

氏名・(本籍)	マサカ ヒト 増長 洋登 (千葉県)
学位の種類	博士(理学)
学位記番号	乙第理34号
学位授与の日付	平成28年3月20日
学位授与の要件	学位規則第4条第2項該当(論文博士)
学位論文題目	イオンクロマトグラフィーのためのイオン交換樹脂を用いたサプレッサーと溶離液生成装置の開発
論文審査委員	主査 教授 山崎 重雄 副査 教授 尾堂 順一 教授 横山 崇 准教授 杉山 裕子 教授 齊藤 恵逸 (神戸大学大学院人間発達環境学研究科)

論文内容の要旨

申請者氏名 増長 洋登

論文題目: Development of Suppressors and Eluent Generators Using Ion Exchanger for Ion Chromatography

イオンクロマトグラフィーのためのイオン交換樹脂を用いたサプレッサーと溶離液生成装置の開発

本論文はイオンクロマトグラフィーのためのイオン交換樹脂を用いたサプレッサーと溶離液生成装置の開発について報告したもので、前書きと全5章部分から構成している。

<前書き>はイオンクロマトグラフィーの特徴と発展の流れを概説している。イオンクロマトグラフィーは、1975年に H. small らにより提案された陰・陽イオンを高感度な分析方法である。この方法は、現在までに種々の開発が行われ、多く公定分析に頻用され、医療、臨床分析、環境等の研究機関、半導体、電力、食品等の産業機関の多くの分野で利用されている。本研究の狙いは、イオンクロマトグラフィー用の常時電気再生型サプレッサーと、in-line 型溶離液（酸またはアルカリ性溶液）生成装置と、in-line 型脱炭酸装置の開発である。開発したサプレッサーと溶離液生成装置は、電極間に陰・陽イオン交換体が設置してあり、陰・陽イオン交換体で形成した少なくとも一つの界面を持つ。この装置は、は、電場下においてイオン交換体表面上で起こる界面導電現象に基づいて動作する。脱炭酸装置は、気液分離膜チューブの外側に炭酸ガス吸着材（OH型陰イオン交換樹脂）を設置した密閉容器から成る。この装置は、チューブの内外に生じる炭酸ガスの分圧差によって、チューブ内を流れるサプレッサー後の溶出液中に含まれる炭酸ガスを、チューブ外側へ拡散・除去することができる。本論文では、これらの装置を組み込んだイオンクロマトグラフィーを利用することで、数 ppb レベルの高感度なイオンの測定が可能であることを報告する。

<第1章>は陰イオン分析用サプレッサーについて述べている。陰イオン分析用のサプレッサーは、電気伝導度検出器において、サンプルである陰イオンを高感度に測定できるように、分離カラムからの溶出液中に含まれる陽イオンを選択的に除去し、バックグラウンド電気伝導度を抑制する前処理装置である。「実験」および「結果と考察」の項では、開発した装置の有効性を確認し、それらの結果を記載している。

<第2章>は陰イオン分析用水酸化物溶離液生成装置について述べている。陰イオンを分析する時、溶離液として水酸化物溶液を利用すると、サプレッサー後の溶出液は、理想とする電気伝導度の低い H₂O となる。しかし、高純度な NaOH 溶液を準備し、そして、空気中の炭酸ガスが混入しないように維持することは困難であり、インラインで目的の濃度の NaOH 溶液を生成できる装置は望まれている。「実験」および「結果と考察」の項では、開発した装置の有効性を確認し、それらの結果を記載している。

<第3章>は陽イオン分析用サプレッサーについて述べている。陽イオン分析用のサプレッサーは、電気伝導度検出器において、サンプルである陽イオンを高感度に測定できるように、分離カラムからの溶出液中に含まれる陰イオンを選択的に除去し、バックグラウンド電気伝導度を抑制する前処理装置である。「実験」および「結果と考察」の項では、開発した装置の有効性を確認し、それらの結果を記載している。

