

機関番号：17401

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2009～2010

課題番号：21850024

研究課題名(和文) 平面型オープンチャンネルイオンクロマトグラフィーの開発とその応用による  
大気成分測定研究課題名(英文) Development of planner open channel ion chromatography and application  
to multiple atmospheric gas analysis

研究代表者

大平 慎一 (OHIRA SHIN-ICHI)

熊本大学・大学院自然科学研究科・准教授

研究者番号：60547826

研究成果の概要(和文)：

本研究では、平面型オープンチャンネル分離カラムを開発した。アスペクト比の大きな長方形チャンネルによって大きな比表面積と短い拡散距離が低い圧力損失で得られた。固定相をバッチ処理で作成可能なため種々の固定相により分離特性を評価した。固定相基板には市販のイオン交換膜を始め、ポリスチレン板やガラス板に官能基を直接導入したものをを用いた。陰イオンの分離挙動を示したものの、十分な分離度は得られなかった。また、ガス捕集部と分離部のインターフェースについて、電界下におけるイオンの泳動を利用したイオン導入法を検討した。数Vの印加電圧により定量的なイオンの取り出しに成功した。

研究成果の概要(英文)：

In this study, planner open channel separation column for ion chromatography has been investigated. The channel was large aspect ratio which made larger surface area for interaction and smaller diffusion distance. Also, this made smaller pressure drop. One of the merit of planner column was ease of changing solid phase. The solid phases were prepared batchwisely with polystyrene, and glass substrates. Prepared column showed separation phenomena. However, separation factor was not enough for practical usage. Also, ion transfer method for sample introduction was investigated. Ions were transferred from sample to acceptor solution under the electrical field quantitatively.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,050,000	315,000	1,365,000
2010年度	1,050,000	315,000	1,365,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,100,000	630,000	2,730,000

研究分野：分析化学

科研費の分科・細目：化学・複合化学・分析化学

キーワード：イオンクロマトグラフィー、平面型分離カラム、大気測定

## 1. 研究開始当初の背景

私個人の研究として、これまでに大気中微量成分を高感度に検出する手法を、主に硫黄化合物について確立してきた。これは、マイクロチャンネル内の微量な捕集溶液中にガス成分を高効率で捕集・濃縮し、化学的な処理によって検出するものであった。このシステムにより、大気中の硫化水素や二酸化硫黄をフィールド上でサブppbレベルの検出限界で測定可能となった。また、ガス捕集部のみならず、システム全体を小型化した本システムをマイクロガス分析システム ( $\mu$ GAS) として提唱した。しかし、このシステムは、1つのシステムで1種類のガス成分のみを測定するものであった。

大気中のガス成分は、相互に複雑な作用を行ったり、変換したりしながら存在している。そのため、大気環境を把握するには関連したいくつものガス成分を同時にモニタリングする必要がある。また、火山の活動状況がガス成分の存在比によるといった報告もあり、多成分を同時にモニタリングする必要性は高い。しかしながら、フィールド上で多成分を、同時に、連続的に測定できるようなシステムは存在していなかった。

## 2. 研究の目的

本研究では、フィールド上で大気中に存在する成分を数種類同時に、高感度に、連続的に測定できる手法の確立とその応用としての大気成分解析を目的とした。

フィールド上でのマルチガス分析の手法として、以下の方法を検討した。まず、大気成分をマイクロチャンネルガスコレクターにより溶存イオンとして捕集・濃縮する。その捕集溶液をクロマトグラフィーにより分離・検出する。本研究では、フィールド上でも使用可能な新しい分離検出システム、ガス捕集部と分離検出システムのインターフェースの開発を目指した。

通常、溶存イオンの分離検出にはイオンクロマトグラフィーが用いられる。しかし、一般的には、イオン交換樹脂を円筒型のカラムに充填したもの(充填カラム)が用いられる。充填カラムは圧力損失が大きく、大型で高圧送液可能なポンプが必要となり、フィールド上でそのまま用いることはできない。一方、オープンチューブ型のカラムでは、キャピラリーの内壁にイオン交換可能な化学修飾を施し分離を行う。この方法では低圧ポンプによる送液も試みられているが、溶液内での拡散速度の遅いイオンの場合、十分な分離能を得るためには長いカラムを必要とした。そのため、結局圧力損失が大きくなってしま

う。そこで、本研究では、平面型のオープンチューブ型カラムを検討した。分離カラムを平面型にすることで、断面積を広くすることで圧力損失が小さいにもかかわらず、アスペクト比を大きくすることでイオンの拡散距離を短くでき、低圧損で分離能の高いカラムの構築が期待できる。また、分離チャンネルの長辺を光路長とすることで吸光度検出においても従来より高い検出感度が期待できる。

また、平行して捕集溶液を分離部に導入する手法についても検討した。通常のインジェクションバルブによる導入では、溶離液と試料溶液のマトリックスが異なるため、ウォーターディップやピークの分割が起こる可能性がある。今回、分離部も新たに構築することからより分離・検出部への影響が少ないように、捕集溶液中のイオン成分を選択的に溶液中に取り出す手法を検討した。

