

「分析中部・ゆめ21」若手交流会

第20回高山フォーラム

講演要旨集



日時：2020年11月13日（金）

場所：オンライン開催

主催：公益社団法人日本分析化学会中部支部
「分析中部・ゆめ21」若手交流会実行委員会

「分析中部・ゆめ21」若手交流会・第20回高山フォーラム

プログラム

2020年11月13日(金)

会場：remo 参加 URL:

<https://live.remo.co/e/20-594/register>

12:00 ~ 13:00.....ポスター準備

13:00 ~ 13:10.....開会式・事務連絡

13:10 ~ 14:05.....ポスター発表(偶数番号)

14:05 ~ 15:00.....ポスター発表(奇数番号)

会場：zoom 参加 URL:

<https://us02web.zoom.us/j/82378236289?pwd=VINGSCtYZVpWK01kV2wxMS9nZVUvdz09>

ミーティング ID: 823 7823 6289 パスコード: 738162

15:05 ~ 15:50.....招待講演

「温室効果ガス対策やSDGs達成を担う、これからの環境人材」

佐藤 邦夫 (三重大学国際環境教育研究センター)

15:50 ~ 16:00.....閉会式

「分析中部・ゆめ21」若手交流会第20回高山フォーラム実行委員

実行委員長 立石 一希 (三重大学国際環境教育研究センター)
金子 聡 (三重大学大学院工学研究科)
勝又 英之 (三重大学大学院工学研究科)
古川 真衣 (三重大学大学院工学研究科)

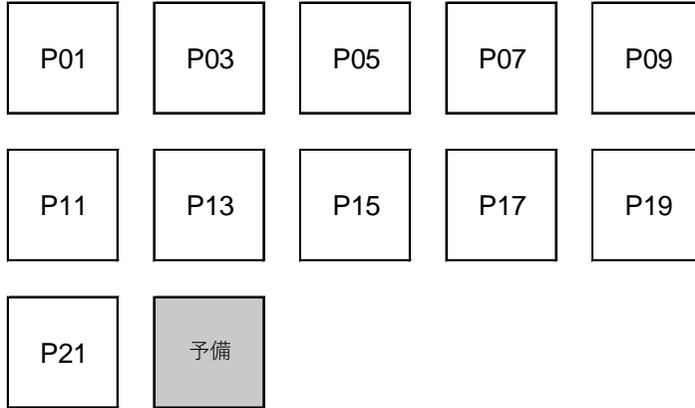
「分析中部・ゆめ21」若手交流会・第20回高山フォーラム ポスター講演プログラム

No.	氏名	所属	発表演題
P01	川崎 健吾	豊橋技術科学大学電気・電子情報工学専攻	フォトリソグラフィを用いたイオン感応膜の作製
P02	山本 桂助	豊橋技術科学大学電気・電子情報工学専攻	マンガンポルフィリン錯体を用いる塩化物イオンイメージセンサの特性
P03	鈴木 和月	豊橋技術科学大学電気・電子情報工学課程	インクジェット装置を用いた Ca^{2+} - H^+ ラインイメージセンサ作製の検討
P04	富永 紳平	豊橋技術科学大学電気・電子情報工学課程	ACh^+ イオン放出デバイスの作製と放出量改善の検討
P05	Muhammad Syafiq Suhaimi	豊橋技術科学大学電気・電子情報工学課程	イオン交換およびキレート樹脂の Ca^{2+} 回収シミュレーション
P06	岡平 桃葉	中部大学応用生物学部	呼気中薬物濃度測定装置の開発
P07	小久保 翠月	中部大学応用生物学部	吸着剤官能基の導入密度と捕捉特性に関する考察
P08	柏木 健吾	中部大学応用生物学部	ジチオール化合物によるマレイン酸/フマル酸異性化効果の発現
P09	相場 天音	中部大学応用生物学部応用生物化学科	反応熱脱着 GC による微量血清中に含まれる多価不飽和脂肪酸成分の高感度分析
P10	阿部 はやの	中部大学応用生物学部応用生物化学科	2段階反応熱分解 GC によるショウジョウバエ 1 匹における脂肪酸代謝の分析
P11	石田 千恵	中部大学応用生物学部応用生物化学科	多価不飽和脂肪酸を特異的に生産する微細藻類の反応熱分解 GC による成分組成解析
	肥後 朋夏	中部大学応用生物学部応用生物化学科	
P12	野田 麻理奈	中部大学応用生物学部応用生物化学科	2段階反応熱分解 GC による油の硬化反応を活かした日本の伝統材料の構造解析
P13	入船 僚太	名古屋工業大学工学部	TLC-MALDI-TOF-MS を用いたポリイソプレンの分析
P14	三枝 和真	名古屋工業大学工学部	レーザー脱離イオン化質量分析法を用いたフッ素系ポリマーの構造解析
P15	海老名 美歩	名古屋工業大学工学部	グリッド型ボールピースを用いた磁気泳動による微粒子操作
P16	水谷 知里	名古屋工業大学工学部	非水系キャピラリー電気泳動法による合成高分子の末端構造解析のための基礎検討
P17	村松 知沙子	名古屋工業大学工学部	熱分解分析法によるアルミナ共存下におけるシランカップリング剤の反応解析
P18	村田 夏菜	名古屋工業大学工学部	熱分解大気圧化学イオン化飛行時間型質量分析法によるマイクロプラスチックの定量分析
P19	吉本 彩加	名古屋工業大学工学部	イオンモビリティスペクトロメトリ質量分析法による異性化タンパク質分析法の開発
P20	平下 夏帆	名古屋工業大学工学部	10 μm 以下のマイクロプラスチック一粒子分析のためのキャピラリーサイズ排除クロマトグラフィーの開発

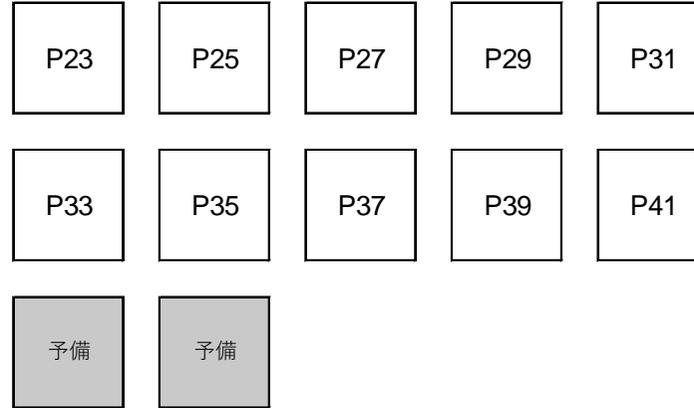
No.	氏名	所属	発表演題
P21	新垣 比呂	名古屋工業大学工学部	ガラス製市販マイクロチップにおける導電性/非導電性二相流制御の検討
P22	小西 英隼	名古屋工業大学工学部	タンデム型パイロライザーGC-MSを用いた自動車用三元触媒による有機物の触媒反応解析
P23	服部 将大	名古屋工業大学工学部	超低温・低温 HPLC のための固相抽出に基づく液体試料注入システムの開発
P24	猪本 奈那	名古屋工業大学工学部	キレーションイオンクロマトグラフィー用固定相の開発 ～配位サイトの鑄型効果に及ぼす温度の影響～
P25	矢頭 芙祐乃	名古屋工業大学工学部	水素化ケイ素置換型 C18 カラムの評価 ～Si-OH 基から Si-H 基への置換に基づく水素結合強度の変化～
P26	渡辺 紘平	名古屋工業大学工学部	電位の切り替えに基づく溶液の pH 制御 ～パラジウム系水素吸蔵合金の評価～
P27	太田 康介	愛知工業大学工学部	小型蒸留装置を用いるホルムアルデヒドの蒸留/FIA
P28	杉山 倫明	愛知工業大学工学部	両性イオン型親水性高分子を被覆した HILIC 樹脂の開発
P29	横田 優貴	富山大学大学院理工学教育部	微量元素の迅速な固相抽出のための自動システムにおける操作条件の最適化
P30	小林 祐也	三重大学大学院工学研究科	ベンゼン環が組み込まれた黒リンドープ g-C ₃ N ₄ による可視光水素生成
P31	榊原 光哉	三重大学大学院工学研究科	KCl/LiCl 混合塩中で合成した g-C ₃ N ₄ によるビスフェノール A の分解
P32	林 凌矢	三重大学大学院工学研究科	S ²⁻ /SO ₃ ²⁻ 溶液からの ZnS(en)/ZnO 光触媒を用いた水素生成
P33	柳 玄太	三重大学大学院工学研究科	Ti/Sn-Sb/ α , β -PbO ₂ /Bi メッシュ電極によるメチレンブルー水溶液の電気化学的脱色
P34	大森 陽斗	三重大学工学部	酸素修飾した接合 g-C ₃ N ₄ によるビスフェノール A の分解
P35	柿内 智樹	三重大学工学部	キレート樹脂前濃縮法を用いる原子吸光分析法による鉛の定量
P36	川合 陽菜	三重大学工学部	データ解析による平均寿命、及び三重県（地方県）の特徴化に関する研究
P37	小林 巧実	三重大学工学部	Cu(I)を用いた光触媒水素生成と特性評価
P38	阪 祐治	三重大学工学部	Cu 担持グラフェン/炭素板電極によるメタノール溶媒中の CO ₂ の電気化学的還元
P39	佐藤 元紀	三重大学工学部	芳香環ドーブによるグラファイト状窒化炭素の光触媒活性の向上
P40	柴田 舞子	三重大学工学部	CoFe ₂ O ₄ 磁性触媒を用いたグルコース定量法の開発
P41	高井 祐汰	三重大学工学部	様々な光触媒による水素生成法
P42	藤原 崇行	三重大学工学部	DMG 前濃縮を併用した水溶液中微量 Ni の蛍光 X 線分析

ポスター配置マップ (Remo conference)

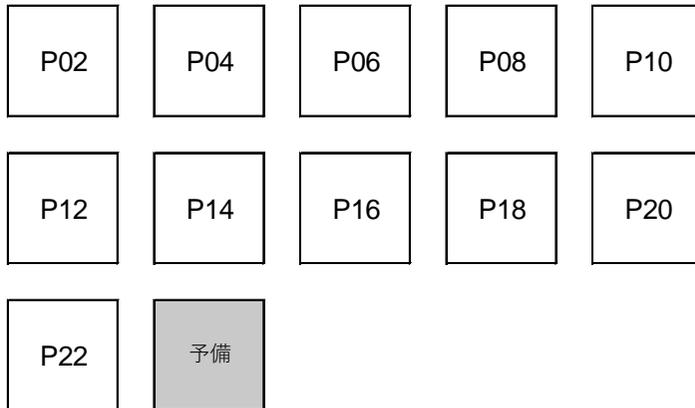
Floor 1 (奇数ポスター-1)



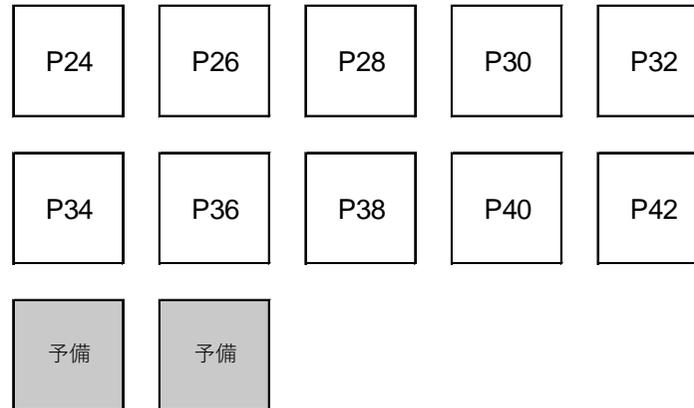
Floor 2 (奇数ポスター-2)



Floor 3 (偶数ポスター-1)



Floor 4 (偶数ポスター-2)



フォトリソグラフィを用いたイオン感応膜の作製

(豊橋技術科学大学 電気・電子情報工学系¹・豊橋技術科学大学 教育研究基盤センター²)

○川崎健吾¹・野田俊彦¹・澤田和明¹・加藤亮²・服部敏明¹

【緒言】 生きた細胞内外では各種イオン濃度の変化が見られる。この濃度変化を測定するために用いられるのがイオンイメージセンサである。局所で複数のイオン濃度変化を同時に観察するためには、より微細な領域にイオン感応膜を適用する必要がある。本研究室ではインクジェット法を用いて異なるイオンに応答する膜溶液を塗布することで、一つのセンサで複数のイオンを同時に測定できるマルチイオンイメージセンサの開発を行ってきた。しかし、現在のインクジェット法ではイオン感応膜を 10 μm 以下に微細化することは困難である。そこで、フォトリソグラフィを用いたイオン感応膜の作製を検討している。フォトリソグラフィでは光でパターニングを行うため理論上 nm オーダーまで微細化が可能である。まずは、これまで 2 つの方法でイオン感応膜の作製を行ってきた。1 つ目は、レジスト剤と可塑剤である DOA、イオノフォアを混ぜたものをセンサに塗布し露光により製膜する方法である。2 つ目は、1 つ目の方法の材料から DOA を抜いて製膜する方法である。1 つ目の方法に関しては、 K^+ に対する良い感度が得られなかった。2 つ目の方法に関しては、 K^+ に対する感度は得られたが pH に対しても同程度の感度を示した。そのため、どちらもマルチイオンセンサには良い製膜方法であるとは言えなかった。そこで、現在はレジスト剤のみで製膜をした後にイオノフォアを添加する方法を試みている。

【実験】 256 \times 256 のサブミクロンセンサ上にフォトリソグラフィ技術を用いてイオン感応膜を作製した。製膜後イオノフォアを添加し、 K^+ に対する応答を測定した。マスクは Line & space 32 μm とした。フォトレジストはネガ型レジスト OMR-100 を用いた。ネガ型レジストは光に当たると重合して高分子になる物質が使われており、光が当たらなかった部分は現像時に溶け出すため、光が当たった部分が残る。本研究ではこれまでサブミクロンセンサ上半面へのイオン感応膜の作製を行ってきたが、現在は微細化を目指しライン状の膜の作製を試みている。

【結果と考察】 イオン感応膜の作製し、 K^+ に対する応答を確認したところネルンスト応答に近い感度を得ることができた。しかし、作製したライン状の膜の 1 本当たりの太さが約 50 μm になっており、使用したマスクの 32 μm Line&Space に比べるとかなり太くなっている。そのため、今後は露光時の条件を再検討しラインの太さの改善を行っていく。

発表者名： 川崎健吾

参加区分： 学生（修士 2 年）

所属： 豊橋技術科学大学 電気・電子情報工学専攻 電気分析化学研究室

〒441-8580 愛知県豊橋市天伯町雲雀ヶ丘 1-1

TEL: 0532-44-6068 E-mail: k173220@edu.tut.ac.jp

マンガンポルフィリン錯体を用いる 塩化物イオンイメージセンサの特性

(豊橋技術科学大学電気 電子情報工学系¹・豊橋技術科学大学 教育基板センター²)

○山本桂助¹・藤田恭士¹・加藤亮²・澤田和明¹・服部敏明¹

【緒言】

生体の細胞は分子・イオンを通して生命維持および情報のやりとりを行っている。そのため生体现象を理解するためには、細胞内外の分子・イオン動態を知る技術は必要である。その中でも塩化物イオンのバイオイメーキングが可能になれば、神経細胞の動態や金属の局部腐食の観察と評価ができる。近年、本学で開発された CCD 型二次元水素イオンイメージセンサは、液中の水素イオンイメージをリアルタイムで取得することが可能であり、このセンサ上に特定のイオンに反応する膜を形成することで、水素イオン以外のイオンに対しても応答させることができる。本研究では、この CCD 型二次元水素イオンイメージングセンサに塩化物イオン感応膜を塗布することで、CCD 型二次元塩化物イオンイメージセンサを開発し、その特性を評価した。

【実験】

CCD 型二次元塩化物イオンイメージセンサは、128×128 ピクセルの CCD 型二次元水素イオンイメージセンサ上に PVC、可塑剤、塩化物イオノフォアを含有した THF 溶液を滴下し、その後乾燥させることにより塩化物イオン感応膜を製膜した。可塑剤は 2-ニトロフェニルオクチルエーテル (NPOE)、塩化物イオノフォアは 5, 10, 15, 20-テトラフェニル-21H,23H-ポルフィン塩化マンガン(III) (Mn[TPP]Cl) および TDDMACl(C₃₇H₇₈NCl)を用いた。

10⁻⁴~10⁻¹ mol/L までの濃度の異なる NaCl 水溶液を作製したセンサ上に滴下し、センサの電位差応答を測定した。また、塩化物イオン以外のアニオンに対する反応を調べるため、NO₃⁻、CH₃COO⁻、SCN⁻、ClO₄⁻、I⁻、Br⁻、SO₄²⁻ も同様にしてそれぞれ電位差応答を測定した。

【結果と考察】

塩化物イオン濃度に対して 10⁻⁴ mol/L から 10⁻³ mol/L では、40 mV/decade 程度の応答を示し、10⁻³ mol/L 以上の高い塩化物濃度の時には、Super Nernst 応答が見られた。異なる濃度に対してセンサの電位が変化する理由は、塩化物イオノフォアが試料溶液中の塩化物イオンを捉えることで、溶液と感応膜間の膜電位を変化させるからである。そのため、本研究で作製したセンサは塩化物イオンイメージセンサとして機能していることが確認できた。

塩化物イオン以外の 7 種のアニオン(NO₃⁻、CH₃COO⁻、SCN⁻、ClO₄⁻、I⁻、Br⁻、SO₄²⁻)に対する応答を調べた結果、SCN⁻に対しても Nernst に近い応答が得られた。これは、ポルフィリン錯体がチオシアンと選択的に反応しているためであると考えられる。そのため、作製したセンサは塩化物イオン以外に、チオシアンイオンイメージセンサとして、測定することが可能であると考えられる。

発表者名： 山本桂助

参加区分： 学生（修士 2 年）

所属： 豊橋技術科学大学電気 電子情報工学専攻

インクジェット装置を用いた Ca^{2+} - H^{+} ラインイメージセンサの作製の検討

豊橋技術科学大学電気・電子情報工学系

鈴木和月, 杉本竣基, 澤田和明, 加藤亮, 服部敏明

[緒言]

