

# 学位論文内容の要旨

学位論文題目：分散した微粒子による固相抽出を原理とする新しい

簡易比色分析法の開発と環境水への応用

(A novel simple colorimetry based on solid-phase extraction with dispersed particulates and its applications to environmental water samples)

地球生命環境科学専攻

氏名 小濱 望

近年、医療、環境、工業などの様々な分野の現場において、迅速で簡便な分析法の重要性が増している。反面、それら簡易分析法の感度や精度、選択性が不足し、正確な判断ができないことがしばしば問題となっている。

これまでにこれらの問題を打破すべく分離科学の視点から固相抽出や溶媒抽出により測定物質を濃縮分離する前処理法や機器が開発されてきた。しかしそれらは一様に、目的成分の呈色反応、分離・濃縮、測定の各工程が別々に分かれている。工程が細分化し、試料の前処理や高感度化などの付加的な操作は“簡易分析”の意図を損なう結果となっている。

そこで本研究では、水中の目的成分の呈色と分散した微粒子による分離・濃縮のプロセスを同一容器内で同時進行させる新しい簡易分析システムの開発をスタートさせた。この開発の基礎となった新規の分離・濃縮法を「分散微粒子抽出法」と名付けた。一つの容器内で①目的成分の呈色反応、②着色成分の微粒子への吸着/濃縮、③微粒子の自重による分離が同時進行で起こり、微粒子の色調を目視や画像解析によってそのまま速やかに測定できる。

環境水中の微量成分 ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{HCHO}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{Cr(VI)}$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{COD}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ) を研究の対象成分とした。現場分析の視点から測定感度や選択性、分析の操作性などを考慮して優れた簡易分析法を開発し、さらに環境試料に応用しその有用性を確かめた。それらの研究成果を学位論文として報告する。

## 開発した方法の操作概略

本法の測定操作は非常に簡便・迅速である。つまり、呈色試薬（粉末）と微粒子を入れた容器に試料水（1 mL）を採り、軽く振った後、静置する。沈積した微粒子の色調を目視や画像解析で判定し、濃度を求める。20分以内で測定できるので、現場分析に適している。

## 固相抽出系の設計と得られた知見

目的成分の呈色反応はそれぞれ既存法の中から汎用性の高いものを選んだ。この研究では呈色成分の捕集が非常に重要である。呈色成分の化学的特性に応じた抽出系を設計し、微粒子の素材を選択した。以下に用いた主な抽出系と開発中に見出された知見を述べる。

(1)イオン交換による捕集： $\text{Fe}^{2+}$ は有色錯陽イオンとしてシリカゲル、 $\text{NH}_4^+$ は陰イオン色素として陰イオン交換樹脂で捕集した。 $\text{HCHO}$ の分析では呈色目的成分（青色）と過剰の試薬（黄色）いずれも陽イオンを生成するため、微粒子の素材によって色調が大きく異なった。この違いの原因を両成分の吸着平衡の解析から明らかにした。 $\text{NO}_2^-$ の場合、陽イオン色素に変換し、プロピルスルホン酸修飾シリカゲルで捕集した。その際、微粒子の着色速度が溶液中での呈色速度よりも約2倍速くなり、測定時間が短縮された。微粒子による呈色促進効果を確認した。 $\text{Mn}^{2+}$ は $\text{MnO}_4^-$ として陰イオン交換体に捕集した。開発した $\text{MnO}_4^-$ の捕集法をCODの測定法へ応用することができた。

(2)複合的な相互作用による捕集： $\text{Ni}^{2+}$ の有色錯体はpHによって電荷が変化する。陰イオンを捕集する機能と中性成分を捕集する機能を合わせ持つ微粒子を作製して良好な結果を得た。 $\text{PO}_4^{3-}$ は双性イオンに変換して、XAD-7HP（親水性の無電荷粒子）へ捕集できた。この抽出系では微粒子の粒径が吸着定数や粒子の沈降速度に与える影響を調べた。

(3)イオン対の生成を利用する捕集： $\text{Cr(IV)}$ の有色錯陽イオンの場合、対イオンとしてドデシル硫酸陰イオンを添加し、イオン対に変換し、XAD-7HPによって捕集できた。イオン対抽出平衡モデルから対イオンを選択し、さらに捕集成分の化学形を推定した。また、 $\text{H}_2\text{O}_2$ の蛍光分析に用いたレゾルフィン（陰イオン）の場合、ゼフィラミン®を対イオンとするイオン対抽出系を設計し、シリカゲルで捕集できた。ゼフィラミン濃度に応じて静電相互作用と疎水性相互作用が逐次関与する複雑な捕集機構を明らかにした。

## 画像解析による高感度化と環境水への応用

微粒子層をスマートフォン等で撮影し、その画像の色情報を解析して、目視法よりも客観的で、より高感度で再現性のよいデータを得ることができた。本法を、環境水（河川水、地下水、雨水、海水）に適用したところ、いずれの測定結果も機器分析法等とよく一致した。

