

サラングレル ダバアサムブ

氏名	SARANGEREL DAVAASAMBUU
授与学位	博士(学術)
学位記番号	学術(環)博第77号
学位授与年月日	平成19年9月7日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院環境科学研究科(博士課程)環境科学専攻
学位論文題目	Capillary electrophoresis reactor system for detection of metal ions (キャピラリー電気泳動反応器システムを用いる金属イオン 検出系に関する研究)
指導教員	東北大学教授 星野 仁
論文審査委員	主査 東北大学教授 星野 仁 東北大学教授 佐藤 次雄 東北大学教授 末永 智一 東北大学准教授 壹岐 伸彦

論文内容要旨

近年, キャピラリー電気泳動法は超微量金属イオンの定量法として有力な分析分離法として注目されている. 一般的にCE法では電気泳動分離において配位子を添加し, キャピラリー中の錯形成反応平衡論の差異から金属イオンの分離を達成する. 一方速度論的識別モードキャピラリー電気泳動(KD-CE)法では, 泳動緩衝溶液には配位子を添加しないため, (1)バックグラウンド吸収がなく高感度性を示し, (2)キャピラリー中では金属錯体の近傍から遊離の配位子が常に除去されるため速度論的に不安定な錯体は泳動中に解離し検出されず, 速度論的に安定な錯体だけが検出されるという特性を持つ. すなわち錯体の速度論的安定性に基づいた検出選択性が発現し, 高感度かつ高選択的定量法へと応用された. ここでKD-CE用誘導体化試薬として適合した配位子分子の設計指針の獲得が必要となる. このため様々な配位子が検討されてきたが通常解離反応活性な錯体を形成すると考えられているHg(II), Cd(II)及びPb(II)などのソフト金属イオンの検出及び同時分離が困難であり, これらに関する研究はほとんど無かった.

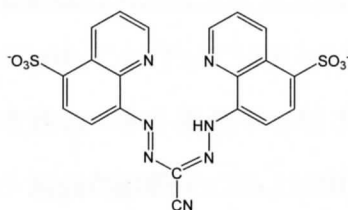


Figure 1. Structure of 1,5-bis(5-sulfo-8-quinoly)-3-cyanoformazan (SQCF)

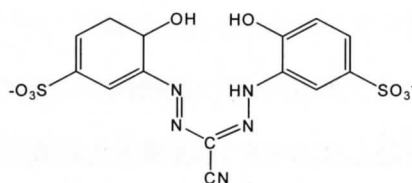


Figure 2. Structure of 1,5-bis(2-hydroxy-5-sulphophenyl)-3-cyanoformazan (HSCF)

ここで本研究では(1)四つのN,N,N',N'-ドナー原子を持つ比較的ソフトな1,5-ビス(5-スルホ-8-キノリン)-3-シアノホルマザン(SQCF; Fig.1)をKD-CE用誘導体化試薬としてその有用性を検討し、(2)その超微量金属イオンの定量法としての可能性及びそのシステムの実試料への実用性を検討した。さらに(3)スルホフェニル基を持つ1,5-ビス(2-ヒドロキシ-4-スルホフェニル)-3-シアノホルマザン(HSCF; Fig.2)及びスルホキノリル基を持つSQCFと二つのシアノホルマザン化合物を用い、それぞれCu(II), Zn(II)及びHg(II), Cu(II), Cd(II)などの検出機能を明らかにするためにこれらの錯体の生成反応と解離反応を平衡論的及び速度論的な両面から検討した。

第一章 序論

上述したように研究の背景及びその目的を述べている。

第二章 Cu(II)イオンの1,5-ビス(2-ヒドロキシ-4-スルホフェニル)-3-シアノホルマザン錯体の解離反応速度解析

O,O,N,N ドナー原子を持つ HSCF 配位子を利用した KD-CE システムでは通常解離活性と考えられている Cu(II)イオンが検出された。このことの起因を明らかにするため Cu(II)錯体の平衡論的安定性及び速度論的安定性を定量的に評価した。KD-CE において金属錯体のオンキャピラリー解離反応挙動を利用して Cu(II)-HSCF 錯体の解離反応速度定数(k_d)を CE 反応器(CER)を用い直接測定し($k_d=3.92 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$; 半減期 29.47 分)、通常 CE 8 分以内に 17.1%が解離するにすぎないことを明らかにし、本錯体が速度論的に安定であることを示した。Cu(II)イオンの分離選択性が配位子の剛性の高い錯体を形成することに関与しているものと考察した。

