

氏 名 (本籍)	北 牧 祐 子 (岐阜県)		
学 位 の 種 類	博 士 (工学)		
学 位 授 与 番 号	甲 第 250 号		
学 位 授 与 日 付	平成 17 年 3 月 25 日		
専 攻	物質工学専攻		
学 位 論 文 題 目	Improvement of detection sensitivity and selectivity with the aid of chemical reaction in HPLC (HPLCにおける特異的相互作用に支援された検出感度および分離選択性の改善に関する研究)		
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	紘 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、化学物質の特異的反応を利用し、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。

無機窒素態イオンは環境汚染度を知る指標の一つであり、従来から様々な手法が取られているが、陽イオンと陰イオンを同時に分離することは非常に困難であり、しばしば煩雑な操作を必要とする。本研究では、陰イオン交換カラムで陰イオンを分離し、UV検出器で測定後の溶出液に誘導体化試薬としてオルトフタルアルデヒドを添加し、蛍光検出器で測定するという手法を開発している。オルトフタルアルデヒドを用いることによって、カラムによる分離操作を必要とすることなく、アンモニウムイオンだけを高感度に蛍光検出器に応答させることが可能である。さらに、反応促進剤を有機チオールから亜硫酸ナトリウムに変えることにより、アンモニウムイオンの感度を大幅に改善することに成功している。

特定の無機イオンを選択的に測定するための手法は多く報告されているが、従来の選択的検出法は感度が低く、濃縮法や誘導体化法などの前処理技術を組み合わせる必要があった。本研究では、ヨウ素酸イオンや亜硝酸イオンなどの一部の無機イオンが酸性条件下においてヨウ化物イオン (I^-) と反応してヨウ素 (I_2)、さらに三ヨウ化物イオン (I_3^-) を形成し、287nm および 355nm において大きな吸光度を示すことを利用して特定の無機イオンを高感度・高選択的に分離・検出する手法を考案している。本手法では、反応系にシクロデキストリン(CD)を添加し、包接によって反応平衡を生成系に移動させ、反応生成物(測定物質)の量を増大させることで、検出感度を向上させることに成功している。特に亜硝酸イオンは、通常のイオンクロマトグラフィーでは感度が充分ではないために測定が困難であったが、本手法により前処理なしで高感度の定量を可能としている。さらに、本法を利用し飲料水中の臭素酸イオンの定量に成功している。ここでは、硫酸酸性下で臭素酸イ

オンと臭化物イオンを反応させ三臭化物イオンを生成させ、この反応系に α -CD を添加することにより高感度・高選択的な分離検出に成功している。

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、化学物質の特異的反応を利用し、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。

無機窒素態イオンは環境汚染度を知る指標の一つであり、従来から様々な手法が取られているが、陽イオンと陰イオンを同時に分離することは非常に困難であり、しばしば煩雑な操作を必要とする。本研究では、陰イオン交換カラムで陰イオンを分離し、UV 検出器で測定後の溶出液に誘導体化試薬としてオルトフタルアルデヒドを添加し、蛍光検出器で測定するという手法を開発している。オルトフタルアルデヒドを用いることによって、カラムによる分離操作を必要とすることなく、アンモニウムイオンだけを高感度に蛍光検出器に応答させることが可能である。さらに、反応促進剤を有機チオールから亜硫酸ナトリウムに変えることにより、アンモニウムイオンの感度を大幅に改善することに成功している。

特定の無機イオンを選択的に測定するための手法は多く報告されているが、従来の選択的検出法は感度が低く、濃縮法や誘導体化法などの前処理技術を組み合わせる必要があった。本研究では、ヨウ素酸イオンや亜硝酸イオンなどの一部の無機イオンが酸性条件下においてヨウ化物イオン (I^-) と反応してヨウ素 (I_2)、さらに三ヨウ化物イオン (I_3^-) を形成し、287nm および 355nm において大きな吸光度を示すことを利用して特定の無機イオンを高感度・高選択的に分離・検出する手法を考案している。本手法では、反応系にシクロデキストリン(CD)を添加し、包接によって反応平衡を生成系に移動させ、反応生成物(測定物質)の量を増大させることで、検出感度を向上させることに成功している。特に亜硝酸イオンは、通常のイオンクロマトグラフィーでは感度が充分ではないために測定が困難であったが、本手法により前処理なしで高感度の定量を可能としている。さらに、本法を利用し飲料水中の臭素酸イオンの定量に成功している。ここでは、硫酸酸性下で臭素酸イオンと臭化物イオンを反応させ三臭化物イオンを生成させ、この反応系に α -CD を添加することにより高感度・高選択的な分離検出に成功している。

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編とも申請者が第一著者として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。