細胞や組織の膜には様々なイオンチャネルおよびイオンポンプが存在しており、細胞内のカリウムイオン、カルシウムイオン、ナトリウムイオンなどの金属イオンおよび生体化学物質の調整を行っている。したがって、細胞内および細胞外のイオン濃度変化を知ることは生体内の反応を調査するうえで重要である。研究室では、細胞外の金属イオンの濃度変化を測定するために、半導体 CCD 型イオンイメージセンサを用いている。本研究ではカルシウムイオン濃度と pH を同時に測定できるマルチイオンイメージセンサを目的として、 Ca^{2+} - H^{+} ラインイオンイメージセンサをインクジェット装置を用いて作製し、その作製条件について検討した。

[原理]

インクジェット法は、材料を微小な液滴にしてノズルから吐出を行い、対象物上に材料を印刷する方法である。インクジェット印刷されたパターンの品質は、主に3つの要因、つまりインクの特性、印刷条件、およびインクと素材の相互作用によって影響を受ける。CCD 型 pH イメージセンサに可塑化 PVC の Ca^{2+} 感応膜を調製したイメージセンサにインクジェット装置を用いて、テトラヒドロフラン (THF) をライン上に数本塗布し膜を溶かすことによって、 Ca^{2+} - H^{+} マルチイオンイメージセンサを作製した。今回の実験では印刷条件に着目し、インクジェット装置のノズル径、ライン本数、繰り返し条件、THF を塗布する際のヘッド電圧やパルス幅の条件を変化させて条件を検討した。

[結論・考察]

インクジェット装置のヘッド電圧を変化させることにより、可塑化 PVC の Ca^{2+} 膜の溶けやすさが変化したが、繰り返し条件では大きな変化が見られなかった。また、ノズル径が $100\ \mu\text{m}$ と $30\ \mu\text{m}$ で塗布したラインの太さは、それぞれ、 $130\ \mu\text{m} \pm 20\ \mu\text{m}$ と $100 \pm 20\ \mu\text{m}$ であり大きな変化は見られなかった。理想の太さは $50\ \mu\text{m}$ であり、安定して直線性のある線を引ける条件を確認する。今後は、 H^{+} に感応する部分に K^{+} に感応する膜を作製し、 K^{+} と Ca^{2+} が同時に検出できるマルチイオンイメージセンサの開発を目指す。

発表者名： 鈴木和月

参加区分： 学生 (学部4年)

所属： 豊橋技術科学大学 電気・電子情報工学専攻 電気分析化学研究室

〒441-8580 愛知県豊橋市天伯町雲雀ヶ丘 1-1

TEL: 0532-44-6068 E-mail: suzuki.kazuki.ap@tut.jp

ACh⁺放出デバイスの製作と放出量改善の検討

豊橋技術科学大学 電気電子情報工学系¹・豊橋技術科学大学 教育研究基盤センター²

○富永紳平¹, 山井裕斗¹, 影山樹¹, 加藤亮², 澤田和明¹, 服部敏明¹

【緒言】

細胞の働きを知るには、細胞に刺激を与え、反応を観察するという方法がある。刺激方法として、先行研究では、電極に電圧を印加することで神経伝達物質であるアセチルコリンイオン(ACh⁺)を放出する電極を開発した。本研究では、電圧印加時に電極から放出される ACh⁺の総量を任意に増加させる条件または方法の確立を目的とした。

【原理】

先行研究で用いた ACh⁺放出電極は、電極基盤、導電性高分子(PEDOT)、イオン対含む可塑性化した膜(PVC)の三層からなり、金電極側に正電位を印加することで、PEDOT が酸化され正電荷を帯びると同時に PVC 膜内のアニオンが PEDOT へ移動し、PVC 膜は電荷中性を保つため ACh⁺を溶液中に放出する。

【実験】

本研究では、ACh⁺放出電極表面の PVC 膜の状態や厚さによって ACh⁺の放出量が増加するかを実験によって確かめた。

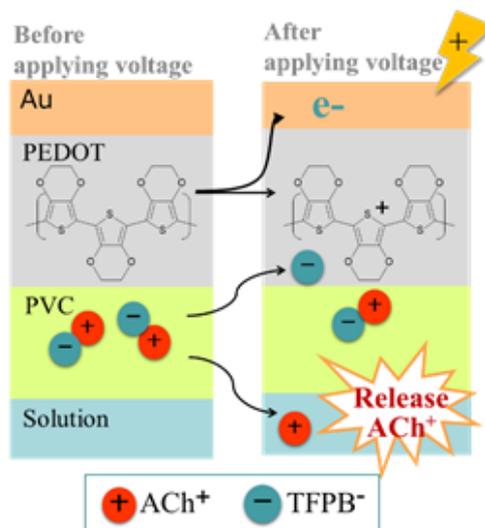


図. ACh⁺放出電極の表面イメージ

【結果・考察】

ACh⁺放出量を安定して得るためには、膜表面の状態が滑らかで均一となっていることが必要と確認された。また、PVC 膜の厚さを増加させても、ACh⁺の放出量に影響は見られなかった。ACh⁺は PVC 膜と PEDOT 膜が反応した際に放出されるため、双方のバランスが重要であると考えた。

【今後の展望】

PEDOT 膜の状態や厚さが ACh⁺の放出量にどのように影響するのかを実験によって確かめる。また、ACh⁺の放出量を増加させることによって、電圧を印可していない時に生じる ACh⁺の漏れの量の変化を確かめ、漏れの改善方法について思案する。

発表者名： 富永紳平

参加区分： 学生 1998.12.1 生, 21 歳 (大学 4 年)

所属連絡先： 豊橋技術科学大学 電気電子情報工学系

材料エレクトロニクスコース 電気分析化学研究室

〒441-8580 愛知県豊橋市天伯町雲雀ヶ丘 1-1, Email : tominaga.shimpei.nr@tut.jp

研究テーマ： ACh⁺放出デバイスの製作と放出量改善の検討

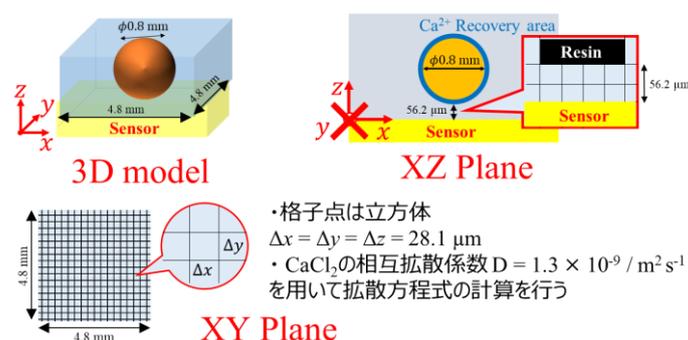
イオン交換およびキレート樹脂の Ca^{2+} 回収シミュレーション

(豊橋技術科学大学 電気・電子情報工学系¹, 研究基盤センター²)

○MUHAMMAD SYAFIQ SUHAIMI¹・齋藤裕史¹・澤田和明¹・加藤亮²・服部敏明¹

【緒言】 硬水の軟化や純水の製造さらには様々な分野での物質の精製および測定にイオン交換およびキレート樹脂は幅広く使われている。それら樹脂の特性は一般に多量の樹脂を用いてバッチ法やカラム法で評価される。しかし、これまで直径 1 mm ほどの一粒の樹脂の特性を評価した例はほとんどない。そこで、演者らは Ca^{2+} イメージセンサを用いて、それら樹脂の Ca^{2+} に対する吸収動的特性を明らかにした¹。本研究では、一粒の樹脂のモデルを作製し、シミュレーションにより樹脂表面から生じる Ca^{2+} 拡散の様子を明らかにした。

【シミュレーションモデル】 実際の測定系を考慮して、図 1 のシミュレーションモデルを作製した。また、モデル中の微小領域の濃度は拡散方程式を用いて計算した。



シミュレーションモデル

【結果と考察】 はじめに、樹脂による Ca^{2+} の回収領域で常に濃度が 0 になるシミュレーションを行ったところ、イオン交換樹脂で実測された Ca^{2+} 濃度変化と同様の時間変化を得ることができた。次に、先ほどの条件に加えて移流の現象を考慮したシミュレーションを行ったところ、キレート樹脂で実測された Ca^{2+} 濃度変化と同様の時間変化を得ることができた。よって、イオン交換樹脂による Ca^{2+} の吸収は拡散により生じ、キレート樹脂による Ca^{2+} の吸収は単なる拡散だけでなく、樹脂自身が Ca^{2+} の吸収することで樹脂内で移流が発生したと考えられる。

[1] 齋藤裕史, Y1039 [イオン交換およびキレート樹脂一粒の Ca^{2+} 吸収特性の評価], 日本分析化学第 80 回討論会

発表者名： MUHAMMAD SYAFIQ SUHAIMI

参加区分： 学生 (学部 4 年)

所属： 豊橋技術科学大学

呼気中薬物濃度測定装置の開発

(中部大応生¹・東海光学²)

○岡平 桃葉¹・岩出 真歩¹・伊藤 宏¹・山本 良平¹・山本 敦¹・加藤 祐史²

【緒言】呼気には血液とほぼ同じ成分が含まれていることが広く知られている。演者らが実験動物に対してモデル薬物を投与し、血液、呼気、臓器の薬物濃度推移を分析した結果において、臓器・血液間に相関は見られなかった。一方、臓器・呼気間の薬物量には相関が存在し、治療薬物モニタリング(TDM)用の体液としては呼気が相応しいことになる。但し、呼気排出薬物量はあくまで絶対値であり、濃度に換算するためにはエアロゾル体積が必要となる。これをダイレクトに求める方法としてパーティクルカウンターを用いるものがあるが、環境中の浮遊粉塵と区別するための工夫が必要となる。そこで HEPA フィルターで処理された無塵エアを供給する持続的な陽圧状態のマスクを作成し、環境からの影響を無くした状態で呼気エアロゾル体積の測定を行った。また実際に被験者に薬物を投与し、経過時間ごとの血中薬物濃度と呼気中の薬物濃度の推移をみた。

【実験】無塵状態の空気を送り込み陽圧状態を保つことができるマスクは 3D プリンタ (ダヴィンチ nano W) で構築した。被験者に 60 mg のフェキソフェナジン(FF)を経口投与し、経過時間ごとに呼気と血液を採取した。呼気は大気中の浮遊粉塵を除去したエアを被験者の口元に送り込み (約 10 L/min)、排出されたものをポンプにより吸引した (約 5 L/min)。その過程で FF の吸着剤への捕集とリオン(株)製 HHPC-6 パーティクルカウンターで粒度分布の測定を同時に行った。吸着剤に捕集した FF はメタノールで溶出、濃縮し LC-MS/MS で測定した。FF 絶対量はパーティクルカウンターの粒度分布から求めた呼気エアロゾル体積で濃度に換算した。血中 FF は血漿をメタノールで変性、希釈したものを 0.45 μm フィルターでろ過後、LC-MS で測定した。

【結果と考察】無塵状態の空気を送り込み陽圧状態を保つことで、環境中の浮遊粉塵の影響を受けないヒト呼気吸着マスクを構築した。呼気エアロゾル容積は、パーティクルカウンターを用いた粒度分布を元に算出した。呼気エアロゾル容積は、呼気凝縮液の指標物質である尿素と正の相関が認められた($R^2=0.7645$)ことより、粒度分布から求まる値は呼気エアロゾル容積になりえると考えた。求められた呼気エアロゾル容積を使って、FF の血中濃度と呼気中濃度の比較を行った。その結果、血中薬物濃度は呼気中薬物濃度とほぼ同じレベルであり、間質膜を隔てていても大きな濃度勾配はなく、呼気中での薬物濃度は肺という組織における薬物濃度を反映した因子であると考えられる。一方で、呼気中の薬物濃度は血中と異なる経時推移をとっており、現状の血液を使った TDM は、複雑な代謝コンパートメント計算に基づく患部での薬物濃度推定に用いられているが、呼気を使えば直接臓器中での薬物濃度が求まるのではないかと考えた。

発表者名： 岡平桃葉

参加区分： 学生 (学部 4 年)

所属： 中部大学応用生物学部山本研究室

吸着剤官能基の導入密度と捕捉特性に関する考察

(中部大学応用生物学部) ○小久保 翠月・山本 敦

【緒言】ハロゲン化フェノール類は分極率の大きな分子であり、固定されたハロゲン化フェノキシ基は自由回転ができなくなることで永久双極子が働く。この性質を利用した双極子相互作用吸着剤によって、分極率の高い溶質が官能基に会合する形で特異的に捕捉されることが明らかとなっている。

吸着材の母体となる樹脂への官能基導入はランダムであるため、官能基と溶質が 1:1 で会合する吸着サイトと、近接位置に二つの官能基が隣り合い、挟み込む形で捕捉する場合が想定される。吸着サイトの数は官能基/溶質 1:1 型≪官能基/溶質 2:1 型であるが、親和力は官能基/溶質 2:1 型≫官能基/溶質 1:1 型であると考えられる。そこで、偶然に形成される強い吸着サイトではなく、2つの官能基が近接した構造を設計した吸着剤の合成を試み、その吸着特性の評価を行なった。

【実験】 glycidyl methacrylate と ethyleneglycol dimethacrylate を重合した粒径 70 μm の樹脂 (以下 EG40) 表面に 2,4-Dibromophenol を glycidyl methacrylate 由来の glycidyl 基を介して導入した DBP 吸着剤と、glycidyl 基をアミノ開環させた後、trimethylolpropane triglycidyl ether を導入し、同上の処理を行った pinching DBP (以下 pDBP 吸着剤) 吸着剤を合成した。これらの吸着剤の 0°C における 2,4,6-Tribromophenol の等温吸着線を作成し、それぞれの結合定数と飽和吸着量を算出した。

【結果と考察】得られた等温吸着線は biLangmuir で説明でき、0°C における 2,4,6-Tribromophenol の DBP 吸着剤の官能基/溶質 2:1 型吸着サイトの結合定数は、pDBP 吸着剤への結合定数の値を大きく上回っていた。しかし、DBP 吸着剤の官能基/溶質 2:1 型吸着サイトは吸着剤 1 g 当たりの数が極めて少なく、すぐに飽和状態となってしまう。これまで、2つの近接した官能基が挟み込む形で、より大きな結合定数をあたえる吸着サイトを形成すると考えていた。だが、さらに複数の密集した官能基からなる吸着サイトが存在し、それが大きな結合定数を与えている可能性がある。

蛍光 X 線分析装置での元素分析により、2,4-Dibromophenol 官能基導入量は DBP > pDBP であった。今回の合成スキームでは、trimethylolpropane triglycidyl ether の導入量が不十分であったと考えられる。

今後、glycidyl methacrylate の割合を増やしたベースゲルを合成して、官能基導入密度を上げた吸着剤の作成と、複数の官能基の距離を調整することでより大きな結合定数をもつ吸着剤の作成を可能にできないか検討していく。

発表者名 : 小久保 翠月
参加区分 : 学生 (学士 4 年)
所属 : 中部大学応用生物学部

ジチオール化合物によるマレイン酸/フマル酸異性化効果の発現

(中部大応生¹、豊田中研²) ○柏木健吾¹、山本良平¹、山本 敦¹、小坂 悟²

【緒言】酵素や抗体は、免疫チェックポイント阻害剤として医療分野で、バイオリアクター技術で産業分野に応用されている。しかしこれらは、タンパク質であるため、熱や有機溶媒への耐性がなく、自ずと変性し失活してしまう。これらタンパク質の生物機能を低分子化合物で模倣できたら、先の欠点を克服することができ、適用範囲の広い素材を提供することができると考えた。そこで、マレイン酸とフマル酸の異性化を触媒するマレイン酸異性化酵素(EC 5.2.1.1)をモデルタンパク質として選択し、この生物機能がチオール化合物で模倣することができるか検討した。

【実験】炭素鎖の異なるチオール化合物をマレイン酸の各種溶液中に添加し、マレイン酸、フマル酸の変化量をLC-UV(カラム: InertSustain C18, 5 μm , 4.6 \times 250 mm、カラム温度: 40°C、検出波長: 250 nm、流速: 1 mL/min)で測定した。異性化反応の効率を改善するための溶媒、温度、チオールの種類と濃度の最適化を検討した。

【結果と考察】LC-UVによる分析の結果、反応溶液からフマル酸が検出され、チオール化合物によるシス-トランス異性化反応が認められた。同反応は1,6-ヘキサンジチオールに比べて、1,2-エタンジチオールでの効率が良かったため、チオール間の距離が影響することが判明した。また、異性化反応条件の最適化の結果、水溶液中40°Cでチオール化合物の比率を高めることで、最大16%の異性化が進行した。しかし、マレイン酸の分解反応が異性化反応を大きく上回っていた。チオール化合物は溶液中でジスルフィドに縮合していくために反応効率が改善できないと考え、現在はベースゲルの表面にチオール化合物を固定化したバイオリアクターの開発を目指している。

発表者名： 柏木健吾

参加区分： 学生(学部4年生)

所属： 中部大学応用生物学部山本研究室

反応熱脱着GCによる微量血清中に含まれる 多価不飽和脂肪酸の高感度分析

(中部大応生) ○相場天音・石田康行

【緒言】 ドコサヘキサエン酸 (DHA, C22:6) やエイコサペンタエン酸 (EPA, C20:5) などの多価不飽和脂肪酸 (PUFA) の体内バランスは、心筋梗塞や大動脈瘤の発症と密接に関連している。そのため、集団検診の検査項目に血中脂肪酸の種類や量を加えれば、健康長寿社会の実現に欠かせない、様々な疾病リスクに関する有用な情報が得られる。しかしながら、現在用いられている血中脂肪酸の分析方法では、数時間に及ぶ長い試料前処理操作が必要であるだけでなく、多量 (数 ml) の血液量が必要であり、被験者への身体的負担も大きい。こうした中で、我々は反応熱分解 GC により、ごく微量 (1 μ l) の血清中に含まれる一連の PUFA 成分を迅速に検出することに成功した。しかしながら、この方法では、マトリクス成分由来の分解物が妨害ピークとして多く観測され、そのことから PUFA の組成分析結果も従来法による値とは大きく異なってしまった。そこで本研究では、揮発性化合物の分析に利用されている熱脱着 GC に化学反応を加味した方法 (反応熱脱着 GC) を新たに採用して、マトリクス成分による妨害を回避し、PUFA のより正確な組成解析を行うことを目的とした。

