

平成 21 年 6 月 8 日現在

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2007～2008

課題番号：19710016

研究課題名（和文） ハイパフォーマンス簡易分析システムの開発と応用

研究課題名（英文） Development of high-performance analytical system

研究代表者

大下 浩司 (KOJI OSHITA)

吉備国際大学・文化財学部・助教

研究者番号：40412241

研究成果の概要：

環境水中の微量な金属イオンを迅速、簡便、高感度に化学分析できるハイパフォーマンス簡易分析システムを開発した。環境水に溶存する金属イオンを分離・濃縮できるキレート樹脂の新規合成と、それらの金属イオンに対する吸着性能を解明しながら、キレート樹脂を測定前処理剤として活用することによって、前処理プロセスを自動化したシステムと検出器をカップリングした迅速、簡便、高感度なハイパフォーマンス簡易分析システムを開発した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	500,000	0	500,000
2008 年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
年度			
総計	1,000,000	150,000	1,150,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境学・環境動態解析

キーワード：簡易分析、前処理、分離・濃縮剤、環境計測

## 1. 研究開始当初の背景

環境の保全や生体の安全を未来へ向けて継承するためには、大気や土壌、水に含まれる有害物質の種類や量を正確に計測、解析することが大切である。例えば河川や海水に溶存する有害物質は、その発生源のトレースや、その溶存状態や溶存量を知ることが、環境動態解析へ向けての一步となる。迅速、簡便、高感度な化学分析法は、環境動態解析を力強く推進するための原動力である。

有害物質といえども様々な化学種があり、

本研究は環境水に溶存する有害な金属イオンに目を向けた。金属イオンの化学分析法は、ppt（1兆分の1グラム）～ppb（10億分の1グラム）レベルの極微量な金属イオンを計測できる高感度な定量法と、およその濃度を計測できる迅速・簡便な半定量法がある。前者の高感度な定量法は、誘導結合プラズマ質量分析法（ICP-MS）や誘導結合プラズマ発光分析法（ICP-AES）、原子吸光分析法（AAS）等がしばしば利用されており、測定する試料の適切な前処理を経てそれらの計測に供される。

しかしながらそれらの化学分析法は、検出限界（検出感度）以下の低濃度な金属イオン（アナライト）しか試料水に溶存しない場合には、測定前にアナライトを高倍率に濃縮し、測定を妨害する高濃度なマトリックス（共存物質）を効果的に分離する必要がある。測定前におこなう試料水の前処理は、長時間を要することがしばしばであり、サンプリング、前処理、測定、解析という化学分析の一連のプロセスの中で律速段階であり、迅速・簡便な化学分析を妨げている。その一方で後者の迅速・簡便な半定量法は、各種金属イオンを半定量できる（およその濃度を判別できる）試験紙や、パックテストと呼ばれる半定量用の道具が使用される。しかしながら、せいぜい ppm（100 万分の 1 グラム）レベルの金属イオン量しか確認することができない。大雑把な濃度しか判別できない点は、半定量法の欠点である。

環境動態解析や環境分析の分野において迅速、簡便、高感度な科学分析法に対する需要があり、本研究はその課題解決を図った。

## 2. 研究の目的

高感度に微量な金属イオンを計測するためには、試料水の適切な前処理（分離・濃縮）が不可欠であり、その前処理プロセスを迅速かつ簡便に実施しなければならない。本研究は化学分析の律速段階ともいえる前処理プロセスの迅速・簡便化を図り、水試料に溶存する微量な金属イオンを高倍率に濃縮し、測定を妨害するマトリックスを効果的に分離することによって高感度化を図る。そして、その前処理プロセスを従来のように手動で行うのではなく、自動で行うことによって試料水のコンタミネーションにつながる要因を排除しながら、迅速、簡便、高感度な化学分析のできるハイパフォーマンス簡易分析システムを開発することを目指した。

