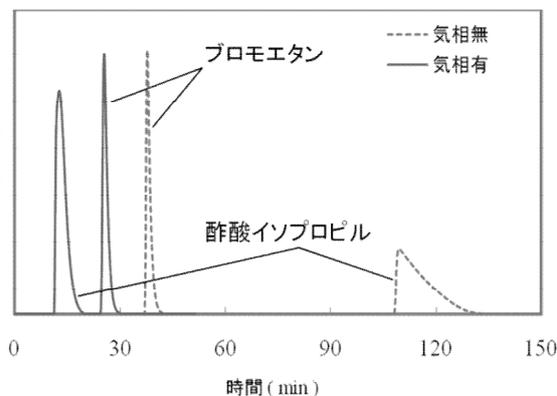


図2 気体固定相の有無による分離挙動の変化. カラム温度: 60°C, 流量: 0.9 ml/min.