<第4章>は陽イオン分析用酸性溶離液生成装置について述べている。陽イオンを分析する時、溶離液としてHCl, H₂SO₄などの陽イオンを含まない酸溶液を利用することが可能であるならば、サプレッサー後の溶出液は、理想とする電気伝導度の低いH₂Oとなる。しかし、陽イオンを含まない高純度な酸溶液を準備することは、煩雑である。NaCl、Na₂SO₄溶液から陰イオンのみを抽出し、インラインで目的の濃度の酸溶液を生成できる装置は望まれている。「実験」および「結果と考察」の項では、開発した装置の有効性を確認し、それらの結果を記載している。

<第5章>は脱炭酸装置について述べている。炭酸緩衝液を利用し陰イオンを分析する時、サプレッサー後の溶離液中の炭酸ガスを選択的に除去すると、除去後の溶出液の電気伝導度は、理想とする電気伝導度の低いH₂Oとなる。「実験」および「結果と考察」の項では、開発した装置の最適化を行い、それらの結果を記載している。

<審査付発表論文>

1. H. Masunaga, Y. Higo, M. Ishii, N. Maruyama, S. Yamazaki, “*Selective removal of carbon dioxide contained in the effluent from ion chromatography suppressors using a new non-vacuum device*”, *J. Chromatogr., A*, **2015**, 1392, 69-73.
2. H. Masunaga, Y. Higo, M. Ishii, N. Maruyama, S. Yamazaki, “*Development of a new suppressor for the ion chromatography of inorganic cations*”, *Anal. Sci.*, **2014**, 30, 477-482.
3. H. Masunaga, Y. Higo, M. Ishii, N. Maruyama, S. Yamazaki, “*Development of an anti-analyte ion remover used for ion chromatography: Part 1. Examination of a device for anion analysis*”, *Anal. Sci.*, **2012**, 28, 1071-1074.

<審査無し発表論文>

1. 増長洋登, 肥後裕仁, 石井瑞雄, 丸山 昇, 山崎重雄, “*脱炭酸装置を組み込んだサプレッサー方式アニオンクロマトグラフ*”, *Chromatography*, **2013**, 34, 149-150.
2. 増長洋登, 肥後裕仁, 石井瑞雄, 丸山 昇, 山崎重雄, “*サプレッサー方式イオンクロマトグラフィーを用いた陽イオンの高感度検出*”, *Chromatography*, **2013**, 34, 105-106.
3. 増長洋登, 肥後裕仁, 石井瑞雄, 丸山 昇, 山崎重雄, “*陰イオン分析のイオンクロマトグラフィーで使用する塩基性の溶離液生成装置の開発*”, *Chromatography*, **2012**, 33, 33-34.
4. 増長洋登, 肥後裕仁, 石井瑞雄, 丸山 昇, 山崎重雄, “*イオンクロマトグラフィー用の目的外イオン除去装置の開発: Part 2 陽イオン分析用装置の検討*”, *Chromatography*, **2012**, 33, 25-26.

5. 新名伸光, 児玉谷 仁, 増長洋登, 山崎重雄, 齊藤惠逸, “ヒドロペルオキシドの化学発光検出”, *Chromatography*, **2001**, *22*, 17.
6. 増長洋登, 新名伸光, 石橋慶子, 門屋 元, 山崎重雄, “芳香族化合物の化学発光検出”, *Chromatography*, **2000**, *21*, 344.

<国際学会>

1. H. Masunaga, Y. Higo, M. Ishii, N. Maruyama, H. Igai, “A new method for continuous detection of trace ions in pure water”, Pittcon 2015, **2015**, *03*, New Orleans.
2. H. Masunaga, Y. Higo, M. Ishii, N. Maruyama, H. Igai, “Non-pneumatic membrane gas remover”, Pittcon 2015, **2015**, *03*, New Orleans.
3. N.Niina, H. Masunaga, H. Kodamatani, S. Yamazaki and K. Saito, “CL of Ruthenium Complex With Active Oxygen”, International Symposium on High Performance Liquid Phase Separation and Related Techniques, **2001**, *9*, Kyoto.
4. S. Yamazaki, N. Niina, H. Kadoya, H. Masunaga, Keiitsu Saito, “Detection of Aromatic Compounds by Chemiluminescence of Ruthenium Complex in Acetonitrile”, U.S.- JAPAN Symposium Molecular Recognition and Separation in Nanostructured Media, **2000**, *12*, Arizona.