本簡易分析システムの開発には、水溶液内の微量な金属イオンを濃縮し、高濃度のマトリックスを効果的に分離できる固相抽出剤が不可欠である。水溶液内の金属イオンを濃縮するためには、イオン交換樹脂やキレート樹脂等の固相抽出剤が便利である。イオン交換樹脂はその基材に結合しているイオン交換基と金属イオンの間にはたらく静電的相互作用によって金属イオンを吸着するのに対し、キレート樹脂はキレート官能基が金属イオンとキレート生成することによって金属イオンを吸着する。そのためキレート樹脂は目的の金属イオンを吸着することが可能で、マトリックス成分を分離するのに都合がよい。測定対象の金属イオンの種類や共存するマトリックスに応じて、樹脂基材に結合するキレート官能基の種類を適切に選択することによって、金属イオン（アナライト）の濃縮と、他金属

イオンや有機物、オキソ酸イオン等のマトリックスの分離に効果がある。キレート樹脂の金属イオンに対する分離・濃縮に関わる吸着性能の評価や吸着メカニズムが解明されれば、更に高性能なキレート樹脂の開発に弾みがつき、前処理プロセスの性能向上につながる。本研究では種々のキレート樹脂を合成し、それらの吸着性能の評価と吸着メカニズムを解明し、新規キレート樹脂の創製を目指した。

本簡易分析システムを開発するためには、そのようなキレート樹脂の金属イオンに対する吸着性能の評価や吸着メカニズムの解明と、キレート樹脂の創製に関する研究が推進されるとともに、前処理プロセスの方法論的な改善が必要である。従来の前処理は、手操作（オフライン）によるビーカー処理（バッチ式ビーカー法）やカラム処理（バッチ式カラム法）が主流であった。それらの方法は長時間を要するのみならず、試料水がコンタミネーションを受けやすく、分析精度に劣る。そこで本研究では、オンラインによる金属イオンの濃縮と、マトリックスを分離するプロセスを、コンピュータ制御した自動前処理システムを構築することによって、前処理の簡便化と迅速化、コンタミネーションの抑制を図った。また本システムを検出器とカップリングすることによって、ハイパフォーマンスな簡易分析システムを構築することを目指した。

以上の通り、キレート樹脂の化学構造に由来する金属イオンに対する吸着性能の評価と吸着メカニズムの解明を行い、キレート樹脂の創製へとつなげた。さらにキレート樹脂を活用して化学分析の迅速、簡便、高感度化を図り、試料水の前処理プロセスの構築と検出器をカップリングし、ハイパフォーマンスな簡易分析システムの開発を目指した。

## 3. 研究の方法

(1) キトサンをベースにしたキレート樹脂（キトサンキレート樹脂）の合成

キレート樹脂を合成するための基材は、親水性が高くキレート官能基の導入や誘導体化が容易で化学反応に活性な化学構造を有するキトサンを活用した。水に可溶性なキトサンを不溶化するために架橋した後、架橋キトサンのアミノ基の位置に直接あるいはスペーサーアームを介してキレート官能基を導入し、キトサンをベースにしたキレート樹脂（キトサンキレート樹脂）を合成した。これまでの研究で、キトサン基材のキレート樹脂は、水溶液内の金属イオンを素早く吸着することが可能で、その架橋反応やキレート官能基の導入反応が容易であることがわかっており、本研究で開発するキレート樹脂の基材として有用であった。以下に具体的な方法を示す。

①架橋キトサン基材の合成

キトサンの2位のアミノ基をベンズアルデヒドで保護した後、6位の水酸基をエチレングリコールジグリシジルエーテル (EGDE) で架橋し、最後に希塩酸を用いてアミノ基を脱保護してキレート樹脂の基材である架橋キトサンを合成した。

