

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 6 月 6 日現在

機関番号：12401

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2008～2011

課題番号：20350034

研究課題名（和文） 高温高压水を用いた反応選択的分離分析システムの開発と高温水化学反応解析への展開

研究課題名（英文） Development of reaction-selective separation systems with superheated water and analysis of chemical reactions in aqueous solutions at elevated temperature

研究代表者

渋川 雅美 (SHIBUKAWA MASAMI)

埼玉大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：60148088

研究成果の概要（和文）：高温高压水を移動相とするクロマトグラフィー(SWC)を用いて高温高压下での水溶液系におけるイオン交換分離機構の解明を行い、新しい分離選択性を生み出す温度制御型イオン交換 SWC を開発した。また、疎水表面における水の構造変化とその分離機能を明らかにするとともに、反応解析のための HPLC 法を開発して水を分離媒体ならびに反応媒体として利用するシステム構築のための基礎研究を行った。さらに反応選択的高速分離分析システムとしての酸化還元化学種変換二次元 HPLC を開発し、その有用性を実証した。

研究成果の概要（英文）：Ion-exchange chromatography with superheated water, *i.e.*, liquid water under pressure at temperatures above 100 °C (SW-IEC) was developed and the mechanism of ion-exchange separation processes was investigated using SW-IEC. Based on the results obtained, it was demonstrated that SW-IEC is a powerful tool for changing separation selectivity for ionic solutes drastically by controlling temperature. The states and separation function of the interfacial water on hydrophobic surfaces were clarified and an HPLC method was presented for determination of equilibrium constants and kinetic constants of chemical reactions proceeding on the hydrophobic surfaces as well as in the bulk solution phases. Furthermore redox derivatization two-dimensional HPLC system was developed using catalytic redox activity of porous graphitic carbon and it was shown that this separation technique is very useful for selective separation and determination of trace amounts of reducible and oxidizable compounds.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	9,200,000	2,760,000	11,960,000
2009年度	3,800,000	1,140,000	4,940,000
2010年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2011年度	1,100,000	330,000	1,430,000
総計	15,400,000	4,620,000	20,020,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・分析化学

キーワード：クロマトグラフィー・高温高压水・反応解析・XAFS

1. 研究開始当初の背景

水は高温高压下（100-200°C，数 MPa 程度）で極性（誘電率，溶解パラメータ）が大きく低下し，疎水性化合物の溶解度が大きくなることが知られている。この高温高压水を分離

媒体として利用することによって従来にはない環境適合型分離分析システムの実現が可能である。その一つである Smith らによって開発された超高温水クロマトグラフィー (superheated water chromatography; SWC)は、こ

の高温高压水を移動相とするクロマトグラフィで、これにより有機溶媒を全く使用せずに水だけを移動相として疎水性有機化合物を分離する逆相 HPLC の可能性が開かれた。しかしこれまでのところ、SWC の特長としては移動相に添加される有機溶媒を低減する効果と移動相-固定相間の物質移動速度が高まることによる高分離能化の可能性が示されているのみであり、従来の HPLC に優る分離選択性、高分離能、および計測機能を獲得するには至っていない。

一方本研究グループは、2003 年に SWC の研究を開始し、装置の効率化や検出の基礎技術を確立したほか、イオン交換平衡が高温水中で大きく変化する現象を見出した。これまで高温高压下でイオン交換反応を研究した例はなく、理論的な説明は全くなされていない。このことは、高温高压水を用いることにより、常温では得られない分離選択性を持つシステムを生み出すことができる可能性を示すとともに、適切な分離分析システムを構築できれば、これを利用して水の構造やイオンの水和構造を明らかにし、さらにはイオン会合反応や錯形成反応の解析を行う道を開くことができることを示している。

