

自己評価報告書

平成 23 年 4 月 27 日現在

機関番号：12401

研究種目：基盤研究 (B)

研究期間：2008~2011

課題番号：20350034

研究課題名 (和文) 高温高压水を用いた反応選択的分離分析システムの開発と高温水化学反応解析への展開

研究課題名 (英文) Development of reaction-selective separation systems with superheated water and analysis of chemical reactions in aqueous solutions at elevated temperature

研究代表者

渋川 雅美 (SHIBUKAWA MASAMI)

埼玉大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：60148088

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・分析化学

キーワード：クロマトグラフィー・高温高压水・反応解析・XAFS

1. 研究計画の概要

水は高温高压下で極性が大きく低下し、疎水性化合物の溶解度が大きくなることが知られている。この高温高压水を分離媒体として利用することによって従来にはない環境適合型分離分析システムの実現が可能である。本研究では高温高压水を移動相とするクロマトグラフィー (超高温水クロマトグラフィー, SWC) を用いて高温高压下での溶液内化学反応の解析を行うとともに、その研究結果に基づいて、高温高压水を分離媒体としてばかりではなく反応媒体として利用し、SWC と化学種変換 HPLC を融合した新しい環境適合型反応選択の高速分離分析システムを開発することを目的としている。

本研究では以下の3つの課題をそれぞれに対応する SWC システムを構築して段階的に解決し、反応選択性を利用した新規分離分析法を開発するとともに、これらのシステムを利用した溶液内化学反応の解析を目指す。(1)高温高压水中のイオン交換および錯形成反応の平衡と速度に及ぼす温度ならびに圧力効果の解析

イオン交換および錯形成反応を対象とし、その平衡と速度に及ぼす温度の効果を解析する。これと平行して X 線吸収微細構造 (XAFS) によるイオンの水和構造の解析を行い、水溶液内でのイオン反応と水和構造との関係を明らかにする。

(2)高速化学種変換二次元 LC の開発

錯形成反応と酸化還元反応を対象とし、反応の高速化を利用した反応選択的分離分析法を開発する。化学種変換ユニットとしては、固体酸化還元触媒および電解セルを用いる。常温では安定な化学種 (酸化体/還元体, 金属イオン/金属錯体など) として溶液中に存

在する化合物をターゲットとする。

(3)二次的化学平衡分離を目指したオンカラム電気化学的酸化還元化学種変換 SWC の開発

電導性固定相を作用電極として外部から電場を印加することにより酸化還元平衡を制御するオンカラム酸化還元化学種変換 LC を高温高压下で行えるシステムを開発する。

2. 研究の進捗状況

(1) イオン交換 SWC 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するとともに、XAFS 測定用耐圧・耐熱セルを作製し、これを用いてイオンの水和構造の解析を行った。その結果、水溶液内でのイオン交換反応と水和構造との関係を明らかにすることに成功した。また、溶液中ならびに固液界面における化学反応の平衡および速度解析を、HPLC を用いて行なう新たな分析法を開発した。Co(II)の EDTA 錯体の陰イオンとの部分的配位子置換反応と L-alanyl-L-proline の cis-trans 異性化反応についてこの方法を適用し、平衡定数と速度定数を正確かつ高精度に測定できることを明らかにした。さらに、アルキル結合型シリカを充填剤とするカラムを用いて種々のイオンおよび有機化合物の保持挙動を調べ、疎水性充填剤の表面に形成する界面水が固定相として機能することを明らかにした。

(2)多孔質グラファイト粒子 (PGC) を充填したミニカラムを酸化還元化学種変換ユニットとする化学種変換二次元 LC システムを構築した。PGC を過酸化水素水で処理して酸化触媒機能を持たせることにより、鉄鋼中の微量コバルトを、試料を酸に溶解するだけの前処理で定量できることを示した。

(3)塩橋として耐熱性にすぐれたバイコールガラスを用いたカラムを設計・作製した。これに電導性固定相として PGC を充填してカラムを作製し、その分離性能を従来のイオン交換膜チューブを液絡として用いるカラムと比較したところ、理論段数が1桁程度大きいことが明らかになった。