②グリシン、バリン、ロイシンを官能基として有するキトサンキレート樹脂 (グリシン型キトサン樹脂、バリン型キトサン樹脂、ロイシン型キトサン樹脂) の合成

架橋キトサンの2位のアミノ基に、スペーサーアームとしてクロロメチルオキシランを導入した後、その末端にグリシン、バリン、ロイシンの各種アミノ酸をそのアミノ基の位置で結合したグリシン型キトサン樹脂、バリン型キトサン樹脂、ロイシン型キトサン樹脂をそれぞれ合成した。

③セリンを官能基として有するキトサンキレート樹脂 (セリン型キトサン樹脂) の合成

架橋キトサンの2位のアミノ基にスペーサーアームとしてクロロメチルオキシランを導入した後、その末端にアミノ基をベンズアルデヒドで保護したセリンをその水酸基の位置で結合し、最後に希塩酸を用いてセリンのアミノ基を脱保護してセリン型キトサン樹脂を合成した。

④サリチル酸を官能基として有するキトサンキレート樹脂 (サリチル酸型キトサン樹脂) の新規合成

架橋キトサンの2位のアミノ基にグルタルアルデヒドを結合し、そのグルタルアルデヒドの末端のアルデヒド基に、5-アミノサリチル酸のアミノ基の位置で結合した後、最後に水素化ホウ素ナトリウムを用いて各結合部位のシッフ塩基を還元することによってサリチル酸型キトサン樹脂を新規に合成した。

⑤カテコールを官能基として有するキトサンキレート樹脂 (カテコール型キトサン樹脂、type 1) の新規合成

架橋キトサンの2位のアミノ基に、3,4-ジヒドロキシベンズアルデヒドを用いてシッフ塩基を形成し、水素化ホウ素ナトリウムを用いてそのシッフ塩基を還元して、カテコール型キトサン樹脂 (type 1) を合成した。

⑥カテコールを官能基として有するキトサンキレート樹脂 (カテコール型キトサン樹脂、type 2) の合成

架橋キトサンの2位のアミノ基と、3,4-ジヒドロキシ安息香酸のカルボキシル基の位置を、1-エチル-3-(3-ジメチルアミノプロピル)-カルボジイミド (EDC) を用いた縮合反応に

より結合し、カテコール型キトサン樹脂 (type 2) を合成した。

⑦イミノ二酢酸 (IDA) を官能基として有するキトサンキレート樹脂 (イミノ二酢酸型キトサン樹脂) の合成

架橋キトサンの2位のアミノ基に、スペーサーアームとしてクロロメチルオキシランを導入し、その末端にイミノ二酢酸のアミノ基の位置で結合したイミノ二酢酸型キトサン樹脂 (IDA 型キトサン樹脂) を合成した。

⑧フェニルアルソン酸を官能基として有するキトサンキレート樹脂 (フェニルアルソン酸型キトサン樹脂) の新規合成

架橋キトサンの2位のアミノ基にスペーサーアームとしてクロロメチルオキシランを導入し、その末端に4-アミノフェニルアルソン酸のアミノ基の位置で結合したフェニルアルソン酸型キトサン樹脂を新規に合成した。

⑨イミノニメチルホスホン酸 (IDP) を官能基として有するキトサンキレート樹脂 (イミノニメチルホスホン酸型キトサン樹脂) の合成

架橋キトサンの2位のアミノ基に、スペーサーアームとしてクロロメチルオキシランを導入し、その末端にイミノニメチルホスホン酸のアミノ基の位置で結合したイミノニメチルホスホン酸型キトサン樹脂 (IDP 型キトサン樹脂) を合成した。

(2) 合成したキトサンキレート樹脂の金属イオンに対する吸着性能の相対評価と吸着メカニズムの解明

キレート樹脂の基材である架橋キトサン、ならびに架橋キトサン基材に各種キレート官能基群を結合した種々のキレート樹脂を合成し、バッチ式カラム法を用いた ICP-MS 測定により各種キトサンキレート樹脂の金属イオンに対する吸着性能の相対評価と吸着メカニズムの解明を試みた。

