

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	移動相成分の等温過剰吸着の精密評価と液体クロマトグラフィーの分離機構における吸着層の役割の解明
Title(English)	
著者(和文)	大橋潤二
Author(English)	Ohashi Junji
出典(和文)	学位:博士(理学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第10930号, 授与年月日:2018年9月20日, 学位の種別:課程博士, 審査員:岡田 哲男,小松 隆之,河野 正規,西野 智昭,福原 学,渋川 雅美
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10930号, Conferred date:2018/9/20, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻： Department of	化学	専攻	申請学位 (専攻分野)： Academic Degree Requested	博士 Doctor of	(理学)
学生氏名： Student's Name	大橋 潤二		指導教員 (主)： Academic Supervisor(main)	岡田哲男	教授
			指導教員 (副)： Academic Supervisor (sub)		

要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

【序論】

液体クロマトグラフィーは医薬品等の有機化合物を分析する手法として広く用いられており、分析対象の構造や特性に応じて、逆相、順相、イオン交換などの固定相を使い分ける必要がある。なかでも、逆相液体クロマトグラフィーは広く医薬品の分析に適用されている。逆相液体クロマトグラフィーの固定相表面は疎水性であるため、有機溶媒が優先的に吸着する。この固定相表面に吸着した移動相成分は試料の保持をコントロールする要因の一つとして注目されているが、詳細は解明されていない。また、イオン性の化合物の測定においては再現性の高い保持を得るため、移動相に緩衝溶液や塩が添加される。しかし、塩を添加した溶液からの等温過剰吸着の測定は困難であり、ほとんど検討されていない。本研究では、固定相に吸着した移動相成分の溶質保持への役割の解明を目的として、1) 等温過剰吸着の新規測定法の開発、2) 逆相固定相への過剰吸着の塩添加の影響の解明、3) 陰イオン交換固定相の水和層形成への対イオンの影響の検討を行った。

【結果と考察】

1) Frontal analysis による精密な新規の等温過剰吸着の測定法の構築

Staircase mode で frontal analysis を行うとき、アセトニトリル (ACN) では 190 nm、メタノール MeOH では 190 nm および 200 nm において階段状の破過曲線が検出された。長波長 (e.g. 589 nm) では破過曲線の位置にピークが検出されることを見出した。このピークは破過曲線の溶出位置の屈折率の変化によるものである。このピークを破過曲線の溶出容量とすることにより算出した逆相固定相への有機溶媒の等温過剰吸着は既報 (minor disturbance method) の結果と一致していた。この方法は、多様な固定相と移動相の組み合わせに適用可能であり、吸着溶媒層の保持における役割の解明に資すると考え、以下の系に適用した。

2) 逆相固定相への有機溶媒の吸着に対する塩添加の影響とアルキルベンゼンの保持機構

本法を逆相固定相への有機溶媒の過剰吸着の塩添加の影響に適用した。その結果、塩添加による妨害ピークは認められず、その有用性は明らかであった。ACN の過剰吸着は、水和エネルギーの大きい H_2PO_4^- を添加すると 8.06 ± 0.04 から $8.58 \pm 0.10 \mu\text{mol m}^{-2}$ に増加し、水和エネルギーの小さい Br^- を添加すると 8.06 ± 0.04 から $7.93 \pm 0.09 \mu\text{mol m}^{-2}$ に減少する。逆相固定相への有機溶媒の過剰吸着の効果は $\text{NaHSO}_4 \approx \text{NaH}_2\text{PO}_4 \approx \text{NaCl} > \text{NaOAc} > \text{NaClO}_4 \approx \text{NaBr}$ であり、Hofmeister 効果と同様の序列であった。水和エネルギーの大きいイオンが ACN 水混液中のミクロな不均一化を促進するため起こると考えた。また、塩の添加により有機溶媒の過剰吸着量を変化させ、静電的相互作用のないアルキルベンゼンの保持と ACN の過剰吸着の関係を検証したところ、負の相関が認められた。ACN の過剰吸着が $7.40 \mu\text{mol/m}^2$ から $8.79 \mu\text{mol/m}^2$ 増加するとき、プロピルベンゼンの保持係数は 16.0 から 14.7 に減少した。この結果は、固定相に吸着した ACN がアルキルベンゼンの保持と競争的であることを示している。また、peak parking moment analysis により、逆相固定相に保持しないウラシルのカラム内の総軸方向分散係数を測定した。その結果、ウラシルのカラム内の総軸方向分散係数は MeOH 水混液では分子拡散係数に比例し、ACN 水混液では比例しなかった。MeOH 水混液は過剰吸着が小さいため、ポア内の溶液組成と移動相の差が小さく、移動相中の値でポア内の分子拡散係数を近似できる。ACN 水混液は過剰吸着が大きいため、ポア内の溶液組成と移動相の差が大きく、移動相中の値でポア内の分子拡散係数を近似できない。以上、吸着した有機溶媒が固定相の特性および性能を決定する重要な因子であることを明らかにした。

