

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成26年4月14日現在

機関番号：34310
研究種目：基盤研究 (C)
研究期間：2011～2013
課題番号：23550106
研究課題名 (和文) キャピラリーチューブ内流動溶媒の特異的分配挙動に基づく新規分離手法の開発
研究課題名 (英文) Development of Novel Separation Method Based on Specific Distribution Behavior of Fluidic Solvents in a Capillary Tube
研究代表者
塚越 一彦 (TSUKAGOSHI, Kazuhiko)
同志社大学・理工学部・教授
研究者番号：60227361
交付決定額 (研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000 円、(間接経費) 1,200,000 円

研究成果の概要 (和文)：申請者らは、微小空間内における特異的な流れを見だし、報告してきた。水-親水性/疎水性有機溶媒の三成分混合溶液、水-界面活性剤混合水溶液、水-イオン性液体混合溶液などを使用することができる。本研究課題では、水-親水性/疎水性有機溶媒の三成分混合溶液を主に取り上げた。水-親水性/疎水性有機溶媒の三成分混合溶液、たとえば、水-アセトニトリル-酢酸エチル混合溶液を、マイクロチップのマイクロチャンネルやキャピラリーチューブに送液すると、溶媒分子が管径方向に分配する。すなわち、溶媒分子が管径方向に対して内側 (管中央部) に inner phase を外側 (内壁近傍) に outer phase を形成し、相分離を引き起こす。この現象を「管径方向分配現象 (Tube Radial Distribution Phenomenon; TRDP)」と呼ぶ。TRDP は微小空間における新しい動的な液-液界面の創出という視点でとらえることもできる。TRDP を蛍光で可視化することに成功し、三成分相図から得られる溶媒組成比とキャピラリーチューブ内での親水性および疎水性溶質の分離挙動との関連性などを調べてきた。さらに、TRDP に基づく機能発現技術として、クロマトグラフィー、抽出法、混合手法、あるいは化学反応場として利用するマイクロリアクターの研究を進めた。それらを、「管径方向分配クロマトグラフィー (Tube Radial Distribution Chromatography; TRDC)」、「管径方向分配抽出 (Tube Radial Distribution Extraction; TRDE)」、「管径方向分配混合 (Tube Radial Distribution Mixing; TRDM)」、「管径方向分配化学反応 (Tube Radial Distribution Reaction; TRDR)」と呼ぶ。TRDP の研究は緒についたばかりだが、申請者らは TRDP を微小空間内の溶媒分子の新しい流動挙動としてとらえ、TRDP の解明と機能発現の研究を遂行した。

研究成果の概要 (英文)：We examined a specific microfluidic behavior exhibited by mixed-solvent solutions in a microspace, coined as the tube radial distribution phenomenon (TRDP). The specific fluidic behavior was observed in the following solution systems: ternary water-hydrophilic/hydrophobic organic solvents, water-surfactant, water-ionic liquid, and fluoruous/organic solvents. When the mixed homogeneous solutions were delivered into a microspace under certain conditions, the solvent molecules were radially distributed in the microspace, generating inner and outer phases with a kinetic liquid-liquid interface. The TRDP was fundamentally evaluated by fluorescence microscopy, phase diagrams construction, and the elution behaviors of solutes in a capillary tube. A TRDP-based capillary chromatography, referred to as tube radial distribution chromatography (TRDC), where the outer phase serves as a pseudo-stationary phase under laminar flow conditions, has been developed as one of the applications of TRDP. We have also investigated TRDP-based extraction, chemical reaction, and mixing processes, coined as tube radial distribution extraction (TRDE), tube radial distribution reaction (TRDR), and tube radial distribution mixing (TRDM), respectively. The concept and experimental findings regarding TRDP, TRDC, TRDE, TRDR, and TRDM were investigated through this study.