合成した各キトサンキレート樹脂を希硝酸により十分に洗浄した後、各樹脂をミニカラムに充填した。そのミニカラムを洗浄するために希硝酸、超純水を通液した後、カラム pH を調整するために緩衝液を通し、10 ppb 金属イオンの混合水溶液をカラムに通し、樹脂に金属イオンを吸着させた。その後、緩衝液と超純水を順にカラムに通液し、最後に希硝酸を通して樹脂に吸着した金属イオンを回収し、その溶離液を ICP-MS 測定した。カラムに通液した各溶液も ICP-MS 測定し、樹脂に吸着した金属イオンの吸着率を計算した。

また本バッチ式カラム法はキトサンキレート樹脂を前処理剤として用いた金属イオンの定量にも適用した。

### (3)ハイパフォーマンス簡易分析システムの開発

開発した自動前処理システムはシリンジポンプ、スイッチングバルブ、セレクションバルブ等の各モジュールから構成し、それらのモジュールをコンピュータに接続して、制御プログラムによりコントロールすることができる。バッチ式カラム法（オフライン）によるカラムの洗浄、コンディショニング、金属イオンの濃縮・分離、溶離のプロセスを、本自動前処理システムを用いてオンラインで実行でき、各シーケンシャルの時間や流速、手順等を制御できる。合成したキトサンキレート樹脂を充填したミニカラムを本システムに装着、活用することが可能で、試料水の前処理を行うことができる。本研究ではまず本自動前処理システムに検出器として ICP-AES や ICP-MS を適用し、金属イオンを迅速、簡便、高感度に計測できるハイパフォーマンスな簡易分析システムを構築した。検出器には ICP-AES や ICP-MS のみならず、吸光検出器や蛍光検出器、電気伝導度検出器等、様々な検出器にも適応可能で、その汎用性の高いシステムである。

## 4. 研究成果

### (1)環境水中の微量金属イオンを分離・濃縮できるキトサンキレート樹脂の開発と応用

環境水、特に海水や河川水に溶存する微量な Bi (III) を高感度に測定するためには、微量な Bi (III) を高倍率に濃縮し、高濃度なマトリックス ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) を効果的に分離する前処理操作が必要である。水溶液に溶存する Bi (III) は三価の陽イオンとして存在し、その多くは水酸化物イオンとも錯体を形成していると考えられる。キレート官能基としてイミノ二酢酸基を有するキレート樹脂は多種類の多価の重金属イオンの同時捕集に優れていることが知られている。しかしながら重金属イオンとともに  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  もイオン交換反応によりキレート樹脂に捕集される。本研究では二つのカルボキシル基を有するイミノ二酢酸基のキレート生成能とイオン交換性能を敢えて低下させることによって、Bi (III) の捕集に優れたキレート樹脂を創製しようと考えた。すなわちイミノ二酢酸基内にある一つのカルボキシル基を失った構造をもつグリシンを、キレート官能基として活用し、架橋キトサン基材にグリシンを結合したキトサンキレート樹脂（グリシン型キトサン樹脂）を新規に合成した。そしてその金属イオンの吸着性能を評価したところ、Bi (III) に対する期待通りの優れた選択吸着性能を見出した。海水および河川水に含まれる微量な Bi (III) の濃縮も可能で、高濃度なマトリックスの分離も良好であった。ICP-MS 測定のため

の試料前処理に活用したところ、実用性能も十分で、期待通りの成果が得られた。

### (2)キレート樹脂の金属イオンに対する吸着性能の相対評価と吸着メカニズムの解明

目的の金属イオン（アナライト）と錯形成できる官能基をキトサン基材に導入することによって、水溶液に溶存する多種類の微量な金属イオンの分離・濃縮のための測定前処理に活用できる。その分離・濃縮性能を向上し、アナライトに対して極めて選択性の高いキトサンキレート樹脂を開発するためには、樹脂の化学構造を制御し、その化学構造の相違に基づいた金属イオンの吸着性能を系統的に比較検討し、各種キトサンキレート樹脂の金属イオンに対する吸着性能を相対評価した結果に基づいて、キレート樹脂を設計、合成すれば予想通りの吸着性能を有するキレート樹脂の創製が容易になる。

