

氏名（本籍）	廣井俊哉（岐阜県）
学位の種類	博士（工学）
学位授与番号	甲第 287 号
学位授与日付	平成 18 年 3 月 25 日
専攻	物質工学専攻
学位論文題目	Development of Novel Photometric Detection Techniques with the Aid of Electrochemistry for Trace Analysis (微量分析のための電気化学に支援された新規光学的検出法の開発)
学位論文審査委員	(主査) 教授 竹内 豊 英 (副査) 教授 杉 義 弘 教授 松居 正 樹 教授 糸 村 知 之

論文内容の要旨

本論文は、液体クロマトグラフィーにおいて特異的な電気化学反応を利用し感度および選択性の改善を図ったもので、以下に詳しく示すように重要な研究結果を含んでいる。

シクロデキストリン（CD）は、その空孔内にゲストを取り込んで包接錯体を作ることから食品や製薬などの分野において広く利用されており、製品管理において CD の分析は重要であるとされている。しかしながら、CD は光学的手法で直接検出することが困難であり、これまでその高感度分析は達成されていない。本研究では、ヨウ化カリウム（KI）存在下で電気化学的に三ヨウ化物イオン（ I_3^- ）を生成させ、CD の存在により I_3^- が増加することを利用して CD 類化合物を間接的に検出することに成功している。 I_3^- に基づく吸光度が CD の濃度に比例することを見いだし、CD を間接的に定量している。また、包接反応を電気化学及び吸光光度法により得られた結果より、 I_3^- の CD への包接係数の決定に成功している。

電気化学発光(ECL)は、電極反応に発光が伴う現象であり、蛍光分析などに比べてバックグラウンドが極めて小さいことから、高感度分析への応用が期待されている。本研究では電極および測光方法について検討し、試料体積約 50 μL の微量体積下で ECL 測定を可能とするシステムを開発している。具体的には、ルテニウムビスピリジル錯体とトリプロピルアミンの電極表面での電気化学的反応により発する ECL を光ファイバーにより光電子増倍管に集光することにより、トリプロピルアミンの高感度検出を達成している。また、作用電極に超音波振動を与えることにより物質移動を促進させ、高感度化を図ることに成功している。さらに、ECL における金ナノ微粒子の増感効果について検討し、ナフィオン膜を併用することで ECL 強度を約 6 倍に高めることに成功している。

電極反応では電極表面に生成物が吸着することにより電極性能の低下を引き起こすため、再現性のある分析を確立するのは困難な場合がある。本研究では、シャープペンシルの芯

を電極材料として適用し、電極表面に吸着しやすいクロロフェノール類をモデル試料としてその有用性について検討している。検討の結果、シャープペンシル芯電極は一般に用いられるグラシーカーボン電極と同等の性能を示し、安価な電極材料として利用できることを示している。

論文審査結果の要旨

本論文は、液体クロマトグラフィーにおいて特異的な電気化学反応を利用し感度および選択性の改善を図ったもので、以下に詳しく示すように重要な研究結果を含んでいる。

シクロデキストリン (CD) は、その空孔内にゲストを取り込んで包接錯体を作ることから食品や製薬などの分野において広く利用されており、製品管理において CD の分析は重要であるとされている。しかしながら、CD は光学的手法で直接検出することが困難であり、これまでその高感度分析は達成されていない。本研究では、ヨウ化カリウム (KI) 存在下で電気化学的に三ヨウ化物イオン (I_3^-) を生成させ、CD の存在により I_3^- が増加することを利用して CD 類化合物を間接的に検出することに成功している。 I_3^- に基づく吸光度が CD の濃度に比例することを見だし、CD を間接的に定量している。また、包接反応を電気化学及び吸光光度法により得られた結果より、 I_3^- の CD への包接係数の決定に成功している。

電気化学発光 (ECL) は、電極反応に発光が伴う現象であり、蛍光分析などに比べてバックグラウンドが極めて小さいことから、高感度分析への応用が期待されている。本研究では電極および測光方法について検討し、試料体積約 50 μL の微量体積下で ECL 測定を可能とするシステムを開発している。具体的には、ルテニウムビスピリジル錯体とトリプロピルアミンの電極表面での電気化学的反応により発する ECL を光ファイバーにより光電子増倍管に集光することにより、トリプロピルアミンの高感度検出を達成している。また、作用電極に超音波振動を与えることにより物質移動を促進させ、高感度化を図ることに成功している。さらに、ECL における金ナノ微粒子の増感効果について検討し、ナフィオン膜を併用することで ECL 強度を約 6 倍に高めることに成功している。

電極反応では電極表面に生成物が吸着することにより電極性能の低下を引き起こすため、再現性のある分析を確立するのは困難な場合がある。本研究では、シャープペンシルの芯を電極材料として適用し、電極表面に吸着しやすいクロロフェノール類をモデル試料としてその有用性について検討している。検討の結果、シャープペンシル芯電極は一般に用いられるグラシーカーボン電極と同等の性能を示し、安価な電極材料として利用できることを示している。

最終試験結果の要旨

4 名で構成する審査委員会は、本論文および論文別刷り等を慎重に検討した結果、提出された論文別刷り 3 編はすべて国内外の英文誌に投稿されており、3 編とも申請者が各論文の主要な部分に携わっている。また、本論文は学位論文として十分に完成された内容を

有していることを確認した上で、最終試験（公聴会）を開催し審査した結果、合格と判定した。

なお、審査委員会は、各既発表論文を申請者の学位論文の主論文とすることについて、各論文共著者の承諾書があることも併せて確認している。