

平成 30 年 6 月 12 日現在

機関番号：13904

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05537

研究課題名(和文) ポリイミドを出発物質とした新規表面多孔性分離媒体の創製

研究課題名(英文) Development of Novel Porous Polyimide-Coated Separation Media

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) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、ポリイミドを出発物質として、表面多孔性を有する新規な試料抽出媒体ならびにクロマトグラフィー用の分離固定相を開発した。コアとなる粒子表面を、ポリイミドを重合させながら被覆することにより、均一な粒子径を有する球状微粒子を合成するとともに、その後の加熱処理による縮合反応を利用して表面に架橋ポリイミドの薄層を形成させた。これにより、芳香族化合物に対して、従来の固定相とは異なる分子形状選択性を示す液体クロマトグラフィー用固定相ならびに試料前処理媒体を作製することに成功した。

研究成果の概要(英文)：In this work, novel polyimide-based stationary phases in liquid chromatography and novel sample extraction media in solid-phase extraction have been developed. Coated with cross-linked polyimide materials onto the surface of core particles having uniform particle size, the developed materials showed a retentivity as a stationary phase in liquid chromatography and also showed an extraction capability in solid-phase extraction. A different molecular shape selectivity from conventional stationary phases, such as octadecylsilica, for the retention of a group of aromatic compounds as the sample probe, was obtained in liquid chromatography.

研究分野：マイクロ分離科学

キーワード：ポリイミド 表面多孔性粒子 抽出媒体 試料前処理 分離媒体 クロマトグラフィー 微量分離分析
環境分析

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、高性能試料前処理技術の開発がある。これは、近年の分離分析に対する要求が極めて高度化しており、クロマトグラフィーに代表される分離技術を用いて分析する場合でも、その多くの場合において、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、その操作効率の向上が一層期待されてきているからである。

繊維状の合成高分子を試料前処理の抽出媒体として応用するマイクロ試料前処理ならびに、クロマトグラフィーの分離媒体として用いる小型キャピラリーカラムは、最近、本研究者らが研究に取り組んできている新規技術であり、これまでに種々の化学構造を有する合成高分子を応用している。また、合成高分子繊維の表面を化学修飾することにより、目的に合った選択性を有する抽出・分離媒体を開発することにも成功し、その応用可能性が立証されてきている。

2. 研究の目的

上記の背景・研究成果を受けて、本研究課題では、ポリイミドを出発物質とする新規固相抽出・分離媒体を開発することを目的とした。ポリイミドは、その代表的化学構造が、これまでに検討した繊維状合成高分子と一部類似しているものの、重合後（もしくは重合中）に架橋反応を進行させることが容易であり、その機械的強度のみならず、耐熱性・耐溶媒性も極めて高い。従って、各種ポリイミドのみを重合させてそれ自体を粒子状の抽出・分離媒体とすることができるほか、コアとなる微粒子表面に化学的に安定した薄膜状の被覆を形成させることも可能である。

また、被覆時にポリマー鎖を縮合させることにより、表面に芳香環を主とする多孔性薄膜形成が可能であり、新規な選択性を有する固相抽出媒体ならびにクロマトグラフィー用固定相を開発できると考えられる。

3. 研究の方法

本研究課題では、最初に各種ポリイミドの合成条件を最適化することにより、粒径が均一な球状ポリイミド微粒子の合成方法を検討した。また、このポリイミド微粒子をマイクロ抽出カートリッジに充填し、液体試料中に含まれる微量分析対象物質の抽出実験を行うとともに、その化学構造と抽出選択性について詳しく検討し、ポリイミド合成における出発物質の化学構造の最適化を行った。

次に、シリカゲル等のコアとなる粒子表面にポリイミドを重合させながら被覆し、ポリイミド被覆微粒子を合成し、その抽出媒体・分離固定相（すなわち液体クロマトグラフィーならびにガスクロマトグラフィーの固定相としての応用例）としての性能評価を行った。

4. 研究成果

本研究では、ポリイミド（代表的な合成法を図1に示す）を出発物質として、新規な選択性を有する試料抽出媒体ならびにクロマトグラフィー用の分離固定相を開発した。また、その新規分離媒体・抽出媒体としての性能評価を行った。本研究課題における主な検討項目は以下の通りである。

