

学 位 論 文 題 名

金属錯体の逆相高速液体クロマトグラフィー
の高性能化に関する研究

学位論文内容の要旨

超高感度、超微量分析技術への要求は工業分析の領域で依然として強く、従来の機器分析技術では容易に解決し得ない問題への対応が求められている。たとえば、製造工程から半導体用高純度シリコンに混入する極微量バナジウムの管理分析において、現在の主流技術である原子スペクトル分析法や質量分析法では、材料マトリックスによる影響を回避できないなどのため、煩雑な前分離技術を併用せざるを得ない状況にある。このように既存の機器分析技術では、分離法の併用が避けられない状況を考慮して、著者は分離分析技術として普及してきている吸光検出～逆相高速液体クロマトグラフィー (RP-HPLC) に着目した。本論文は、RP-HPLCの高性能化のための新手法を提案して、材料分析などで問題視されるバナジウムなどの超微量分析技術の開発に至った経緯をまとめたものである。

本論文は9章から構成されており、各章の概要は以下のとおりである。

第1章は緒論であり、材料分析に要求される超微量分析技術の現状をまとめ、その問題点の解決に金属錯体のRP-HPLCが有望であることを論じ、研究の背景と目的とを明らかにしている。

第2章では、RP-HPLCの発展を述べ、金属錯体のRP-HPLCの高性能化をはかる上で、解決すべき問題点を論じている。最初に、金属イオンを疎水性錯体に変換するには、アゾ系3座配位子が吸光検出～RP-HPLCに有利であることを述べ、続いて固定相(オクタデシルシリル基化学結合型シリカ)への保持が最も強い陽イオン錯体と、

最も弱い配位不飽和錯体の制御がRP-HPLCの高性能化の鍵であると論じている。そこで、これらの問題点を分配平衡の見地から考察し、前者の対策に、疎水性第4級アンモニウム塩を移動相に加えて、固定相表面を動的に修飾するRP-HPLCを、後者の対策に非イオン界面活性剤ミセル水溶液を移動相とするミセルRP-HPLCを提案し、それらの可能性を論じている。

第3章では、まず、溶出し難いアゾ⁻系3座配位子(L⁻)のコバルト(III)陽イオン錯体(CoL₂⁺)の保持を、固定相に強く保持される疎水性第4級アンモニウム塩によって制御する着想を検証している。疎水性第4級アンモニウム塩によって、CoL₂⁺が容易に溶出することを実験的に明らかにするとともに、その機構を検討している。すなわち、疎水性第4級アンモニウム陽イオンとシリカ表面のシラノールプロトンとのイオン交換作用によりシラノール基が封鎖され、さらにオクタデシルシリル基との疎水性相互作用により、第4級アンモニウム陽イオンが固定相に動的に保持され、固定相表面の極性が増加することが、コバルト(III)陽イオン錯体の溶出を容易にする原因であると論じている。また、第4級アンモニウム塩を移動相に加えると、CoL₂⁺錯体の保持時間が大幅に短縮されるのみならず、ニッケル(II)錯体(NiL₂)のような1:2中性錯体や、中性錯体ではあるが配位不飽和な、バナジウム(V)錯体(VO₂L₂L)の保持も制御できることを明らかにしている。このように第4級アンモニウム塩を含む移動相を用いると、固定相担体の製造履歴によらず、再現性に優れたクロマトグラムが得られ、また金属錯体の保持時間を制御することも可能になり、RP-HPLCの高性能化がはかれると結論している。

第4章では、疎水性第4級アンモニウム塩の効果を利用するRP-HPLCを鉄(III)、コバルト(III)、ニッケル(II)、バナジウム(V)錯体の分離に応用し、超微量分析に有効であることを検証している。この方法はバナジウムとコバルトに対して、従来提案されている分析法の中で、最も高感度な方法であることを明かにしている。実際に、半導体用高純度シリコンなど多数の実試料の分析に適用し、その有効性と信頼性を確かめている。

第5章では、第3章の結果をピコグラムレベルのバナジウム(V)の分析技術に発展させた結果を述べている。すなわち、固定相表面に動的に保持された疎水性第4級アンモニウム陽イオンによって、過剰に共存するアゾ⁻系3座配位子(錯形成剤)の保持時間は大きく変化するが、バナジウ

ム(V)錯体のそれは変化せず、これによりバナジウム(V)錯体は選択的に分離され、試料溶液 1 cm^3 中の 2.6 pg のバナジウムの分析が可能になることを明らかにしている。この方法を石炭灰中などの超微量バナジウムの分析に適用し、その実用性を確認している。

第6章では、保持が弱く、過剰に共存する錯形成剤と分離し難い、バナジウム(V)錯体の保持挙動を制御するために、第2章で提案した非イオン界面活性剤ミセル溶液を移動相とする着想を検証している。まず独立に、非イオン界面活性剤ミセル水溶液中のミセルと外部水相間における、錯形成剤とその金属錯体の分配定数を分光学的手法で測定し、錯形成剤の分配定数が非イオン界面活性剤のエチレンオキシド鎖の増加と共に、小さくなることを見いだしている。さらに、この分配定数がミセルRP-HPLCの保持比と相間関係にあることを示して、非イオン界面活性剤の選択指針を与え、錯形成剤とバナジウム(V)錯体の保持を制御する移動相の設計法を提案している。

第7章では、第6章で提案したミセルRP-HPLCが超微量バナジウムの分析に有効であることを検証している。すなわち、適当なエチレンオキシド鎖長の非イオン界面活性剤を選択すると、過剰に共存する錯形成剤の溶出を抑制しながら、バナジウム錯体を優先的に溶出し得ることを実証し、ミセルが金属錯体のRP-HPLCの高性能化にきわめて有効であることを明らかにしている。この方法を実試料中の超微量バナジウムの分析に応用し、その有効性を確かめている。