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：キャピラリーチューブ、クロマトグラフィー、水-親水性/疎水性有機溶媒混合キャリア溶液

1. 研究開始当初の背景：キャピラリーチューブを用いた従来の分離技術として、キャピラリー電気泳動法、キャピラリークロマトグラフィーなどが挙げられる。キャピラリークロマトグラフィーには、キャピラリーエレクトロクロマトグラフィー、ミセル動電キャピラリークロマトグラフィー、またパックドカラムやモノリスカラムを使う高性能液体キャピラリークロマトグラフィーなどがある。これら従来法は、充填キャピラリーカラムの調製、また高性能高圧用送液ポンプ、高圧印加電源、特殊な添加剤の使用を必要とした。
2. 研究の目的：オープンキャピラリーチューブ内に、水-親水性/疎水性有機溶媒混合キャリア溶液を、層流条件下で送液することにより、溶質分子の分離が達成される新しいキャピラリークロマトグラフィーを提案し、開発する。
3. 研究の方法：未処理あるいは未修飾のオープンキャピラリーチューブ内に、水-親水性/疎水性有機溶媒混合キャリア溶液を、層流条件下で送液することにより、溶質分子の分離が達成される新しいキャピラリークロマトグラフィーを提案した。溶質分子の分離は、キャピラリーチューブ内を流動する油水混合溶媒の管径方向への特異的分配挙動に基づくものと考えられる。よって、本法を「管径方向分配クロマトグラフィー」と呼ぶ。本法は、マイクロ空間内に新たに見いだされた溶媒分子の特異的流動挙動に基づいており、学術的新規性が極めて高い分離手法となる。
4. 研究成果：「管径方向分配クロマトグラフィー」について、蛍光可視化画像の観察、三成分相図の作成、相形成におけるシミュレーションなどの実験および理論の面から考察を深め、分析対象物の拡張、さらには蛍光および化学発光検出器の導入を通して、新しい分離分析法として、技術確立することができた。さらに、「管径方向分配抽出 (Tube Radial Distribution Extraction; TRDE)」、「管径方向分配混合 (Tube Radial Distribution Mixing; TRDM)」、「管径方向分配化学反応 (Tube Radial Distribution Reaction; TRDR)」についても知見を得ることができた。
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27件)
管径方向分配現象の解明と機能発現 (総合論

文); 塚越一彦, 分析化学, 62, 393-407 (2013).

Fundamental Research and Application of the Specific Fluidic Behavior of Mixed Solvents in a Microspace (Invited Review), Kazuhiko Tsukagoshi, *Analytical Sciences*, 30, 65-73 (2014).

Tube Radial Distribution Phenomenon with a Two-phase Separation Solution of a Fluorocarbon and Hydrocarbon Organic Solvent Mixture in a Capillary Tube and Metal Compounds Separation; Koichi Kitaguchi, Naoya Hanamura, Masaharu Murata, Masahiko Hashimoto, and Kazuhiko Tsukagoshi, *Analytical Sciences*, 30, 687-690 (2014).

Specific Distribution Behavior of a Ternary Mixture of Solvents Fed into Bent and Wound Microchannels in Microchips, Kei Nishiyama, Masaharu Murata, Masahiko Hashimoto, and Kazuhiko Tsukagoshi, *Analytical Sciences*, 29, 1003-1008 (2013).

Tube Radial Distribution Phenomenon Observed in an Aqueous Micellar Solution of Non-Ionic Surfactant Fed into a Microspace and Attempt to Capillary Chromatographic Application; Naoya Jinno, Katsuya Unesaki, Masahiko Hashimoto and Kazuhiko Tsukagoshi, *Journal of Analytical Chemistry*, 68, 1197-1202 (2013).

Capillary Chromatography Based on Tube Radial Distribution of Ternary Mixed Solvents: Construction of the Phase Diagram and the Separation Performance; Yusuke Tanigawa, Satoshi Fujinaga, Masahiko Hashimoto, and Kazuhiko Tsukagoshi, *The Science and Engineering Review of Doshisha University*, 53, 167-172 (2013).