【実験】 試料として、3 人の被験者から採血して得られた血清を使用した。反応試薬には、水酸化トリメチル (トリフルオロ-*m*-トリル) アンモニウムの 5%メタノール溶液を使用した。血清試料 (3 μ l) と反応試薬 (10 μ l) を入れた試料カップを熱分解装置の炉心に一定時間導入し、そこで PUFA の加水分解およびメチル化を行った。その後、試料カップを室温に保持された同装置の上部に戻してから GC 測定を行った。ここで反応熱脱着が理想的に進行すれば、マトリクス成分は試料カップに残存する一方で、PUFA 成分のみがカラム内に導入されることになる。

【結果と考察】 最初に、各種の反応熱脱着条件の最適化を試みた。その結果、脱着温度および時間をそれぞれ 250 $^{\circ}$ C および 20 秒に設定したときに、PUFA 成分の選択的な加水分解とメチル化を最も効率よく誘起できることがわかった。この条件下で得られた血清試料のクロマトグラムを図に示す。この図に示すように、マトリクス成分由来のピークはほとんど検出されず、DHA や EPA などの PUFA 成分が対応するメチルエステルとしてはっきりと観測された。さらに、これらの PUFA 類のピーク面積から化学組成を算出したところ、得られた値は従来法によるものと非常によく一致し、本手法により微量の血清中に含まれる PUFA の化学組成を迅速、簡便かつ正確に分析することができた。

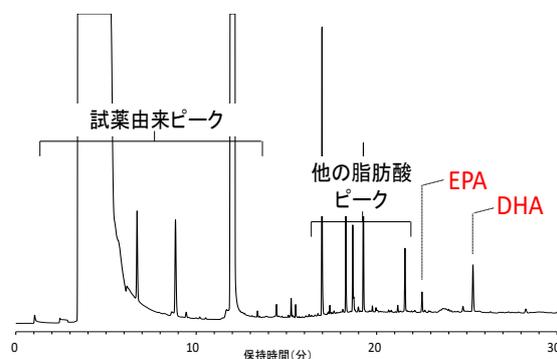


図 反応熱脱着 GC によって得られた血清試料のクロマトグラム

発表者名： 相場 天音

参加区分： 学生 (4 年生) 1998. 10. 15 生, 22 歳

所属連絡先： 中部大学 応用生物学部応用生物化学科 (石田研究室)

愛知県春日井市松本町 1200 TEL: 0568-51-6324

その他：カフェ巡りが好きです。

2 段階反応熱分解 GC による ショウジョウバエ 1 匹における脂肪酸代謝の分析

(中部大応生) ○阿部はやの・石田康行

【緒言】ショウジョウバエにある種の脂肪酸成分を与えると、その寿命に変化が生じることが知られている。例えば、オレイン酸成分を与えたショウジョウバエでは、その 50% 生存日数が約 7 日短くなることが報告されている。この現象の原因を明らかにするためには、ショウジョウバエ中の脂肪酸成分を存在状態ごとに分析し、その代謝機構の情報を獲得する必要がある。こうした中で、我々はこれまでに 2 種類の異なる反応試薬を試料に連続的に作用させることにより、遊離型およびエステル型の脂肪酸成分をそれぞれ区別しながら連続的に分析する方法 (2 段階反応熱分解 GC) を開発した。そこで、本研究ではこの方法を応用して、ハエが摂取した脂肪酸成分を存在状態別に分析することを目的とした。さらに、得られた結果から、ショウジョウバエ 1 匹における脂肪酸代謝に関する情報を得ることも試みた。

【実験】試料には羽化後、オレイン酸を 1% (w/v) 加えた餌を与えて飼育したショウジョウバエを用いた。このハエ試料を個体ごとに以下の手順で 2 段階での反応熱分解測定に供した。
Step 1: ハエ試料 (1 匹) を試料カップにはかりとり、それをピンセットを使ってすりつぶした。そこへ酢酸テトラメチルアンモニウム (TMAAc; 26.0 wt% の 4 μ L) を入れ、サンプラーに取り付けて 10 秒間パージした後、300°C 下で 10 秒間熱分解炉内に保持し、遊離型の脂肪酸成分のみをメチル化および気化した。次いで、試料カップを引き上げた後、生じた脂肪酸メチルを GC 測定した。
Step 2: カップに残存した試料成分に今度は水酸化テトラメチルアンモニウム (TMAH; 25 wt% の 4 μ L) を添加した。このカップを 400°C に保持した熱分解炉に導入し、エステル型の脂肪酸成分を加水分解およびメチル化した後、再度 GC 測定した。

【結果と考察】オレイン酸を与えたショウジョウバエ 1 匹を 2 段階反応熱分解 GC により測定して得られたクロマトグラムを図に示す。まず、(a) の TMAAc 共存下では、餌に混合された遊離型のオレイン酸 (C18:1ME) に由来するピークが、予想通り他の脂肪酸に比べて高強度に観測された。一方で、(b) の TMAH 共存下では、パルミチン酸 (C16:0ME)、パルミストレイン酸 (C16:1ME)、およびオレイン酸 (C18:1ME) が主要なエステル型の脂肪酸成分として検出されたが、ここでもオレイン酸成分が最も強いピークであった。このことから、ハエが摂取した遊離型のオレイン酸がその体内でエステル化されており、そのエステル体の含有率はコントロールのハエ試料と比べて 2~3 倍量多いことがわかった。

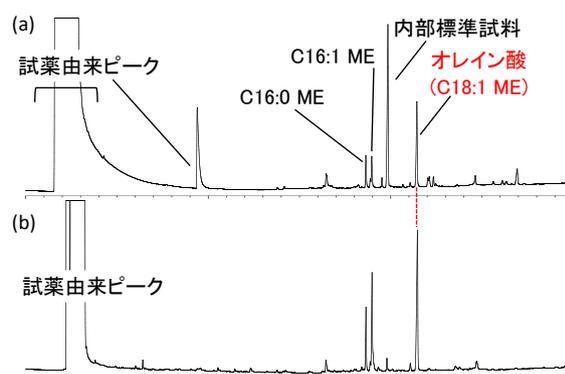


図 オレイン酸入りのエサを与えたハエ試料 (1 匹) のクロマトグラム
(a) TMAAc 共存下 (b) TMAH 共存下

発表者名: 阿部 はやの

参加区分: 学生 (4 年生) 1999. 3. 30 生, 21 歳

所属連絡先: 中部大学 応用生物学部応用生物化学科 (石田研究室)

愛知県春日井市松本町 1200 TEL: 0568-51-6324

その他: おいしいものを食べるのが大好きです。

多価不飽和脂肪酸を特異的に生産する微細藻類の 反応熱分解 GC による成分組成解析

(中部大応生) ○石田千恵・○肥後朋夏・石田康行

【緒言】 微細藻類には、ドコサヘキサエン酸（不飽和度 6）やエイコサペンタエン酸（不飽和度 5）などの有用な多価不飽和脂肪酸（PUFA）を生産する種が存在する。それらの PUFA はアルツハイマー症や心筋梗塞などの疾患予防に効果があるなど、様々な生理活性作用を持つことが知られている。こうした PUFA を特異的に生産する藻類を探索するためには、その細胞内に含まれる当該成分の種類や量を迅速に分析することが必要である。しかしながら、現状の分析法では、溶媒抽出法などの時間のかかる試料前処理操作を要することが問題点として指摘されている。そこで、本研究では、有機アルカリ共存下での反応熱分解クロマトグラフィーにより、微細藻類中に含まれる、PUFA を含む一連の脂肪酸成分の化学組成を迅速かつ高感度に分析することを試みた。さらに、微細藻類から圧搾法により取り出した油脂も分析し、微細藻類中の PUFA の存在状態についての情報を得ることも試みた。

【実験】 微細藻類試料として DHA が多く含まれる *Aurantiochytrium* 属を用いた。まず、試料カップに乾燥粉末状の藻類試料の約 300 μg と、有機アルカリ試薬である水酸化(3-トリフルオロメチル)フェニルトリルメチルアンモニウム (TMTFTH) のメタノール溶液 (5 w%) の 3 ~12 μl を加えた後、このカップを 300 ~400°C の温度に保持した熱分解装置に導入して反応熱分解を行った。また、油脂試料の測定では、そのクロロホルム溶液 (5 mg/mL) の 2 μl と TMTFTH の 6 μl を加えたカップを 400°C に保持した熱分解装置に導入して反応熱分解を行った。

【結果と考察】 まず、*Aurantiochytrium* 属の反応熱分解 GC 測定を行ったところ、条件によってはメチル化が十分に進行せず、遊離状態の脂肪酸が未反応のまま多く検出されてしまった。そこで、条件の適正化を行った結果、温度および試薬添加量をそれぞれ 300°C および 9 μl と設定した時に、PUFA がほぼ定量的に反応することを見出した。この条件下で得られたクロマトグラムから脂肪酸組成を算出したところ、DHA および飽和脂肪酸であるパルミチン酸の mol % はそれぞれ 15% および 73% という結果になった。これに対して、圧搾法で得られた油脂について同様の測定を行った結果、パルミチン酸の組成値は 23 % と微細藻類の場合の約 3 分の 1 まで減少した一方で、DHA については約 31% とほぼ倍増した。これらのことから、*Aurantiochytrium* 属ではパルミチン酸は主に細胞膜の構成成分として存在しており、圧搾によっては比較的回収され難いことが考えられる。したがって、この藻類から PUFA を多く含む油脂を得るためには、溶媒抽出法よりも圧搾法を利用する方が効果的であることがわかった。

発表者名： 石田千恵・肥後朋夏

参加区分： 学生（4年生） 1998. 2. 13 生， 21 歳 ・ 1998. 7. 5， 22 歳

所属連絡先： 愛知県春日井市松本町 1200 TEL： 0568-51-6324

その他： ストレスが溜まると揚げ物作ります ・ ぼーっとするのが得意です

2 段階反応熱分解 GC による油の硬化反応を活かした 日本の伝統材料の構造解析

(中部大応生) ○野田麻理奈・石田康行

【緒言】 和傘や油団はいずれも和紙と油脂からなる日本の伝統材料であり、見た目の味わい深さに加えて、優れた強度や防水性などの性質を持つ。こうした性質の発現には、各材料中に含まれる、油脂成分の酸化に伴う硬化反応の進行が関係していることが考えられる。この硬化反応の機構を明らかにすることは、その性質の発現因子の解明はもとより、職人の技や経験のデータ化の観点からも注目されている。しかし、油脂成分の硬化メカニズムの全容は未だ解明されていない。こうした中で、我々の研究室では、反応性の異なる 2 種の有機アルカリを試料と連続的に作用させることにより、脂肪酸成分をその形態別に分析できる 2 段階反応熱分解法を開発した。そこで、本研究では、この 2 段階反応熱分解法を応用して、伝統材料中の油脂の酸化・硬化物由来の成分を形態別に分析することを目的とした。さらに、得られた結果から、それらの材料中の油脂の硬化メカニズムの解明を行うことも試みた。

【実験】 試料として、和傘（既製品を購入したもの）と、和式カーペットである油団（職人が製造して約 13 年経ったもの）を使用した。それらの表面を削りとって得られた粉末の数百 μg を、以下の手順に従って 2 段階反応熱分解 GC 測定に供した。

Step 1 試料と酢酸テトラメチルアンモニウム (TMAAc ; 26 wt%, 4 μl 添加) の入った試料カップをサンプラーに取り付け、10 秒間パージした後、300 $^{\circ}\text{C}$ 下で 10 秒間熱分解炉内に保持し、遊離型の脂肪酸成分のみをメチル化および気化した。試料カップを引き上げた後、生じた脂肪酸メチルを GC 測定した。

Step 2 カップ中に残存した試料成分に今度は水酸化テトラメチルアンモニウム (TMAH ; 25 wt%, 4 μl 添加) を添加した。このカップを 400 $^{\circ}\text{C}$ に保持した熱分解炉に導入し、エステル型の脂肪酸成分を加水分解およびメチル化した後、再度 GC 測定した。

【結果と考察】 まず、和傘試料を測定した結果、Step 1 および Step 2 のいずれのクロマトグラムにおいても、元の油脂成分を構成する多価不飽和脂肪酸のピークはほとんど検出されなかった。一方で、ジカルボン酸であるアゼライン酸がそのジメチル体として新たに観測された。このことから、油脂の酸化に伴い、その分子中に脂肪酸の変性物としてアゼライン酸構造が形成されることが示された。そこで、各 Step で得られたアゼライン酸ジメチルの面積比から、その遊離型とエステル型の存在比を算出した。その結果、エステル型が約 70 % を占め、アゼライン酸はその大部分がエステル結合を介して存在していることが明らかになった。なお、油団試料も同様に、アゼライン酸ジメチルが新たに観測され、主にエステル型として存在していることがわかった。以上の結果から、硬化した油脂中で、アゼライン酸成分の一部は加水分解されて遊離型として存在しているが、その大部分はエステル結合を介した油脂分子間の架橋構造の形成に寄与しており、この形成が和傘や油団の諸性質の発現に関係していると考えられる。さらに発表では、経年変化による硬化の進行度についての考察も行う。

発表者名： 野田 麻理奈

参加区分： 学生（4 年生） 1998.5.22 生, 22 歳

所属連絡先： 中部大学 応用生物学部応用生物化学科（石田研究室）

愛知県春日井市松本町 1200 TEL: 0568-51-6324

その他：リトルトゥースです。

TLC-MALDI-TOF-MS を用いたポリイソプレンの分析

(名工大) ○入船 僚太・石川 敬直・飯國 良規・北川 慎也・大谷 肇

【緒言】ゴムの主成分であるポリイソプレン(PI)は、タイヤ、ホース、および制振材など産業界で幅広く用いられている。PI を含む高分子のキャラクタリゼーションには近年、マトリックス支援レーザー脱離イオン化飛行時間型質量分析(MALDI-TOF-MS)が汎用されるが、分子量分布を有する高分子の分析では、夾雑する低分子量成分により高分子量成分のイオン化抑制が生じ、適切な分析を行うことができない場合もある。この問題は MS 測定の前に分子量による分離を行うことで解決できる。我々は、簡便かつ微小試料の取り扱いが容易である分離手法として、薄層クロマトグラフィー(TLC)に着目し、TLC-MALDI-TOF-MS による PI の分析方法の開発を行っている。これまでに、標準 PI 試料の TLC-MALDI-MS 測定に成功している。本研究では、TLC 板上での PI のイオン化メカニズムに関する検討や、TLC での分離条件など TLC-MALDI-MS イメージングの基礎検討を行った。

【実験】試料には平均分子量 800 の PI を用いた。試料 5 μ L を塗布した TLC 板を展開溶媒で展開した。展開後 TLC 板にイオン化助剤であるトリフルオロ酢酸銀(AgTFA, 10 mg/mL)を塗布し、MALDI-TOF-MS (JMS-S3000, JEOL) により MS イメージングを行った。

【結果と考察】逆相 TLC 板を用いた測定では、マススペクトルにおいて Fig. 1 の構造の[PI+Ag⁺] (n=4~11) が検出された。順相 TLC 板を用いた測定では、マススペクトルにおいて Fig. 1 の構造の [PI+Ag⁺] (n=5~13) および[PI+Na⁺] (n=6~14) が検出された。マス

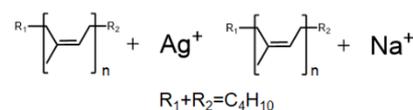


Fig. 1 TLC-MALDI-MS測定より検出された構造

スペクトルおよび MS イメージング結果より、逆相および順相どちらも PI が高分子量体から低分子量体に展開されていることが確認された。逆相板および順相板を用いた測定ではどちらもマトリックス剤なしで試料のイオン化を行うことができ、測定後に TLC 板が褐色に変色した。この変色は、AgTFA 塗布部分に MALDI レーザーを照射による加熱により起こったと考えられる。

発表者名： 入船 僚太

参加区分： 学生 1998.3.14 生, 22 歳 (大学 5 年)

所属連絡先：名古屋工業大学 工学部 大谷・北川・飯國研究室
466-8555 名古屋市昭和区御器所町

TEL: 052-735-5222 E-mail: 28111195@stn.nitech.ac.jp

研究テーマ：TLC-MALDI-TOF-MS を用いたポリイソプレンの分析

その他： ランニングが趣味です。

レーザー脱離イオン化質量分析法を用いたフッ素系ポリマーの構造解析

(名工大) ○三枝 和真・大谷 肇

【緒言】 パーフルオロポリエーテル(PFPE)は耐薬品性、難溶解性、絶縁性などに優れており、化粧品やコーティング剤など幅広い分野に用いられている。PFPEの質量分析(MS)によって得られる重合度や末端構造の情報は、PFPEの品質向上などに有用である。しかしPFPEは難溶解性で化学的に安定であることからイオン化が容易ではなく、MSによるPFPEの測定例はあまり報告されていない。本研究では、レーザー脱離イオン化(LDI)MSを用いたPFPEの構造解析のための基礎検討を行った。

【実験】 PFPE試料としてFig.1に構造を示したポリパーフルオロオキセタンを用い2 mg/mLのエチルノナフルオロブチルエーテル溶液を調製して測定に供した。LDI-MS測定には飛行時間型MSを用い、飛行距離17 mで高分解能測定可能なスパイラルモード、および高感度測定できるリニアモードにより、陽イオンと陰イオンをそれぞれ観測するポジティブ及びネガティブ両モードで測定を行った。

【結果と考察】 スパイラル(ネガティブ)モードのLDI-MS測定において m/z 200~3000の領域でパーフルオロオキセタンに相当する m/z 166間隔で出現する試料由来のピークを得た。このピークは精密質量からFig.1に示すようなPFPEのフラグメントイオンであると同定した。次にポジティブモードにおけるスパイラル及びリニアモードの測定結果を比較した。リニアモードでは m/z 3000~5000の領域にPFPEそのものと考えられる一連のイオンが観測された。スパイラルモードではこれに加えて m/z 1000~4000の領域にも一連のイオンが観測された。ネガティブモードの測定結果とあわせて、この低分子領域に観測されたピークはスパイラルモードの長いフライトチューブ内で生成したフラグメントイオンであると推察される。以上の結果からPFPEのイオン化過程及び末端を含めたそれらの分子構造について考察した。

