

氏名	ヒラノ トモ ヒコ 平野 友彦
学位の種類	博士(工学)
学位記番号	博第855号
学位授与の日付	平成25年3月23日
学位授与の条件	学位規則第4条第1項該当 課程博士
学位論文題目	Development of highly efficient polymer monolithic column with low flow resistance for high performance liquid chromatography (高速液体クロマトグラフィーのための高分離性能かつ低流路抵抗のポリマーモノリスカラムの開発)
論文審査委員	主査 准教授 北川 慎也 教授 大谷 肇 教授 湯地 昭夫 准教授 梅村 知也(名古屋大学)

## 論文内容の要旨

近年、高速液体クロマトグラフィー (HPLC) の分離カラムとして、シリカゲルや有機高分子の連続多孔体を固定相とするモノリスカラムが注目されている。モノリスカラムは現在普及している微粒子充填カラムと比較して流路抵抗が低いという特徴をもつことから、高速送液による高速分離などに利用できるという利点がある。しかし、モノリスカラムにおいて低流路抵抗と高分離性能の両立は困難だった。そこで申請者は、有機高分子多孔体を固定相とするポリマーモノリスカラムについて、その調製法の改良により、これまでにない高分離性能をもつ低流路抵抗ポリマーモノリスカラムを開発し、高速送液による高速分離に適用した。また、低流路抵抗ポリマーモノリスカラムの応用として、移動相送液に高压送液ポンプを用いず、僅かなガス加圧で送液を行う低圧 HPLC の構築を行った。

第1章は序論であり、本研究の背景と目的について述べた。

第2章では、低温紫外線光重合によるポリメタクリル酸エステル系逆相ポリマーモノリスカラムの調製について述べた。カラム調製法として従来用いられてこなかった0°C程度の低温下における紫外線光重合を導入し、理論段数4万段/m程度の十分な分離性能と、3気圧程度で送液可能という低い流路抵抗を併せ持つカラムの開発に成功した。また、このカラムを高速分離に用いたところ、5種類のアルキルベンゼンを従来のHPLCの1/100以下

に相当する 8 秒以内に分離することに成功した。

第 3 章では、低温紫外線光重合による陰イオン交換ポリマーモノリスカラムの調製について述べた。カラム調製時の反応溶液に第四級アンモニウム基をもつモノマーを添加し、低温紫外線光重合により低流路抵抗かつ高分離性能の陰イオン交換ポリマーモノリスカラムの開発に成功した。このカラムを用い、5 種類の無機陰イオンを 20 秒以内に分離することに成功した。

第 4 章では、ポリマーモノリスのモノマー転換率の定量法について述べた。ポリマーモノリスのモノマー転換率はカラム評価のために重要であるが、その転換率を直接定量する方法は確立されていなかった。そこで、ポリメタクリル酸エステルが熱により解重合する性質を利用し、熱分解ガスクロマトグラフィーを用いてモノマー転換率を直接定量する手法を開発した。

第 5 章では、低転換率低温紫外線光重合について述べた。低温紫外線重合のモノマー転換率を 10~20%程度に抑えることで、理論段数約 10 万段/m の高分離性能と、2 気圧程度の低い圧力で送液可能な低い流路抵抗をもつカラムの開発に成功した。また、調製したカラムを用い、1~2 気圧程度の僅かなガス加圧で送液を行い、高圧ポンプを用いない低圧 HPLC を構築した。これを用いて従来の HPLC と同程度である 10~20 分以内に、4~5 成分のアルキルベンゼン類やタンパク質を分離できることを示した。

第 6 章では、高濃度酸中での分離への低圧 HPLC の応用について述べた。金属回収プロセスにおいて、高濃度塩酸中における金属イオンと界面活性剤の相互作用の評価が求められている。先に述べた低圧 HPLC は高圧ポンプが不要なため、金属や酸化アルミニウム等の接液部が無く耐酸性が高い。そこで、低圧 HPLC において、移動相に高濃度塩酸を用い、界面活性剤をコートしたカラムで金属イオンを分離し、その保持を指標として金属イオンと界面活性剤の相互作用を評価する手法を開発した。

第 7 章では、これらの内容を総括した。

以上のように、本研究では重合法の改良により、これまでにない高分離性能と低流路抵抗を併せもつポリマーモノリスカラムを調製した。また、低流路抵抗性を生かし、従来の HPLC では実現困難な超高速分離や送液ポンプを必要としない低圧 HPLC の構築といった応用を可能とした。

