

令和 6 年 6 月 13 日現在

機関番号：13904

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21K05110

研究課題名(和文) 組紐型に配置した超高強度合成細繊維束による新規マイクロ分離媒体の創製

研究課題名(英文) Development of Novel Miniaturized Separation Media with Braided High Performance Synthetic Filaments

研究代表者

齊戸 美弘 (SAITO, Yoshihiro)

豊橋技術科学大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：00303701

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、エンジニアリングプラスチックの構成材料として開発されてきた各種の超高強度合成細繊維を組紐型に配置した、新規マイクロスケール分離媒体について検討した。直径が12から13マイクロメートルの細繊維数百本を束にした上で、これらを各種の形状を有する組紐状に編み上げた後、溶融シリカ等のキャピラリー内に組み込み、少量の試料に対しても効率的に機能する新規分離媒体を開発した。多数の細繊維から構成されることから、極めて大きな表面積を得ることが可能であり、これらの細繊維表面での相互作用により、分析対象試料溶液中の微量化合物の効率的分離・抽出が可能であることを確認した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、先端複合材料分野で開発されてきた極めて高強度の合成細繊維を分離科学における新規なマイクロスケール分離の分離媒体として応用しており、更に、その際、細繊維を組紐状に編み上げてキャピラリー内に導入している。この組紐型配置は、従来の分離分析分野において開発・検討されてきた形態の分離・抽出媒体とは全く異なるデザインである。また、組紐は、日本の伝統技術のひとつであり、長らくの間、衣類等の紐として使われてきたものの、科学技術分野における応用はほとんどされてこなかったことから、本研究の新規性・独創性は顕著であり、学術的意義のみならず新規技術としての社会的意義も大きいと考えられる。

研究成果の概要(英文)：In this work, new separation media were prepared with several synthetic filaments originally developed for engineering plastics. Some bundles of the filaments, consisted of several hundreds of fine synthetic filaments having a typical diameter of 12-13 micro-m, were aligned as a type of braided configuration. Miniaturized separation media were developed by inserting the braided filaments typically into a fused-silica capillary. Taking advantage of a large surface area of these fine filaments, an effective interaction between the analyte of interest and the surface of the filaments was confirmed for the extraction and separation from the aqueous solution.

研究分野：分離分析化学

キーワード：組紐 合成細繊維 マイクロ試料前処理 マイクロカラム 二次元分離

## 様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

分離分析化学において最近最も注目されている研究課題のひとつに、新規な高性能試料前処理技術の開発があり、また、その小型化についても検討されている。これは、近年の分離分析実務に対する要求が極めて高度化しており、液体クロマトグラフィーおよびガスクロマトグラフィーに代表される高性能分離技術を用いて分離分析する際においても、多くの場合において、その学術的・科学的理論や物性に基づいて条件を最適化し、かつ、個々の分析対象物質に適した試料前処理操作が必要であり、また、その操作効率の更なる向上が期待されてきているからである。化学分野の中でも分析化学、特に分離分析化学の分野においては、実試料の分離分析に適合することが分析法に要求される最優先の課題である場合が多く、旧式あるいは他の手法の単なる流用に近い手法であっても、そのまま使用されてきた技術も依然として多く存在する。ところが、このような手法には性能や応用範囲に限界が存在し、より高性能で高速処理が可能な分離分析法の開発を念頭に、科学的理論に基づいた新規材料・手法ならびに装置の開発が近年特に求められている。

本研究者らは、これまでの研究において、液体クロマトグラフィーおよびガスクロマトグラフィーの分離媒体として合成高分子繊維充填型カラムを、また、マイクロスケールの試料前処理技術として、合成高分子充填型マイクロ試料前処理デバイスを開発し、これらの周辺技術への応用についても幅広く検討してきた。特に、多数の高耐熱性合成細繊維を金属キャピラリー内部に管軸方向と平行に充填して開発した高温ガスクロマトグラフィー用繊維充填キャピラリーカラムは、従来の分離カラムとは全く異なる内部構造を有している。性能面においても、これまでに開発・実用化されてきた充填カラムおよび中空キャピラリーカラムの両者の問題点を同時に解決した新規技術として、この分野では世界的に広く知られている。また、試料前処理技術として、上記分離カラムの技術を応用した米粒サイズの小型試料前処理カートリッジも開発し、環境水分析などに代表される微量分離分析にも対応できる高感度分離分析法へと応用している。更に、合成高分子繊維の表面を誘導体化反応により化学修飾することにより、細繊維表面に有機官能基を導入し、目的に合った選択性・分離性能を有する抽出・分離媒体の開発にも成功している。