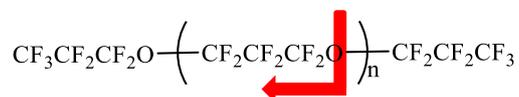


Fig. 1 PFPEの構造と推定されるフラグメント

発表者名 : 三枝和真

参加区分 : 学生 1999.3.20 生, 21 歳

所属連絡先 : 名古屋工業大学 工学部 大谷・北川研究室
466-8555 愛知県名古屋市昭和区御器所町

TEL : 052-735-5222 E-mail: 29111168@stn.nitech.ac.jp

その他 : 目が覚めると190cmの大男になっていました。元美少女です。

グリッド型ポールピースを用いた磁気泳動による微粒子操作

(名工大) ○海老名 美歩・飯國 良規・大谷 肇

【緒言】 近年、環境試料中の、 μm サイズの微粒子を分離・分析する方法は重要な課題である。しかし、そのような微粒子の分離・分析に用いられている遠心分離や顕微鏡を用いた肉眼での計測では時間が掛かるうえ、サイズや形状等の情報に限定されるという欠点があった。そこでそれらにかわりガラスの基板の上に形成されたマイクロチップに外場を利用する泳動法を組み合わせたマイクロデバイスが有効である。ここで利用されている泳動法は、外場の局所的な印加により、物質のサイズおよび物性による微粒子の多段分離や二次元分離、高選択分離といった高精度化・高感度化が期待できる。

本研究では表面を機能化した微粒子や磁性ナノ粒子による対象物質の捕捉、操作、検出の為に作成が簡易かつ低コストで作成可能な TEM 用 Cu グリッドにパーマロイを電析させて作成したグリッド型ポールピースを用いて磁性粒子修飾ポリスチレン粒子の磁気泳動を行った。また、環境試料としてプランクトンの磁気泳動を行った。

【実験】 スライドガラス($76 \times 52 \times 1.2 \text{ mm}^3$)に導電性銀ペーストを均一に塗布し、TEM 用 Cu(300)グリッドを貼り付けた。上記を $\text{NiCl}_2 0.02 \text{ mol/L}$, $\text{NiSO}_4 0.7 \text{ mol/L}$, $\text{FeSO}_4 0.03 \text{ mol/L}$, サッカリン 0.016 mol/L , ホウ酸 0.4 mol/L からなるパーマロイ電析溶液に浸し、電極を繋ぎ 10 mA で 5 分間電析を行うことで、グリッド表面にパーマロイを被覆した。これをグリッド型ポールピースとした。MES を用いて pH 5.0 の MES 緩衝液を調製し、カルボキシル基修飾ポリスチレン粒子 ($10 \mu\text{m}$) を MES 緩衝液に 4.0×10^4 個/mL となるよう懸濁させた。この溶液 $50 \mu\text{L}$ に、 1.2 mg の WSC と 3.3 mg の Sulfo-NHS を加えて、室温で 1 時間静置した。超音波処理したアミノ基修飾磁性ナノ粒子(50 nm)を MES 緩衝液に 1 mg/mL , 0.5 mg/mL となるよう懸濁させ、上記溶液に $50 \mu\text{L}$ 加えて、室温で時々振りながら 5 時間静置した。この溶液を遠心分離により、磁性粒子修飾ポリスチレン粒子を回収した。磁性粒子を修飾した粒子がネオジウム磁石に引き付けられることを確認し、顕微鏡にて粒子を観察した。また、作成した粒子をグリッド型ポールピース上に滴下し、ポールピースの下にネオジウム磁石を置き、磁性粒子修飾ポリスチレン粒子の挙動を観察した。

また、蒸留水 8 mL に植物性プランクトン(べっぴん珊瑚、マイクロアルジェコーポレーション) $20 \mu\text{L}$ を懸濁させた試料についても同様に挙動を観察した。

【結果と考察】 磁性ナノ粒子で修飾したポリスチレンを作成し、グリッド型ポールピース上での局所磁場印加を行った。基盤下部から磁場を印加させると、磁性粒子は、ポールピースの端に泳動したことから、磁性粒子を修飾した粒子が局所的磁場に捕集できることが確認できた。また、プランクトンの磁気泳動では $50 \mu\text{m}$ ほどの大きいプランクトンはポールピースの端に捕集されることが確認できた。

発表者名： 海老名 美歩

参加区分： 学生 1998.11.9 生, 22 歳 (大学 4 年)

所属連絡先：名古屋工業大学 工学部 大谷・北川・飯國研究室

〒466-8555 名古屋市昭和区御器所町

TEL: 052-735-5222 E-mail: clf11028@ict.nitech.ac.jp

研究テーマ：磁路型マイクロ電極を用いた磁気誘電泳動による微粒子分離デバイスの開発

その他： よく変顔をします

非水系キャピラリー電気泳動法による合成高分子の 末端構造解析のための基礎検討

(名工大) ○水谷 知里・北川 慎也・大谷 肇

【緒言】キャピラリー電気泳動法(CE)は、イオン性生体高分子の分析によく用いられているが、合成高分子、特に非水溶性かつ非イオン性の合成高分子についての分析例はほとんどない。本研究室では、非水系溶媒を用いることでポリマーを溶解させ、かつイオン性界面活性剤により電荷を与えることで、CEによるヒス陽性合成高分子の分離手法の開発を行っている。これまでに分子量に依存しない、ポリマーの種類による分離に成功している [1-3]。一方、ポリマー分析には末端構造解析もまた重要な項目である。しかしながら、CEにおける末端構造解析、すなわち末端構造の違いによる合成高分子の分離に関しては、これまでに報告がない。本研究では、CEによる末端構造解析の可能性について、基礎検討を行った。また、これまでの研究ではテトラヒドロフランを主体とした泳動溶液を用いる非水系電気泳動法について検討を行ってきたが、分析可能なポリマー種の拡大を考え、ポリエステルやポリアミドなどの溶媒として用いられるヘキサフルオロイソプロパノール(HFIP)を主体とする泳動溶液を用いる非水系電気泳動法について検討を行った。

【実験】イオン性界面活性剤にはセチルトリメチルアンモニウムクロリド(CTAC)、泳動溶液にはヘキサフルオロイソプロパノール(HFIP)、分析対象には塩化ベンジルトリメチルアンモニウム(BTMA)、フェノール(EOFマーカー)、ポリメチルメタクリレート(PMMA) (M_w : 75,000)を用いて電気泳動分離を行った。装置にはキャピラリーゾーン電気泳動用高圧電源(松定プレジジョン)、UV/VIS検出器 CE-2075 Plus(Jasco)、A/D変換器 PCI-3176(Interface)、A/D波形入力プログラム(Interface)を用い、分離用キャピラリーには溶融シリカキャピラリー(GL Science)を用いた。検出波長は215 nm、印加電圧は+22~25 kVに設定した。

【結果と考察】低分子化合物を用いた測定の結果、カチオン性化合物であるBTMAのピークを確認することが出来たが、フェノールのピークは見られなかった。このことから、HFIPを泳動溶液として用いた測定では、陰極へ向かう電気浸透流が発生していない、もしくはEOFの逆転が起きていると推測される。同一条件下で、ポリマー試料であるPMMA測定を行ったところ、ピークを確認することが出来た。このことから、HFIP内においてPMMAとCTACの相互作用が存在すると考えられる。しかし、低分子化合物・高分子化合物双方の測定において、その測定結果の安定性・再現性は不十分であった。不安定性の原因については現在検討を行っている。

[1] *J. Chromatogr. A*, **2015**, 1393, 122–127. [2] *Electrophoresis*, **2017**, 38, 1724–1729. [3] *Chromatography*, **2017**, 38, 123–127.

発表者名： 水谷 知里

参加区分： 学生 1998.7.8 生, 22 歳 (大学4年)

所属連絡先：名古屋工業大学 工学部 大谷・北川研究室

466-8555 名古屋市昭和区御器所町

TEL: 052-735-5222 E-mail: c.mizutani.686@stn.nitech.ac.jp

研究テーマ：非水系キャピラリー電気泳動法による合成高分子の末端構造解析

その他： 歌うこと、ハモること、声を真似ることが趣味です。

熱分解分析法による アルミナ共存下におけるシランカップリング剤の反応解析

(名工大) ○村松 知沙子・大谷 肇

【緒言】シランカップリング剤とは無機基質表面と反応する加水分解性基を有するケイ素化合物である。一般に加水分解/脱水縮合反応によりシランカップリング剤が無機基質表面と強固な化学結合を形成する機構が推定されているが、詳細な反応過程は解析されていない。先行研究では、基本的なシランカップリング剤を想定したテトラエトキシシラン (TEOS) と無機基質であるガラスビーズとの重合反応における生成物について熱分解分析法による解析を行い、TEOS がガラスビーズへ物理吸着及び化学吸着の2種類の吸着挙動をとることを明らかにした。しかし、観測された Si 成分はガラスビーズ由来の可能性があるため、解析された反応過程に曖昧さが残されていた。本研究では、無機基質として Si を含まないアルミナ (Al_2O_3) を用いて、TEOS との重合反応過程を熱分解分析法により、より明確に解析することを試みた。

【実験】TEOS 2.08 g, エタノール 0.5 g, 蒸留水 0.126 g, 1 mol/L 塩酸 50 μL を混合した試料及びこれにさらにアルミナ(粒径: 35~50 μm)を 2.5 g、または比較のためガラスビーズ(粒径: 50 μm)を 5 g 添加した試料を調製して冷蔵庫 (4~6 $^{\circ}\text{C}$) で1日間静置した。静置後の TEOS 反応溶液について熱分解 GC-MS 測定を行った。また無機基質のみを取り出し、120 $^{\circ}\text{C}$ で2時間加熱してさらに反応を進行させた TEOS 反応無機基質をアセトンで洗浄し、洗浄前後の各試料について発生ガス質量分析 (EGA-MS) 測定を行った。

【結果と考察】各試料について熱分解 GC-MS 測定をして得られたクロマトグラム上には、無機基質無添加試料、アルミナ添加試料では TEOS が縮合した 1~5 量体の鎖状成分および 3~6 量体の環状成分が観測された。それに対しガラスビーズ添加試料には 1~2 量体の鎖状成分のみが確認され、重合反応が抑制されていることを示している。さらに、アルミナを加えた場合でも無添加時に比べて溶液中の TEOS 間の重合反応が起こりにくくなることが示唆された。一方、TEOS 反応後のアルミナとガラスビーズについて EGA-MS 測定を行うと、3つの温度領域で観測されるピークプロファイルが互いに異なり、アルミナとガラスビーズで TEOS との吸着の挙動がそれぞれ異なることが示唆された。

発表者名: 村松 知沙子

参加区分: 学生 1999.2.3 生, 21 歳 (大学4年)

所属連絡先: 名古屋工業大学 工学部 大谷・北川・飯國研究室

466-8555 名古屋市昭和区御器所町

TEL: 052-735-5222 E-mail: c.muramatsu.741@stn.nitech.ac.jp

研究テーマ: アルミナ共存下におけるシランカップリング剤の反応解析

その他: 音楽を聴くことが好きです。

熱分解大気圧化学イオン化飛行時間型質量分析法 (Py-APGC-MS)によるマイクロプラスチックの定量分析

(名工大) ○村田 夏菜・大谷 肇

【緒言】近年、5 mm 以下のサイズのマイクロプラスチック(MPs)による海洋汚染が問題になっている。熱分解(Py)-GC-MS は、MPs の中でも特に分析が難しい目視で確認できない微小粉の分析に適した手法として注目されているが、微小粉試料の単一粒子での測定は困難であり、混合系の試料を測定しなければならない。先行研究では、特異的なイオンを生成する大気圧化学イオン化イオン源、及び高質量分解能の飛行時間型質量分析計を備えた Py-APGC-MS を用いて、プラスチック混合物モデル試料から各プラスチック成分を識別同定することに成功した。そこで本研究では、Py-APGC-MS による混合物モデル試料を構成する各プラスチックの定量分析を試みた。

【実験】国内生産量の多い5種のプラスチック(ポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)、ポリ塩化ビニル(PVC)、ポリスチレン(PSt)、ポリエチレンテレフタレート(PET))を様々な混合比で粉碎混合して、混合物モデル試料を調製した。また、定量のための内部標準物質としてジベンゾチオフェンのエタノール溶液(濃度)を使用した。混合物試料を600°Cで熱分解して生成する各プラスチックに特徴的な分解物のイオンを ± 0.002 Daの精度で抽出して観測されるパイログラムをもとに定量を行った。

【結果と考察】一般に、定量評価を行う際には試料の秤量誤差が精度に大きく影響する。そこで本実験では、秤量値を大きくして誤差を低減するため、検出器の感度設定を下げるとともに、スプリット比を大きく1:100に設定し、さらに希釈剤として不活性化処理したSiO₂を試料に混合し、測定を行なった。これによって、試料量29.1~378.8 µgの範囲で検量線を作成することができ、PEについて相関係数0.9671が得られた。

あるモデル混合物試料の抽出イオンクロマトグラム上に観測される、各プラスチックに特徴的な生成物の内標に対する相対ピーク面積に基づいて作成した検量線を用いて、別の混合物試料の定量評価を行なったところ、実際の値よりも倍近い定量値となることがあった。秤量誤差以外の要因を含めた測定条件を検討し、さらに精度の高い定量評価を目指す必要がある。

発表者名： 村田 夏菜

参加区分： 学生 1998.07.15 生、22 歳 (大学4年)

所属： 名古屋工業大学 工学部 大谷・北川・飯國研究室

〒466-8555 名古屋市昭和区御器所町

TEL: 052-735-5222 E-mail: 29111179@stn.nitech.ac.jp

研究テーマ：海洋マイクロプラスチックの環境影響解明のための定量分析法の開発

その他：ラーメンを豚骨から作れます。

イオンモビリティースペクトロメトリー質量分析法による 異性化タンパク質分析法の開発

(名工大) ○吉本 彩加・北川 慎也・大谷 肇

【緒言】タンパク質は、体の中のあらゆる場所に存在しており、筋肉、臓器、皮膚、骨、毛髪などの主要成分である。異性化タンパク質には、一部分がD体アミノ酸から構成されたD体だけでなく、スクシンイミド中間体やL-イソアスパラギン酸を持つものが存在する。これら異性化タンパク質が生体内に蓄積すると、生理機能に重大な影響を与えることが分かっており、例えば異性化したクリスタリンは白内障の原因となることがわかっている。したがって、異性化タンパク質の分析は非常に重要となっている。一般的に、異性化タンパク質の分析には、液体クロマトグラフィー質量分析法(LC-MS)などが用いられているが、これらは分析に多大な時間、サンプル量が必要になるという問題点が挙げられる。本研究では、測定時間が短くサンプル量の少ないイオンモビリティースペクトロメトリー(IMS)を用いて異性化タンパク質の分析を行うことを目的とした。測定には、比較的分子量が小さく、Asp101がスクシンイミド体とイソアスパラギン酸に構造が変化することが知られている卵白リゾチームを用いた。

【実験】試料は平均分子量14,314の卵白由来のリゾチームを、トリフルオロ酢酸(TFA)を0.1%添加したアセトニトリル(ACN)/水=50/50の混合溶媒に濃度1.0 mg/mLとなるよう調整した。トリプシン消化は、トリプシン消化カラム(MonoSpin Trypsin HP, ジーエルサイエンス株式会社)を使用した。装置はT-wave IMSを搭載したESI-MS(Synapt G2 HDMS, Waters)を用いた。サンプル流量は20 L/minとした。

【結果と考察】最初にリゾチームのESI-MS測定を行ったところ、6~15 価のシグナルが観測された。各価数のシグナルからは、全てH⁺付加体であるもの、1つのH⁺がNa⁺となったものといった付加体が異なるものとともに脱水によって構造変化したものの3種類のシグナルが確認された。ここで、脱水によって生成したものは、環状構造をもつスクシンイミド体である可能性があったため、衝突断面積に差が生まれることが考えられた。そこでESI-IMS-MS測定によるDrift Timeの比較を試みた。しかし、全てH⁺付加体であるものと環状構造をもつスクシンイミド体のDrift Timeは、測定によってばらつきが見られたため比較は困難であった。また、MS/MS測定を用いて異性化部を特定するため、リゾチームのESI-MS/MS測定を行いペプチドの同定を試みたがシグナルが複雑であり、解析は困難であった。そこで、トリプシン消化酵素を用いてリゾチームを切断し、生成したペプチドをESI-IMS-MS測定することにより、スクシンイミド体を含むペプチドのDrift Timeの比較や、異性化部の特定を試みた。

発表者名： 吉本 彩加

参加区分： 学生 1998.7.19 生, 22 歳 (大学4年)

所属連絡先：名古屋工業大学 工学部 大谷・北川・飯國研究室
466-8555 名古屋市昭和区御器所町

TEL: 052-735-5222 E-mail: 29111207@stn.nitech.ac.jp

研究テーマ：イオンモビリティースペクトロメトリー質量分析法による異性化タンパク質分析法の開発

その他： あつまれどうぶつ森で私の島に遊びに来ませんか。

10 μm 以下のマイクロプラスチック粒子分析のための キャピラリーサイズ排除クロマトグラフィーの開発

(名工大) ○平下 夏帆・北川 慎也・大谷 肇

【緒言】 近年、環境中に存在する微小なプラスチック片（マイクロプラスチック(MP)）が大きな社会問題となっている。MPは環境中において次第に微小化してゆくが、サイズが小さくなるにつれ、生体がそれを捕食する可能性が高くなる。そのため、10 μm 以下の MP（以下、微小 MP）の環境中での動態を調べることは極めて重要である。加えて、環境によって MP の劣化挙動は異なり、それに応じて物質吸着能・安定性は変化する。従って、環境中の MP が生体にもたらすリスク評価を詳細に行うには、MP を構成する高分子の状態解析が重要である。微小 MP 分析においては、高感度で選択性の高い「熱分解ガスクロマトグラフィー-質量分析法(PyGC-MS)」がよく利用される。PyGC-MS は高分子材料の同定・劣化評価に汎用される手法であるが、熱分解を行うため、プラスチック劣化の重要な指標である分子量情報が失われてしまう。また、劣化状況は微粒子ごとに状況が異なる可能性が高く、その多様性の評価は一粒レベルで行い統計的に取り扱うことが望ましい。そこで、本研究では、微小 MP を構成する高分子量成分を一粒レベルで解析可能なキャピラリーサイズ排除クロマトグラフィー（SEC）の開発を試みた。

【実験】 実験のためにキャピラリーSEC カラムの自作を行った。ヒューズドシリカキャピラリー(内径 0.15 mm)にスチレンジビニルベンゼン共重合体である SEC 用充填剤(Shodex)の充填を行った。なお、フリットの調整には 30 %ケイ酸カリウム溶液(和光)を用いた。移動相は安定剤不含の THF を使用した。

【結果と考察】 最初にキャピラリーカラムの調整法について検討を行った。充填剤の流出を防ぐためのフリット作成は、既報を参考に、キャピラリー内に満たしたケイ酸カリウム溶液を、ニクロム線で加熱することで調整した[1]。加熱温度・加熱時間・加熱回数を調整することでフリットの長さを調節し、幅長さが約 1 mm であるフリットを再現よく調整することに成功した。次いで、充填条件について検討を行った。充填剤懸濁液(スラリー)を、単純にポンプで送液するだけでは十分な充填長を得ることはできなかったが、スラリー濃度調整・充填時に振動を付与する・充填を複数回行うなどの対処を行うことで、充填長 150 mm のカラムを調整することに成功した。なお、充填速度は、フリットの流路抵抗・スラリー濃度・振動強度に依存するため、最適充填条件については更なる検討が必要である。調整したカラムに対して、THF の送液を行ったところ、時間と共に圧力が高くなるという現象が見られた。この原因については、現在検討を行っている。

[1] 北川慎也; 稲垣雅彦; 津田孝雄, *Chromatography*, 1993, **14**, 39-44.