<国内学会>

1. 増長洋登, 肥後裕仁, 石井瑞雄, 丸山 昇, 山崎重雄, “炭酸除去によるアニオンクロマトグラフィーの高感度化”, 第30回イオンクロマトグラフィー討論会, **2013**, *11*, 愛知.
2. 増長洋登, 肥後裕仁, 石井瑞雄, 丸山 昇, 山崎重雄, “脱炭酸装置を組み込んだサプレッサー方式アニオンクロマトグラフ”, 第24回クロマトグラフィー科学会議, **2013**, *11*, 東京.
3. 増長洋登, 肥後裕仁, 石井瑞雄, 丸山 昇, 山崎重雄, “サプレッサー方式イオンクロマトグラフィーを用いた陽イオンの高感度検出”, 第20回クロマトグラフィーシンポジウム, **2013**, *06*, 神戸.
4. 増長洋登, 肥後裕仁, 石井瑞雄, 丸山 昇, 山崎重雄, “陽イオン分析のイオンクロマトグラフィーで使用する酸性の溶離液生成装置の開発”, 第29回イオンクロマトグラフィー討論会, **2012**, *12*, 岡山.
5. 増長洋登, 肥後裕仁, 石井瑞雄, 丸山 昇, 山崎重雄, “陰イオン分析のイオンクロマトグラフィーで使用する塩基性の溶離液生成装置の開発”, 第23回クロマトグラフィー科学会議, **2012**, *11*, 岐阜.
6. 増長洋登, 肥後裕仁, 石井瑞雄, 丸山 昇, 山崎重雄, “イオンクロマトグラフィー用の目的外イオン除去装置の開発: Part 2 陽イオン分析用装置の検討”, 第19回クロマトグラフィーシンポジウム, **2012**, *05*, 八王子.
7. 増長洋登, 肥後裕仁, 石井瑞雄, 丸山 昇, 山崎重雄, “イオンクロマトグラフィーで使用する目的外成分除去装置の開発: Part1 陰イオン分析において非検出イオンを取り

除く装置の開発”, 第 72 回分析化学討論会, 2012, 05, 鹿児島.

8. 増長洋登, 肥後裕仁, 石井瑞雄, 丸山 昇, 山崎重雄, “純水を移動相とする電気クロマトグラフィー”, 第 25 回 日本溶媒抽出討論会, 2006, 11, 金沢.
9. 新名伸光, 児玉谷 仁, 増長洋登, 山崎重雄, 齊藤惠逸, “ヒドロペルオキシドの化学発光検出”, 第 8 回クロマトグラフィーシンポジウム, 2001, 5, 東京.
10. 増長洋登, 新名伸光, 石橋慶子, 山崎重雄, “芳香族化合物の化学発光検出”, 第 11 回クロマトグラフィー科学会議, 2000, 10, 京都.
11. 新名伸光, 増長洋登, 北谷友也, 山崎重雄, “非水溶液におけるルテニウム錯体化学発光検出”, 日本分析化学会第 48 年会, 2000, 9, 岡山.
12. 増長洋登, 新名伸光, 児玉谷 仁, 山崎重雄, “流路反応を用いた含窒素化合物の化学発光検出法”, 日本分析化学会第 48 年会, 2000, 9, 岡山.
13. 塚本美智子, 森本泰行, 増長洋登, 岡本 光, 新名伸光, 山崎重雄, “硝酸イオンの化学発光検出”, 日本化学会第 78 春季年会, 2000, 9, 千葉.
14. 増長洋登, 岡村匡将, 宮川 亮, 高尾孝信, 山崎重雄, “侵透制限型陽イオン交換樹脂の開発”, 第 14 回高分子学会 中国・四国地区高分子若手研究会, 1999, 11, 広島.