(1) [ポリイミド微粒子の抽出性能評価]

図1に代表例を示すように合成した各種ポリイミド微粒子を内部に充填した小型の抽出デバイスを作製し、モデル水試料からの抽出性能を評価（装置図の概略を図2に示す）した。試料溶質として種々の極性・化学構造を有する芳香族化合物群を用いることにより、その抽出選択性と試料溶質の分子構造および物性との関連についても確認した。

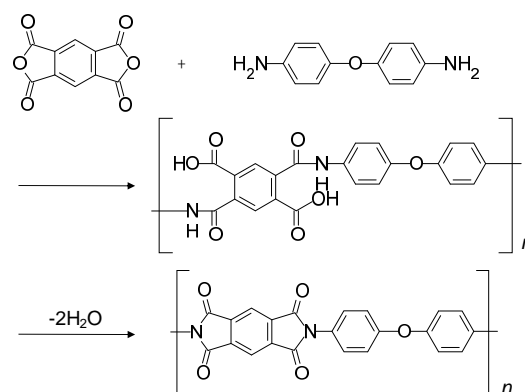


図1. 一般的なポリイミドの合成スキーム。

(2) [ポリイミド被覆微粒子の開発と抽出性能評価]

抽出媒体として期待できる化学構造を有する架橋タイプのポリイミド（予想される化学構造を図3に示す）を、コアとなる微粒子表面に被覆することにより、ポリイミド被覆粒子を作製した。また、抽出媒体としての性能を維持したまま、効率よく薄膜状に被覆し得る作製条件を確認するとともに、その抽出選択性と微粒子構造（膜厚、粒子径、コア粒子材料等）について系統的に検討することにより、新規抽出媒体の開発に成功した。

(3) [クロマトグラフィー固定相としての可能性評価]

ポリイミド被覆微粒子を液体クロマトグラフィーならびにガスクロマトグラフィーの分離固定相としても使用し、その分離選択性とポリイミド化学構造との関係について検討するとともに、従来の固定相との差異について確認した。また、合成したポリイミド被覆微粒子の化学構造・粒子径・粒子形状等と、有機溶媒中での使用ならびに高温条件下での長時間使用における耐久性についても検討した。更に、各種の多環芳香族化合物を溶質に使用し、溶質に対する分離選択性についても従来の固定相と比較した。

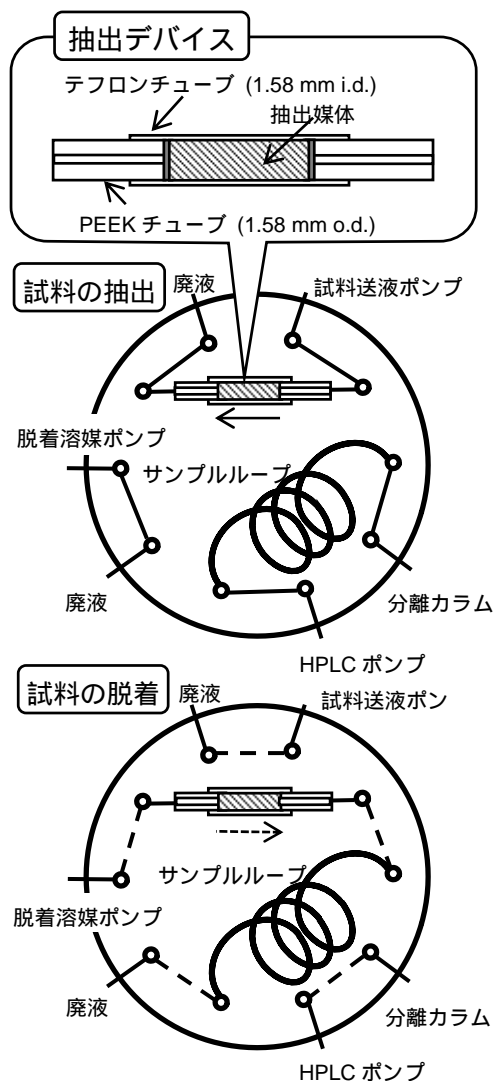


図 2 . オンライン抽出デバイスの概略図.

