

脱着性に着目した逆相系吸着剤の高性能化に関する研究

[研究代表者] 村上博哉 (工学部応用化学科)
[共同研究者] 手嶋紀雄 (工学部応用化学科)

研究成果の概要

固相抽出法は、定量分析における前処理手法として汎用的に用いられている。中でも逆相系の吸着剤を利用した固相抽出法は、様々な化合物への適用が可能であることから、多くの定量分析における前処理に利用されている。当研究グループでは、その逆相系の吸着剤の高性能化に関して研究を進めてきた。本研究では、これまでに得られた知見を元にし、高い極性化合物の捕捉特性を有しながらも高い脱着性能を有することが期待できるメタクリレート系のモノマーのみを利用した吸着剤の開発について検討を行った。その結果、市販品と同等の捕捉特性を有しながらも、高い脱着性能を有する吸着剤の開発を達成した。なお、本研究成果は、高い学術性を有していたことから日本分析化学会の学術誌である「分析化学」誌に投稿された。ここではその一部について紹介する。

研究分野：分析化学，分離分析

キーワード：固相抽出，前処理，逆相系，メタクリレート系

1. 研究開始当初の背景

定量分析において前処理は、必要不可欠な作業工程である。近年、その前処理手法としては、固相抽出法が汎用的に利用されている。固相抽出法は、吸着や逆相、イオン交換などの様々な分離モードを有する吸着剤を利用し、夾雑物質の除去を行い、選択的に目的成分の抽出を行う。現状では、各種分離モードが付与された吸着剤が封入された市販のカートリッジを用い、固相抽出を行うのが一般的である。それらを利用した前処理により、様々な化合物の定量分析が可能となっている。その一方で、近年の目的成分の多様化により、妥協した前処理になるケースも少なくない。それら改善するためには、固相抽出用の吸着剤そのものの高性能化が求められている。しかし、これまでの吸着剤の開発は、企業が進めてきたこともあり、技術などに関して秘匿とされている部分も多く、高性能化に関する検討が困難なものとなっている。

そこで当研究グループでは、固相抽出用の吸着剤の高性能化に関して研究を進めている。そのうちのひとつとして逆相系の吸着剤の高性能化について、これまで検討を進めてきている。逆相系の吸着剤を利用した固相抽出は、非常に

広範な化合物の定量分析における前処理として利用されている。これまでに、ジビニルベンゼンを母骨格とする逆相系の吸着剤の開発を進め、報告している^{1),2)}。これらの逆相系吸着剤は、親水性モノマーと疎水性モノマーから構成される hydrophilic-lipophilic balance (HLB)タイプのものであり、市販品と比較して、高極性化合物に対して高い捕捉能を有しているものの開発に成功している。これらの吸着剤の開発の過程において、モノマーであるトリメチロールプロパントリメタクリレート (TMPT) を用いることにより、TMPT 単独で HLB 型逆相系吸着剤の開発の可能性を示唆する結果を得た。

2. 研究の目的

そこで本研究では、これらの背景をもとに、TMPT 単独の逆相系吸着剤の開発を試みることにした。上述の通り、TMPT は構造内に親水性部と疎水性部を持っていることから、新規の逆相系の HLB 型吸着剤の開発が期待できる。それに加えて、一般的に市販されている逆相系吸着剤は、ジビニルベンゼンを母骨格としているため、ベンゼン環に由来する高い捕捉特性を有するその一方で、捕捉した目的

成分を溶出させるために、過剰量の溶出液が必要となる場合がある。その一方で、TMPT 単独の吸着剤ではベンゼン環が構造内に存在しないため、高い捕捉能を有しながら、速やかな脱着能を有する吸着剤の開発が期待された。そこで、極性化合物への高い捕捉特性を有しながら、速やかな脱着性能を有する吸着剤の開発を目的とし、TMPT 単独の吸着剤の合成・評価を行った。

3. 研究の方法

懸濁重合法を用いて、TMPT 単独の吸着剤の合成を行った。吸着剤の最適化としては、モノマーの TMPT に細孔形成剤の種類およびその量比を変化させ、細孔物性の最適化を行い、捕捉特性の改善について検討を行った。細孔形成剤としては、酢酸ブチルおよびトルエンをそれぞれ用いたものを合成した。捕捉特性評価については、ウラシルやアデニンなどの高極性化合物を用いて検討を行った。また脱着性の評価にはカフェインやフタル酸ジメチルなどを用い、溶出液として用いるメタノール水溶液におけるメタノール濃度を変化させることにより、検討を行った。

4. 研究成果

細孔形成剤としてトルエンおよび酢酸ブチルを用い、TMPT 量と同量含有した吸着剤の合成を行ったところ、酢酸ブチルを用いて合成したものにおいて、高い比表面積を有する吸着剤が得られることが明らかとなった。次に、酢酸ブチル量の TMPT 量に対する比を変化させることによる比表面積変化について検討を行った。TMPT 量に対して 3 倍量の酢酸ブチルを添加して吸着剤を合成し、比表面積などを測定したところ、比表面積の大幅な改善を確認し、1 倍量の酢酸ブチルを用いて合成したものと比較して、約 $100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ の比表面積の増加を確認することができた。

そこで、これら合成した樹脂について、極性化合物の捕捉特性について評価を行った。その結果、酢酸ブチルを TMPT と同量含有した状態で合成した樹脂では、市販品と比較して、極性化合物の回収率が低い値を示したその一方で、酢酸ブチルを 3 倍量として合成した吸着剤においては、市販品と同等の回収率を有することが明らかとなった。この比較対象として用いた市販品の吸着剤は、現在、逆相系の固相抽出において、世界的に利用されている吸着剤であることから、それらを利用した固相抽出における代替法

として利用できる吸着剤になりうると思われる。

この合成した吸着剤について、脱着特性についても市販品との比較を行った。その結果、市販品と比較して、より低いメタノール濃度において、我々が開発した吸着剤において、フタル酸ジメチルの高い溶出を確認することができた。

以上の結果より、本研究において開発した吸着剤は、高い極性化合物の捕捉特性のみならず、高い脱着性能も有していることから、今後のインライン前処理などにおける固相抽出において、非常に有効な吸着剤であると思われる。

5. 参考文献

- 1) H. Murakami, T. Aoyanagi, Y. Miki, H. Tomita, Y. Esaka, Y. Inoue, N. Teshima, *Talanta*, **185**, 427-432, (2018).
- 2) H. Murakami, H. Tomita, T. Aoyanagi, T. Sugita, Y. Miki, Y. Esaka, Y. Inoue, N. Teshima, *Anal. Chim. Acta*, **1075**, 106-111 (2019).