

別紙様式第13号 (論文内容の要旨及び論文審査の結果の要旨)

氏名 (本籍)	FEMI EARNESTLY (インドネシア)
学位の種類	博士 (工学)
学位授与番号	甲第 470 号
学位授与日付	平成 27 年 3 月 25 日
専攻	物質工学専攻
学位論文題目	Development of eluent-induced and monolithic stationary phases for separation of inorganic cations in capillary liquid chromatography
学位論文審査委員	(キャピラリー液体クロマトグラフィーにおける無機陽イオン分離のための溶離液誘導型およびモノリス型固定相の開発) (主査) 教授 松居 正樹 (副査) 教授 瀧瀬 守 教授 竹内 豊英

論文内容の要旨

1903年にロシアの植物学者 M. S. Tswett がクロマトグラフィーを創始して以来、クロマトグラフィーは複雑な混合物の分離、同定、定量に有力な方法として発展してきた。液体クロマトグラフィーにおける分離カラムのダウンサイジングは、質量感度の改善、試料量の減少、環境に優しい分析法を提供するなどの利点を有し、注目されている。無機陽イオンの定量は、環境科学、生化学、食品化学などで重要であるが、キャピラリー液体クロマトグラフィーにおける固定相の開発が遅れている。本研究では、キャピラリー液体クロマトグラフィーにおける無機陽イオン分離のための溶離液誘導型およびモノリス型固定相の開発を行った。

固定相に疎水性の C30 を用い、溶離液にパーフルオロアルカンスルホン酸を含むメタノール水溶液を用いると、固定相にパーフルオロアルカンスルホン酸が吸着し、吸着したパーフルオロアルカンスルホン酸が陽イオン交換サイトとして作用するため、陽イオンが保持分離される。溶離液の中に硫酸銅を加えておくと、銅イオンの吸収のため無機陽イオンの間接吸収検出が可能となる。研究では、溶離液の組成 (メタノール濃度、パーフルオロアルカンスルホン酸の濃度、硫酸銅の濃度) の保持に与える影響を詳細に検討し、分離条件を最適化した。パーフルオロアルカンスルホン酸としてパーフルオロオクタンスルホン酸を用いたところ、1 価の陽イオン (Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+) の分離が達成できた。しかしながら、2 価の陽イオンは溶出できなかった。パーフルオロアルカンスルホン酸としてパーフルオロブタンスルホン酸を用いたところ、1 価と 2 価の陽イオンの分離は達成できたが、価数が同じイオン同士の分離はできなかった。

同様に固定相に疎水性の C30 を用い、ドデシル硫酸ナトリウム (SDS) を物理的にコーティングしたカラムを調製し、メタンスルホン酸を溶離液として用いることによって 1 価の陽イオンの分離を達成できた。この場合、検出器として非接触型電気伝導度検出器を用い、サプレッサーを用いることなく陽イオンの検出がなされている。溶離液中に SDS を加えることによって試料陽イオンの保持時間の再現性が改善できることが示された。この場合、インジェクターとポンプの間に陽イオン交換カラムを装着することによって、溶離液中の SDS をドデシル硫酸に変換している。

陽イオンの分離のためのモノリス型固定相の開発を試みた。あらかじめ 1 M 水酸化ナトリウム、1 M 塩酸および水で洗浄したフェーズドシリカキャピラリーにメタクリル酸 3-トリメトキシシリルプロピルメタノール溶液を満たして 60°C で 24 時間反応させることによって内壁にメタクリル基を導入し、アセトンで洗浄後、メタクリル酸グリシジル (GMA)、ポリエチレングリコールジメタクリレート (PEGDMA)、細孔形成剤 (メタノールおよびデカノール) および重合開始剤 (2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル) の混合溶液を満たして 60°C で 1 晩反応させることによってポリマーを形成した。アセトニトリルで洗浄後、1 M の亜硫酸ナトリウムと高温下 (80°C) で反応させることによってスルホ基を導入

した。調製した固定相によって Li^+ , Na^+ および Rb^+ の分離が達成できた。

また、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸 (AMPSA) を用いることによって双性型の固定相の開発を試みた。あらかじめ 1 M 水酸化ナトリウム, 1 M 塩酸および水で洗浄したフューズドシリカキャピラリーにメタクリル酸 3-トリメトキシシリルプロピルアセトン溶液を満たして 60°C で 24 時間反応させることによって内壁にメタクリル基を導入し、アセトンで洗浄後、AMPSA, エチレンジメタクリレート (EDMA), 細孔形成剤 (1-プロパノール, 1,4-ブタンジオールおよびメタノール) および重合開始剤 (2,2'-アゾビスイソブチロニトリル) の混合溶液を満たして 60°C で 24 時間反応させることによってポリマーを形成した。重合反応後、水および 10 mM 硝酸によって洗浄した。15%AMPSA, 25%EDMA, 40%1-プロパノール, 15%1,4-ブタンジオール, 5%メタノールで調製した固定相により, Li^+ , NH_4^+ , Rb^+ および Mg^{2+} の分離が確認できた。

論文審査結果の要旨

本論文は、キャピラリー液体クロマトグラフィーにおける陽イオン分離のための溶離液誘導型およびモノリス型固定相の開発を行ったもので、6章からなる。

第1章では、クロマトグラフィーの原理、キャピラリー液体クロマトグラフィーの特徴、液体クロマトグラフィーにおけるポリマーベースモノリス型固定相の特徴、イオンクロマトグラフィー、固定相の修飾、キャピラリー液体クロマトグラフィーにおける検出および本論文の目的について述べている。