さらに本システムで μM レベルで検出されたことから実用性を検討したところ、河川水中の金属イオン(Al(III), Cu(II), Zn(II), Mn(II)及び Ga(III))が 93.35–106.84%の良好な回収率で定量することが可能であり、本システムが実用的であることを表示した。

第三章 1,5-ビス(5-スルホ-8-キノリン)-3-シアノホルマザンのプレキャピラリー誘導体化試薬としての検討

N,N,N',N'ドナー原子を持つ比較的ソフトな SQCF を設計しソフト金属イオンに対する選択性の発現を着想し KD-CE 用誘導体化試薬としての有用性を検討した。9 種類の金属イオンの同時分離を行ったところ Hg(II), Cd(II), Cu(II), Ni(II)及び Co(II)の比較的ソフトな金属イオンが検出され、多種類金属イオンを同時分離することができた。KD-CE では水分子交換反応速度定

数の大きさから解離反応活性な錯体を形成すると考えられている Hg(II)及び Cd(II)イオンが検出され、それらの金属イオンと SQCF 配位子が速度論的に安定な錯体を与えていることが明らかになった。これらの金属イオンに対する選択性は SQCF が剛性の高い錯体を形成することと関係しているものと考察した。SQCF は多種類金属イオンの同時検出を可能とする KD-CE 用プレキャピラリー誘導体化試薬として有用であることが分かった。

第四章 SQCF を用いる各金属イオンの超微量定量法の確立

SQCF をプレキャピラリー誘導体化試薬として用いる KD-CE システムによる超微量金属イオン (Hg(II), Cd(II), Cu(II))の定量法について検討した。CE 分離の最適条件下ではブランクシグナル 3σ から算出した検出限界(μM)は Hg(II) 0.1126, Cd(II) 0.737 及び Cu(II) 0.57 であり、キャピラリー注入量 5 nl に対し 0.56 - 6.4 fmol と極微量の検出限界が得られた。従来の CE 法と比べ水銀イオンがより高い感度を示した。水銀イオンの定量に共存イオンの影響を調べたところ、多くの金属イオン及び各種陰イオンの影響を受けにくいことが分かり、簡便かつ実用的な Hg(II)イオンの超微量定量法を確立することが出来た。

第五章 SQCF-KD-CE システムの実試料中への応用

検出された各金属イオンの超微量実用分析法の開発を目的として、SQCF-KD-CE システムの金属イオンの定量分析法への応用を検討した。環境試料として河川水及び土壌中の微量金属イオンの検出への応用ならびに血清試料中金属イオンの KD-CE 検出法における最適条件の決定及びサンプルの単純な処理による検出感度の高度化について検討した。Cu(II), Hg(II)及び Cd(II)イオンを良好な回収率で検出することができた。また本法がメチル水銀の定量法としても可能性を持つことを考察した。TCAS 溶出法を使用し、土壌サンプル中の金属イオンを溶出し、SQCF KD-CE 法を用いて定量する方法を開発した。

第六章 ソフトな金属イオンの SQCF との錯体の速度論的安定性の評価

金属錯体(Hg(II), Cu(II)及び Ni(II))の解離反応速度論について調べている。金属イオンの水分子交換反応速度定数の値から通常解離反応活性な錯体を形成すると考えられている Cd(II), Hg(II), Cu(II)などの金属種が SQCF-KD-CE システムでは検出され、それらの挙動は上述の反応速度論的考えからは記述できない。このソフト金属イオンの検出因子を明らかにするため、錯体の安定性を熱力学及び速度論の両面から評価した。各金属イオンの SQCF 錯体の解離速度定数(k_d)