## 論文審査結果の要旨

近年、高速液体クロマトグラフィー (HPLC) の分離カラムとして、シリカゲルや有機高分子の連続多孔体を固定相とするモノリスカラムが注目されている。モノリスカラムは現在普及している微粒子充填カラムと比較して流路抵抗が低いという特徴をもつことから、高速送液による高速分離などに利用できるという利点がある。しかし、モノリスカラムにおいて低流路抵抗と高分離性能の両立は困難だった。本論文では、有機高分子多孔体を固定相とするポリマーモノリスカラムについて、その調製法の改良により、これまでにない高分離性能をもつ低流路抵抗ポリマーモノリスカラムを開発し、高速送液による高速分離に適用した。また、低流路抵抗ポリマーモノリスカラムの応用として、移動相送液に高圧送液ポンプを用いず、僅かなガス加圧で送液を行う低圧 HPLC の構築を行った。

第 1 章は序論であり、本研究の背景と目的について述べた。

第 2 章では、低温紫外線光重合によるポリメタクリル酸エステル系逆相ポリマーモノリスカラムの調製について述べた。カラム調製法として従来用いられてこなかった 0°C 程度の低温下における紫外線光重合を導入し、理論段数 4 万段/m 程度の十分な分離性能と、3 気圧程度で送液可能という低い流路抵抗を併せ持つカラムの開発に成功した。また、このカラムを高速分離に用いたところ、5 種類のアルキルベンゼンを従来の HPLC の 1/100 以下に相当する 8 秒以内に分離することに成功した。

第 3 章では、低温紫外線光重合による陰イオン交換ポリマーモノリスカラムの調製について述べた。カラム調製時の反応溶液に第四級アンモニウム基をもつモノマーを添加し、低温紫外線光重合により低流路抵抗かつ高分離性能の陰イオン交換ポリマーモノリスカラムの開発に成功した。このカラムを用い、5 種類の無機陰イオンを 20 秒以内に分離することに成功した。

第 4 章では、ポリマーモノリスのモノマー転換率の定量法について述べた。ポリマーモノリスのモノマー転換率はカラム評価のために重要であるが、その転換率を直接定量する方法は確立されていなかった。そこで、ポリメタクリル酸エステルが熱により解重合する性質を利用し、熱分解ガスクロマトグラフィーを用いてモノマー転換率を直接定量する手法を開発した。

第 5 章では、低転換率低温紫外線光重合について述べた。低温紫外線重合のモノマー転換率を 10~20% 程度に抑えることで、理論段数約 10 万段/m の高分離性能と、2 気圧程度の低い圧力で送液可能な低い流路抵抗をもつカラムの開発に成功した。また、調製したカラムを用い、1~2 気圧程度の僅かなガス加圧で送液を行い、高圧ポンプを用いない低圧 HPLC を構築した。これを用いて従来の HPLC と同程度である 10~20 分以内に、4~5 成分のアルキルベンゼン類やタンパク質を分離できることを示した。

第 6 章では、高濃度酸中での分離への低圧 HPLC の応用について述べた。金属回収プロセスにおいて、高濃度塩酸中における金属イオンと界面活性剤の相互作用の評価が求められている。先に述べた低圧 HPLC は高圧ポンプが不要なため、金属や酸化アルミニウム等の接液部が無く耐酸性が高い。そこで、低圧 HPLC において、移動相に高濃度塩酸を用い、界面活性剤をコートしたカラムで金属イオンを分離し、その保持を指標として金属イオンと界面活性剤の相互作用を評価する手法を開発した。

第 7 章では、これらの内容を総括した。

以上のように、本論文では重合法の改良により、これまでにない高分離性能と低流路抵抗を併せ持つポリマーモノリスカラムを調製した。また、低流路抵抗性を生かし、従来の HPLC では実現困難な超高速分離や送液ポンプを必要としない低圧 HPLC の構築といった応用を可能とした。

本論文の内容については、現在まで審査付きのジャーナル論文 4 報、その他審査なしの報文 3 報を發表しており、さらに論文 1 を投稿済みである。また、投稿した論文のうち一方は、Hot Article に選出され、また、学会発表においてもポスター章を受賞しており、関連学会でも高く評価されている。

以上、本論文は博士(工学)の学位論文に値すると認められるものである。