しかしながらこれまでにキトサンをベースにしたキレート樹脂の各種金属イオンに対する吸着性能に関して、キレート樹脂の化学構造に由来する諸因子を解明しようとした試みはほとんどない。本研究は、キトサンキレート樹脂の金属イオンに対する吸着性能に及ぼす諸因子について、特にキレート官能基の化学構造に着目して、その吸着メカニズムを解明しようとした。その解明にはバッチ式カラム法と ICP-MS 測定に基づいて行い、各種キトサンキレート樹脂の金属イオンに対する実用的な吸着性能について相対的に評価し、吸着メカニズムの解明を試みた。

### ①アミノ酸（グリシン、バリン、ロイシン、セリン）をキレート官能基として有するキトサンキレート樹脂の金属イオンに対する吸着性能の相対評価と吸着メカニズムの解明

アミノ基とカルボキシル基を有するアミノ酸（グリシン、バリン、ロイシン、セリン）を官能基として導入した各種キトサン樹脂を合成し、それらの金属イオンに対する吸着性能を相対評価した。それらのアミノ酸（グリシン、バリン、ロイシン、セリン）は、その  $\alpha$  位の炭素原子にアミノ基とカルボキシル基を有し、さらにその炭素原子に  $-\text{H}$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{OH}$  の各官能基が結合している。キトサン樹脂に導入したアミノ酸のアミノ基とカルボキシル基が金属イオンと錯形成する際に、それらの近傍にある官能基（ $-\text{H}$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{OH}$ ）が錯形成の立体障害となり、金属イオンの吸着性能に少なからず影響を及ぼすと予測した。それらのアミノ酸（グリシン、バリン、ロイシン、セリン）を有するキトサン樹脂の吸着性能を評価したところ、ランタノイドに対しては、各官能基のキレート生成部位（アミノ基とカ

ルボキシ基の位置)の近傍にある立体障害(-H、-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、-CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、-CH<sub>2</sub>OH)が大きくなるほどランタノイドに対する吸着性能は低下した。その結果は、キレート官能基近傍にある立体障害が、キレート官能基の金属イオンに対する錯形成が阻害されるために吸着性能が低下したと示唆される。その一方で特定の重金属イオンに対しての吸着性能は相対的に向上することが明らかになった。キレート樹脂の金属イオンに対する吸着性能に及ぼす諸因子はこれまで詳細に解明されておらず、本研究によって吸着メカニズムの一部が解明され、目的の金属イオンに対する選択性向上のための有用な知見を得ることができた。

②サリチル酸、カテコール、イミノ二酢酸、フェニルアルソン酸、イミノメチルホスホン酸、セリンをキレート官能基として有する各種キトサンキレート樹脂の金属イオンに対する吸着性能の相対評価と吸着メカニズムの解明

キレート試薬は金属イオンと錯体を生成する際、五員環や六員環、あるいは七員環のキレートを生成する。キレート試薬の場合には五員環のキレートが安定であることが知られている。しかしながらキレート樹脂基材にキレート試薬が固定化された場合、そのことについて詳細に検証した例はない。そこで金属イオンと二座配位し、五員環の錯体を形成するカテコールと、六員環の錯体を形成するサリチル酸を、架橋キトサン基材にそれぞれ結合したカテコール型キトサン樹脂 (type 1) およびサリチル酸型キトサン樹脂をそれぞれ合成し、それらの金属イオンに対する吸着性能を相対評価した。