## 3. 研究の方法

### (1) 新しい分離検出システムの開発

本研究では、フィールド上でも使用可能なポータブルな分離検出手法について検討した。まず、図1に示すような平面型オープンチャンネル分離カラムを構築した。

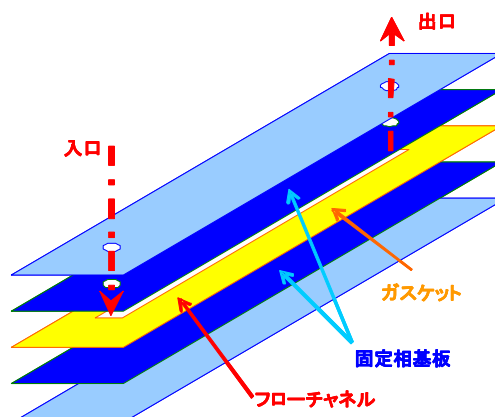


図1 平面型オープンチャンネル分離カラム

固定相として、以下の市販のイオン交換膜

(A)、クロロメチル化シメチルアミノ基で修飾したポリスチレン板 (B)、シランカップリング剤により表面にジエチルフェニルアミノ基 (C) やポリエチレンイミド基 (D) を導入したガラス板を用いた。(図2)

本法の特徴として固定相基板を容易に交換して評価できる点が上げられる。

また、既報ではあるが、モノリス型の分離カラムやキャピラリー電気泳動による分離法を検討した。

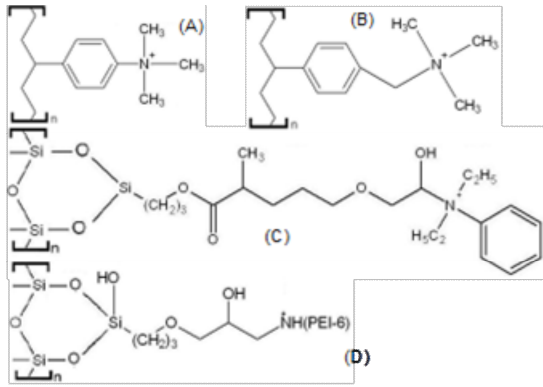


図2 平面型分離カラムの固定相

(2) 捕集溶液から溶離液へのイオン成分の取り出し

捕集溶液からイオン成分を選択的に溶離液中へ取り出すインターフェースを検討した(図3)。

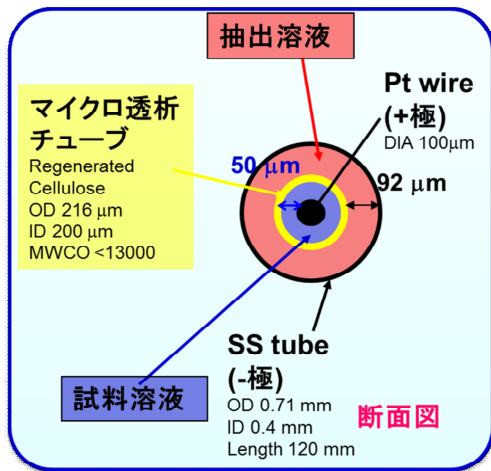


図3 イオン成分抽出デバイス  
イオン成分の取り出しは電界下におけるイオンの泳動を利用した。2つの溶液間に透析膜を隔膜として設け、電界によって一方から他方へイオン成分を選択的にとりだした。

#### 4. 研究成果

##### (1) 新しい分離検出システムの開発

構築した平面型オープンチャンネル分離カラムのチャンネルサイズは、幅 360  $\mu\text{m}$ 、厚さ 50  $\mu\text{m}$ 、長さ 250 mm であった。このカラムの圧力損失は理論上、内径 250  $\mu\text{m}$  と同等である。しかし、イオンの拡散距離は 50  $\mu\text{m}$  であり、高い分離能が期待された。固定相として種々の修飾膜や基板を用いた結果を以下にまとめる。まず、各固定相基板の交換容量は、表1のよ

Table 3 交換容量

基材	Sty-DVB	Sty-DVB	ポリスチレン	ガラス+モノリス	ガラス
交換基	$\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$	$-\text{SO}_3^-$	$\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$	$\text{N}^+(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	$-\text{N}^+(\text{PEI-6})$
交換容量	0.456	* 27.6	45.84 $\pm$ 15.94	7.3	7.557 $\pm$ 1.733

うであった。市販の分離カラムと同等の交換容量を得ることができた。

種々の溶離条件を検討した結果、ガラス基板にポリエチレンイミン基を導入した固定相がもっともよい分離特性を示した。

その分離特性を表2にまとめる。

	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
保持時間 $t_R$ (s)	349	374	378
理論段数 $N$	55	42	47

しかしながら、今回、平面型オープンチャンネル分離カラムにより十分な分離特性を得ることはできなかった。その理由として、まだ拡散距離が十分に短くないこと(安定した送液のためにはある程度の液層厚みが必要であった)、長さが十分でないことが考えられる。

そこで、モノリス型分離カラムによる分離を試みた。キャピラリースケールでの分離カラムは報告されているが、セミマイクロスケールでの報告はなく、低圧損で扱いやすい分離カラムが期待された。しかしながら、十分な分離能を持つ系を構築することはできなかった。