### 2. 研究の目的

本研究では、耐熱性・耐薬品性を有し機械的強度も優れた超高強度合成細繊維数百本から成る細繊維束を複数使用し、内部に他の材料を内包できる組紐型の試料抽出・分離媒体を作製する。

これまでの繊維平行充填型キャピラリーを応用したクロマトグラフィー用新規分離媒体および試料前処理用新規抽出媒体の作製には、その細繊維充填プロセスにおいて一定の制限があり、使用できる細繊維の種類等が限定されていた。本研究課題は、上記に代表されるこれまでの研究過程で得られた細繊維材料に対する知見をもとに、組紐形状を有する新規な試料抽出媒体・分離媒体を作製し応用するものである。細繊維束を複数編み上げて作製することから、組紐表面の平滑性を確保できるほか、組紐を充填する抽出キャピラリー内の空隙体積を大幅に低減できる。また、多数の細繊維により、大きな繊維総表面積を確保できることから、多様な選択性を有し、抽出性能に優れたマイクロスケールの試料前処理デバイスが開発できる。組紐内部に金属線等を導入した抵抗加熱制御も適用可能である。

多数の細繊維を編み込んで作製する組紐は、日本の伝統技術として長く受け継がれて来た技術ではあるものの、衣料や一部の高圧ホース材料などの工業製品を中心に利用されているのみである。本研究で検討する、分離分析化学分野における応用、最先端の超高強度合成繊維の導入、分子認識に基づいた材料デザイン、更にその複合化等については、分離分析化学分野における新規技術として顕著な学術的独創性・新規性が存在するものと考えられ、その意義は大きい。

### 3. 研究の方法

#### (1) 各種組紐型媒体作製条件の最適化

標準的な手順として、それぞれ数百本の合成細繊維から成る細繊維の束を4本から8本程度組合せて組紐を作製し、熔融シリカ製あるいはPEEK(ポリエーテルエーテルケトン)樹脂製のキャピラリー内へ充填する。この際、組紐内部に形成される空間に、従来の細繊維平行充填型では充填が困難であった比較的機械的強度の低い細繊維を内包させることができる。また、ステンレスなどの導電性の金属ワイヤーを内部に導入することにより、抵抗加熱タイプの試料抽出キャピラリーが作製できる。この組紐型媒体を各種条件で作製した。本研究では、一繊維束あたりの細繊維本数、繊維束の本数、ならびに編み上げる際に張力として組紐にかける荷重等の条件を最適化することにより、目的のキャピラリー内径に適合した外径・性能を有する各種組紐を作製し、系統的に評価した。

#### (2) 分離媒体としての可能性の検討と評価

本研究で開発する組紐型の抽出媒体を充填したショートキャピラリーは、クロマトグラフィーの分離媒体、すなわちマイクロカラムとしても機能することが予想される。これまでの予備実験において、長さ数十cm程度までの組紐充填キャピラリーカラムの試作に成功している。組紐

の作製条件や細繊維の種類、その表面化学修飾などを更に検討し、第一選択としてガスクロマトグラフィーの充填キャピラリーカラムを作製し、その実用可能性について確認した。特に、熱伝導性に優れた金属線を内部に入れたタイプでは、新規な内部構造を有する充填キャピラリーカラムとして、内部の熱容量を抑えた高速昇温可能な分離カラムが作製できるものと考えられる。この分離カラムを用いて、分子量の異なる多成分から構成される分析対象試料、例えばポリエチレン混合物等の高感度かつ、高速な分離への応用も検討した。