第2章では、固定相に疎水性の C30 を用い、移動相にパーフルオロアルカンスルホン酸を含むメタノール水溶液を用いることによって固定相にパーフルオロアルカンスルホン酸が吸着することを利用して無機陽イオンの保持分離を達成している。パーフルオロアルカンスルホン酸の吸着量は移動相中のメタノールの濃度で決まるので、メタノール濃度が減少すると吸着量が増加し、陽イオンの保持が増大する。パーフルオロオクタンスルホン酸 (PFOS) の場合、メタノール濃度が 27% 以下では検討した 1 価陽イオン (Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+) の分離が達成されている。陽イオンの検出は移動相に硫酸銅を加えることによって間接吸収検出を可能にしている。硫酸銅の濃度を 0.5~2% で検討したところ、濃度が高いほど陽イオンの保持が小さくなり、1 mM で最も良い分離が達成された。移動相中の PFOS の濃度も陽イオンの保持に影響を与え、0.5~2 mM の範囲で検討したところ、PFOS の濃度が高いほど陽イオンの保持は増大した。これは、PFOS の濃度の増大によって固定相に吸着する PFOS の量が増大するためと考えられる。PFOS, 硫酸銅, メタノールを含む移動相を用いることによって、1 価陽イオンの分離検出が可能となったが、2 価陽イオンの分離検出はできないとしている。PFOS の代わりにパーフルオロブタンスルホン酸を用いることによって 2 価の陽イオンを溶出させることはできたが、同じ価数同士の分離はできなかった。

第3章では、あらかじめドデシル硫酸ナトリウム (SDS) でコーティングした C30 固定相を用いた無機陽イオンの分離について述べている。非接触型電気伝導度検出器を用いて SDS のコーティング濃度を検討したところ 5% が最も良い結果 (試料イオンの分離度) を与えている。移動相として用いたメタンスルホン酸の濃度を検討したところ、40 mM が最も良い検出感度を与えている。陽イオンの保持を安定化させるために移動相中に SDS を加えることが効果的であるが、その濃度について 0.25~0.75 mM の範囲で検討したところ、0.25 mM 加えておけば検出、保持とも安定することを示している。なお、加えられた SDS はインジェクターとポンプの間に取り付けられた H⁺ 型陽イオン交換カラムによってドデシル硫酸に変換し、ナトリウムイオンの影響を除いている。SDS を移動相中に 0.25% 加えることによって保持時間の安定性を大幅に改善できている。

第4章では、メタクリル酸グリシジル (GMA), ポリエチレングリコールジメタクリレート (PEGDMA) 共重合体モノリス型固定相を調製し、グリシジル基に亜硫酸ナトリウムを反応させることによって陽イオン交換体の調製を行っている。あらかじめ 1 M 水酸化ナトリウム, 1 M 塩酸および水で洗浄したフューズドシリカキャピラリーにメタクリル酸 3-トリメトキシシリルプロピルメタノール溶液を満たして 60°C で 24 時間反応させることによって内壁にメタクリル基を導入し、アセトンで洗浄後、メタクリル酸グリシジル (GMA), ポリエチレングリコールジメタクリレート (PEGDMA), 細孔形成剤 (メタノールおよびデカノール) および重合開始剤 (2,2'-アゾビスイソブチロニトリル) の混合溶液を満た

して60℃で1晩反応させることによってポリマーを形成した。アセトニトリルで洗浄後、1 Mの亜硫酸ナトリウムと高温下(80℃)で反応させることによってスルホ基を導入した。結果は良好ではないが、調製した固定相によってLi⁺、Na⁺およびRb⁺の分離が達成されている。

第5章では、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸(AMPSA)を用いることによって双性型の固定相の開発を試みている。あらかじめ1 M水酸化ナトリウム、1 M塩酸および水で洗浄したフューズドシリカキャピラリーにメタクリル酸3-トリメトキシシリルプロピルアセトン溶液を満たして60℃で24時間反応させることによって内壁にメタクリル基を導入し、アセトンで洗浄後、AMPSA、エチレンジメタクリレート(EDMA)、細孔形成剤(1-プロパノール、1,4-ブタンジオールおよびメタノール)および重合開始剤(2,2'-アゾビスイソブチロニトリル)の混合溶液を満たして60℃で24時間反応させることによってポリマーを形成している。重合反応後、水および10 mM硝酸によって洗浄している。結果は良好ではないが、15%AMPSA、25%EDMA、40%1-プロパノール、15%1,4-ブタンジオール、5%メタノールで調製した固定相により、Li⁺、NH₄⁺、Rb⁺およびMg²⁺の分離が確認できている。

第6章では、本論文の結論および将来の展望について述べられている。

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2月9日に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。

発表論文(論文名、著者、掲載誌名、巻号、ページ)

1. Femi Earnestly, Lee Wah Lim, Toyohide Takeuchi, Separation of inorganic cations on a hydrophobic stationary phase using perfluoroalkanesulfonic acid as the eluent additive in ion chromatography, *Int. J. Chem.*, **4** (2012) 466-471.
2. Femi Earnestly, Lee Wah Lim, Toyohide Takeuchi, Eluent induced separation of inorganic cations in capillary liquid chromatography with contactless conductivity detector, *Chromatographia*, **77** (2014) 1539-1544.