開発した方法は目視測定で水相の比色測定よりも2~10倍高感度であり、画像処理によってさらに高感度で信頼性の高い結果が得られた。また、微粒子の素材、粒径、添加量等によって測定範囲を幅広く調節できた。試料水中の着色成分の影響も低減された。微粒子による呈色速度の促進効果は分析操作の短縮に繋がる発見である。研究では分散微粒子抽出法を環境水の簡易分析へ応用したが、種々の分野においてラボベースでの応用も期待できる。

# 博士学位論文審査結果の要旨

1. 学位申請者：

小濱 望

2. 論文題目：

分散した微粒子による固相抽出を原理とする新しい簡易比色分析法の開発と  
環境水への応用

(A novel simple colorimetry based on solid-phase extraction with dispersed  
particulates and its applications to environmental water samples)

3. 審査結果要旨：

本学位審査委員会は当該学位論文を詳細に査読・審査し、かつ学位論文発表会を令和5年2月6日に公開で開催し、その発表と質疑応答についても審査した。当該学位論文の内容と審査の結果を以下に要約する。

当該学位論文では、水中の目的成分の呈色と分散した微粒子による分離・濃縮のプロセスを同一の容器内で同時に進行させる新しい簡易分析システムの開発とその応用について論じている。環境水中の微量成分 ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{HCHO}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{Cr(VI)}$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{COD}$ ) を対象とし、現場分析の視点から測定感度や選択性、分析の操作性などを考慮して優れた簡易分析法を開発した。さらに環境試料への応用することで、その有用性に関する研究内容が記載されており、当該研究で提案している方法論を体系付けている。

第1章では、本研究の目的を明確化するために、簡易分析法の必要性、社会的な役割、応用例、利点、および、現存する手法の問題点を解説している。さらに、簡易比色分析法の特徴を論じたうえで、これまで報告されている簡易比色分析法の感度向上に関して、分散微粒子による固相抽出のアプローチについても論じている。

第2章から第9章では、環境水中の微量成分を研究の対象成分とし、目的成分の呈色反応はそれぞれ既存法の中から汎用性の高いものを選択している。研究では呈色成分の捕集が非常に重要であることから、呈色成分の化学的特性に応じた抽出系を設計し、微粒子の素材などを検討している。以下に主な抽出系と開発中に見出された知見を記載する。イオン交換による捕集： $\text{Fe}^{2+}$ は有色錯陽イオンとしてシリカゲル、 $\text{NH}_4^+$ は陰イオン色素として陰イオン交換樹脂で捕集した。 $\text{HCHO}$ の分析では呈色目的成分（青色）と過剰の試薬（黄色）いずれも陽イオンを生成するため、微粒子の素材によって色調が大きく異なった。この違いの原因を両成分の吸着平衡の解析から明らかにした。 $\text{NO}_2^-$ の場合、陽イオン色素に変換し、プロピルスルホン酸

修飾シリカゲルで捕集した。その際、微粒子の着色速度が溶液中での呈色速度よりも約2倍速くなり、測定時間が短縮するという、微粒子による呈色促進効果があることを発見した。 $Mn^{2+}$ は $MnO_4^-$ として陰イオン交換体に捕集した。開発した $MnO_4^-$ の捕集法をCODの測定法へ応用した。複合的な相互作用による捕集： $Ni^{2+}$ の有色錯体はpHによって電荷が変化する。陰イオンを捕集する機能と中性成分を捕集する機能を合わせ持つ微粒子を作製して良好な結果を得た。 $PO_4^{3-}$ は双性イオンに変換することで、XAD-7HP（親水性の無電荷粒子）に捕集することができた。この抽出系では微粒子の粒径が吸着定数や粒子の沈降速度に与える影響を調べた。イオン対の生成を利用する捕集： $Cr(IV)$ の有色錯陽イオンの場合、対イオンとしてドデシル硫酸陰イオンを添加し、イオン対に変換し、XAD-7HPによって捕集した。イオン対抽出平衡モデルから対イオンを選択し、さらに捕集成分の化学形を推定した。蛍光分析に用いたレゾルフィン（陰イオン）の場合、ゼフィラミンを対イオンとするイオン対抽出系を設計し、シリカゲルで捕集した。ゼフィラミン濃度に応じて静電相互作用と疎水性相互作用が逐次関与する複雑な捕集機構を明らかにした。更に、微粒子層をスマートフォン等で撮影し、その画像の色情報を解析することで、目視法よりも客観的に高感度、且つ、高い再現性を得た。本法を、環境水（河川水、地下水、雨水、海水）に適用し、いずれの測定結果も機器分析法等と一致した結果を得たことが記述されている。

第10章では、本研究で得られた成果が総括されており、当該研究の今後の発展性が論じられている。

以上、学位論文に記述されている研究成果を鑑み、当審査委員会は本論文が博士（理学）の学位を授与するに値するものと認め、学位申請者を合格と判定した。