3) 陰イオン交換固定相表面の水和層形成への対イオンの影響

陰イオン交換担体への ACN 水混液からの水の過剰吸着の対イオンの効果は $\text{H}_2\text{PO}_4^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- >$

$\text{SCN}^- > \text{ClO}_4^- > \text{PF}_6^-$ であり、Hofmeister 効果と一致していた。30 % (v/v)ACN 水溶液における陰イオン交換担体への水の過剰吸着は対イオンが H_2PO_4^- のときに $20.2 \pm 0.5 \mu\text{mol m}^{-2}$ 、 PF_6^- のときに $4.9 \pm 0.2 \mu\text{mol m}^{-2}$ であった。これは、水和エネルギーの大きい対イオンほど水素結合を強くし、陰イオン交換担体への水の過剰吸着を増加させることに起因していると推察した。また、中性化合物の保持と水の過剰吸着に負の相関が認められた。この結果は、水への溶解度が低い中性化合物の保持が水の吸着による妨害を受けることを示している。

【結論】

種々の溶液からの固定相への等温過剰吸着の測定に適用可能な staircase mode による frontal analysis の測定法を開発した。本法を逆相および陰イオン交換クロマトグラフィーへの等温過剰吸着の塩添加の影響に適用し、水和エネルギーと過剰吸着の相関を明らかにした。また、吸着層の試料の保持機構における役割を明らかにし、試料保持と競合的であることを示した。以上のように、これまで固定相の一部として寄与すると考えられることもあった液体クロマトグラフィー固定相表面の吸着層に関する議論を決着させる知見を得た。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1 copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ (T2R2) にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

(博士課程)
Doctoral Program

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻： 化学 専攻
Department of
学生氏名： 大橋 潤二
Student's Name

申請学位 (専攻分野)： 博士 (理学)
Academic Degree Requested Doctor of
指導教員 (主)： 岡田哲男 教授
Academic Supervisor(main)
指導教員 (副)：
Academic Supervisor(sub)

要旨 (英文 300 語程度)
Thesis Summary (approx.300 English Words)

Abstract

In reversed-phase liquid chromatography, organic eluents are adsorbed on the hydrophobic stationary phase. In last ten years, studies on eluent component adsorption have become popular. However, the effect of the adsorbed layer on the retention mechanism has not been elucidated. The aim of this study is to clarify the effect of adsorbed eluent component on stationary phases on the retention mechanism. The studies are divided into three parts, 1) method development by a novel frontal analysis in the staircase mode, 2) effect of electrolyte addition on excess adsorption isotherm on RP-HPLC, 3) effect of counter ion on excess adsorption of water on anion exchange resin.

Results and discussion

1) Method development by a novel frontal analysis method in the staircase mode

A novel frontal analysis has been developed for the measurement of excess adsorption isotherms of a mobile phase component. The method can be applied to the measurement of the excess adsorption isotherms of organic eluent components from solutions containing electrolyte.

2) Effect of electrolyte addition on excess adsorption isotherm on RP-HPLC

The excess adsorption of acetonitrile increased when NaHSO_4 , NaH_2PO_4 , NaCl or CH_3COONa was added to the mobile phase, whereas the addition of NaBr or NaClO_4 reduced the excess adsorption of acetonitrile. The retention of alkylbenzenes shows negative correlation with the excess adsorption of acetonitrile.

3) Effect of counter ion on excess adsorption of water on anion exchange resin.

The order of effect of anion on excess adsorption isotherms of water on Inertsil AX is similar to Hofmeister's series. The retention of neutral compounds decreases with the increase of the excess adsorption of water, indicating that the adsorbed water interferes with adsorption of neutral compounds onto the stationary phase.

Conclusion

The excess adsorption depends on the type of electrolyte added to mobile phases. In addition, retention of analytes is affected by excess adsorption.

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1 copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ (T2R2) にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).