(3) 二次元分離インターフェイスとしての性能評価

内部に金属線を入れたタイプは、二次元クロマトグラフィー、特に、二次元ガスクロマトグラフィーのカラム間インターフェイス、すなわちモジュレーターとしての応用可能性が想定できることから、抵抗加熱の導入による、高速で、かつ電氣的制御のみで作動を精密操作できる新規二次元ガスクロマトグラフィー用モジュレーターとしての可能性の検討も行った。

#### 4. 研究成果

最初に、組紐を構成する各種高強度合成細繊維の性能を比較検討し、ポリベンゾオキサゾール系の合成細繊維ならびに芳香族ポリアミド系の合成細繊維を優先候補として選定し、これらを使用した組紐の作製条件について検討した。実際の使用を想定した機械的強度、耐有機溶媒性、耐熱性等についても確認し、これらの合成細繊維が本研究で使用を想定している各種条件下での継続使用に十分に耐え得る性能を十分に超える高い性能を有することを確認した。細繊維束の本数、作製時の張力などについて、異なった各種編み上げ条件において実際に作製した組紐は、それぞれ異なった形状ならびに外形を有しており、使用を想定している各種キャピラリーへの充填に際しても、抽出キャピラリーの性能に特に大きく影響するものと想定される内部空隙体積の大きさも含めて、これらの組紐が十分に目的に適合することを確認した。それぞれ数百本の細繊維から形成される細繊維束を組紐状に編み上げる際、組紐内部に形成される空洞部に他の各種繊維状の素材を導入した。これにより、組紐の構成要素として高強度の合成細繊維束を導入することにより、編み上げ後の組紐表面の平滑性を確保しつつ、キャピラリー内部へ充填時の空隙体積を大幅に低減できる一方で、多数の細繊維による大きな総表面積を確保できることから、従来法に比べて、多様な抽出・分離選択性を有し、抽出性能に優れたマイクロスケール試料前処理媒体ならびに分離媒体が開発できた。

更に、組紐内部に高熱伝導性の細い金属ワイヤーを導入する新規マイクロ試料抽出デバイスについても検討した。この組紐内に内蔵された金属ワイヤーに電源装置からの電流を通電することにより、水系試料中の微量芳香族化合物に対して試料の抽出が可能であり、かつ、抵抗加熱による効率的な試料脱着が達成できたことから、金属ワイヤー内蔵型細繊維組紐のマイクロスケール試料前処理デバイスとしての有用性が確認できた。今後、より精密な通電プログラムに基づく高速かつ精密な温度管理を行うこと、組紐を充填する細管の材料等を最適化することにより、液体試料用の高性能試料前処理デバイスとしてのみならず、高速昇温分離用充填キャピラリーカラムへの応用、更には、二次元分離インターフェイス、すなわちモジュレーターとしての応用も考えられる。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計12件（うち査読付論文 12件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 7件）