発表者名： 平下 夏帆

参加区分： 学生 1998.8.14 生, 22 歳 (大学 4 年)

所属： 名古屋工業大学 工学部 大谷・北川・飯國研究室

466-8555 愛知県名古屋市昭和区御器所町

TEL : 052-735-5222 E-mail : 29111151@stn.nitech.ac.jp

研究テーマ： 10 μm 以下のマイクロプラスチック粒子分析のためのキャピラリーSEC の開発

その他： 旅行が好きです。コロナで行きにくくなり悲しいです。

ガラス製市販マイクロチップにおける導電性/非導電性二相流制御の検討

(名工大) ○新垣 比呂・飯國 良規・大谷 肇

【緒言】 システムの小型化やサンプル・試薬の節減、処理の高速化などの効果が期待されているマイクロチップを用いた分離・分析では、微小流路内での流れや物質移動の制御が重要である。

本研究では、マイクロチップ内の二相流系に磁場および電場を印加し電磁泳動および磁気流体力学(MHD)効果を作用させ、これを利用した微粒子の輸送制御に基づく分離法を開発してきた。本法では、マイクロチップ内の導電性溶液/非導電性溶液二相流が MHD 効果により微小流路内で回転するという現象に着目した。(Figure 1.) そこでガラス製の市販マイクロチップについて、流路内に二相流形成用のガイドがあるものとガイドが無いものをそれぞれ使用し、ガイドの有無による二相流系の輸送制御について検討した。

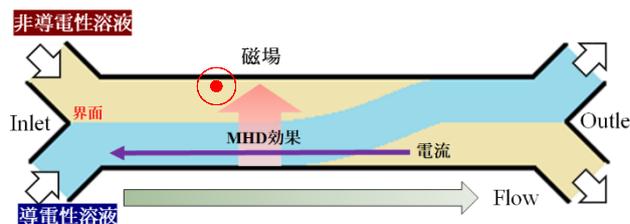


Figure 1. 分離概略図

【実験】 Inlet と Outlet を 2 つずつ持つガラス製両 Y 字マイクロチップ(流路幅 $100\ \mu\text{m}$ ×長さ $20\ \text{mm}$ ×深さ $40\ \mu\text{m}$)について、二相流形成用ガイドがあるものおよび無いものを用意した。それぞれに対し、一方の Inlet および Outlet に電極ユニットを接続し、マイクロチップ背面に磁場の向きが背面から前面になるように永久磁石($0.45\ \text{T}$)を配置した。

水性二相流として、導電性溶液には $1\ \text{mol/L}$ の KCl 溶液を用いて蛍光ポリスチレン粒子($1\ \mu\text{m}$)を分散させ、非導電性溶液には $20\ \text{wt}\%$ のデキストラン(Dex)溶液を用い、それぞれシリンジポンプにより $10\sim 100\ \mu\text{m/hr}$ で送液した。

Inlet から送液された導電性溶液および非導電性溶液が、合流部から二相流を形成することを確認した後、接続した電極ユニットから電流を印加($300\ \mu\text{A}$)することにより、形成されていた二相流の変化を観察し、2 つのチップの比較および検討を行った。

【結果と考察】 ガイドの無いマイクロチップの場合、電流を印加すると二相流の反転が起こった。一方、ガイドのあるマイクロチップの場合、電流を印加しても二相流の反転は起こらなかった。これより、ガイドがあることによって二相流界面が安定すると考察され、流路構造と MHD 効果の組み合わせにより流れや粒子輸送の選択性につながることを示唆された。

発表者名： 新垣 比呂

参加区分： 学生 1997.12.8 生, 22 歳 (大学 4 年)

所属連絡先：名古屋工業大学 工学部 大谷・北川・飯國研究室

466-8555 名古屋市昭和区御器所町

TEL: 052-735-5222 E-mail: h.aragaki.476@stn.nitech.ac.jp

研究テーマ：ガラス製市販マイクロチップにおける導電性/非導電性二相流制御の検討

その他：アルバイト週 7 出勤もうやめたいです。

タンデム型パイロライザーGC-MS を用いた自動車用三元触媒 による有機物の触媒反応解析

(名工大) ○小西 英隼・伊藤 宏・大谷 肇

【緒言】自動車の排気浄化に用いられる三元触媒は自動車の排気中の一酸化炭素(CO)、炭化水素(HC)、窒素酸化物(NO_x)を同時に除去できる酸化還元型の触媒である。その酸化還元能力を利用して熱分解GC-MSで生成する分解物をコントロールできれば、分析・解析の適用範囲を拡張できる。そこで本研究では、二段式の反応炉を有するタンデム型パイロライザーGC-MSを用いて、三元触媒による有機物の触媒反応の解析を試みた。

【実験】 Fig. 1 にタンデム型パイロライザーGC-MS の模式図及び本実験における操作条件を示す。炭素数 6~16 の HC、アルコール・ケトンなどの含酸素化合物、トリクロロエタンなどの含ハロゲン化合物を含む 45 種の揮発性有機化合物 (VOC) 混合標準試料 (二硫化炭素溶液：関東化学) 1 μL を 320°C の 1 段目の加熱炉に導入する。気化した成分は、320、350 または 400°C に設定した 2 段目の加熱炉中の石英管内に充填した三元触媒を通過して改質され、GC-MS 分析される。

【結果と考察】触媒を通過することにより VOC 成分のうち、すべての含酸素化合物、四塩化炭素などの一部の含塩素化合物、及び α-ピネンなどの一部の HC が消失し、新たに二酸化炭素などが観測された。また、チオフェン類や硫黄のピークが新たに確認され、溶媒の二硫化炭素も一部それらに変換されたことが示唆された。チオフェン類は 2 段目の触媒反応温度が高温であるほどピーク強度が低下した。これらの結果をもとに、三元触媒による反応機構を考察した。

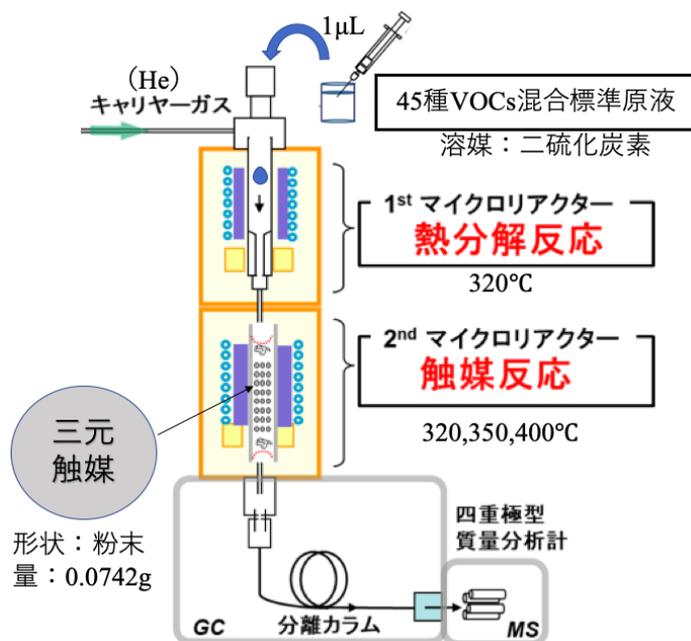


Fig. 1 タンデム型パイロライザーGC-MS の模式図と操作条件

発表者名： 小西 英隼

参加区分： 学生 1998.8.21 生 22 歳 (大学 4 年)

所属連絡先：名古屋工業大学 工学部 大谷・北川・飯國研究室

466-8555 愛知県名古屋市昭和区御器所町

TEL: 052-735-5222 E-mail: 29111071@stn.nitech.ac.jp

研究テーマ：タンデム型パイロライザーGC-MS を用いた自動車用三元触媒による有機物の触媒反応解析

その他：メガネを売っています。きつい・ゆるい・ゆがみ、調整できます。

超低温・低温 HPLC のための固相抽出に基づく液体試料注入システムの開発

(名工大) ○服部 将大・岩瀬 弘樹・北川 慎也・大谷 肇

【緒言】高速液体クロマトグラフィー(HPLC)は、医薬品や食品、生化学などの幅広い分野で利用される分析手法の1つである。HPLC は一般的には常温で用いられるが、超低温条件下で行うことによって、常温では不安定な化合物の分析や超低温下における相互作用の評価手法としての利用が期待できる。本研究室では、凝固点が低くて拡散係数が大きいという特徴を持つ液化ガス(窒素やエタンなど)を移動相とし、低分子炭化水素を試料として用いることで超低温下における HPLC 分離を達成した。さらに移動相組成や固定相の種類によって保持の制御を達成した[1、2]。しかし超低温下では液体試料を導入する際に凝固してしまうため、一般的な溶媒を用いた試料の注入が行えないという問題がある。本研究では溶媒に溶かした試料成分を固相抽出したのちに、移動相である液化ガスで溶出を行うことで超低温下でも溶液試料の導入が可能なシステムの開発を行っている。先行研究ではエタンを移動相、ナフタレン(溶媒 2-メチルブタン)を試料として測定を行ったが、ナフタレンのピークを検出することは出来ていない。この問題を解決するために低温固相抽出—低温 HPLC の実験条件の見直しを行った。

【実験】装置はガスボンベ(エタン)、移動相送液ポンプ、ポンプ冷却用のチラー(-40°C)、低温槽(-50°C)、UV 検出器、圧力計を用いて構築した。チラーの冷媒にはエタノールを用い、これによってポンプヘッドを-29°Cに冷却した。冷却されたエタンは低温槽内の検出器へ流れて測定された。

【結果と考察】上述の通り、先行研究ではエタンを移動相、ナフタレン(溶媒 2-メチルブタン)を試料として測定を行った。安定したベースラインが得られたが、ナフタレンのピークは検出されなかった。そこで、移動相であるエタンの液化状態について検討を行った。チラーを-40°Cに設定した条件では、ポンプヘッドの温度は-29°Cであった。また、ポンプでの圧力は 1.4 MPa になっていた。この条件でエタンを移動相として測定を行ったところ、安定した検出器信号が得られたため、検出部では確実にエタンは液化していると考えられる。しかし、ポンプでの設定流量を増減させてもポンプ圧は 1.4 MPa と一定であったことから、ポンプヘッドではエタンは液化していない可能性が高いことが分かった。すなわちポンプヘッドではエタンは気体状態であり、ポンプヘッドよりも温度の低い低温槽に入ってから液化していることが明らかになった。現在の装置ではポンプヘッドの温度を更に下げることは難しいため、移動相をエタンからより沸点が高くて液化しやすいプロパンに変えて液化・送液について検討を行った。

本研究の一部は JSPS 科研費 18K19097 の補助を受けて行われています。

[1] *J. Chromatogr. A* **2017** 1503 32-37 [2] *Anal. Chem.* **2016** 88 6852-6858

発表者名： 服部 将大

参加区分： 学生 1998.2.18 生 22 歳 (大学 4 年)

所属連絡先：名古屋工業大学 工学部 大谷・北川・飯國研究室
466-8555 名古屋市昭和区御器所町

TEL: 052-735-5222 E-mail: m.hattori.202@stn.nitech.ac.jp

研究テーマ：超低温・低温 HPLC のための固相抽出に基づく液体試料注入システムの開発

その他：文字を読むのが好きです。小説も漫画も読みます。

キレーションイオンクロマトグラフィー用固定相の開発 ～配位サイトの鑄型効果に及ぼす温度の影響～

(名工大工¹・名工大院工²)○猪本奈那¹・稲垣元子¹・樋田昌絵¹・佐々木研二²・安井孝志²

【緒言】

本研究室では、キレーションイオンクロマトグラフィー(CIC)用固定相の構築に取り組んでいる¹⁾。CICとは錯形成能を有する官能基をイオン交換に用いる分離モードであり、そのイオン交換体にヘテロ環アゾ化合物などが使用されている。アゾ配位子の固定化法として、配位子を単独でコートする方法(コート法 I)と、銅錯体としてコートした後、EDTAを送液し、銅イオンを解離させることにより作製する方法(コート法 II)が考案されている(Fig.1)。通常は、コート法 II で作製した場合でも、固定化された配位子が経時的に拡散するため、コート法 I と同等の固定相が構築されるが、作製および測定を低温で行ったとき、コート法の違いが金属イオンの保持に反映されることが明らかになってきた。

先行研究では^{2), 3)}、カラム温度を固定相オクタデシル基の融点(28℃)以下の10、15℃に設定し、低温時における配位子の拡散抑制について検討した。その設定温度では、金属イオン試料の中でZn(II)の保持がコート法 I に比べて選択的に大きくなり、鑄型効果が維持されることが示唆された。本研究では、さらに、コート法 II において拡散を抑制できる温度を検証するため、カラム温度を20℃に設定し、金属試料(Zn(II)、Cd(II)、Mn(II))の保持挙動を詳細に調べることにした。

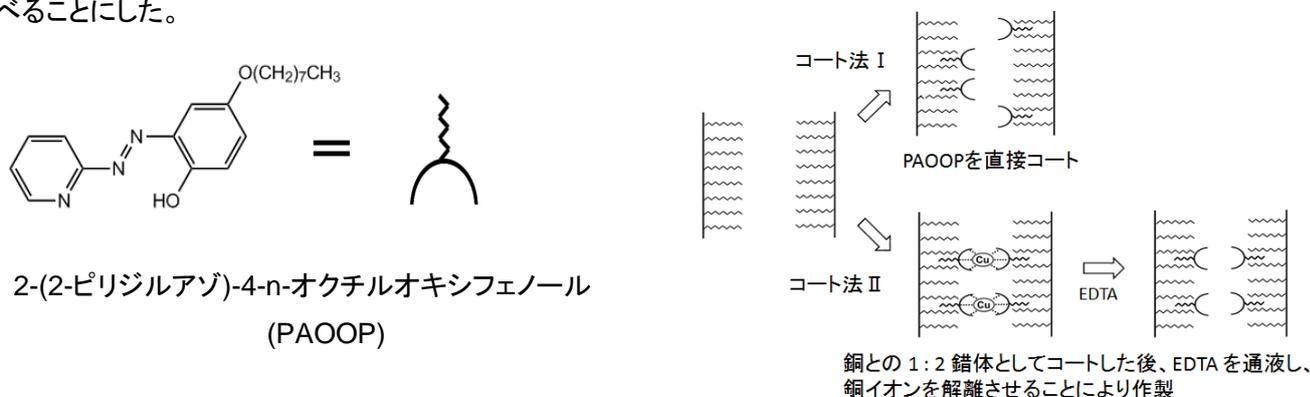


Fig.1 PAOOP の構造およびコート方法

【実験】

移動相としてシュウ酸溶液(pH 5)、ポストカラム用発色試薬として4-(2-チアゾリルアゾ)-レゾシノール (TAR) 溶液を使用した。金属試料溶液はMnCl₂、ZnCl₂、CdCl₂から調製し、10 μL サンプルループにより注入した。また、流速は0.7 mL min⁻¹、カラム温度は20℃、モニター波長は400~800 nm(多波長同時検出)に設定した。

【結果と考察】

〈コート法 I〉カラム温度20℃においても保持の大きさはMn(II) < Zn(II) < Cd(II) となり、10℃、15℃と同様の結果が得られた。

〈コート法 II〉過去にバッチ系で得られているPAOOPと各金属イオンの反応性は、Mn(II) < Cd(II) < Zn(II) の順であり¹⁾、カラム温度15℃では保持の大きさはCd(II) < Zn(II) となったため、鑄型効果が保たれていることが示唆された。一方、カラム温度20℃では保持の大きさがMn(II) < Zn(II) < Cd(II) となり、20℃まで上昇させることにより配位子の拡散が促進される可能性が示唆された。しかし、適切な保持を得るために移動相に添加したシュウ酸濃度が他の温度条件よりも高いことから、シュウ酸との安定度定数が大きい亜鉛の保持が選択的に小さくなった可能性もあり、さらなる検討が必要である。

1) T. Yasui, N. Komatsu, K. Egami, H. Yamada, A. Yuchi, *Anal. Sci.*, **23**, 1011 (2007).

2) 樋田 昌絵, 卒業論文, 名古屋工業大学 (2019).

3) 稲垣 元子, 卒業論文, 名古屋工業大学 (2020).

発表者名:猪本奈那

参加区分:学生 1997.8.1 生, 23 歳 (大学 4 年)

所属連絡先:名古屋工業大学工学部 (〒466-8555 愛知県名古屋市昭和区御器所町)

TEL:052-735-5248 E-mail: n.imoto.773@stn.nitech.ac.jp

研究テーマ:キレーションイオンクロマトグラフィー用固定相の開発～配位サイトの鑄型効果に及ぼす温度の影響～

その他:バドミントン、邦ロック、TWICE が好きです。

1. 緒言

高速液体クロマトグラフィー(HPLC)におけるカラムの充填剤の基材として有名なものにオクタデシルシリル化シリカ(ODS シリカ)がある

(図 1a)。近年の ODS シリカでは残存シラノール基がトリメチルシリル(TMS)基でエンドキャップ処理されている。これにより、塩基性化合物のピークテーリングや消失は軽減されているが¹⁾、完全なエンドキャッピングは困難であるため、残存シラノール基は存在する。一方で従来のシリカ基材の代替として開発された水素化ケイ素置換基材(Si-H)は、シラノール基表面にトリエトキシシランを用いてシラン化反応させたもので、最大で

Si-OH 基の 95%が Si-H 基に置換されている。水素化した表面は無極性で、疎水性・親水性・イオン交換などの特徴を有した固定相を生成する。Si-H 表面にオクタデシル基を修飾した ODSi-H カラム(図 1b)も実際に利用されている。

本研究では、「Si-OH 基が Si-H 基に置換」されている点に着目し、置換された Si-H 基と水素結合性化合物との相互作用が保持に与える影響を明らかにすることを目的とした。ODSi-H カラムと ODS カラムを使用して水素結合性化合物のピリジン、フェノール、非極性化合物のベンゼンの 3 種類に対して HPLC を用いて保持挙動を比較した。

1) R. P. W. Scott et al., *J. Chromatogr.*, **197**, 11 (1980).