現在、キャピラリー電気泳動による陰イオンの分離を検討している。既報ではあるが、駆動部を必要としないキャピラリー電気泳動はフィールド上でのオンサイト分析に適していると考えている。本研究では、特に検出部の特性について詳細な検討を行っている。通常用いられる紫外線吸光法に加え、非接触型導電率検出器を検討し、高い分離能と感度が得られる条件を検討する。また、次に述べるイオン成分抽出法との組み合わせは、資料導入の難しさ故に再現性に乏しいキャピラリー電気泳動の特性を大きく向上すると期待される。

##### (2) 捕集溶液から溶離液へのイオン成分の取り出し

捕集溶液中のイオン成分を溶離液中に取り出す手法を検討した。その手始めとして電界下におけるイオンの抽出挙動を陽イオンにより確認した。透析膜を介して2つの溶液チャンネルを設け、電界をかけると陽イオンが純水中に取り出された。(図4)印加電圧を大きくしていくと、試料溶液中のイオン濃度(図中青い点線)は減少していき、抽出溶液中のイオン濃度(図中赤い実線)は増加した。このことは、電界下においてイオンが泳動して膜透過したことを示している。しかも、このイオンはほぼ定量的に移動している。大気中の酸性ガス成分は捕集溶液へは陰イオンとして取り込まれる。本法で、試料ガスの捕集溶液から溶離液中へイオン成分を取り出すには、捕集溶液を一極側、溶離液を+極側

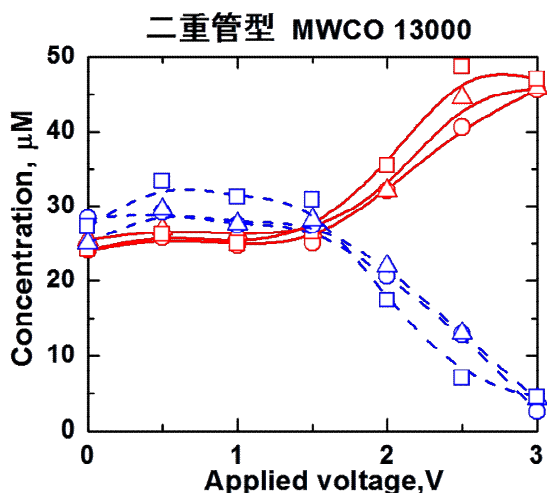
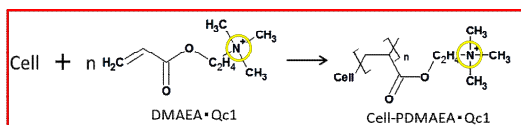


図4 試料溶液からのイオンの取り出し

に流すとよい。

しかし、本法を分離における溶離液へのイオン抽出に応用するには、溶離液の組成が変化しないための工夫が必要となる。

そこで、イオン透過膜に陰イオンを選択的に透過するための陰イオン交換基による膜修飾を施した。



この修飾により、陰イオンの定量的な取り出しに必要な電位が減少したことから、透析膜の陰イオン透過性が向上した。また、陽イオンの透過性は著しく低下した。これにより、溶離液の組成を変化させることなく、試料溶液から溶離液への捕集ガスにより生じた陰イオンを取り出すことが可能になったと考えられる。

本法と電気泳動の組み合わせは、本研究の目的であるオンサイト、マルチガス成分分析のみならず、高い分離特性を持つキャピラリー電気泳動の新しい試料導入法となることが期待される。

## 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3件)

1. Kei Toda, Tomoko Koga, Toshinori Tanaka, Shin-Ichi Ohira, Jordan M. Berg, Purnendu K. Dasgupta, “Miniature open channel scrubbers for gas collection”, **82**, *Talanta*, 1870-1875 (2010). 査読有

2. Mrinal K. Sengupta, Maather F. Sawalha, Shin-Ichi Ohira, Ademola D. Idowu, Purnendu K. Dasgupta, “Green Analyzer for

Arsenic. Electrochemical Arsenic Generation Coupled Gas-Phase Chemiluminescence Measurement of Total Arsenic”, **82**, *Analytical Chemistry*, 3467-3473 (2010). 査読有

3. Mahiti Puanngam, Shin-Ichi Ohira, Fuangfa Unob, Jian-Hua Wang, Purnendu K. Dasgupta, “A cold plasma dielectric barrier discharge atomic emission detector for atmospheric mercury”, **81**, *Talanta*, 1109-1115 (2010). 査読有

[学会発表] (計2件)

1. 大平 慎一, “イオンクロマトグラフィーにおける新手法の開発を目指して”, 第26回イオンクロマトグラフィー討論会 2009年12月5日 群馬県伊香保温泉.

2. 大平 慎一 他, “平面型フローデバイスによるイオン種の分離”, 第48回フローインジェクション分析講演会 2009年11月27日 大阪府立大学.

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

大平 慎一 (OHIRA SHIN-ICHI)

熊本大学・大学院自然科学研究科・准教授  
研究者番号：60547826