

新しい化学分析モチーフと

その環境系・生体系物質計測への展開

Development of Chemical Motifs for Environmental and Biochemical Analysis

教授 星野 仁

Professor Hitoshi Hoshino



准教授 壹岐 伸彦 Associate Professor Nobuhiko Iki



助教 高橋 透 Assistant Professor Toru Takahashi



The aim and goal of this division are to develop analytical and measurement methods, which serve as essential technology to ensure public security via environmental assessment and integrity. The analytical technique of future will fulfill requirements such as (1) assessment of environment and safety, (2) support for health and medical treatment, and (3) accessibility of residents and citizens, and therefore will be designed on the basis of conditions such as (a) Real-life, (b) Real-time, and (c) Real-opportunity. Obviously sophistication of precise-made analytical instrument is not the only solution to satisfy these requirements. We believe that breakthrough in analytical technology will be brought by development and application of chemical motifs capable of recognizing materials and by establishing methodology for separation/preconcentration and detection/determination methods for materials of environmental importance. Among such chemical motifs we studied this year, three examples will be described:

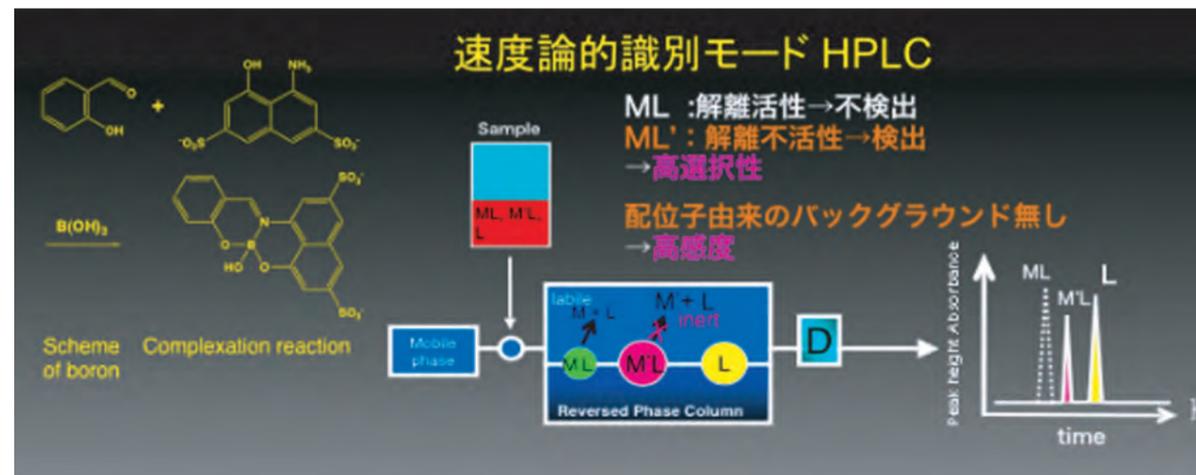
1. Determination method for ultra-trace amount of boron in ultra-pure water with use of azomethine-H and kinetic differentiation (KD) mode HPLC,
2. Rapid determination method of Cd and Pb in soil by extraction with thiocalixarene (TCAS) followed by detection with atomic absorption spectrometry, and
3. Supramolecular detection system of Ag<sup>I</sup> by formation of Ag<sup>I</sup>-Tb<sup>III</sup>-TCAS ternary complex.

2008年の研究成果

1. 超純水中の極微量ホウ素の定量システム

半導体製造プロセスにおける洗浄用超純水の水质モニタリングのための指標物質としてホウ素が有用であると言われているが、そのために必要とされる感度 (pptレベル) をクリアするホウ素計測法は現実にはほとんど報告されていない。軽元素であるホウ素は、一般的に金属イオンの高感度計測法と言われているICP-MSなどの物理的計測法ではその微量計測は原理的に難しい。

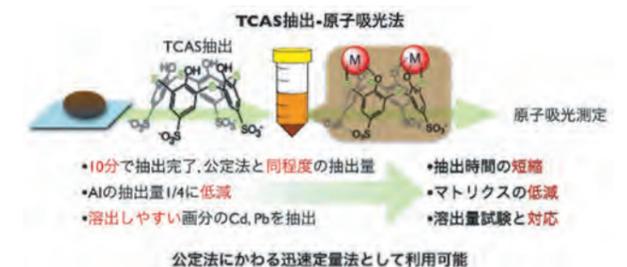
また一方で、ホウ素は、極めて反応性に乏しいため比色法などの化学的計測法によるアプローチも容易ではない。これに対し、当研究グループは極めて効率的なホウ素の錯形成反応条件を見出し、これを速度論的識別モードHPLC (配位子を含まない移動相を用いるプレカラム誘導体化HPLC法) に応用することでpptレベルのホウ素定量法の開発に成功した。(Anal. Bioanal. Chem. 誌)