<特許>

1. 増長洋登, 丸山 昇, “イオン濃縮装置”, 特開 2015-211948.
2. 増長洋登, 丸山 昇, “陰イオン濃縮再生装置”, 特開 2015-137982.
3. 増長洋登, 丸山 昇, “炭酸除去装置”, 特開 2015-55509.
4. 増長洋登, 丸山 昇, “非接触型インピーダンスモニター”, 特開 2012-103219.
5. 増長洋登, 丸山 昇, “イオンクロマトグラフ”, 特開 2012-103218.
6. 増長洋登, 丸山 昇, “不純物イオン除去装置”, WO 2012039312 A1.
7. 増長洋登, 丸山 昇, “高純度電解質溶液生成装置”, WO2011132518 A1.
8. 増長洋登, 丸山 昇, “電気伝導度検出装置”, 特開 2009-236739.
9. 増長洋登, 丸山 昇, “電気クロマトグラフィーによるアミノ酸の分析方法”, 特開 2007-183133.
10. 増長洋登, 丸山 昇, “金属腐食性物質濃度測定法及び装置”, 特開 2007-046932.
11. 増長洋登, 丸山 昇, “気液分離膜を用いた揮発性成分の検出装置”, 特開 2006-153594.
12. 増長洋登, 丸山 昇, “標的分離システム”, 特開 2005-233651.
13. 増長洋登, 丸山 昇, “イオンクロマトグラフィー用電気伝導度検出器及びそれを用いるイオンクロマトシステム”, 特開 2005-009878.

審査結果の要旨

本論文はイオンクロマトグラフィーに用いるイオン交換樹脂と電気泳動現象を組み合わせ新規作成したサプレッサーと溶離液の流路生成装置の開発およびその作動機構の考察等について記述している。前書と全五章で構成されている。

前書では、前半にはイオンクロマトグラフィーの特徴と発展の流れについて、後半には開発した装置であるサプレッサーと溶離液生成装置の意義と開発の歴史について概説している。また陰イオン分析に用いられるイオンクロマトグラフィー用に頻用される溶離液であるNaOH溶液から炭酸成分を除去することの意義について記述している。

第1章では開発した新型陰イオン分析用サプレッサーの構成、作用機構、有効性について述べている。開発したサプレッサーには多種のイオン交換体（陰、陽、球状、膜）と電気泳動現象を巧妙に組み合わせ用いることで構成しており、分離カラムからの溶出液中に含まれる陽イオンを従来より高効率で除去し、これによりバックグラウンド電気伝導度を抑制することで高感度化を達成している。開発した装置の有効性を確認し、それらの作用機構について記述している。

第2章では陰イオン分析用水酸化物溶離液生成装置について記述している。陰イオンを分析する際は、多くは溶離液として水酸化物溶液を利用する。NaCl溶液から陽イオンのみを抽出し、流路で高純度で目的の濃度の水酸化物溶液を生成できる装置を開発できたことを報告しており、有効性を確認し、それらの結果と装置の作動機構の考察を記述している。またその分析化学における重要性を指摘している。

第3章では陽イオン分析用サプレッサーについて記述している。第1章に記載の陰イオン分析用サプレッサーと陰陽反対の構成であることから、内蔵するイオン交換体の陰陽および陰・陽電極を反転させることで装置は構成されうると期待され、開発した装置は有効に作動することを確認し、それらの結果と考察を記述している。

第4章では陽イオン分析用酸性溶離液生成装置について記述している。陽イオンを分析する時、溶離液としてHCl、 H_2SO_4 などの陽イオンを含まない酸溶液を利用することが望ましい。NaCl、 Na_2SO_4 溶液から陰イオンのみを抽出し、流路で高純度の目的濃度の酸溶液を生成できる装置を開発できたことを報告しており、有効性を確認し、それらの結果と装置の作動機構の考察を記述している。またその分析化学における重要性を指摘している。

第5章では脱炭酸装置について記述している。炭酸緩衝液を利用し陰イオンを分析する時、サプレッサー後の溶出液中の炭酸を選択的に除去すると高感度化が達成される。このための装置として従来とは異なる構成と作動機構を持つ装置を開発し、その有効性を確認し、作動機構を考察している。

このように本論文は学術的に価値ある知見を多く含んでおり、これらの研究成果は複数の論文として学術雑誌に公表されている。よって本審査委員会は本論文が博士論文の内容を備えていると認め、論文提出者の増長洋登は博士（理学）の学位を受ける資格を有すると認める。