2. 実験

移動相にはアセトニトリル-水の混合溶媒を用い、添加剤には酢酸緩衝液(10 mM)を用いた。pH の検討にはアセトニトリル-水(30:70, v/v)を用い、アセトニトリル-水混合比の検討では pH を 5 に設定した。流速は 0.7 mL/min、カラム温度は 25 °C に設定した。注入試料には、ピリジン(1 mM)・フェノール(10 mM)・ベンゼン(10 mM)を使用し、カラムには ODSi-H カラム(10 cm)と ODS カラム(10 cm)を用いた。検出には多波長紫外可視吸光度検出器(200–900 nm)を使用した。

3. 結果と考察

ODS カラムと ODSi-H カラムを用いて、移動相 pH(pH 4, 5, 6)あるいはアセトニトリル-水混合比における各試料成分の保持挙動を比較した。

図 2 にみられるように、ベンゼンとフェノールでは、ODSi-H カラムと ODS カラムでの保持差は僅かであった。オクタデシル基による疎水性相互作用は同程度であると推察される。一方、ピリジンでは、ODSi-H カラムでの保持は ODS カラムに比べて著しく大きく、フェノールよりも大きかった。ODSi-H カラムの Si-H 基とピリジンの窒素原子間の比較的強い水素結合が示唆される。なお、ピリジンの酸解離定数 pK_a は 5.25 であるが、移動相 pH 4, 5, 6 での結果から、ピリジンの酸解離平衡があまり保持に反映されていないことが確認された。

また、ODSi-H カラムにおいて、アセトニトリル濃度の増加と共にベンゼンとフェノールの保持が減少するのに対し、ピリジンの保持がほぼ変化しないことから、疎水性相互作用よりも水素結合性相互作用が大きく寄与していると考えられる。

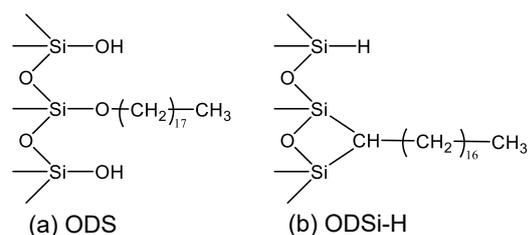


図 1 シリカ系充填剤の表面構造

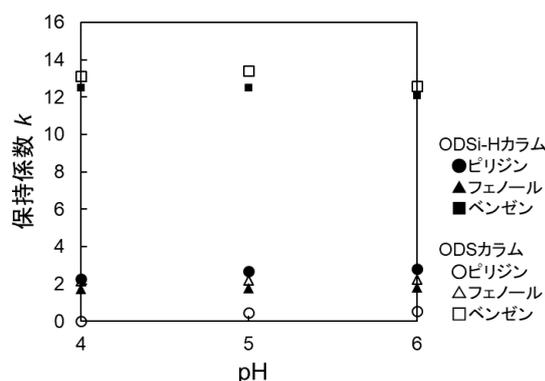


図 2 移動相 pH に対する各試料成分の保持係数 k

発表者名: 矢頭芙祐乃

参加区分: 学生 1998.11.8 生, 22 歳 (大学 4 年生)

所属: 名古屋工業大学工学部 〒466-8555 愛知県名古屋市昭和区御器所町

TEL: 052-735-5248 E-mail: 29111188@stn.nitech.ac.jp

研究テーマ: 水素化ケイ素置換型 C18 カラムの評価

～Si-OH 基から Si-H 基への置換に基づく水素結合強度の変化～

【緒言】

溶液の pH は有機化学反応や細胞の代謝など、化学や生物学において重要な役割を担う¹⁾。しかし、緩衝液などを用いることによる溶液の体積の増加や副生成物なしで、溶液の pH を大きく変化させ、高 pH (pH 8-10) に保つことは一般的に困難とされている。そこで、本研究では、水素吸蔵合金の検討をし、pH 制御システムの開発を目的としている。パラジウム (Pd) は、自身の体積の約 1000 倍もの水素を吸蔵することができ、また、水素のみを透過させることから水素純化膜の材料などとして利用されている。しかし、表面に吸着した水素の Pd 内部への吸蔵過程が律速であり、その吸収速度の向上が求められている。

Pd 系水素吸蔵合金の一部では、純 Pd に比べて水素拡散能が優れていることが確認されている。今回はその中で、パラジウム-銀合金 (Pd:Ag = 75:25) に着目し²⁾、Pd 電極、Pd-Ag 電極における水素吸蔵速度について、比較・検討をした。

1) Young C. W., Cong B. L., *Anal. Chem.*, **83**, 4930 (2011).

2) J. K. Ali, E. J. Newson, D. W. T. Rippin, *J. Membr. Sci.*, **89**, 171 (1994).

【実験】

<Pd 電極、Pd-Ag 電極の作製> Pd 板、Pd-Ag 板をアルミナ懸濁液で研磨した後に、超純水中で 5 分間超音波洗浄を行った。次に、7 mA で片面 15 分ずつアルゴンプラズマエッチング処理をし、その後ニフロンテープを用いて電極面積を 2.1 cm² に規制し、Pd 電極、Pd-Ag 電極とした。**<電気化学的特性の評価>** 電気化学的測定におけるセルは三電極系を用いた。作用電極に Pd 電極または Pd-Ag 電極、参照電極に Ag/AgCl 電極、対極に金板を用いた。測定溶液には 0.1 mM 硫酸水溶液を使用した。作用電極および pH メータはガラスフィルタで分画したチャンバー内に入れた。電解質として使用する KCl (3.3 M) はガラスフィルタ外 (バルク) に入れた。また、溶液は測定前に 30 分間窒素脱気、測定中は液面にフローさせ、+0.5 V を 60 分以上印加した後に本測定を行った。

【結果と考察】

<Pd 電極、Pd-Ag 電極の電気化学的特性の評価>

0.1 mM 硫酸水溶液中において pH10 に達するまで -1.0 V を印加したところ、pH3.7 から pH10 までに変化するのに要した時間は、Pd 電極で 2 時間 7 分、Pd-Ag 電極で 2 時間 8 分と同程度であった (Fig. 2)。Pd 含有率が低下しても、同じ吸蔵速度、吸蔵量が得られたが、Ag による水素拡散能の優位性は吸蔵速度向上に反映されていないことが示唆された。

なお、Pd および Pd-Ag 電極共に、指示電解質 KCl のバルク溶液の添加により、pH の上昇 (水素吸蔵) が加速され、濃度条件によっては 1 時間以内に pH 10 に到達することが確認された。

今後は支持電解質の影響についてさらなる検討を行っていく予定である。

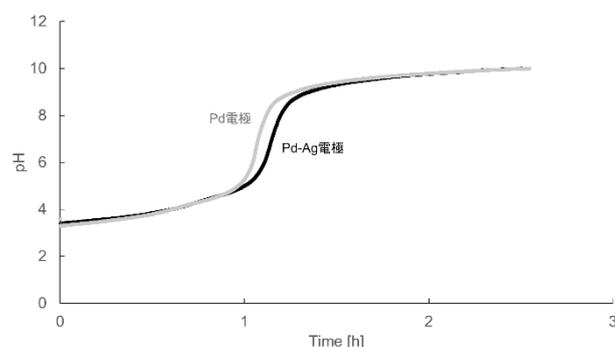


Fig. 1 Pd 電極および Pd-Ag 電極における溶液 pH の経時変化

発表者名: 渡辺 紘平

参加区分: 学生 1998.05.08 生, 22 歳 (大学 4 年)

所属: 名古屋工業大学工学部

〒466-8555 愛知県名古屋市昭和区御器所町

TEL: 052-735-5248 E-mail: k.watanabe.629@stn.nitech.ac.jp

研究テーマ: 電位の切り替えに基づく溶液の pH 制御 ～パラジウム系水素吸蔵合金の評価～

小型蒸留装置を用いるホルムアルデヒドの蒸留/FIA

(愛知工大¹・日東精工アナリティック²)

○太田康介¹・大野慎介²・村上博哉¹・林 則夫²・手嶋紀雄¹

【緒言】フェノール類，ふっ素化合物，全シアン，アンモニウムイオンなどの環境指標物質は，工場排水や環境水の水質監視のために広く測定されている。複雑なマトリックスからこれらの分析目的成分を分離するために蒸留を行うことがあるが，これまでは大型の蒸留装置が規定されており，小型化が望まれていた。当研究室では，水試料中のフェノール類の定量のために小型蒸留装置を開発し，留分をシーケンシャルインジェクション分析によって定量する方法を開発した[1]。この小型蒸留装置による蒸留法は，2019年にJIS K 0102の追補版として採用されている[2]。本研究では，本小型蒸留装置をホルムアルデヒド（HCHO）の定量[3]に応用すべく，その基礎検討を行った。

【実験】小型蒸留装置の有効性を検証するために，0.05～10 mg/Lの範囲のHCHO標準液50 mLを蒸留し，回収率を求めた。すなわち50 mLのHCHO標準液をロゾール酸（酸塩基指示薬）の共存下で塩酸によって中性し，200℃の条件で蒸留した。その留分中のHCHOを図1に示すアセチル

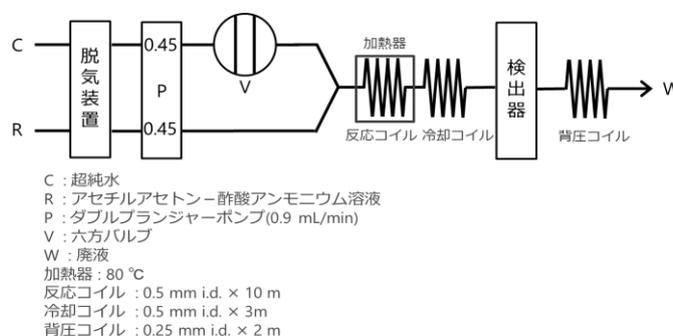


図1 FIAシステム

アセトン吸光光度法に基づくFIAシステムを用いて定量した。

【結果と考察】回収率の許容誤差を±5%として評価を行った。0.05 mg/L HCHO標準液では，回収率が110%となったが，水質基準である0.08 mg/L [4]から10 mg/Lの濃度範囲においては，許容誤差範囲内の良好な回収率が得られた。この結果から本法はJIS K 0125 [3]に規定されるHCHOの濃度範囲（0.6～6 mg/L）より幅広い濃度に適用可能である。

【文献】

- [1] 山下真以，大野慎介，手嶋紀雄，酒井忠雄，林 則夫，栗原 浩，分析化学，62，693（2013）。
- [2] JIS K 0102，工場排水試験方法（2019）。
- [3] JIS K 0125，用水・排水中の揮発性有機化合物試験方法（2016）。
- [4] 厚生労働省「水質基準項目と基準値（51項目）」（2020）。

発表者名： 太田康介 参加区分： 学生（大学4年）

所属： 愛知工業大学工学部応用化学科

研究テーマ： 小型蒸留装置を用いるホルムアルデヒドの蒸留/FIA

その他： bucknumber とクリーブハイプが好きです。

両性イオン型親水性高分子を被覆した HILIC 樹脂の開発

(愛知工業大学) ○杉山倫明・村上博哉・杉山拓也・三木雄太

・井上嘉則・手嶋紀雄

【緒言】 生体や環境試料中には様々な夾雑成分が含まれており，そのような試料中の目的成分の定量を行うためには，夾雑成分を除去する前処理操作が不可欠である．その前処理手法としては，逆相モードを利用した固相抽出(solid-phase extraction, SPE)法が汎用的に用いられている．しかし，逆相モードの SPE では，主相互作用として疎水性相互作用を利用するため，特に高極性化合物の高度な捕捉は困難である．そのため，高極性化合物の捕捉を可能にする SPE 用樹脂の開発が望まれている．

親水性相互作用クロマトグラフィー(hydrophilic interaction chromatography, HILIC)は，高極性化合物の LC 分離に利用されている．そのため，高極性化合物の捕捉において HILIC モードは非常に有効であると考えられるが，HILIC 型 SPE 用に特化した樹脂の開発に関する研究報告はごくわずかである．

当研究室ではこれまでに，高極性化合物の高度な捕捉を可能にする SPE 用 HILIC 樹脂の開発に取り組んできている．本研究では，これまでの知見を元に，分離・捕捉の要となる固定相表面の水和層を形成するために，diallylamine-maleic acid copolymer (DAM)を親水性基材樹脂に被覆し，より高度な水和層形成能を有する HILIC 樹脂の開発について検討を行った．

【実験】 親水性基材樹脂のモノマーには，DAM を被覆するためのエポキシ基を有する glycidyl methacrylate (GMA)と，架橋剤として ethylene glycol dimethacrylate (EGDM)もしくは trimethylolpropane trimethacrylate (TMPT)をそれぞれ用い，懸濁重合法により基材樹脂を合成した．DAM の diallylamine 部位と基材樹脂中のエポキシ基部分とを反応させることによって DAM を被覆し，HILIC 樹脂を得た．HILIC 樹脂はシリンジバレル型カートリッジに充填した後，HILIC モードの SPE により捕捉特性を評価した．捕捉特性の評価には，6 種類の核酸類縁化合物 (uracil, uridine, adenine, adenosine, cytidine, guanosine)を用いた．

【結果と考察】 まず初めに，EGDM と GMA の共重合体である基材樹脂について，細孔特性に影響する細孔調節剤のモノマーに対する量比と，DAM 被覆時の DAM 量を変化させて樹脂を合成し，それぞれの捕捉特性を評価した．それらを比較した結果，基材樹脂の調製時における細孔調節剤をモノマー重量の 2.5 倍とし，さらに DAM 被覆反応における DAM 添加量を基材樹脂重量の 10 倍にすることによって，もっとも良好な捕捉特性を確認した．現在，基材樹脂として，架橋剤である EGDM を TMPT に変更した共重合体の合成および DAM 被覆を行った樹脂の捕捉特性についても検討を進めており，発表ではそれらも併せて報告する．

発表者名： 杉山 倫明

参加区分： 学生 (学部 4 年)

所属： 愛知工業大学工学部応用化学科

微量元素の迅速な固相抽出のための 自動システムにおける操作条件の最適化

(富山大院理工(工)¹⁾ ○横田優貴¹・源明 誠¹・井上嘉則¹・加賀谷重浩¹

【緒言】

固相抽出分離操作を高速にかつ自動で行うことは操作の迅速化と簡便化につながる。今回、演者らはマイコンボードを用い設計したフローライン自動制御システムに、高流速下においても微量元素を定量的に抽出可能なカルボキシメチル化ポリエチレンイミン (CM-PEI) 型キレート樹脂を組み込むことで、コンディショニングから溶出までの自動化と高速化に成功したので報告する。

【実験】

構築したフローシステムの概略図を Fig.1 に示す。

マイコンボード Arduino Uno と開発環境 Arduino IDE とを用いて 6 方セレクトバルブ、4 方および 6 方バルブ (FLOM), ペリスタルティックポンプ (GILSON) を制御するプログラムおよび回路を作製した。キレート樹脂は分子量約 600 の PEI の

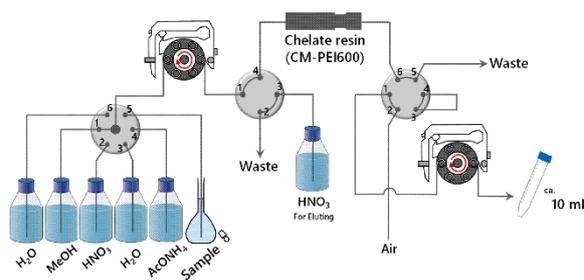


Fig. 1 Automatic solid-phase extraction system.

アミノ基の一部を CM 化した元素捕捉基を固定化

した CM-PEI600 型樹脂をミニカラムに充填し用いた。6 方セレクトバルブを切換え、メタノール、 3 mol L^{-1} 硝酸、純水、 1 mol L^{-1} 酢酸アンモニウム溶液の順に通液し樹脂をコンディショニングした。次に 6 方セレクトバルブを切換え、試料溶液として 21 種の元素 (As, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Sr, Ti, Tl, V, Zn) および内標準元素 Y をそれぞれ 0.1 mg L^{-1} 、酢酸アンモニウムを 5 mmol L^{-1} で含む溶液 100 mL を 50 mL min^{-1} で通液後、純水で洗浄した。引き続き 4 方および 6 方バルブを切換え、 3 mol L^{-1} 硝酸をカラムへ通液し捕捉された元素を溶出した。これまでに、溶出液中の内標準元素の回収率を基準とすることで、試料溶液の通液量および溶出溶液量が一定でなくとも正確に定量できることを見出しており^[1]、今回は内標準法を適用して得られた溶出液中の各元素を ICP 発光分光分析により定量した。

【結果と考察】

各種条件を最適化した後、認証標準物質 (廃水, 地下水) を分析した結果、認証値と分析値との間に顕著な差は認められなかった。また、添加回収試験を繰り返し行い、回収率および標準偏差 ($n=10$) から併行精度を評価したところ、高回収率が得られる 11 元素で良好な結果を得た (Table 1)。コンディショニングから試料溶液 100 mL を固相抽出し溶出し終わるまでの前処理に要した時間は約 6 分であった。溶出液をフラッシングする間にカラムをコンディショニングしておくことで 2 サイクル目以降は約 4.5 分まで短縮できるため、1 時間あたり約 12 検体の前処理が可能であった。

Table 1 Recoveries and relative standard deviations of 11 elements.

Element	Recovery*, %	R.S.D., %
Cd	92 ± 1.6	1.7
Co	102 ± 1.3	1.3
Cu	109 ± 2.1	1.9
Fe	81 ± 4.4	5.4
Mn	90 ± 1.7	1.9
Mo	106 ± 2.2	2.1
Ni	84 ± 1.1	1.4
Pb	80 ± 3.8	4.8
Ti	84 ± 4.5	5.4
V	92 ± 3.5	3.8
Zn	91 ± 1.6	1.7

[1] 横田優貴, 加賀谷重浩, 日本分析化学会第 68 年会講演要旨集 Y2024, p.533 (2019) .

