

氏名（本籍）	JIANG XIAO LIN（中華人民共和国）
学位の種類	博士（工学）
学位授与番号	甲第 418 号
学位授与日付	平成 24 年 3 月 25 日
専攻	物質工学専攻
学位論文題目	Novel stationary phases for ion chromatographic determination of trace ions in seawater (イオンクロマトグラフィーによる海水中微量イオンの定量のための新規固定相の開発)
学位論文審査委員	(主査) 教授 額 額 守 (副査) 教授 松 居 正 樹 教授 竹 内 豊 英

論文内容の要旨

海水中に含まれる微量陰イオンの定量は、高濃度マトリックスイオンのために定量が困難な場合が多い。たとえば、海水中には高濃度の塩化物イオンや硫酸イオンが共存するために、通常のイオンクロマトグラフィーの条件では、亜硝酸イオン、硝酸イオンあるいはヨウ化物イオンなどの微量陰イオンのピークに主成分イオンの溶出が重なったり、過負荷のために溶出時間が変化したりするなどの理由で定量が困難となることが多い。また、微量成分が高濃度成分の前に溶出する場合には高濃度成分の妨害を受けにくく定量が容易であるのに対し、微量成分が高濃度成分の後に溶出する場合には、高濃度成分に微量成分が重なり定量が困難なことが多い。すなわち、目的とする成分の溶出順序を制御できれば、微量イオンの高精度な定量に繋がることが期待される。しかしながら、通常のイオン交換体では溶離液の選択により溶出順序を変化させることは一般的には困難である。本研究では、海水中の微量陰イオンの定量を可能とするために、高濃度の塩化物イオンおよび硫酸イオンを含む溶離液を用いることのできる固定相の開発により、また、溶出順を制御できる固定相の開発により、海水中に含まれる微量陰イオンの定量を目指した。

界面活性剤の一種であるセチルトリメチルアンモニウム（CTA）イオンは第 4 級の窒素および疎水性のアルキル基を含む陽イオン界面活性剤である。本研究では、未修飾のシリカゲルカラムを用い、シリカゲルのシラノール基の陽イオン交換性を利用し、CTA イオンをイオン交換によりシリカゲルに導入し、同時にセチル基の疎水性相互作用を利用して CTA イオンを修飾させた固定相について検討した。種々検討した結果、用いたシリカゲルは大きな表面積を有し、イオン交換容量の高い固定相の調製が可能であった。そのため、高濃度の塩化物イオンおよび硫酸イオンを含む溶離液を用いても目的陰イオンの保持を確保することができ、また、UV 検出により、海水中のマトリックスイオンの妨害を極力抑えることに成功した。溶離液に適度な濃度（0.1 mM 程度）の CTA イオンを含むことにより、試料イオンの保持時間を一定に保つことにも成功した。本固定相により、海水サンプル中の臭化物、硝酸塩および亜硝酸塩の定量を行うことができた。目的とする 5 種陰イオンの分離は 17 分以内に達成された。本法では、海水試料をメンブランフィルターで濾過した後、直接分離カラムに注入することが可能であった。代表的な海水中の臭化物イオン、硝酸イオンおよび亜硝酸イオンの濃度はそれぞれ 69, 0.13 および 0.016ppm であった。

ビタミン U は分子内に、スルホニウム基、アミノ基およびカルボキシル基を有する。このうち、スルホニウム基はあまりイオン交換基として利用されることがないが、広い pH 範囲で正の電荷を持つことが考えられ、イオン交換基として利用が可能であると想定した。また、ビタミン U には弱塩基性のアミノ基も有することから、ビタミン U のカルボキシル基を介し、担体に化学結合させることができれば、溶離液の pH により目的試料陰イオンの保持特性を変えることが期待できる。本研究では、アミノプロピル基を有するシリカゲルにビタミン U を化学結合させ、イオンクロマトグラフィーの固定相としての特性を評価した。その結果、陰イオンはイオン交換モードにおける中性および酸性溶離液条件でビタミン U 固定相に保持された。中性の溶離液条件下では、通常のイオン交換モードで観察される溶出順序となったが、酸性溶離液条件下では溶出順序大きく異なることがわかった。中性条件下ではスルホニウム基での保持が、また、酸性条件下ではビタミン U のアミノ基および残存アミノ基における保持が優勢であることが判明した。本固

