

博士論文要録

高分子界面活性剤を利用するミセル動電クロマトグラフィー
及びそのオンライン質量分析接続に関する研究

尾崎 祐人

学位授与：京都大学（1998年3月23日）

本研究では、ミセル動電クロマトグラフィー（MEKC）における新しい分離媒体である高分子界面活性剤の利用と、これを活用した質量分析法（MS）とのオンライン接続、すなわち MEKC/MS の実現を試みた。論文は緒言（第1章）及び本論（第2～6章）から構成されている。

緒言（第1章）においては、キャピラリー電気泳動（CE）及び MEKC について解説するとともに、本研究の意義と目的及び本論文の結果の概要を示した。単分子がミセルを形成する高分子界面活性剤の利用は、ミセルの安定性、ユニークな分離選択性、MS 接続などの点でこれまで報告された MEKC の問題点を改善できるものと期待される。

そこでまず第2章では、陰イオン性高分子界面活性剤のアクリル酸ブチル/メタクリル酸ブチル/メタクリル酸共重合体ナトリウム塩（BBMA）を用い、MEKC への利用について基礎的検討を行った。その結果、BBMA が MEKC 擬似固定相として十分高い分離能を有すること、試料の保持比の界面活性剤濃度依存性が原点を通過する直線となり、BBMA ミセルの臨界ミセル濃度（CMC）がゼロで単分子ミセルを形成していることが判明した。また、はん用される硫酸ドデシルナトリウム（SDS）を用いた場合と比較すると選択性が大きく変化すること、また BBMA ポリマー中のアクリル酸成分の組成比を変えることにより、分離を変化させることが可能であることが明らかとなった。

第3章では、BBMA を用いるミセルへの添加剤の効果を検討した。有機溶媒の添加、非イオン性界面活性剤との混合ミセルの利用、光学異性体分離を目的としたシクロデキストリン（CD）添加などが、いずれも SDS を用いた場合と同様に有効であることが明らかとなった。特に CD 添加による MEKC 光学異性体分離においては、

試料の分離係数が SDS を用いた場合よりも高くなることが判明した。これは SDS では水相に存在する単量体が試料の CD への包接を阻害するのに対し、BBMA ではこのような作用がないためと考えられ、高分子界面活性剤ミセルを用いる大きな利点と考えられる。また、メタクリル酸系の陽イオン性高分子界面活性剤の利用も検討した。

第4章では、エレクトロスプレーイオン化法（ESI）を用いたオンライン MEKC/MS 検出を検討した。市販 LC/MS に自作の CE 用 ESI インターフェースを接続した装置を用い、BBMA を用いた MEKC で分離させた成分を正イオンモード検出することを目標とした。まずオフラインで検討した結果、試料溶液への BBMA 添加による試料イオン化効率の低下がわずかであること、ESI インターフェース汚染が少ないこと、BBMA 由来の強いバックグラウンドイオンを生じないことが判明した。そこで実際のオンライン接続を試み、種々の条件検討の結果、電氣的に中性な試料の MEKC 分離、MS 検出に成功した。BBMA 濃度を増大させることによりピーク分離を向上させることができ、走査による質量スペクトルも得られ、未知試料を含む混合物試料へも対応可能なオンライン MEKC/MS システムとして有用であることが示された。

第5章では、ESI における界面活性剤添加による試料イオン化効率の低下を定量的に検討し、SDS は低濃度の添加で顕著にイオン化効率を低下させることを明らかにした。高濃度の添加は BBMA でもイオン化効率低下を生じさせた。そこで BBMA の MS 検出器導入を回避する手段として、MEKC 分離の際の試料とミセルの移動速度の差により、ミセルの検出器への導入を回避する部分注入法を考案し、その実用性を検討した。

第6章では、BBMA とは構造の異なるマレイン酸系の陰イオン性高分子界面活性剤を用いる MEKC/MS について検討した。

本研究で得られた種々の成果は、分離分析法において MEKC が果たす役割の今後の拡大に貢献できるものと

現連絡先の機関 (株)カネカテクノロジー材料分析部
材料分析研究グループ: 652-0878 神戸市兵庫区吉田町1-2-80
学会受付 1999年7月15日

期待される。

公表論文

- 1) H. Ozaki, A. Ichihara, S. Terabe: *J. Chromatogr. A*, **680**, 117 (1994).
- 2) H. Ozaki, A. Ichihara, S. Terabe: *J. Chromatogr. A*, **709**, 3 (1995).

- 3) H. Ozaki, N. Itou, S. Terabe, Y. Takada, M. Sakairi, H. Koizumi: *J. Chromatogr. A*, **716**, 69 (1995).
- 4) H. Ozaki, S. Terabe: *J. Chromatogr. A*, **794**, 317 (1998).
- 5) 尾崎 祐人, 寺部 茂: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **46**, 421 (1997).



Digest of Doctoral Dissertation

Studies on micellar electrokinetic chromatography using polymer surfactants and its combination with mass spectrometry

Hiroto OZAKI

Kaneka Techno Research Co., Ltd., 1-2-80, Yoshida-cho, Hyogo-ku, Kobe 652-0872

(Awarded by Kyoto University dated March 23, 1998)

In this thesis, the author reports further developed techniques of MEKC; use of polymer surfactants as pseudo-stationary phases and direct coupling between MEKC and MS. If we can develop new pseudo-stationary phases having advantages over conventional monomer surfactants, MEKC will be a more useful and powerful separation technique. One purpose of this thesis was a basic study of amphiphilic copolymers as pseudo-stationary phases in MEKC. Polymer surfactants are promising pseudo-stationary phases for the direct coupling of the conventional MEKC with ESI-MS without special devices. Another purpose of this thesis was a basic study of the on-line coupling of the conventional MEKC with ESI-MS using polymer surfactants. Several advantages of polymer surfactants, including zero CMC, unique selectivity, and MS detection, were verified and polymer surfactants were given a place in the practical and useful pseudo-stationary phase for MEKC. Several techniques presented in this thesis for MEKC-MS include ESI using polymer surfactants as pseudo-stationary phase and ESI combined with the partial filling technique. Each technique gave promising results in this field.

(Received July 15, 1999)

Keywords micellar electrokinetic chromatography; polymer surfactant; amphiphilic copolymer; electrospray ionization; mass spectrometry; on-line analysis.