* Mean ± standard deviation (n=10).

発表者名 : 横田優貴

参加区分 : 学生 (修士 2 年)

所属 : 富山大学大学院 理工学教育部 環境応用化学専攻

ベンゼン環が組み込まれた黒リンドープ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ による 可視光水素生成

(三重大院工¹・三重大国際環境教育研究セ²)

小林祐也¹・勝又英之¹・立石一希²・古川真衣¹・金子聡^{1,2}

【緒言】

光触媒を利用した水素生成法は、有害物質を排出せずに再生可能なエネルギーを生産できるため有望な水素生成法である。可視光は太陽光の約 52 %を占めるため、可視光に応答する光触媒の開発が重要である。非金属光触媒であるグラファイト状窒化炭素 ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) 光触媒は、高い化学的および熱的安定性と優れた電子特性を示すため、近年注目されている。しかし、 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 単体は、低い可視光応答性や光生成された電子-正孔対の高い再結合率のため、低い光触媒活性が課題となっている。そこで本研究では、 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 骨格にベンゼン環を組み込み、さらに黒リン (BP) を担持することで光触媒活性の向上を目的とする。

【実験】

$g\text{-C}_3\text{N}_4$ は尿素を電気炉で焼成することで得られた。ベンゼン環を組み込んだ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ($A\text{-C}_3\text{N}_4$) は尿素と 1,3,5-ヒドロキシベンゼンを物理混合させた後、これを電気炉で焼成することで得られた。また、BP を担持させた $A\text{-C}_3\text{N}_4$ ($BP/A\text{-C}_3\text{N}_4$) は $A\text{-C}_3\text{N}_4$ と BP を脱イオン水に懸濁させ、2 時間超音波照射を行った後、24 時間攪拌させることで得られた。これらのサンプルをトリエタノールアミン 4 mL、ヘキサクロロ白金酸 0.8 mL を含んだ反応系で攪拌しながら可視光下 ($\lambda \geq 420 \text{ nm}$) で水素生成を行うことで、光触媒活性を評価した。また、これらのサンプルはいくつかの機器分析によって特性評価を行った。

【結果と考察】

結論として、強化された光触媒水素生成性能を有した $BP/A\text{-C}_3\text{N}_4$ 複合光触媒の合成に成功した。 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ の水素生成速度 ($210 \mu\text{mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$) に対し、 $BP/A\text{-C}_3\text{N}_4$ の水素生成速度は $860 \mu\text{mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ であり、光触媒活性は約 4 倍向上した。特性評価より、改善された光触媒活性は、ベンゼン環または BP が $g\text{-C}_3\text{N}_4$ の効率的な電荷分離と CN から BP への輸送を促進するという事実に起因する。したがって、ベンゼン環と BP の $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 骨格への導入は、太陽エネルギーの効率的な変換を行うための光触媒を設計する有望な方法である。

発表者名： 小林 祐也

参加区分： 学生 (修士 2 年)

所属： 三重大院工

KCl/LiCl 混合塩中で合成した g-C₃N₄ によるビスフェノール A の分解

(三重大院工¹・三重大国際環境教育研究セ²) ○榊原光哉¹・勝又英之¹・立石一希²・古川真衣¹・金子聡^{1,2}

【緒言】

グラファイト窒化炭素 (g-C₃N₄) は、可視光照射下で汚染物質を処理するための有用な光触媒であり、低コスト、化学的、熱的安定性といった特徴がある。しかし、比表面積の狭さや光生成電子-正孔対の高い再結合により、グラファイトの窒化炭素の光触媒活性が制限される。本研究では、この欠点を改善するためにオキサミド添加と熔融塩処理を組み合わせることで調製した新規の g-C₃N₄ を合成し、この光触媒活性を可視光照射下でのビスフェノール A (BPA) 分解によって評価した。

【実験】

尿素 10.0 g、オキサミド 0.3 g、エタノール 10 mL、蒸留水 20 mL をホットスターラーで加熱攪拌してオキサミドを均一に分散させた。その混合物を 500°C で 1 時間加熱した。得られた粉末に KCl と LiCl の混合物 (8 g) を加えた。混合粉末をさらに 550°C で 2 時間焼成し、生成物を熱蒸留水で数回洗浄することで、MOCN を得た。純粋な g-C₃N₄ (CN)、オキサミド添加 g-C₃N₄ (OCN)、熔融塩処理 g-C₃N₄ (MCN) においても同様の条件で調製した。光触媒活性評価のため、BPA 分解実験にて検討した。30 mg の光触媒を 5 ppm の BPA 溶液 (30 mL) に加えた。溶液は吸脱着平衡に達するまで暗所で攪拌した。Xe ランプ (420 ≤ λ ≤ 800 nm) を光源として使用し、照射時間は 75 分を行った。HPLC を用いて光触媒による BPA 濃度を分析し、BPA 分解率を明らかにした。

【結果と考察】

75 分可視光照射で CN は 24.3%、MOCN は 95.3% の BPA を分解した。この結果より熔融塩処理とオキサミド添加によって、g-C₃N₄ の光触媒活性が増加したことが確認された。MOCN を用いた 5 サイクル実験では、90% 以上の BPA 分解を達成し、高い安定性が示された。また、各種特性評価を行い、光触媒活性メカニズムを明らかにした。

発表者名： 榊原光哉

参加区分： 学生 (修士 2 年)

所属： 三重大学大学院 工学研究科 分子素材工学専攻 分析環境化学研究室

S²⁻/SO₃²⁻溶液からの ZnS(en)/ZnO 光触媒を用いた水素生成

(三重大院工¹・三重大国際教育環境セ²)

○林凌矢¹・古川真衣¹・立石一希²・勝又英之¹・金子聡^{1,2}

【緒言】

水素エネルギーは燃料電池と組み合わせることにより、地球温暖化などの環境問題や化石燃料の枯渇などの資源問題に対する有望な手段として注目されている。光触媒を用いた水分解による水素生成は、太陽エネルギーの利用を想定しているため、安価でクリーンな技術の一つである。また、化石燃料代価技術となり、環境汚染の問題も解決する。これまで ZnS と ZnO を組み合わせ、Na₂S + Na₂SO₃ 溶液から水素生成を検討した例は多数報告されている。しかしながら、触媒の作製過程にエチレンジアミンを添加し、エチレンジアミンを触媒系に組み込み、CuS を助触媒に用いて、水素生成を試みた例はほとんど無い。

本研究では、ZnS にエチレンジアミンを添加し、ZnO をコンポジットさせることで、さらなる H₂ 生成の活性の向上を目指した。

【実験】

本研究では、ソルボサーマル法を用いて ZnS(en)/ZnO を作製した。まず Zn(CH₃COO)₂·2H₂O 10 mmol に、10 mL の純水に溶解した NaOH 5 mmol を加えて、30 分間攪拌した。次に、10 mL の純水に溶解した CH₄N₂S 15 mmol を上記の水溶液に加えて 30 分間攪拌した後、40 mL のエチレンジアミンを添加し、さらに 30 分間攪拌した。その後、混合溶液をテフロン容器に移して、オートクレーブ中で 160 °C、4 h 時間保った。熱処理後、室温まで冷却し、蒸留水とエタノールで洗浄し、60 °C で一晩真空乾燥した。最後に、電気炉を用いて空気雰囲気中で、様々な温度で 2 時間焼成を行い、光触媒 ZnS(en)/ZnO を得た。

ZnS(en)/ZnO 光触媒 50 mg の H₂ 生成の光触媒活性は、0.2 M Na₂SO₃+0.2 M Na₂S を含む水溶液(40 mL)で、UV 可視光照射下で評価された。Cu は、ZnS(en)/ZnO の助触媒として使用され、Cu イオンは S²⁻+ SO₃²⁻溶液中で CuS に変化した。光触媒反応は、シリコンゴムで密閉されたパイレックスガラスセルで行った。光源としてブラックライト(λ = 365 nm)を使用した。水素生成量はガスクロマトグラフィーで測定した。

【結果と考察】

ZnS(en)と ZnO/Zn(OH)₂ をコンポジットし、500 °C で焼成すると、16 μmol/g·h から 3310 μmol/g·h に水素生成量が增大した。また、水熱合成の過程で、エチレンジアミンを加えた触媒と加えなかった触媒を比較すると水素生成量が約 7 倍に向上した。この原因は、エチレンジアミンが添加したことにより、ZnS に構造欠陥が生じ、電子とホールとの再結合が抑制されたと思われる。また、Zn(OH)₂ の OH 基が触媒の親水性が向上し、水溶液中で光触媒の分散が良くなることだが、水素生成量の大幅な増加に至った可能性もある。

発表者名： 林 凌矢 (はやし りょうや) 男

参加区分： 学生 (修士 2 年)

所属： 三重大学大学院工学研究科分子素材工学専攻 514-8507 三重県津市栗真町屋町 1577

TEL: 059-231-9427 E-mail: 415573@m.mie-u.ac.jp

Ti/Sn-Sb/ α , β -PbO₂/Bi メッシュ電極によるメチレンブルー水溶液の電気化学的脱色

(三重大工¹・三重大国際環境教育研究セ²)

○柳玄太¹・古川真衣¹・立石一希²・勝又英之¹・金子聡^{1,2}

【緒言】

電気化学的酸化処理は、アノード材料に強く依存するため、高い安定性と電極触媒活性を備えた材料を開発する必要がある。PbO₂電極は低コスト、環境低負荷、高い酸化能力を持つため有望な電極の一つとして注目されている。しかしながら、 β -PbO₂活性層は基板から剥離しやすいという問題があるため、実用化には至っていない。以前の研究では、中間層に α -PbO₂を導入した Ti/ α -PbO₂/ β -PbO₂シート電極を応用して合成染料の電気化学的脱色を検討した。結果は、 β -PbO₂の剥離を多少抑制することができたが、密着性がまだ不十分であった。そこで本研究では、脱色効率と耐久性をさらに改善するために、電極形状の変更や、遷移金属の添加を検討し、Ti/Sn-Sb/ α , β -PbO₂/Bi メッシュ電極によるメチレンブルーの電気化学的脱色を評価した。

【実験】

作用電極である PbO₂電極は四層構造であり、Ti 基板/SnO₂-Sb₂O₃中間層/ α -PbO₂内層/ Bi 酸化物担持 β -PbO₂外層で構成されている。まず、Ti メッシュ基板(10×30×0.1 mm, 99.5%)を、アセトン等を用いて超音波洗浄した。そして、Sn-Sb 中間層は、SnCl₂・5H₂O 20 g と SbCl₃ 2 g を、イソプロピルアルコール 95 ml と濃 HCl 5 ml に溶解させたコーティング溶液を用いて、熱蒸着した。基盤を溶液に浸し、120 °C で 10 分間、500 °C で 10 分間の順に乾燥させるプロセスを 10 回繰り返した後、500 °C で 1 時間アニーリングした。 α -PbO₂内層の電着は、電流密度 30 mA/cm² の条件下、NaOH (3.5 mol/L)、PbO (0.1 mol/L)を含むアルカリ性電着液で、2 時間析出させた。続いて、 β -PbO₂外層の電着は、電流密度 60 mA/cm² の条件下、Pb(NO₃)₂ (0.3 mol/L) と Bi (NO₃)₃ (1.0×10⁻³ mol/L)の混合酸性電着液で、2 時間析出させた。作製した電極の特性評価を行い、実用性を検討した。XRD、SEM、XPS によって表面形態と構造、PL、LSV、CV によって電気化学的能力を解析した。また、サイクル実験や加速寿命実験によって電極の耐久性を検討した。メチレンブルー溶液 50 mL (9 ppm)に Na₂SO₄ (0.05 mol/L)を加え、二極電解システムにより電気化学的脱色を行った。対極に Pt 板(30×20×0.1, 99.5%)を用いた。

【結果と考察】

各種特性評価によって、電極への遷移金属ドーピングが成功したことを確認できた。Ti/Sn-Sb/ α , β -PbO₂/Bi メッシュ電極を用いた時の脱色率は、従来の Ti/ α -PbO₂/ β -PbO₂シート電極の 1.8 倍であった。また、電極形状の変更と遷移金属の添加によって、物理的かつ化学的に PbO₂層の剥離を抑制し、高い耐久性を示した。

発表者名 : 柳 玄太

参加区分 : 学生 1996.2.7 生、24 歳 (修士 2 年)

所属 : 三重大大学大学院工学研究科

酸素修飾した接合 g-C₃N₄ によるビスフェノール A の分解

(三重大工¹・三重大国際環境研究センター²)

○大森陽斗¹・立石一希²・古川真衣¹・勝又英之¹・金子聡^{1,2}

【緒言】

近年、非金属光触媒であるグラファイト状窒化炭素(g-C₃N₄)は可視光下での水素生成、有機汚染物質の分解などへの応用のための研究が進んでいる。しかし光生成電子-正孔対の高い再結合速度や狭い範囲の可視光吸収といった光触媒活性の低さが課題となっている。より比表面積が広いシート状 g-C₃N₄ の有用性や、非金属元素 (O,B,P,S など) のドーピングによるバンドギャップ低減・電子構造変化などの活性向上手法が報告されている。本実験では尿素、メラミンから調製する g-C₃N₄ に酸素ドーピングを行い、活性の向上を図る。また、活性の評価にはビスフェノール A (BPA) の光分解実験を用いた。

【実験】

<触媒調製> 尿素(U)/メラミン(M) (計 12 g) を混合し、アルミ箔と蓋で密封した坩堝に入れ電気炉で焼成を行い、焼成物を粉砕して UM 触媒とした。また混合時にギ酸アンモニウム(AF)を 5.0 g 加えて同様の手順で焼成した UM+AF 触媒を得た。

<分解実験> BPA 溶液(5 ppm,30 ml)に光触媒 0.03 g を加えた。30 分間暗所攪拌した後、カットオフフィルター($\lambda > 420$ nm)付の可視光照射(1300 μ W/cm² 前後)を 90 分間行い、15 分毎に 3 ml 採取した。得た溶液を遠心分離し、上澄み液を高速液体クロマトグラフィー($\lambda = 276$ nm)にて分析した。

<特性評価> 現在までに、SEM 観察、PL 測定、DRS 測定を行った。

【結果と考察】

触媒調製時、尿素の割合の増加や酸素修飾により、分解性能は向上した。尿素のみから調製した g-C₃N₄ は BPA を約 15 %のみ分解できたが、尿素 9.6 g、メラミン 2.4 g にギ酸アンモニウム 5.0 g を加えた触媒は BPA を約 65%分解した。

SEM 観察では、メラミン由来 g-C₃N₄ は塊かつ表面のなだらかなバルク状、尿素由来 g-C₃N₄ は凹凸があるシート状であった。シート状 g-C₃N₄ によってより表面の凹凸が増大することと、酸素ドーピングでは表面形態が極端に変化しないことが確認できた。

PL 測定では、酸素ドーピングをすることで PL 強度が減少した。電子構造が変化し、電子-正孔対の分離の促進と、再結合の抑制ができたと考えられる。

DRS 測定では、酸素ドーピングによる可視光領域での吸収幅の増加と、バンドギャップの低減が確認できた。より多くのエネルギーの利用が期待できる。

以上の分解実験・特性評価により、光触媒活性が向上していると考えられる。

発表者名： 大森 陽斗

参加区分： 学生 (学部 4 年)

所属： 三重大学工学部 分子素材工学科 分析環境研究室

キレート樹脂前濃縮法を用いる 原子吸光分析法による鉛の定量

(三重大工) ○柿内智樹^{かきうちともき}・古川真衣^{ふるかわまい}・勝又英之^{かつまたひでゆき}・立石一希^{たていしひつき}・金子聡^{かねこ さとし}

【緒言】

重金属元素による環境汚染は、低濃度であっても人間、動物、植物、水生生物に有毒になりかねない、重要な問題の1つである。そこで、鉛が低濃度であっても定量できる方法を確立しておく必要がある。一部の分光法は感度が低く、サンプルマトリックスによって干渉が発生するため、分析物の前濃縮抽出が必要である。広く用いられている前濃縮方法は、固相抽出であり、簡便であることに加えて、有機溶媒量の削減や自動化の可能性のような、多くの利点がある。本研究では、イオン交換吸着剤として有名な、Chelex®100 を用いて、鉛の前濃縮/電気加熱原子吸光分析法を行った。

【実験】

本研究はフロー法で行った。カラム直径 2 cm に Chelex®100 を充填した。3N の硝酸を 20ml 流し前処理を行った。3 と 10ppb の鉛水溶液 100ml を 1.0ml/min で通水し、鉛を吸着させた。その後脱着液として 3N の硝酸 1ml を加えて、鉛を脱着させた。この濃縮液を電気加熱原子吸光分析法で分析した。電気加熱原子吸光分析法の測定は、乾燥 100°C、灰化 500°C、原子化 20000°Cで行った。

【結果と考察】

3 と 10ppb の鉛水溶液の結果は、濃縮倍率が約 3 倍であった。今後は、濃縮倍率を向上させるために、脱着条件を検討する。さらに、試料溶液の流速による影響も検討する。

発表者名 : 柿内 智樹

参加区分 : 学生 1998.4.17 生, 22 歳

所属連絡先 : 三重大学工学部分子素材工学科分析環境化学講座

514-8507 三重県津市栗真町屋町 1577

TEL : 059-231-9427 Email : 417520@m.mie-u.ac.jp

研究テーマ : キレート樹脂前濃縮法を用いる原子吸光分析法による鉛の定量

その他 : 家系と次郎系

データ解析による平均寿命、
及び三重県（地方県）の特徴化に関する研究
（三重大院工¹・三重大国際環境教育研究セ²）

○川合陽菜¹・古川真衣¹・立石一希²・勝又英之¹・金子聡^{1,2}

【諸言】

我が国では、少子高齢化が急速に進展したため、2008年をピークに総人口が減少に転じており、現在、人口減少時代を迎えている。国立社会保障・人口問題研究所の将来推計によると、2050年には日本の総人口は1億人を下回ることが予測されている。人口構成も変化し、1997年には65歳以上の高齢人口が14歳未満の若年人口の割合を上回るようになり、2017年には3,515万人、全人口に占める割合は27.7%と増加し、高齢化社会を迎える。他方、15歳から64歳の生産年齢人口は2017年の7,596万人（総人口に占める割合は60.0%）が2040年には5,978万人(53.9%)と減少することが推測されている。