をキャピラリー電気泳動反応器(CER)を用い直接測定し, 解離反応速度定数 (Hg-SQCF - $9.25 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$; Cu-SQCF - $2.49 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$; Ni-SQCF - $2.53 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$) から見て速度論的に安定であり, 通常の CE タイムスケールでほとんど解離せず検出することが明らかとなった. また Pb(II)及び Zn(II)イオンが平衡論的に安定であるかかわらず検出されなかったことから KD-CE 検出選択性に速度論的安定性が大きな意義を持つことを明らかにした. 適合する配位子を速度論的観点から設計することによって金属イオンに対する KD-CE モード選択性の制御が広く可能になると言える.

第七章 総括

本研究の各章の概要及び全体のまとめを述べた.

論文審査結果の要旨

近年、金属イオンの有用な分離分析法としてキャピラリー電気泳動法(CE)が注目されている。その中でも、「速度論的識別モードキャピラリー電気泳動(KD-CE)法」では、①泳動緩衝溶液中に配位子を添加しないことから、バックグラウンド吸収が極めて小さく高感度検出性能を示し、さらに②キャピラリー中で金属錯体の近傍から遊離の配位子が完全に除去されることから速度論的に不安定な錯体は泳動中に解離し、速度論的に安定な錯体のみが検出される、という特長を持つ。KD-CE 用試薬としていくつかの配位子が検討されているが、本研究ではモル吸光係数が大きな四座配位子としてホルマザン化合物を取り上げ、多種類の金属イオンとの錯形成反応を研究した。まず、スルホフェノール基を持つシアノホルマザンを用いて銅イオンの検出を詳細に検討し、錯体の速度論的安定性によって分析システムが成立することを示し、続いて水銀およびカドミウムイオンなどのソフト重金属イオンの検出にスルホキノリル基を持つシアノホルマザンの利用を着想し、実試料分析への適用とその基礎となる錯体形成の基礎的平衡論と速度論的安定性を明らかにしている。第1章は序論であり、上述したような本研究の背景および目的を述べている。

第2章は、1,5-ビス(2-ヒドロキシ-5-スルホフェニル)-3-シアノホルマザン(HSCF)を用いる KD-CE システムを環境試料中金属イオンの計測へ適用した例を述べた。通常では解離活性と考えられてきた Cu イオンが検出された事実を速度論的に解明した。

第3章では、四座配位子、1,5-ビス(5-スルホ-8-キノリル)-3-シアノホルマザン(SQCF)をプレキャピラリー誘導体化試薬として設計し、その金属錯体の KD-CE システムを検討した。水分子交換反応速度定数から考えると解離反応活性であると考えられる、 Hg^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 、および Cu^{2+} イオンが検出可能な速度論的に安定な錯体を生成することが発見された。

第4章では、SQCF を用いる KD-CE 法をいくつかの金属イオンに関する定量分析法へと展開した。とくに Hg^{2+} イオンの高感度・高選択的定量法を確立した。

第5章では、環境試料としての河川水、土壌サンプルおよび血清試料中の微量金属イオンの検出へ SQCF-KD-CE 法の適用を検討し、良好な結果を得たことを述べた。

第6章では、オンキャピラリー解離反応を追跡しうる CE 反応器(CER)を用いて Hg^{2+} -SQCF 錯体の解離速度定数($k=9.52 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$)を直接測定する手法を述べた。同様の手法を用いて Ni^{2+} および Cu^{2+} -SQCF 錯体の解離速度定数をも評価した。

第7章は本研究の総括であり、得られた結論のまとめを述べている。

本研究で取り上げたホルマザン系配位子の分析化学的適用は、その序とすところは古い(～1970年代)が、呈色選択性の欠如から広い適用はほとんどなされない状況にあった。それに対して本研究は、精密分離法であるキャピラリー電気泳動法と吸光分析法との結合によるホルマザン系配位子の新たな分析技術への展開を着想したものであり、分析化学および環境化学計測の発展に寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(学術)の学位論文として合格と認める。