定相により海水中の臭化物イオンおよび硝酸イオンの定量が可能であった。

論文審査結果の要旨

海水中に含まれる微量陰イオンの定量は、高濃度マトリックスイオンのために定量が困難な場合が多い。たとえば、海水中には高濃度の塩化物イオンや硫酸イオンが共存するために、通常のイオンクロマトグラフィーの条件では、亜硝酸イオン、硝酸イオンあるいはヨウ化物イオンなどの微量陰イオンのピークに主成分イオンの溶出が重なったり、過負荷のために溶出時間が変化したりするなどの理由で定量が困難となることが多い。また、微量成分が高濃度成分の前に溶出する場合には高濃度成分の妨害を受けにくく定量が容易であるのに対し、微量成分が高濃度成分の後に溶出する場合には、高濃度成分に微量成分が重なり定量が困難なことが多い。すなわち、目的とする成分の溶出順序を制御できれば、微量イオンの高精度な定量に繋がることが期待される。しかしながら、通常のイオン交換体では溶離液の選択により溶出順序を変化させることは一般的には困難である。本論文では、海水中の微量陰イオンの定量のための固定相を開発し、海水中微量陰イオンの定量を達成している。

界面活性剤の一種であるセチルトリメチルアンモニウム (CTA) イオンは第 4 級の窒素および疎水性のアルキル基を含む陽イオン界面活性剤である。本論文では、未修飾のシリカゲルカラムを用い、シリカゲルのシラノール基の陽イオン交換性を利用し、CTA イオンをイオン交換によりシリカゲルに導入し、同時にセチル基の疎水性相互作用を利用して CTA イオンを保持させた固定相について検討している。種々検討した結果、本法によりイオン交換容量の高い固定相の調製が可能であることを実証し、高濃度の塩化物イオンおよび硫酸イオンを含む溶離液を用いた場合にも目的陰イオンの保持を確保し、海水中のマトリックスイオンの妨害を極力抑えることに成功している。溶離液に適度な濃度 (0.1 mM 程度) の CTA イオンを含むことにより、試料イオンの保持時間を一定に保つことに成功している。本法では、海水試料をメンブランフィルターで濾過した後、直接分離カラムに注入することが可能であり、海水サンプル中の臭化物、硝酸塩および亜硝酸塩の定量に応用している。

ビタミン U は分子内に、スルホニウム基、アミノ基およびカルボキシル基を有する。このうち、スルホニウム基はこれまでほとんどイオン交換基として利用されることがないが、広い pH 範囲で正の電荷を持つことが考えられる。本論文ではビタミン U のカルボキシル基を介し、シリカゲル担体にビタミン U を化学結合した陰イオン交換カラムを開発している。開発した固定相の特性を評価し、イオン交換モードで陰イオンの分離が可能であることを実証している。本固定相は、中性の溶離液条件下では、通常のイオン交換モードで観察される溶出順序となるが、酸性溶離液条件下では溶出順序が大きく異なることを見いだしている。中性条件下ではスルホニウム基での保持が、また、酸性条件下ではビタミン U のアミノ基および残存アミノ基における保持が優勢であることを明らかにし、海水中微量陰イオンの定量に応用している。

発表論文リスト (学位論文に直接関係する論文)

1. Determination of trace inorganic anions in seawater samples by ion chromatography using silica columns modified with cetyltrimethylammonium ion: Xiao-Lin Jiang, Lee Wah Lim, and Toyohide Takeuchi, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **393** (2009) 387-391.
2. Vitamin U-bonded stationary phase in capillary ion chromatography: Xiao-Lin Jiang, Lee Wah Lim, and Toyohide Takeuchi, *Analytical Sciences*, **27** (2011) 1203-1206.

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 編は国内外の英文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。