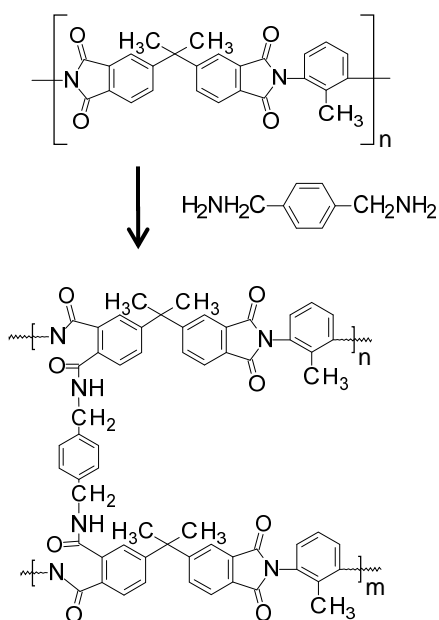


図 3 . 架橋ポリイミドの化学構造の一例.

その結果、今回開発したポリイミド被覆型粒子固定相は、同様の化学構造を有する微粒子状のポリイミドを同様に使用した場合と類似した分離選択性を示すことが明らかとなった。また、シリカゲル粒子コアにポリイミドを被覆することにより、最終的な粒子径およびその分布が安定するとともに、それに伴うクロマトグラフィー固定相としての分離性能の向上（分離段数の向上）も確認することができた。

ポリイミド固定相の多環芳香族化合物に対する選択性は、広く市販品の汎用固定相として用いられてきているオクタデシルシリカ固定相ならびにフェニル系固定相とは大きく異なり、溶質分子の平面性や細長さなどに関しては、ポリイミドの化学構造に由来すると考えられる、特異的な溶質分子形状認識能が認められた。

5 . 主な発表論文等

(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 13 件)

O. Sumiya, T. Tazawa, K. Nakagami, Y. Shirai, K. Moriuchi, I. Ueta, Y. Saito, "Spherical Polyimide Particles as a Novel Stationary Phase in Liquid Chromatography," *Chromatography*, 39 [掲載決定], 2018. [査読有].

DOI: 10.15583/jpchrom.2018.010.

O. Sumiya, K. Nakagami, R. Koike, I. Ueta, Y. Saito, "Retention Behavior of Polycyclic Aromatic Compounds in a Novel Polymer-Based Stationary Phase Liquid Chromatography," *Chromatography*, 39, 97-103, 2018. [査読有].

DOI: 10.15583/jpchrom.2018.009.

K. Nakagami, O. Sumiya, T. Tazawa, T. Monobe, M. Watanabe, I. Ueta, Y. Saito, "Polyimide Filaments as a Novel Stationary Phase in Packed-Capillary Gas Chromatography," *Chromatography*, 39, 91-96, 2018. [査読有].

DOI: 10.15583/jpchrom.2018.008.

K. Nakagami, T. Tazawa, O. Sumiya, I. Ueta, Y. Saito, "Simultaneous Derivatization and Extraction of Volatile Amines with Fiber-Packed Needle and Subsequent Analysis in Gas Chromatography," *Chromatography*, 39, 75-81, 2018. [査読有].

DOI: 10.15583/jpchrom.2018.005.

T. Sato, Y. Saito, A. Kobayashi, I. Ueta, "Separation of Triglycerides in Oils and Fats by Comprehensive Two-Dimensional Liquid Chromatography and the Determination of the Fatty Acid Composition in Gas Chromatography," *Chromatography*, 39, 67-74, 2018. [査読有].

DOI: 10.15583/jpchrom.2018.004.

I. Ueta, Y. Nakamura, S. Kawakubo, Y. Saito, "Determination of Aqueous Formic and Acetic Acids by Purge-and-Trap Analysis with a Needle-Type Extraction Device and Gas Chromatography Barrier Discharge Ionization Detector," *Analytical Sciences*, 34, 201-205, 2018. [査読有]
DOI: 10.2116/analsci.34.201.

