

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	移動相成分の等温過剰吸着の精密評価と液体クロマトグラフィーの分離機構における吸着層の役割の解明
Title(English)	
著者(和文)	大橋潤二
Author(English)	Ohashi Junji
出典(和文)	学位:博士(理学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第10930号, 授与年月日:2018年9月20日, 学位の種別:課程博士, 審査員:岡田 哲男,小松 隆之,河野 正規,西野 智昭,福原 学,渋川 雅美
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10930号, Conferred date:2018/9/20, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

(博士課程)

## 論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第	号	学位申請者氏名	大橋 潤二	
論文審査 審査員		氏名	職名	氏名	職名
	主査	岡田 哲男	教授	河野 正規	教授
	審査員	小松 隆之	教授	渋川 雅美	教授
		西野 智昭	准教授		
	福原 学	准教授			

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は、「移動相成分の等温過剰吸着の精密評価と液体クロマトグラフィーの分離機構における吸着層の役割の解明」と題し、5章からなっている。

第1章「緒言」では、液体クロマトグラフィーの実用面での有用性に言及し、保持機構を解明することでさらに有効な展開が可能であると述べている。この観点から、広く用いられている逆相クロマトグラフィーの保持機構の解釈を進めることの意義を記述すると共に、移動相成分の過剰吸着量の精密測定がそれに資すると述べている。一方で、過剰吸着の測定に広く用いられている Minor Disturbance 法には、複雑な組成を持つ移動相への適用に限界があることを指摘しており、この方法に代わる精密な方法の開発とそれに基づく保持機構の議論が重要であると述べている。

第2章「Frontal analysis による精密な新規の等温過剰吸着の測定法の構築」では、移動相成分による吸収がない長波長における可視分光光度測定により、移動相組成の変化に伴うピークが出現することを見出したと述べている。このピークの位置が Staircase mode での Frontal analysis における破過曲線の溶出位置に一致すること、水/有機溶媒の二成分系にとどまらず、より複雑な移動相に適用しても、溶出液の有機溶媒の組成変化にのみ応答しており、選択的に有機溶媒の吸着を捉えることが可能であると述べている。また、このピークの極性が移動相の屈折率変化に対応していることから、ピークは溶出液の屈折率変化に伴って生じる可能性が高いと指摘している。得られた過剰吸着曲線から、逆相固定相/移動相界面で、アセトニトリルでは三分子程度の多分子吸着層が、メタノールでは単分子吸着層が形成していると述べている。前者の方が水とのマイクロ混和性が低く、多分子層を形成しやすいのに対し、後者は水とのマイクロ混和性が高いためこの違いが生じると述べている。

第3章「逆相固定相への有機溶媒の吸着に対する塩添加の影響とアルキルベンゼンの保持機構」では、種々の塩を添加した移動相からのアセトニトリル、メタノールの吸着特性を明らかにしている。メタノールでは塩の種類による過剰吸着量の変化がほとんどないのに対し、アセトニトリルは明らかなイオン種依存性を示し、依存性がいわゆる Hofmeister シリーズにほぼ一致すると述べている。すなわち、イオンの水和が強くなるとアセトニトリル-水間のマイクロ相分離が促進され、過剰吸着が大きくなるのに対し、水和の弱いイオンでは逆に過剰吸着が小さくなると推察している。また、塩の種類を変えることにより有機溶媒吸着量を制御できることを利用して、アルキルベンゼンの保持と過剰吸着量の関係を議論している。その結果、アセトニトリルでは過剰吸着量と保持の間には負の相関があり、吸着層の成長と共に保持が小さくなることを見出している。このことから、吸着層が溶質を保持しているのではなく、吸着層内で溶質とアセトニトリル間に競争吸着が起きていると考え、これに基づく新たな保持モデルを提案している。さらに、モーメント解析からアセトニトリルでは総軸方向分散係数が移動相における拡散係数に比べて大きい方にずれることを見出している。これは固定相細孔内への過剰吸着によりアセトニトリルが濃縮されていると考えれば、矛盾なく説明できると述べている。

第4章「陰イオン交換固定相表面の水和層形成への対イオンの影響」では、構造の異なる陰イオン交換固定相への水の過剰吸着を、第2章で確立した方法により評価した結果について述べている。水の過剰吸着量は水和の強い対イオンほど大きくなり、この効果は三級アンモニウム基をもつ固定相の方が大きいと述べている。また、中性のアルキルベンゼンの保持と水の過剰吸着量の間には負の相関があり、水和層の形成が中性物質の保持を妨害する機構が存在することを指摘している。

第5章「総括」では本論文をまとめると共に、本論文で得られた成果の関連分野への影響について述べている。

以上要するに、本論文は、複雑な組成を持つ移動相から液体クロマトグラフィー固定相表面に対する有機溶媒成分の過剰吸着を精密に評価する方法を提案すると共に、種々の条件下での過剰吸着量を決定し、それに基づきこれまであいまいにしか解釈できなかった逆相クロマトグラフィーにおける吸着層の役割と保持機構を明らかにした点で理学的貢献するところが大きい。これにより、博士(理学)の学位論文として十分価値があるものと認める。

注意:「論文審査の要旨及び審査員」は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。