カテコール型キトサン樹脂 (type 1) は pH 3-7 で Cu(II)、pH 4-6 で In(III)、pH 5-7 で Pb(II) およびランタノイド Ln(III) を吸着することができた。その一方でサリチル酸型キトサン樹脂は pH 6-7 で Be(II)、pH 5-7 で Cu(II) を吸着できる。それら二種類のキトサンキレート樹脂を比較すると、カテコール型キトサン樹脂 (type 1) はより幅広い pH 範囲で金属イオンを吸着可能で、より多くの金属イオンを同時に吸着することができる。その傾向は、比較的不安定な六員環の錯体を形成するサリチル酸に比べ、安定な五員環錯体を生成するカテコールを官能基としてもつカテコール型キトサン樹脂 (タイプ 1) が、金属イオンの吸着に優れている事実と一致する。

次にカテコール型キトサン樹脂 (type 1 および type 2)、イミノ二酢酸型キトサン樹脂 (IDA 型キトサン樹脂)、フェニルアルソン酸型キトサン樹脂、イミノメチルホスホン酸型キトサン樹脂 (IDP 型キトサン樹脂)、セリン型キトサン樹脂を合成し、水溶液内の U(VI)

に対する吸着性能を相対的に評価した。それらのキトサンキレート樹脂の中でカテコール型キトサン樹脂 (type 2) は最も優れた U(VI) 吸着性能を示し、pH 2-7 において U(VI) を効果的に吸着できた。吸着性能の序列は、カテコール型キトサン樹脂 (type 2) > セリン型キトサン樹脂 > フェニルアルソン酸型キトサン樹脂 > その他のキトサンキレート樹脂の順であった。これまでに 0・0 配位のできるカテコールや、ランタノイドや U(VI) の沈殿試薬として活用されているフェニルアルソン酸は、ある程度 U(VI) に対する良好な吸着性能が予測できた。しかしながらアミノ酸の一種であり金属イオンに対して N・0 配位するセリンが比較的良好的な吸着性能やキレート生成能を有している事実の発見は予想以上の成果であった。またキトサンを基材とするキレート樹脂の場合は、キトサン自身のもつアミノ基や水酸基も金属イオンの吸着に影響していることも示唆され、それらの結果は学術的に興味深い結果であった。

以上の通り、キレート官能基の化学構造を系統的に相違したキトサンキレート樹脂を合成し、金属イオンに対する吸着性能を評価し、吸着メカニズムを解明することによって、これから新しいキレート樹脂を創製するための有用な知見を得ることができた。それらの成果は、金属イオンを迅速、簡便、高感度に計測する簡易分析システムに活用するための固相抽出剤の創製に関する研究にとって有意義な成果である。またこれまでにキレート樹脂の金属イオンに対する吸着メカニズムについて詳細に解明されておらず、キレート樹脂開発にとって有用な知見を得ることができた。

(3)キトサンキレート樹脂カラムを活用した自動前処理システムの構築と、本システムを検出器にカップリングしたハイパフォーマンスな簡易分析システムの開発

水試料に溶存する微量な金属イオンを高精度に化学計測するためには、微量な金属イオンの濃縮と高濃度のマトリックス成分の分離といった前処理プロセスが極めて重要である。従来は金属イオンを捕集・濃縮できるキレート樹脂をミニカラムに充填し、手操作 (オフライン) により前処理を行うバッチ式カラム法やバッチ式ピーカー法が主流であった。そのようなオフラインによるバッチ法は、前処理に使用するカラムの本数やピーカーの個数に応じて、一度に多量の試料を前処理することができる。しかしながら、コンタミネーションや測定誤差をまねく恐れがあり、分析操作が煩雑になるという欠点を抱えており、迅速かつ簡便な化学分析を行うには課題を抱えている。本研究では測定の感度・精度・確度の向上を目指してオンラインで前処理と測定