3. 現在までの達成度

②おおむね順調に進展している。

(理由)

課題(1)については、イオン交換 SWC システムの構築と XAFS セルの作製を予定通り達成することができ、すでに期待した成果を挙げている。また、疎水性界面水の分離機能を明らかにすることができたほか、HPLC を用いた反応解析法の開発もほぼ順調で、実際に平衡定数や速度定数の有用な測定法となることを実証しつつある。さらに、これらの研究から派生して、温度制御を利用した水性二相抽出の高速化技術を生み出すことができ、これを使った亜鉛の簡易比色分析法を特許として出願した。課題(2)については、化学種変換二次元 LC システムの構築に成功した。現時点では常温での実験のみであるが、実試料の分析に適用できることを示している。これに対して、課題(3)についてはオンカラム酸化還元化学種変換カラムの製作に必要な多孔質バイコールガラス管 (Corning 社製) の製造が停止されたため、入手不能となり、実験が遂行できない状態になっている。これらを総合して達成度は②と評価した。

4. 今後の研究の推進方策

本研究は 2011 年度 1 年間を残すのみであるが、配位子交換 SWC システムを構築し、錯形成反応の平衡と速度に及ぼす温度の効果を解析するとともに、二次的平衡分離を目指したオンカラム電気化学的酸化還元化学種変換 SWC の開発を、バイコールガラス管に替わる材料を使用して進めたいと考えている。現時点ではイオン交換容量が小さいイオン交換膜チューブを用いてカラムを製作することを考えている。

5. 代表的な研究成果

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 5 件)

- ① E. Sato, S. Miya, K. Saitoh, S. Saito, M. Shibukawa, Reversed-Phase Ion-Pair Liquid Chromatographic Method for Determination of Reaction Equilibria involving Ionic Species: Exemplification of the Method Using Ligand Substitution Reactions of Ethylenediaminetetraacetatochromium(III) Ion

with Acetate and Phosphate Ions, *J. Chromatogr. A*, **1218**, 922-928 (2011), 査読有

- ② 渋川雅美, 代田大祐, 齋藤伸吾, 長澤慎, 齊藤和憲, 南澤宏明, 水性二相抽出を用いた環境水中の微量亜鉛の簡易吸光光度定量, *分析化学*, **59**, 847-854 (2010), 査読有

- ③ M. Shibukawa, T. Shimasaki, S. Saito, T. Yarita, Superheated Water Ion-Exchange Chromatography: An Experimental Approach for Interpretation of Separation Selectivity in Ion-Exchange Processes, *Anal. Chem.*, **81**, 8025-8032 (2009), 査読有

- ④ 渋川雅美, 逆相液体クロマトグラフィーにおける溶質保持に及ぼす移動相溶媒による疎水性充填剤の溶媒和の効果, *Chromatography*, **29**, 13-20 (2008), 査読有

[学会発表] (計 31 件)

- ① M. Shibukawa (Invited Lecture), Detection and quantification of water structuring and functioning as a separation medium in solvation shells on hydrophobic surfaces by liquid chromatography, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2010, 2010 年 12 月 15 日

- ② M. Shibukawa (Keynote Lecture), Use of superheated water as eluent to alter separation selectivity in ion-exchange chromatography, 2010 China-Japan-Korea Symposium on Analytical Chemistry, 2010 年 11 月 2 日

- ③ M. Shibukawa, T. Shimasaki, S. Saito, K. Saitoh, T. Yarita, Superheated water ion-exchange chromatography: A new approach for alteration of selectivity in ion-exchange separation, ACS Organized Contributed Session, Pittsburgh Conference 2010, 2010 年 3 月 4 日

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: 亜鉛の簡易定量法

発明者: 渋川雅美, 齋藤伸吾, 代田大祐, 齊藤和憲

権利者: 埼玉大学, 日本大学

種類: 特許

番号: 2010-122317

出願年月日: 2010 年 5 月 28 日

国内外の別: 国内

[その他]

ホームページ

<http://sucra-rd.saitama-u.ac.jp/search/home.do>