Microchip Chromatography Using an Open-Tubular Microchannel and a Ternary Water-Acetonitrile-Ethyl Acetate Mixture Carrier Solution; Takafumi Matsuda, Kenichi Yamashita, Hideaki Maeda, Masahiko Hashimoto, and Kazuhiko Tsukagoshi, *Journal of Separation Science*, 36, 965-970 (2013).

Two-Phase Extraction of Metal Ions Using a Water-Acetonitrile-Ethyl Acetate Ternary Mixed-Solvent Separation System; Naoya Takahashi, Masahiko Hashimoto, and Kazuhiko Tsukagoshi, *Analytical Sciences*, 29, 665-667 (2013).

Chromatography Using Ternary Water-Acetonitrile-Ethyl Acetate Mixture as a

Carrier Solution on a Microchip Incorporating Microchannels; Takafumi Matsuda, Naoya Jinno, Kenichi Yamashita, Hideaki Maeda, Akihiro Arai, Masahiko Hashimoto, and Kazuhiko Tsukagoshi, *Chemistry Letters*, 41, 1448-1450 (2012).

Tube Radial Distribution of Solvents Observed in an Aqueous Ionic Liquid Mixed Solution Delivered into a Capillary Tube; Yuki Kawai, Masaharu Murata, Masahiko Hashimoto, and Kazuhiko Tsukagoshi, *Analytical Sciences*, 28, 1029-1031 (2012).

Specific microfluidic behavior of ternary mixed carrier solvents of water-acetonitrile-ethyl acetate in open-tubular capillary chromatography and the chromatograms; Satoshi Fujinaga, Katsuya Unesaki, Shigeru Negi, Masahiko Hashimoto, and Kazuhiko Tsukagoshi, *Analytical Methods*, 4, 3884-3890 (2012).

Rapid and Convenient Sample Preparation in a Single Tube Using Magnetic Beads for Fluorescence Detection of Single Nucleotide Variation Based on Oligonucleotide Ligation; M. Hashimoto, C. Morimoto, K. Hagihara, and Kazuhiko Tsukagoshi, *Chemistry Letters*, 41, 135-137 (2012).

Effects of Tube Materials on Capillary Chromatography Based on Tube Radial Distribution of Ternary Mixture Carrier Solvents under Laminar Flow Conditions; Yudai Kudo, Naoya Jinno, Masahiko Hashimoto, and Kazuhiko Tsukagoshi, *Chromatographia*, 75, 417-421 (2012).

Tentative Comparison of Tube Radial Distribution Chromatography and CZE; Kisuke Tabata, Naoya Jinno, Keiichi Noda, Masahiko Hashimoto, Kazuhiko Tsukagoshi, *Chromatographia*, 75, 423-428 (2012).

Separation of Dansyl-DL-Amino Acids by Open Tubular Capillary Chromatography Based on Tube Radial Distribution Phenomenon of the Ternary Mixed Carrier Solvents; Yudai Kudo, Hyo Kan, Naoya Jinno, Masahiko Hashimoto and Kazuhiko Tsukagoshi, *Analytical Methods*, 4, 906-912 (2012).

Capillary Electrophoresis with a Chemiluminescence Detector Using the Two Reactions of Luminal and Peroxyoxalate; Kazumasa Tsuge, Takayuki Tanaka, Keiichi Noda, and Kazuhiko Tsukagoshi, *Journal of*

Liquid Chromatography & Related Technologies, 35, 1091-1101 (2012).

Biomolecule Analyses in an Open-Tubular Capillary Chromatography Using Ternary Mixed Carrier Solvents with Chemiluminescence Detection; Naoya Takahashi, Yuji Masuhara, Naoya Jinno, Masahiko Hashimoto, and Kazuhiko Tsukagoshi, *Analytical Sciences*, 28, 351-357 (2012).