Y. Saito, I. Ueta, "Miniaturization for the Development of High Performance Separation Systems," *Chromatography*, 38, 85-94, 2017. [査読有].
DOI: 10.15583/jpchrom.2017.019.

H. Ohta, E. Wlodarczyk, K. Piaskowski, A. Kaleniecka, L. Lewandowska, M. J. Baran, M. Wojnicz, K. Jinno, Y. Saito, P. K. Zarzycki, "Unexpected Differences Between Planar and Column Liquid Chromatographic Retention of 1-Acenaphthenol Enantiomers Controlled by Supramolecular Interactions Involving -Cyclodextrin at Subambient Temperatures," *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 409, 3695-3706, 2017. [査読有].
DOI: 10.1007/s00216-017-0313-y.

I. Ueta, Y. Nakamura, K. Fujimura, S. Kawakubo, Y. Saito, "Determination of Gaseous Formic and Acetic Acids by a Needle-Type Extraction Device coupled to a Gas Chromatography-Barrier Discharge Ionization Detector," *Chromatographia*, 80, 151-156, 2017. [査読有].
DOI: 10.1007/s10337-016-3201-2.

T. Tazawa Y. Mori, A. Kobayashi, K. Nakane, T. Monobe, I. Ueta, Y. Saito, "Preconcentration of Aromatic Compounds in Aqueous Samples with a Polymer-coated Fiber-packed Capillary and Subsequent Temperature-programmed Elution with Water for Pseudo-2D LC Separations," *Analytical Sciences*, 31, 1137-1141, 2015. [査読有].
DOI: 10.2116/analsci.31.1137.

K. Nakane, T. Tazawa, Y. Mori, A. Kobayashi, I. Ueta, Y. Saito, "Polymer-Coated Fiber-Packed Capillary as the Sample Preparation Medium in Liquid Chromatography: Heart-Cutting Analysis of Phthalates in Water Samples," *Chromatography*, 36, 61-65, 2015. [査読有].
DOI: 10.15583/jpchrom.2015.025.

I. Ueta, T. Mitsumori, Y. Suzuki, S. Kawakubo, Y. Saito, "Purge-and-Trap Analysis of Flavor Compounds in Aqueous Samples by a Needle-Type Extraction

Device," *Chromatography*, 36, 99-104, 2015. [査読有].

DOI: 10.15583/jpchrom.2015.031.

I. Ueta, T. Mitsumori, Y. Suzuki, S. Kawakubo, Y. Saito, "Determination of Very Volatile Organic Compounds in Water Samples by Purge and Trap Analysis with a Needle-Type Extraction Device," *Journal of Chromatography A*, 1397, 27-31, 2015. [査読有].

DOI: 10.1016/j.chroma.2015.04.016.

[学会発表](計17件)

中神 光喜, 隅谷 王士郎, 植田 郁生, 齊戸 美弘, "ポリイミド繊維を固定相に用いたガスクロマトグラフィー," 日本分析化学会第 67 年会[東北大学川内北キャンパス(宮城県仙台市)], 2018.

隅谷 王士郎, 中神 光喜, 小池 凌太, 植田 郁生, 齊戸 美弘, "新規ポリマ-ベース固定相を用いた HPLC における多環芳香族化合物の保持挙動," 日本分析化学会第 67 年会[東北大学川内北キャンパス(宮城県仙台市)], 2018.

中神 光喜, 田澤 寿明, 隅谷 王士郎, 植田 郁生, 齊戸 美弘, "針型試料前処理デバイスを用いた揮発性アミンの抽出・誘導体化およびその GC 分析," 第 25 回クロマトグラフィーシンポジウム[弘前大学理工学部(青森県弘前市)], 2018.

隅谷 王士郎, 中神 光喜, 小池 凌太, 植田 郁生, 齊戸 美弘, "新規ポリマ-ベース固定相を用いた LC における多環芳香族化合物の保持挙動," 第 25 回クロマトグラフィーシンポジウム[弘前大学理工学部(青森県弘前市)], 2018.