このような状況の中で、高齢者社会を迎えることになるが、人口減少時代に向けて平均寿命の改善は必要であろう。しかしながら、平均寿命がどのような因子と関連しているか調べた研究は報告されているが、市町村ごとのデータを議論した報告は少ない。

したがって、本研究では、平均寿命を他の因子と関連させて、相関がどの程度あるか調べ、平均寿命に関連する因子を見出すことを目的とした。また、三重県は日本の中で地方と考えられる県であるが、これまで、平均寿命等のデータから特徴化された事例は少ないため、全国の中で三重県の傾向の程度も議論した。

【実験】

各市町村ごとに、平均寿命、課税対象所得、事業所数、医療機関数、病院数のデータを入手することができたため、各県ごとに、これらのデータを相関させた。医療機関数と病院数は、各市町村ごとの人口で除して、単位人口当たりの数をデータに用いた。

- 1) 課税対象所得と平均寿命
- 2) 事業所数と平均寿命
- 3) 単位人口当たりの医療機関数と平均寿命
- 4) 単位人口当たりの病院数と平均寿命

※データ 「総務省 HP」 <https://www.soumu.go.jp> 「厚生労働省 HP」 <http://www.mhlw.go.jp> 「内閣府 HP」 <http://www5.cao.go.jp> 「三重県 | 統計総合資料」 <https://www.pref.mie.lg.jp> 「愛知県統計課 統計情報」 <http://www.pref.aichi.jp> 「岐阜県」 <http://www.pref.gifu.lg.jp> 「統計センターしずおか」 <https://toukei.pref.shizuoka.jp>

【結果と考察】

1)では、全国で正の相関が得られ、課税対象所得が多いほど平均寿命が長くなると言えた。最も所得が多いほど寿命が長くなる県は山形県であり、三重県は30番目であった。

3),4)では「医療機関数」と「病院数」で相関を調べ、「医療機関数」では32県で正の相関が得られた。「病院数」では31県で正の相関が得られた。これから、医療機関数と病院数の影響より、課税対象所得の影響の方が大きいと言える。

発表者名： 川合陽菜

参加区分： 学生 1998.10.18 生、22歳

所属連絡先： 三重大学大学院工学研究科

514-8507 三重県津市栗真町屋町 1577

Tel: 059-231-9427 E-mail: 417527@m.mie-u.ac.jp

研究テーマ： データ解析による地方県である三重県の特徴化

その他：

Cu(I)を用いた光触媒水素生成と特性評価

(三重大工¹・三重大国際環境研究センター²) ○小林巧実¹・立石一希²・古川真衣¹・勝又英之¹・金子聡^{1,2}

【緒言】

太陽光エネルギーを利用する光触媒は、水分解による水素生成、有機汚染物質の分解など環境・エネルギー分野において関心が高まっており、新規の光触媒の開発・研究が注目を集めている。

Cu₂Oは、無毒、安価であり材料が豊富である。また、バンドギャップは約2.0 eVと光触媒作用にとって有用な特性を持っているが、光生成された電子正孔対の急速な再結合とプロトン還元のための不十分な活性部位により、光触媒水素発生反応が制限されている。Cu₇S₄は電極触媒および光触媒の分野で幅広い関心を呼んでおり、Cu₂Oを鋳型としてコアシェル構造を形成することが報告されている。そのため、コアシェル構造に基づいたヘテロ接合により、電子と正孔の再結合抑制し、光触媒活性の向上が期待される。

【実験】

100 mlの蒸留水にCuCl₂・2H₂O、NaOHを攪拌させた後、アスコルビン酸を加え、30分攪拌した。洗浄・乾燥(40°C)させ、生成物Cu₂Oを得た。また、Cu₂OとNa₂S・5H₂Oを蒸留水に加え、攪拌した。その後、洗浄・乾燥(40°C)させ、生成物Cu₇S₄を得た。光触媒活性を評価するために、触媒40 mgをNa₂SO₃(犠牲剤)20 mL、白金溶液0.4 mL、を含む水溶液40 mLに入れて、攪拌しつつ30分間窒素パージを行い、その後、攪拌しながら紫外光を6時間照射した。水素生成量は3時間ごとにガスクロマトグラフィーで測定した。また、SEM、XRD、DRS、PL、XPSにて特性評価を行った。

【結果と考察】

Cu₂OとCu₇S₄は両方とも水素生成することを示した。SEMでは、Cu₂Oの直方体の形状が確認された。XRDでは、Cu₂O、Cu₇S₄を示すピークが検出できた。DRSより、可視光領域に吸収があることを示した。また、バンドギャップエネルギー算出し、Cu₂Oのバンドギャップを示した。

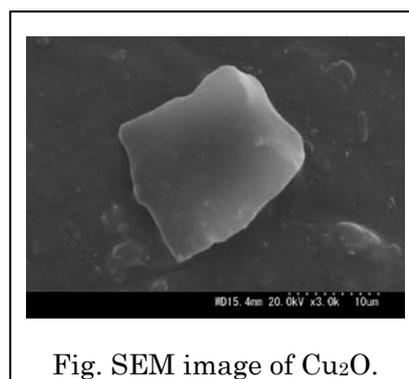


Fig. SEM image of Cu₂O.

発表者名： 小林巧実

参加区分： 学生 1998.10.20 生 22歳 (学士4年)

所属： 三重大学工学部分子素材工学科

514-8507 三重県津市栗真町屋町 1577

Tel: 059-231-9427 E-mail: 417538@m.mie-u.ac.jp

Cu 担持グラフェン/炭素板電極によるメタノール溶媒中の CO₂ の電気化学的還元

(三重大院工¹・三重大国際環境教育研究セ²)
○阪祐治¹・古川真衣¹・立石一希²・勝又英之¹・金子聡^{1,2}

【緒言】

大気中 CO₂ は 1970 年代から上昇し続け、2018 年度には 407.8 ppm まで上昇した。省エネルギーにより CO₂ を排出しない取り組みのほかに、CO₂ を変換する取り組みも必要である。電気化学的アプローチは簡便であり、金属板上に電気を流すことで CO₂ を還元できることが、1870 年代から報告されている。Cu は電気化学的 CO₂ 還元において炭化水素類を選択的に還元できる金属である。しかし、Cu は採掘可能年数が 40 年前後であり、銅自体の高い導電性や防腐性により様々な産業で大量に用いられているので、今後は採掘量の減少、価格の高騰が考えられる。本研究では、極少量の Cu を Graphene に、光還元によって担持し、これを触媒インクとして炭素板電極上に塗布し、極少量の Cu で炭化水素類を生成できる電極の作成法を検討した。

【実験】

STREM chemical 社製の Graphene (nanoplatelets: 750 mg/g) 7~70 mg と CuCl₂ (Cu: 10%) 30~300 μL、2-propanol 4.96 mL を混合し、深紫外光(254nm)下で、60 min Cu の光還元を行った。そこに、Nafion 溶液(5 wt.%) 40 μL 加え、超音波を照射して、触媒インクを作成した。この触媒インク 40 μL を、ドロップキャスト法により、炭素板電極(10×10×0.5 mm) に塗布し、電極を作成した。

- ① 触媒懸濁濃度の最適化のため、2 mg/mL~20 mg/mL までの濃度を検討した。
- ② Graphene 上で Cu が光還元されているのかを確認した。

【結果と考察】

触媒懸濁濃度の最適条件は、3~8 mg/mL(Cu 量: 36~96 μg)の付近ではほぼ変わらず、炭化水素のファラデー効率は、8 mg/mL の時に合計約 35%まで上昇する。

Graphene 上で還元していない可能性があるため Cu 還元を確認したところ、Cu が還元析出していた。本研究では、Cu 板電極と比較して、Cu 量が約 5.6 万分の 1 でも、ほぼ同じファラデー効率で炭化水素を生成した。

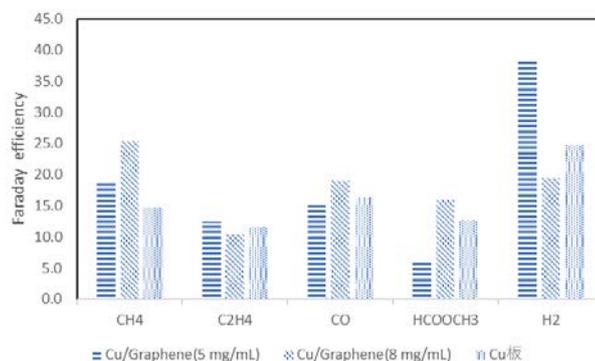


Fig 1. Faraday efficiency for various electrodes

発表者名 : 阪祐治
参加区分 : 学生 (4年)
所属 : 三重大大学工学部

芳香環ドーピングによるグラファイト状窒化炭素の光触媒活性の向上

(三重大工¹・三重大国際環境教育研究セ²)

○佐藤元紀¹・勝又英之¹・立石一希²・古川真衣¹・金子聡^{1,2}

【諸言】

今日のエネルギー・環境問題の解決策としてクリーンエネルギーの利用が考えられている。その中でも、水素は次世代のクリーンエネルギーとして注目が集まっており、研究が進められている。水素生成法の一つとして、半導体光触媒を用いた水の分解が挙げられる。これは、半導体光触媒を分散させた水溶液に光を照射することによって、水素を発生させる方法である。窒化炭素は環境への負担が少ないという利点がある一方で、低い比表面積と光生成電子正孔対の高い再結合速度によって、光触媒活性が低いことが課題である。そこで本研究では、水素生成効率を高めるため、窒化炭素の光触媒活性の向上を狙う。

【実験】

尿素(U)、チオ尿素(T)、シクロヘキサントリオール(C)を電気炉で焼成することで、芳香環がドーピングされたグラファイト状窒化炭素($C_3N_4(U+T+C)$)を調製した。光触媒活性を評価するために、触媒 40 mg をトリエタノールアミン(犠牲剤)4 mL、ヘキサクロロ白金酸溶液 0.8 mL を含む水溶液 40 mL に入れて、攪拌しつつ 30 分間窒素パージを行い、その後、攪拌しながら可視光($\lambda \geq 420$ nm)を 6 時間照射した。水素生成量は 3 時間ごとにガスクロマトグラフィーで測定した。また、XRD, SEM, DRS, PL にて特性評価を行った。

【結果と考察】

水素生成速度は、 $C_3N_4(U+T)$ で $130 \mu\text{mol/g} \cdot \text{h}$ 、 $C_3N_4(U+T+C)$ で $554 \mu\text{mol/g} \cdot \text{h}$ と約 4 倍になった。また、 $C_3N_4(U+T)$ と比較して $C_3N_4(U+T+C)$ は PL 強度が減少しており、この結果から、電子正孔対の再結合が抑制され、水素生成活性が向上したと考えられる。

発表者名：佐藤元紀

参加区分：学生 1999.03.10 生、21 歳

所属連絡先：三重大学工学部分子素材工学科

514-8507 三重県栗真町屋町 1577

Tel: 059-231-9427 E-mail: 417544@m.mie-u.ac.jp

研究テーマ：炭素環ドーピングによるグラファイト状窒化炭素の光触媒活性の向上

その他：靴が欲しい。

CoFe₂O₄ 磁性触媒を用いたグルコース定量法の開発

(三重大工¹・三重大国際環境教育研究セ²)

○柴田舞子¹・勝又英之¹・古川真衣¹・立石一希²・金子聡¹²

【緒言】

糖尿病は主に血糖値が高いことに起因する疾患であり、血糖値を調整すると、糖尿病の発症と合併症を最小限に抑えることができる。そのため、定期的に血糖値をモニタリングすることは、臨床検査項目の一つとなっている。血糖値検出技術のうち、比色分析は簡単な操作、迅速な分析、高い感度と選択性などの利点を持っている。

血中グルコースの比色分析に用いられる GOD-POD 法では、テスト血液サンプルに、GOD(グルコースオキシダーゼ)、POD(ペルオキシダーゼ)、発色基質、緩衝液からなる混合物を含浸させると、血中のグルコースと酸素の間で酵素反応が起こる。しかし、天然のペルオキシダーゼは調製、保存、リサイクルが容易にできないため、ペルオキシダーゼ様活性を持つ人工酵素の開発が必要とされている。そこで、本研究では磁性 CoFe₂O₄ のペルオキシダーゼ様活性を調べた。

【実験】

最初に 0.1 M CoSO₄ 100 mL と 0.2 M FeSO₄ 100 mL を調製し、それぞれ 80°C で 30 分加熱攪拌した。次に、あらかじめ 80°C に加熱しておいた 0.1 M Na₂C₂O₄ 水溶液 400 mL とこれらの溶液を混合し、さらに 80°C で 30 分加熱攪拌した。放冷後、遠心分離を行い、得られた沈殿物を蒸留水で 4~5 回洗浄した。その後、100°C で 24 時間乾燥させた。最後に、乾燥後試料を粉碎し、電気炉で 300°C、400°C、500°C で 2 時間焼成した。

過酸化水素の定量実験は、以下のように行った。まず、CoFe₂O₄ 触媒、3,3',5,5'-テトラメチルベンジジン (TMB) 100 μL、5 mM H₂O₂ 100 μL、0.1 M HAc-NaAc 1.5 mL、水 100 μL をサンプル容器に入れ、攪拌した。適当な時間で 652nm での吸光度を測定した。

【結果と考察】

H₂O₂ の存在下で、CoFe₂O₄ は、発色基質である TMB を触媒して、青緑色の酸化生成物 (oxTMB) を生成することがわかった。

H₂O₂ の定量において、最も触媒活性が高かった焼成温度 300 °C の触媒を用いて pH、TMB 濃度、触媒濃度の条件を最適化した結果、pH 4.5、TMB 3mM、触媒 6 mg/mL のとき、最も高い吸光度を示した。

最適化された条件下で、グルコースオキシダーゼと CoFe₂O₄ 触媒反応を使用して、ヒト血清のグルコース測定のための高感度な選択的比色法を開発する。

発表者名： 柴田舞子

参加区分： 学生 (学部 4 年)

所属： 三重大学 工学部

様々な光触媒による水素生成法

(三重大工¹・三重大国際環境教育研究セ²)

○高井祐汰¹・立石一希²・古川真衣¹・勝又英之¹・金子聡^{1,2}

【諸言】

近年、クリーンエネルギーである水素が注目されるが、既存の生成法は高コスト、CO₂発生という問題がある。一方で、光触媒を用いた手法は、光の利用により、低コストでCO₂を発生させずに水素を生成できる。本研究では、安価なスズを用いた Sn₃O₄や SnS₂、尿素から焼成できる g-C₃N₄、TiO₂などの光触媒を用いた水素生成を試みた。

【実験】

条件は以下の Table に示す。反応溶液は、犠牲剤、助触媒を含む水溶液 40 mL であった。30 分の窒素パージ後、攪拌しながら可視光または紫外光を 6 時間照射し、3 時間ごとに水素生成量をガスクロマトグラフィー (TCD) で測定した。

Table Reaction Solution (TEA; Triethanolamine)

Photocatalyst (40 mg)	Sacrificial agent	Co-catalyst
Sn ₃ O ₄	CH ₃ OH (10 vol%)	Pt (1 wt%)
SnS ₂	0.35 M Na ₂ S/0.25 M Na ₂ SO ₃	Pt (1 wt%)
SnS ₂ /TiO ₂	CH ₃ OH (10 vol%)	Pt (1 wt%)
C ₃ N ₄ 、C ₃ N ₄ /WO ₃	TEA* (10 vol%)	Pt (2 wt%)
TiO ₂ 、TiO ₂ /WO ₃ 、TiO ₂ /C ₃ N ₄ 、TiO ₂ /C ₃ N ₄ /WO ₃	CH ₃ OH (10 vol%)	Cu (0.5 wt%)

【結果と考察】

Sn₃O₄からの水素生成は見られなかった。SnS₂は、Na₂S に溶解したため、水素生成は見られなかった。SnS₂/TiO₂は TiO₂よりも低い水素生成速度を示した。

また、C₃N₄/WO₃は C₃N₄よりも高い水素生成速度を示し、焼成処理した C₃N₄/WO₃は焼成前よりも高い水素生成速度を示した。TiO₂/WO₃は TiO₂とほぼ同じ水素生成速度を示すが、TiO₂/C₃N₄、TiO₂/C₃N₄/WO₃はより低い水素生成速度を示した。

発表者名： 高井祐汰

参加区分： 学生 1998.10.13 生、22 歳

所属連絡先： 三重大学工学部分子素材工学科

〒514-8507 三重県津市栗真町屋町 1577

Tel: 059-231-9427 E-mail: 417550@m.mie-u.ac.jp

その他：

DMG 前濃縮を併用した水溶液中微量 Ni の蛍光 X 線分析

(三重大工¹・三重大国際環境教育研究セ²)

○藤原崇行¹・古川真衣¹・立石一希²・勝又英之¹・金子聡^{1,2}

【諸言】

重金属元素による汚染は深刻な環境問題の一つであり、低濃度であったとしても定量法の確立が不可欠である。前濃縮として無担体元素共沈法を採用した。この方法は、担体元素による干渉の影響を受けないという利点を持つ。蛍光 X 線分析装置 (XRF) は感度が低いという欠点を持つが、測定のための試料前処理が簡単である。XRF は他の分析機器とは異なり、固体の分析が可能であり、濃縮後の溶解の手順を省略することが出来る。

【実験】

1 ppm の Ni 溶液 150 mL を作製し、アンモニア水 200 μ L、ジメチルグリオキシム溶液 (DMG、0.5 w/v% in ethanol) を 500 μ L 滴下し、一定時間攪拌した。孔径 0.1 μ m メチルセルロース性のフィルターで吸引ろ過を行い、フィルターを自然乾燥させた後、蛍光 X 線分析装置 (XRF) で測定した。補足実験として、得られたろ液をフレイム原子吸光法 (FAAS) で分析し、XRF の値と比較した。

【結果と考察】

吸引ろ過により得られたフィルター上には、ピンク色の Ni 錯体が堆積した。XRF 測定から、攪拌時間 15 min、DMG 溶液 200 μ L で最大の強度が得られることが分かった。今後の方針として、pH、温度、干渉元素、試料体積などの実験パラメーターを最適化し、実試料に適用できるのか確認する。また、フィルター上に堆積した Ni の色分析を行い、RBG 値で解析できるか検討していく。

発表者名： 藤原崇行

参加区分： 学生 1997.09.11 生、23 歳

所属連絡先： 三重大大学工学部分子素材工学科

514-8507 三重県津市栗真町屋町 1577

Tel: 059-231-9427 E-mail: 417576@m.mie-u.ac.jp

その他： 残りの学生生活で定期的にラーメンを食べます。