1. 著者名 Ueta Ikuo, Kamei Syuhei, Saito Yoshihiro	4. 巻 1685
2. 論文標題 Needle extraction device for rapid and quantitative gas chromatographic determination of volatile chlorinated hydrocarbons and benzene in soil	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Chromatography A	6. 最初と最後の頁 463586 ~ 463586
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.chroma.2022.463586	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 UETA Ikuo, KOMATSU Taiga, NAKAGAMI Koki, SAITO Yoshihiro	4. 巻 43
2. 論文標題 Super Absorbent Polymer for Water Removing Process Followed by a Needle-Type Extraction to the Effective Collection of Methanol in Water Samples	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 CHROMATOGRAPHY	6. 最初と最後の頁 127 ~ 132
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.15583/jpchrom.2022.014	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 UETA Ikuo, MIYAZAKI Aya, YANO Shinichiro, KIKUCHI Ryosuke, NAKAGAMI Koki, SAITO Yoshihiro, KAWATA Keishi	4. 巻 43
2. 論文標題 Evaluation of Volatility of Bendamustine Using Solid Phase Extraction-Type Extraction Device	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 CHROMATOGRAPHY	6. 最初と最後の頁 87 ~ 91
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.15583/jpchrom.2022.003	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Ueta Ikuo, Komatsu Taiga, Fujimura Koji, Saito Yoshihiro	4. 巻 85
2. 論文標題 Porous Membrane-Assisted Purge and Trap Sampling for Determination of VOCs in Gas Chromatography with Needle-Type Extraction Device	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chromatographia	6. 最初と最後の頁 7 ~ 12
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s10337-021-04103-1	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 SUMIYA Ohjiro, NAKAGAMI Koki, UETA Ikuo, SAITO Yoshihiro	4. 巻 43
2. 論文標題 Molecular Shape Selectivity for Polycyclic Aromatic Compounds on a Poly(benzoguanamine-co-melamine-co-formaldehyde) Stationary Phase in Reversed-Phase Liquid Chromatography	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 CHROMATOGRAPHY	6. 最初と最後の頁 47 ~ 51
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.15583/jpchrom.2022.001	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Ueta Ikuo, Hayashibe Mizuki, Sumiya Katsunori, Ariizumi Yuki, Fujimura Koji, Saito Yoshihiro	4. 巻 3
2. 論文標題 Polydimethylsiloxane-coated macroporous silica adsorbent in thermal desorption gas chromatography	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of Chromatography Open	6. 最初と最後の頁 100084 ~ 100084
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jcoa.2023.100084	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Ueta Ikuo, Sumiya Katsunori, Fujimura Koji, Ariizumi Yuki, Kikuchi Ryosuke, Kawata Keishi, Saito Yoshihiro	4. 巻 40
2. 論文標題 Volatile anticancer drug determination by thermal desorption technique with polydimethylsiloxane-coated macroporous silica adsorbent in gas chromatography-mass spectrometry	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Analytical Sciences	6. 最初と最後の頁 3 ~ 8
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s44211-023-00449-8	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 UETA Ikuo, KAMEI Syuhei, NAKAGAMI Koki, SAITO Yoshihiro	4. 巻 44
2. 論文標題 Determination of Volatile Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soil Using Needle-Type Extraction	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 CHROMATOGRAPHY	6. 最初と最後の頁 139 ~ 143
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.15583/jpchrom.2023.017	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 UETA Ikuo, MAKABE Hiroto, MASUDA Suguru, NAKAGAMI Koki, SAITO Yoshihiro	4. 巻 44
2. 論文標題 Foam-Eliminatory Purge-and-Trap Technique Using a Functional PTFE Membrane and Needle-Type Extraction Device to Determine Flavors in Drink Samples	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 CHROMATOGRAPHY	6. 最初と最後の頁 133 ~ 137
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.15583/jpchrom.2023.014	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Ueta Ikuo, Kato Eriko, Saito Yoshihiro	4. 巻 39
2. 論文標題 Sampling bag-based emission chamber for measuring volatile organic compounds from household materials using solid-phase extraction-type collection device	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Analytical Sciences	6. 最初と最後の頁 1615 ~ 1621
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s44211-023-00375-9	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ueta Ikuo, Kawamura Shunsuke, Saito Yoshihiro	4. 巻 6
2. 論文標題 Miniaturized liquid extraction cartridge with a functional porous polytetrafluoroethylene membrane for the determination of formaldehyde in gaseous samples	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 SEPARATION SCIENCE PLUS	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/sscp.202300033	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 UETA Ikuo, SUZUKI Hyuma, KOYAMA Tomoya, SAITO Yoshihiro	4. 巻 45
2. 論文標題 Adsorption of Gaseous Organic Compounds onto PM2.5 During Air Sampling	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 CHROMATOGRAPHY	6. 最初と最後の頁 79 ~ 83
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.15583/jpchrom.2024.002	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計15件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 小松 虎凱, 植田 郁生, 齊戸 美弘
2. 発表標題 吸水性ポリマーと針型濃縮デバイスを用いる水中メタノールの分析
3. 学会等名 第29回クロマトグラフィーシンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 河村 俊輔, 植田 郁生, 齊戸 美弘
2. 発表標題 PTFE膜小型インピンジャーを用いた空气中ホルムアルデヒドの定量分析
3. 学会等名 第29回クロマトグラフィーシンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 亀井 脩平, 植田 郁生, 齊戸 美弘
2. 発表標題 針型濃縮デバイスを用いる土壌中揮発性有機化合物のガスクロマトグラフィー分析
3. 学会等名 第29回クロマトグラフィーシンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 中神光喜, 隅谷王士郎, 阿野智樹, 柚木孝太, 植田郁生, 齊戸美弘
2. 発表標題 新規ポリマーベース固定相における多環芳香族化合物の分子形状選択性
3. 学会等名 第29回クロマトグラフィーシンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 中神 光喜, 植田 郁生, 齊戸 美弘
2. 発表標題 メラミン樹脂を新規分離媒体として導入した逆相液体クロマトグラフィー
3. 学会等名 日本分析化学会第71年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 林部 瑞季, 植田 郁生, 藤村 耕治, 齊戸 美弘
2. 発表標題 ポリジメチルシロキサン被覆マクロ孔シリカ粒子を吸着剤に用いる加熱脱着GC分析
3. 学会等名 第33回クロマトグラフィー科学会議
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 中神 光喜, 阿野 智樹, 柚木 孝太, 植田 郁生, 齊戸 美弘
2. 発表標題 ポリブチレンテレフタレート固定相におけるアルキルピラジン類の保持挙動
3. 学会等名 第33回クロマトグラフィー科学会議
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 中神 光喜, 隅谷 王士郎, 清水 佳一, 植田 郁生, 齊戸 美弘
2. 発表標題 逆相液体クロマトグラフィーにおけるPoly(4-vinylpyridine)固定相の保持挙動
3. 学会等名 第28回クロマトグラフィーシンポジウム
4. 発表年 2021年