を行うことのできる自動前処理システムを構築し、本システムを検出器にカップリングしたハイパフォーマンスな簡易分析システムを開発した。

自動前処理システムは、シリンジポンプやスイッチングバルブ、セレクションバルブ等の各モジュールから構成され、それらの各モジュールをコンピュータに接続し、制御プログラムにより各モジュールをシーケンシャルに精密にコントロールすることができる。本自動前処理システムの開発により、測定前の水試料の前処理はもちろんのこと、試料液と反応液の混合・反応のプロセスにも本システムを活用できる。本システムは前処理プロセスを迅速、簡便化するための一助になる。

本自動前処理システムに合成したキトサンキレート樹脂を充填したミニカラムを装着し、試料の測定前処理を効果的に実施できる。試料水に溶存する微量な金属イオン（アナライト）を高性能なキトサンキレート樹脂を充填したミニカラムに濃縮し、それと同時に高感度な計測を妨害する高濃度なマトリックスを効果的に分離でき、化学計測の高感度化に貢献する。さらに本自動前処理システムを ICP-AES や ICP-MS 等の検出器とカップリングすることによって、水試料に溶存する微量な金属イオンを迅速、簡便、高感度に化学計測することのできるハイパフォーマンスな簡易分析システムの開発に成功した。本システムに使用する検出器は、ICP-AES や ICP-MS のみならず、吸光検出器や蛍光検出器、電気伝導度検出器等、様々なタイプの検出器にもカップリング可能で、その汎用性は高い。

以上の通り、キレート樹脂の合成と、その吸着性能評価や吸着メカニズムの解明に基づいた高性能なキレート樹脂カラムの創製と活用によりハイパフォーマンスな簡易分析システムの開発と応用に成功し、期待通りの研究成果を得ることができた。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 4 件)

① Koji Oshita, Osamu Noguchi, Mitsuko Oshima, Shoji Motomizu, Synthesis of Cross-linked chitosan modified with the glycine moiety for the collection/concentration of bismuth in aquatic samples for ICP-MS determination, Analytical Sciences, 23 巻, p.1203-1208, 2007 年、査読有

② Koji Oshita, Toshio Takayanagi, Mitsuko Oshima, Shoji Motomizu, Adsorption behavior of cationic and anionic species on chitosan

resins possessing amino acid moieties, Analytical Sciences, 23 巻, p.1431-1434, 2007 年、査読有

③ Koji Oshita, Toshio Takayanagi, Mitsuko Oshima, Shoji Motomizu, Adsorption properties of ionic species on cross-linked chitosans modified with catechol and salicylic acid moieties, Analytical Sciences, 24 巻, p.665-668, 2008 年、査読有

④ Koji Oshita, Akhmad Sabarudin, Toshio Takayanagi, Mitsuko Oshima, Shoji Motomizu, Adsorption behavior of uranium (VI) and other ionic species on cross-linked chitosan resins modified with chelating moieties, Talanta, 2009 年, in press, 査読有

[学会発表] (計 3 件)

① 大下浩司, 高柳俊夫, 大島光子, 本水昌二, キトサンを基材としたキレート濃縮剤の開発と水溶液内微量元素の吸着挙動, 2007 年日本化学会西日本大会, 2007 年 11 月 10-11 日, 岡山

② 大下浩司, 高柳俊夫, 大島光子, 本水昌二, グリシンを有するキトサン濃縮剤の合成と微量ビスマスのカラム濃縮 / ICP-MS 定量, Separation Sciences 2007, 2007 年 11 月 27-28 日, 千葉

③ 大下浩司, 高柳俊夫, 大島光子, 本水昌二, アミノ酸をキレート官能基として導入したキトサン基材樹脂の合成と金属イオンの吸着・捕集挙動, 第 69 回分析化学討論会, 2008 年 5 月 15-16 日, 名古屋

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

大下 浩司 (KOJI OSHITA)  
吉備国際大学・文化財学部・助教  
研究者番号: 40412241

### (2) 研究分担者

該当なし

### (3) 連携研究者

該当なし