

氏名	古庄 義明
授与した学位	博士
専攻分野の名称	理学
学位授与番号	博甲第3898号
学位授与の日付	平成21年 3月25日
学位授与の要件	自然科学研究科 機能分子化学専攻 (学位規則第5条第1項該当)
学位論文の題目	高選択性樹脂-固相抽出法を併用する微量元素分析法に関する研究
論文審査委員	教授 本水 昌二 教授 山本 峻三 准教授 大島 光子

### 学位論文内容の要旨

我が国における、循環型社会形成推進基本法(サイクル基本法)、土壤汚染対策法、EU 諸国における廃電気電子機器リサイクル指令(WEEE 指令)、電気電子機器に含まれる特定有害物質の使用制限指令(RoHS 指令)、廃自動車に関する指令(ELV 指令)の施行に伴い、無電解メッキ液、電子基板用樹脂、土壤抽出液から海水試料にいたるまで、主成分の高マトリックス中に存在する規制元素を定性、定量する需要が増加した。このため、数十%の主成分元素の中から、数十 ppb の規制元素を分離・定量する分析法が求められている。濃度差 1000 万倍の元素同士を分離定量する分析法はほとんどなく、現行の公定分析法で定められている機器分析では極めて困難である。ゆえに、これらの需要を満たす、高感度かつ選択性の高い微量元素の分離濃縮分析法の開発を行うことは極めて重要である。

これらの背景を踏まえ、本研究の第一目的は、高マトリックス中の目的元素を分離、濃縮、定量する分析法を新たに開発することとした。前処理部分である分離濃縮法を中心に開発を進め、汎用分析手法である、原子吸光光度法(AAS)、高周波誘導プラズマ発光分析法(ICP-AES)、高周波誘導プラズマ質量分析法(ICP-MS)、蛍光 X 線法(XRF)、アノードックストリッピングボルタメトリー法(ASV)などに用いられる各種検出器への最適化を試みた。さらに、実験室のみならず、可搬型装置を利用した現場分析への適用にも挑戦した。As, Cr, Pb 等の重金属類、および放射性元素の一つである U を中心に評価を行った。元素分離には、近年公的分析法の前処理法として導入され始めた固相抽出法(Solid Phase Extraction: SPE)に着目し、イオン交換樹脂、キレート樹脂、分子認識技術(Molecular Recognition Technology: MRT)を導入した高選択性樹脂をこれに導入することで元素分析のための前処理法を新たに開発した。本研究は、研究室における一手法に止めず、汎用分析手法として広く一般の分析現場に導入することを目標とし、周辺機器、器具の開発も同時に進め、得られた成果を現場の実務分析に導入できるよう製品化と販売、市場への流通をも目標とした。

本研究の第二目的は、As の化学形態、Cr の価数別形態における高感度分離分析法の開発である。ヒ素化合物の形態別分析では、汎用の高速液体クロマトグラフィー(HPLC)システムをスケールダウンし、従来の毎分 1 mL の送液速度を、セミマイクロ流速の毎分 0.2 mL まで落とし、これに、1 mL の追加液を加えて、通常の ICP-MS のネブライザーに導入するハイフネーション技術の開発を試みた。その結果、従来法の 5 分の 1 の 6 分の時間でヒ素化合物 9 種の一斉分析法を確立することに成功した。一方、Cr の形態別分析では、シーケンシャルフローインジェクション分析(FIA)装置に固相抽出ミニカラムを並列方式で連結し、スイッチングバルブ、セレクターバルブ、吸引吐出のシリンジドライバーを、PC ソフトウェア上で制御する技術を開発した。さらに、各種無機分離剤の特徴を利用して、試料前処理から分析までを全て自動で行うことが可能な、全自動分析装置(Auto-Pretreatment-System: APS)の開発に挑戦した。

本研究の結果、極めて微量の Cr の形態別分析法を確立することに成功した。実際の河川水、水道水、大学内用水に対し本研究成果を適用したところ、従来では検出が困難であった Cr の存在形態比率を、数十 ppt から数 ppb の濃度範囲において明らかにした。本研究により、元素分析に適用できる高選択性分離剤を系統的に分類適用し、新規な固相抽出前処理法を開発することに成功した。本研究で得られた成果は、これまで利用されてきた汎用機器分析へ即時適用が可能であり、かつ実用性があり、社会に十分に貢献できる優れた手法であるといえる。

## 論文審査結果の要旨

本研究では、高マトリックス中の目的元素を分離、濃縮、定量する分析法を新たに開発した。前処理部分である分離濃縮法を中心に開発を進め、汎用分析手法である原子吸光度法 (AAS)、高周波誘導プラズマ発光分析法 (ICP-AES)、高周波誘導プラズマ質量分析法 (ICP-MS)、蛍光 X 線法 (XRF)、アノードックストリップングボルタンメトリー法 (ASV)などに用いられる各種検出器への最適化を試みた。さらに、実験室のみならず、可搬型装置を利用した現場分析への適用にも挑戦した。As, Cr, Pb 等の重金属類、および放射性元素の一つである U を中心に評価を行った。元素分離には、近年公的分析法の前処理法として導入され始めた固相抽出法 (Solid Phase Extraction : SPE) に着目し、イオン交換樹脂、キレート樹脂、分子認識技術 (Molecular Recognition Technology : MRT) を導入した高選択性樹脂をこれに導入することで元素分析のための前処理法を新たに開発した。

さらに本研究では、As の化学形態、Cr の価数別形態における高感度分離分析法を開発した。ヒ素化合物の形態別分析では、汎用の高速液体クロマトグラフィー (HPLC) システムをスケールダウンし、従来の毎分 1 mL の送液速度を、セミマイクロ流速の毎分 0.2 mL まで落とし、これに、1 mL の追加液を加えて、通常の ICP-MS のネブライザーに導入するハイフネーション技術の開発を試みた。その結果、従来法の 5 分の 1 の 6 分の時間でヒ素化合物 9 種の一斉分析法を確立することに成功した。一方、Cr の形態別分析では、シーケンシャルフローインジェクション分析 (FIA) 装置に固相抽出ミニカラムを並列方式で連結し、スイッチングバルブ、セクターバルブ、吸引吐出のシリンジドライバーを、PC ソフトウェア上で制御する技術を開発した。さらに、各種無機分離剤の特徴を利用して、試料前処理から分析までを全て自動で行うことが可能な、全自動分析装置 (Auto-Pretreatment-System : APS) の開発に成功した。

本研究により、極めて微量の Cr の形態別分析法を確立することに成功した。実際の河川水、水道水、大学内用水に対し本研究成果を適用したところ、従来では検出が困難であった Cr の存在形態比率を、数十 ppt から数 ppb の濃度範囲において明らかにした。本研究により、元素分析に適用できる高選択性分離剤を系統的に分類適用し、新規な固相抽出前処理法を開発することに成功した。本研究で得られた成果は、これまで利用されてきた汎用機器分析へ即時適用が可能であり、かつ実用性の点で優れ、社会に十分に貢献できる優れた手法であるといえる。

以上、学位論文、論文発表会における審査に基づき、博士 (理学) に値するものと認定する。