第8章では、第2章に示した二つの着想を組み合わせ、疎水性第4級アンモニウム塩を併用するミセルRP-HPLCを試みている。その結果、クロマトグラムの伸縮や錯体の溶出順の制御が一層自由になることを明かにし、RP-HPLCの高性能化がはかれることを示している。

これをコバルト陽イオン錯体の選択的・迅速分離に応用して、標準試料中の超微量コバルトの分析を行い、この方法の有効性、信頼性を確認している。

第9章では、本研究を総括すると共に、本研究の成果が金属錯体にとどまらず、一般の逆相高速液体クロマトグラフィーの高性能化にも応用し得るものであることを述べている。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 渡 辺 寛 人
副 査 教 授 古 市 隆三郎
副 査 教 授 横 田 和 明
副 査 教 授 大 橋 弘 士

学 位 論 文 題 名

金属錯体の逆相高速液体クロマトグラフィーの高性能化に関する研究

近年、微量分析への要求はますます高度化し、しばしば現行の最先端の分析技術をもってしても、迅速に対応しきれない問題が多い。たとえば、高純度シリコンに混入する極微量バナジウムの管理分析において、原子スペクトル分析法や質量分析法をもってしても感度の不足や、材料マトリックスによる影響は避けられず、煩雑な前分離技術を併用せざるを得ない。

本論文は、こうした状況に対応するため、分離分析技術として普及してきている吸光検出～逆相高速液体クロマトグラフィー(RP-HPLC)の高性能化を試み、材料分析などで問題が多いバナジウムなどの超微量分析技術の開発に至った研究成果をまとめたものである。

まず、金属錯体のRP-HPLCの高性能化をはかる上で、解決すべき問題点を論じている。最初に、金属イオンを疎水性錯体に変換するには、アゾ系3座配位子が吸光検出～RP-HPLCに有利であることを指摘し、続いて固定相(オクタデシルシリル基化学結合型シリカ)への保持が最も強く、溶出し難い陽イオン錯体と、保持が最も弱く、過剰配位子と分離し難い配位不飽和錯体の制御がRP-HPLCの高性能化の鍵であると論じている。次いで、前者の対策に、疎水性第4級アンモニウム塩を移動相に加えて、固定相表面を動的に修飾するRP-HPLCを、後者の対策に非イオン界面活性剤ミセル水溶液を移動相とするミセルRP-HPLCを提案し、それらの可能性を分配平衡の見地から検討している。

最初に、溶出し難いアゾ⁺系3座配位子(L⁻)—コバルト(III)陽イオン錯体(CoL₂⁺)の保持を、固定相に強く保持される疎水性第4級アンモニウム塩によって制御する着想を検証している。先ず、疎水性第4級アンモニウム塩によって、CoL₂⁺が迅速に溶出するようになることを実験的に確認している。その機構は、固定相のシリカ表面に残存するシラノール基プロトンとのイオン交換作用により、疎水性第4級アンモニウム陽イオンが固定相に動的に保持されることにあることを、残存シラノールの量が異なる種々の固定相担体を用いて、実験的に明らかにしている。また、第4級アンモニウム塩を移動相に加えると、ニッケル(II)錯体(NiL₂)のような1:2中性錯体や、中性錯体ではあるが配位不飽和なバナジウム(V)の1:1錯体(VO₂L)の制御も可能になることを示している。これにより、固定相担体の製造履歴によらず、優れた分解能のクロマトグラムが再現性良く得られるようになり、金属錯体のRP-HPLCの高性能化を達成している。

次に、過剰に共存する錯形成剤と分離し難いバナジウム(V)錯体の保持を制御するために、ミセルRP-HPLCを検討している。まず独立に、非イオン界面活性剤ミセル水溶液中のミセルと外部水相間における、錯形成剤とその金属錯体の分配定数を分光学的に測定する方法を提案し、その結果、錯形成剤の分配定数が非イオン界面活性剤のエチレンオキシド鎖長の増加と共に、減少するのに対し、金属錯体の分配定数はほとんど変化しないことを見出している。次いで、錯形成剤の分配定数がミセルRP-HPLCにおける保持比と逆相間関係にあることを示して、長いエチレンオキシド鎖の非イオン界面活性剤を用いると、錯形成剤の溶出を抑制しながら、バナジウム錯体を迅速且つ優先的に溶出できることを明らかにし、これらの結果を基に、ミセルRP-HPLCにおける移動相の設計方法を与えている。

さらに、ミセルRP-HPLCに疎水性第4級アンモニウム塩を併用すると、クロマトグラムの伸縮や錯体の溶出順の制御が一段と容易になることを実験的に明かにして、RP-HPLCの一層の高性能化に成功している。

最後に、第4級アンモニウム塩を用いるRP-HPLC、ミセルRP-HPLC、第4級アンモニウム塩を併用するミセルRP-HPLCのそれぞれを、高純度シリコン、フライアッシュ、環境試料、標準試料などの分析に適用し、数ピコグラムレベルのバナジウム、コバルト等の超微量分析が可能であることを明かにし、信頼性と有効性を確認している。

これを要するに本論文は、クロマトグラムの分解能の向上に有効な新手法を提案して、金属錯体のRP-HPLCの高性能化と新規な超微量分析技術の開発に成功しており、工業化学、工業分析化学の進歩に寄与するところが大きい。よって著者は、博士(工学)の学位を授与される資格あるものと認める。