2. TCAS抽出法による土壤中重金属イオンの迅速定量法

重金属による土壤汚染は地下水系への汚染拡大、生態系や社会への影響の大きさからその評価が重要である。日本でもH15年に土壤汚染対策法が施行され、土地所有者に対してリスク評価が義務づけられた。しかし溶出試験(公定法)は検液調製に4時間要し、広範囲からサンプリングする必要性を考えると、迅速化が望まれる。本研究では土壤中のカドミウム(Cd<sup>II</sup>)および鉛(Pb<sup>II</sup>)に着目し、これらと選択的に錯形成する配位子チアカリックスアレーン(TCAS)を利用し、TCASを用いる迅速抽出と原子吸光測定に基づく定量システムを開発した。TCASはpH>5でCd<sup>II</sup>、Pb<sup>II</sup>イオンと迅速に2:1 (=M<sup>II</sup>:TCAS) 錯体を形成する。TCAS抽出法では抽出金属濃度は10分以内で一定に達した。平衡時の抽出濃度は公定法と同程度であった。またpH依存性を調べたところpH7.0で抽出金属濃度は最大となり、TCASの錯

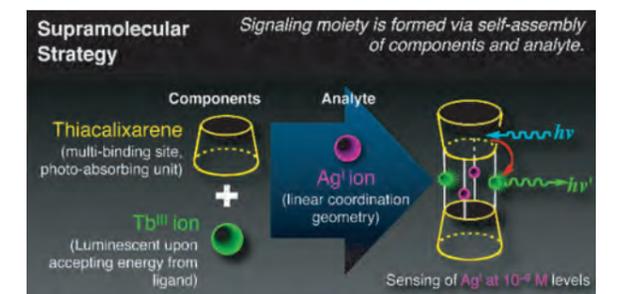
形成の寄与が示唆された。TCASの抽出する重金属画分をBCR逐次抽出法で調べたところ、TCASは交換態-炭酸塩結合態画分Cd<sup>II</sup>の67%、Pb<sup>II</sup>の89%を抽出し、Fe-Mn水和酸化物結合態画分Cd<sup>II</sup>の57%を抽出した。本法は汚染拡大に関与する溶出しやすい画分を主に抽出しており、公定法に代わる重金属の迅速評価システムとして利用できることが示された。(第69回分析化学討論会)



3. 超分子形成に基づく超微量Ag<sup>I</sup>の発光センシングシステム

TCASは水溶液中で自発的にAg<sup>I</sup>、Tb<sup>III</sup>イオンと共に超分子型三元錯体Ag<sub>2</sub>Tb<sup>III</sup><sub>2</sub>TCAS<sub>2</sub>を形成する。この錯体の発光を利用し、検出限界が0.35ppb (3.2×10<sup>-9</sup>mol/l) にも及ぶ超微量Ag<sup>I</sup>の定量法を開発した。現在、金属イオンの発光検出試薬の設計原理の主流は、信号部位(発光部位)とイオン認識官能基との共有結合的連結であるが、本センシングシステムでは各構成要素そのものには信号部位を見いだせない。これはAg<sub>2</sub>Tb<sup>III</sup><sub>2</sub>TCAS<sub>2</sub>が自律的に生成したときに形成されるもので、構成要素の機能を

越えた機能であり(機能発現の非線形性)、新しい試薬設計原理となり得る。(New J. Chem. 誌)



国際交流

- ・中山大學 環境科学与工程学院
- ・Iowa State University, Department of Chemistry

受賞

- ・HGCS Japan Award of Excellence 2008, 'Non-covalent Strategy for Activating Separation and Detection Functionality by Use of Multifunctional Host Molecule - Thiocalixarene' 壹岐伸彦
- ・石田(實) 記念財団研究奨励賞「チアカリックスアレーン-ソフト金属-ランタニド三元超分子錯体の設計による高性能発光素子の創製」壹岐伸彦

- ・日本分析化学会第69回討論会優秀ポスター賞「プレカラム誘導体化-速度論的識別モードHPLC法によるpptレベルのホウ素の定量」八幡 悟(M2)
- ・みちのく分析科学シンポジウム ベストポスター賞「ホウ酸-アゾメチンH錯体を用いる選択的オンライン濃縮法による速度論的識別モードHPLC-超微量ホウ酸定量システムの高感度化の検討」八幡 悟(M2)
- ・東北大学多元物質科学研究所研究発表会 ポスター賞(優秀発表賞)「金属イオン-DNA間相互作用を利用する-塩基多型の新奇キャピラリー電気泳動分離システムの開発」櫻井隆郎(M1)