Mixing Process of Ternary Solvents Prepared through Microchannels in a Microchip under Laminar Flow Conditions; Kei Nishiyama, Naoya Jinno, Masahiko Hashimoto, and Kazuhiko Tsukagoshi, *Analytical Sciences*, 28, 423-427 (2012).

Experiments and Considerations through the Phase Diagram in Open Tubular Capillary Chromatography Based on Tube Radial Distribution of Ternary Mixed Solvents Using a Fused-Silica Capillary Tube; Yusuke Tanigawa, Naoya Jinno, Masahiko Hashimoto, Kazuhiko Tsukagoshi, *American Journal of Analytical Chemistry*, 3, 300-3005 (2012).

The Micro-Flow Reaction System Featured the Liquid-Liquid Interface Created with Ternary Mixed Carrier Solvents in a Capillary Tube; Yuji Masuhara, Naoya Jinno, Masahiko Hashimoto, and Kazuhiko Tsukagoshi, *Analytical Sciences*, 28, 439-444 (2012).

Consideration of the Tube Radial Distribution of the Carrier Solvents in a Capillary Tube under Laminar Flow Conditions and Computer Simulation; Naoya Jinno, Yuji Masuhara, Tomoya Kobayashi, Naoya Takahashi, Yusuke Tanigawa, Masahiko Hashimoto, and Kazuhiko Tsukagoshi, *Analytical Sciences*, 28, 527-530 (2012).

Elution Behavior of Lambda-DNA with Ternary Mixed Carrier Solvents in an Open-Tubular Capillary under Laminar Flow Conditions; Takahiro Nogami, Satoshi Fujinaga, Naoya Jinno, Masahiko Hashimoto, and Kazuhiko Tsukagoshi, *Analytical Sciences*, 28, 617-620 (2012).

Study of Outer Phases in Capillary Chromatography, Based on Tube Radial Distribution of Carrier Solvents under Laminar Flow Conditions; Naoya Jinno, Mari Murakami, Kiyoshi Mizohata, Masahiko Hashimoto, and Kazuhiko Tsukagoshi, *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies*,

Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies, 35, 1750–1766 (2012).

Microfluidic Behavior of Ternary Mixed Carrier Solvents Based on the Tube Radial Distribution in Triple-Branched Microchannels in a Microchip; Naoya Jinno, Masahiko Hashimoto, Kazuhiko Tsukagoshi, *Journal of Analytical Sciences, Methods and Instrumentation*, 2, 49-53 (2012).

Fluidic Behavior of Polymer Compounds in an Open-Tubular Capillary with Ternary Mixed Carrier Solvents under Laminar Flow Conditions; Takahiro Nogami, Satoshi Fujinaga, Masahiko Hashimoto, and Kazuhiko Tsukagoshi, *Journal of Flow Injection Analysis*, 29, 21-24 (2012).

Influence of Adding Surfactants to an Analyte Solution on Separation Performance in Open-tubular Capillary Chromatography Based on the Tube Radial Distribution of Ternary Mixed Carrier Solvents; Katsuya Unesaki, Masahiko Hashimoto, and Kazuhiko Tsukagoshi, *Chemistry Letters*, 41, 855-856 (2012).

Investigation into Tie Lines and Solubility Curves on Phase Diagrams in Open-Tubular Capillary Chromatography Using Ternary Mixed-Carrier Solvents; Yusuke Tanigawa, Satoshi Fujinaga, Masahiko Hashimoto, and Kazuhiko Tsukagoshi, *Analytical Sciences*, 28, 921-924 (2012)

〔学会発表〕（計 0 件）

〔図書〕（計 0 件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計 0 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況（計 0 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：

番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

塚越 一彦 (TSUKAGOSHI, Kazuhiko)
同志社大学・理工学部・教授
研究者番号：60227361

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：