

氏名（本籍）	ANANG SEDYOHUTOMO（インドネシア）
学位の種類	博士（工学）
学位授与番号	甲第 376 号
学位授与日付	平成 21 年 9 月 9 日
専攻	物質工学専攻
学位論文題目	Contactless conductivity detection with background tuning in capillary liquid chromatography (キャピラリー液体クロマトグラフィーにおけるバックグラウンド調整による非接触電気伝導度検出に関する研究)
学位論文審査委員	(主査) 松 居 正 樹 (副査) 額 纈 守 竹 内 豊 英

論文内容の要旨

Analytical Chemistry has become basic technology to support a whole of sciences such as life science, materials science, and environmental science. Chromatography was invented by Russian botanist Mikhail S. Tswett in 1903, and it has now grown to be the most powerful and rapid analytical technique due to its capability. HPLC has been solving problems encountered in pharmaceutical, industrial, environmental, biological, petroleum and many other fields.

A variety of chromatography methods have been developed in order to overcome analytical problems. Liquid chromatography generally utilizes very small packing particles under relatively high pressure, which is referred to high performance liquid chromatography (HPLC). HPLC is one of the most excellent, modern techniques in chromatography and it provides simple, rapid, sensitive and selective determination means.

In view of environmentally friendly analysis, miniaturization of separation columns in liquid chromatography has attracted a great deal of attention, and capillary columns are rapidly developing especially after invention of fused-silica capillaries. Although consumption of solvents, reagents and packing materials can be reduced by downsizing of separation columns, it is important to maintain the performance of liquid chromatography in spite of downsizing. Furthermore, the success in capillary liquid chromatography relies on sensitive detection of trace analytes besides its separation capability.

The sensitivity can be improved in ion chromatography by decreasing the background conductivity of the eluent. In this research a novel suppressor unit for capillary ion chromatography was designed to simultaneously reduce the background conductivity and at the same time to increase the analyte signal. By using two 6-port micro switching valves and two packed capillary suppressor columns, the background conductivity of sodium carbonate-hydrogen bicarbonate mobile phase was maintained at low levels for continuous chromatographic runs. Regeneration of the suppressor was simply carried out on-line by passing an appropriate acidic solution through the capillary suppressor column to displace the accumulated eluent cations. The proposed method successfully achieved the detection limits at low ppb levels, allowed the determination of trace inorganic anions in real samples involving river water and tap water.

A liquid chromatography method using indirect conductimetric detection is also developed here for the determination of non-ionic substances which have no chromophore. Analytes were visualized owing to a depression of background due to dilution of the eluent by the analyte molecules. In order to improve the sensitivity, the background should be kept as high as possible, while suppressing the noise level as small as possible. High electrical conductivity background was maintained by addition of an electrolytic substance in the eluent, and analytes were appeared as negative peaks. A capacitively coupled contactless conductivity detector was convenient to monitor the effluents from the capillary column with minimum extra-column band broadening. The dynamic reserve, defined as

the ratio of the background to its noise level, is significant in indirect conductimetric detection. For example, a dynamic reserve of 2.3×10^5 was achieved under some conditions in this research, and the achieved value was much larger than UV absorption detection.

Indirect conductimetric detection was applied to the detection of ethylene glycol oligomers, and the concentration detection limit of 0.025% was achieved for tetraethylene glycol at $S/N=3$, corresponding to the mass detection limit of 38 ng for 0.15- μ l injection. The present method was also applicable to detect alcohols and cyclodextrins in bottled teas and *wasabi* pastes.

論文審査結果の要旨

本論文は、非接触型電気伝導度検出器を用いるキャピラリー液体クロマトグラフィーにおいて、カラム溶離液のバックグラウンドを調整することにより環境中あるいは食品中微量成分の可視化を目標に検出条件の最適化を図ったもので、以下に示すように重要な研究結果を含んでいる。

イオンクロマトグラフィーにおいて、溶離液のバックグラウンド（電気伝導度）を除去し、かつ分析目的の試料イオンの電気伝導度を高く保つ役目を有するサプレッサーは重要であるが、申請者はこれまで開発されていなかったキャピラリーイオンクロマトグラフィー用の微小な充填カラム型サプレッサーを考案し、切替バルブに考案したサプレッサーを2個組み入れることにより、溶離液のバックグラウンド除去を連続的かつ簡便に可能とするフローシステムの開発に成功している。その結果、キャピラリーイオンクロマトグラフィーの高感度化に成功し、環境水中の ppb レベルの無機陰イオンの定量が可能であることを実証している。

一方、分離に影響を与えない硝酸ナトリウムなどの無機塩を溶離液に加えることにより溶離液のバックグラウンド（電気伝導度）を高く保ち、かつバックグラウンドノイズレベルを低く抑えることにより、目的成分を溶離液の希釈に基づいて可視化できるようになる。この際、バックグラウンドとそのノイズの比をダイナミックリザーブ (D_R) と定義しているが、操作条件を慎重に最適化することによって D_R の値を 10^5 以上に保つことが可能となり、各種非イオン性化合物の検出を可能としている。この検出原理に基づいて、アルコール、エチレングリコールオリゴマー、シクロデキストリンのような非イオン性化合物を電気伝導度検出器により可視化できることを実証している。試料成分はバックグラウンドの低下に基づいてマイナスピークとして検出される。また、電気伝導度を与える温度の影響が大きいため、フローセルの設置状態ならびにカラム温度および測定室内の温度を慎重に調整することにより、ベースラインのドリフトおよびノイズを最小化し、数 10 ng の検出限界を達成している。本法により、梅酒中のエタノール、ポリエチレングリコール試薬に含まれるオリゴマーの分離検出、お茶やわさびに含まれるシクロデキストリンの定量に成功している。

発表論文リスト（学位論文に直接関係する論文）

1. Development of packed-column suppressor system for capillary ion chromatography and its application to environmental waters: A. Sedyohutomo, L. W. Lim and T. Takeuchi, *J. Chromatogr. A*, **1203**, 239-242 (2008).
2. Indirect detection of ethylene glycol oligomers using a contactless conductivity detector in capillary liquid chromatography: T. Takeuchi, A. Sedyohutomo and L. W. Lim, *Anal. Sci.*, **25**, 851-854 (2009).

最終試験結果の要旨

3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2編は国内外の論文誌に掲載されており、2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があることも併せて確認している。