1. 発表者名 中神 光喜, 隅谷 王士郎, 植田 郁生, 齊戸 美弘
2. 発表標題 Poly(butylene terephthalate)およびPoly(4-vinylpyridine)固定相を用いたLCにおける芳香族化合物の分子形状認識
3. 学会等名 日本分析化学会第70年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 中神 光喜, 隅谷 王士郎, 植田 郁生, 齊戸 美弘
2. 発表標題 Poly(butylene terephthalate)およびPoly(4-vinylpyridine)をリガンドに用いたシリカベースLC固定相の芳香族化合物に対する分子形状選択性
3. 学会等名 クロマトグラフィー次世代技術セミナー2021 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 中神 光喜, 隅谷 王士郎, 阿野 智樹, 柚木 孝太, 植田 郁生, 齊戸 美弘
2. 発表標題 逆相液体クロマトグラフィーにおけるPoly(butylene terephthalate)固定相の分子形状選択性
3. 学会等名 第32回クロマトグラフィー科学会議
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 中神光喜, 山口綾友, 河野凌雅, 植田郁生, 齊戸美弘
2. 発表標題 アルキルベンゼン類に対するポリブチレンテレフタレート固定相の分子形状認識能
3. 学会等名 第30回クロマトグラフィーシンポジウム
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 近藤 大輔, 植田 郁生, 齊戸 美弘
2. 発表標題 針型濃縮デバイスを用いた製剤中の残留有機溶媒の新規分析方法の検討
3. 学会等名 日本分析化学会大72年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 中神光喜, 植田郁生, 齊戸美弘
2. 発表標題 ポリマー結合型シリカベース固定相における芳香族化合物に対する分子形状認識能
3. 学会等名 日本分析化学会第72年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 中神光喜, 村岡 京, 小池凌太, 山口綾友, 河野凌雅, 植田郁生, 齊戸美弘
2. 発表標題 チューブ状炭酸マグネシウムを抽出媒体として導入した試料前処理
3. 学会等名 第34回クロマトグラフィー科学会議
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計2件

1. 著者名 中神光喜, 植田郁生, 齊戸美弘 (担当:分担執筆)[執筆者 57名]	4. 発行年 2022年
2. 出版社 技術情報協会	5. 総ページ数 566
3. 書名 クロマトグラフィー分析における分離・抽出媒体としてのポリイミドの応用(ポリイミドの高機能設計と応用技術)	

1. 著者名 植田郁生, 中神光喜, 齊戸美弘 (担当:分担執筆)[執筆者 131名]	4. 発行年 2023年
2. 出版社 NTS	5. 総ページ数 912
3. 書名 第3編, 第4章, 第1節 ガスクロマトグラフィー (多孔質体ハンドブック - 性質・評価・応用 - )	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------