中村 陽平, 植田 郁生, 川久保 進, 齊戸 美弘, "試料濃縮針を用いた溶液中のギ酸及び酢酸のパージトラップ・GC-BID 分析," 第 24 回クロマトグラフィーシンポジウム[東北大学医学部(宮城県仙台市)], 2017.

Y. Saito, I. Ueta, "Online Coupled MicroSPE-LC for Pseudo LC-LC Separations," *Separation Science 2017* [The Biopolis Science Park, Singapore, Singapore], 2017. [招待講演].

齊戸 美弘, "マイクロ化による分離分析システムの高性能化," 第 27 回クロマトグラフィー科学会議, [慶応義塾大学芝共立キャンパス(東京都港区)], 2016. [招待講演].

田澤 寿明, 植田 郁生, 白井 友貴, 森内 幸司, 齊戸 美弘, "ポリイミド粒子を抽出媒体に用いた試料前処理および HPLC へのオンライン結合," 第 27 回クロマトグラフィー科学会議[慶応義塾大学芝共立キャンパス(東京都港区)], 2016.

中神 光喜, 田澤 寿明, 植田 郁生, 齊戸 美弘, "ポリイミド繊維を固定相に用

いたガスクロマトグラフィー, 第27回クロマトグラフィー科学会議[慶応義塾大学芝共立キャンパス(東京都港区)], 2016.

隅谷 王士郎, 田澤 寿明, 植田 郁生, 齊戸 美弘, "移動相に β -シクロデキストリンを添加した HPLC における芳香族化合物の保持挙動," 第27回クロマトグラフィー科学会議[慶応義塾大学芝共立キャンパス(東京都港区)], 2016.

齊戸 美弘, 田澤 寿明, 物部 寛也, 植田 郁生, "細繊維充填キャピラリーによる試料前処理と LC 分離への応用," 日本分析化学会第65年会[北海道大学工学部(北海道札幌市)], 2016. [招待講演].

田澤 寿明, 植田 郁生, 齊戸 美弘, "移動相にシクロデキストリンを添加した HPLC," 日本分析化学会第65年会[北海道大学工学部(北海道札幌市)], 2016.

渡部 暢, 田澤 寿明, 植田 郁生, 齊戸 美弘, "ポリイミド粒子を抽出媒体に用いた LC 用新規試料前処理デバイス," 第23回クロマトグラフィーシンポジウム[山梨県立図書館(山梨県甲府市)], 2016.

物部 寛也, 田澤 寿明, 植田 郁生, 白井 友貴, 森内 幸司, 齊戸 美弘, "ポリイミド粒子固定相に用いたガスクロマトグラフィーにおけるアルカンの保持挙動," 第26回クロマトグラフィー科学会議[九州大学医系キャンパス(福岡県福岡市)], 2015.

田澤 寿明, 植田 郁生, 白井 友貴, 森内 幸司, 齊戸 美弘, "ポリイミド被覆シリカ固定相を用いた液体クロマトグラフィーにおける芳香族化合物の保持挙動," 第26回クロマトグラフィー科学会議[九州大学医系キャンパス(福岡県福岡市)], 2015.

田澤 寿明, 植田 郁生, 白井 友貴, 森内 幸司, 齊戸 美弘, "ポリイミドを新規固定相として用いた液体クロマトグラフィー, 日本分析化学会第64年会[九州大学伊都キャンパス(福岡県福岡市)], 2015.

Y. Saito, T. Tazawa and I. Ueta, "Miniaturized Sample Preparation Devices with Polymeric Extraction Media," The 22nd International Symposium on Electro- and Liquid Phase-Separation Techniques (ITP2015) [Hotel Hanasaari (Espo, Finland)]. 2015. [招待講演].

[図書](計1件)

齊戸 美弘, 田澤 寿明, 物部 寛也, "分子形状認識に基づいた分離メカニズム," 技術情報協会編, "吸着・分離材料の設計、モジュール化と新しい応用(第1章第5節)," 技術情報協会, pp. 40-45, 2015.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

齊戸 美弘 (SAITO, Yoshihiro)

豊橋技術科学大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号: 00303701