さらに本研究グループは、HPLC 分離場に化学反応を導入して分離選択性を向上させる研究を行い、酸化還元反応を接触的に加速する多孔質グラファイト(PGC)をカラム充填剤として用いることにより、酸化還元反応を二次的平衡として HPLC に組み込んだオンカラム酸化還元化学種変換 HPLC を創案した。また、2つの分離場間に PGC カラムあるいは電解セルを配したシステムにより、同様の選択性を得ることができるオンライン酸化還元化学種変換 HPLC を開発した。これらの化学種変換 HPLC 法により酸化還元性を示す化合物の高選択的分離を達成している。これらの方法の高い分離選択性は分析目的化合物の反応を利用することに基づいており、その反応には大きな反応速度が要求される。すなわち、高温条件下での反応の高速化や水のイオン積が大きくなることによる反応活性化を利用することにより、その適用範囲の大きな拡大が期待できる。

このような研究背景に基づいて、本研究の着想に至っている。

2. 研究の目的

本研究では以下の3つの課題をそれぞれに対応する HPLC システムを構築して段階的に解決し、反応選択性を利用した新規分離分析法を開発するとともに、これらのシステムを利用した溶液内化学反応の解析を行うことを目的とした。

(1)高温高压水中のイオン交換および錯形成反応の平衡論的および速度論的解析

イオン交換および錯形成反応を対象とし、その平衡と速度に及ぼす温度の効果を解析する。これと平行して X 線吸収微細構造(XAFS)によるイオンの水和構造の解析を行い、水溶液内でのイオン反応と水和構造との関係を明らかにする。

(2)高速化学種変換二次元 LC の開発

錯形成反応と酸化還元反応を対象とし、反応の高速化を利用した反応選択的分離分析法を開発する。化学種変換ユニットとしては、固体酸化還元触媒および電解セルを用いる。

(3)二次的平衡分離を目指したオンカラム電気化学的酸化還元化学種変換 SWC の開発

電導性固定相を作用電極として外部から電場を印加することにより酸化還元平衡を制御するオンカラム酸化還元化学種変換 LC を高温高压下で行えるシステムを開発する。

3. 研究の方法

(1)高温高压水中におけるイオン交換分離選択性の解析

イオン交換カラムは、陰イオン交換樹脂および陽イオン交換樹脂として三菱化学製の MCI GEL CDR10 と MCI GEL CK10S を選び、それぞれをステンレス管に充填して作製した。カラムと溶離液の温度は SWC 用カラムオープンを用いて 30 °C から 200 °C の間で設定した。カラムと検出器の間に内径 0.1 mm のステンレス管を設置して 2-6MPa の背圧をかけ、高温下でも水が液体状態を保つようにした。このイオン交換 SWC システムを用いて、種々の無機および有機イオンの分配係数を測定した。

200°C、20 MPa までの高温高压に耐える XAFS セルをステンレス製ブロックにベリリウム窓を装着して作製した。これを用いて、つくばの高エネルギー研究所フォトンファクトリーにおいて水溶液およびイオン交換樹脂中の数種のイオンについて XAFS 測定を行った。

(2) HPLC による疎水性固体表面における水の状態と分離機能解析

カラムは CAPCELL PAK C18 UG80, 120, 300, L-column2 ODS (4.6 mm i.d.×150 mm) を、また移動相溶媒には水を用いた。カラム内全液相体積 V_0 は重水の保持体積から求めた、また移動相体積 V_m は溶離電解質効果法により測定した。すなわち 0.1M NaCl あるいは 0.1M NaClO₄ を溶解した移動相を用い、IO₃⁻, Br⁻, NO₃⁻, I⁻, SCN⁻ の保持体積を測定することによって V_m 値を求めた。モデル化合物としては低分子有機化合物 (*n*-アルコール, ケトン, ニトリル, ニトロ化合物, チオ尿素, ウラシル) を用いた。

(3) HPLC による錯形成反応の平衡論的および速度論的解析

カラムには L-column ODS (100 mm×4.6 mm i.d., 粒径 5.0 μm)を, また溶離液にはテトラブチルアンモニウムイオンを含む水溶液を用いた。検出はフォトダイオードアレイ検出器を用いて行なった。試料には Cr(III)のエチレンジアミン四酢酸錯体を用い, 酢酸イオンまたはリン酸イオンとの部分的配位子置換反応の解析を行った。

(4) 高速化学種変換二次元 LC の開発

ヘキサデシルトリメチルアンモニウムイオンを担持させ, 陰イオン交換機能を持たせた2つのオクタデシルシリカカラムを用いて二次元 HPLC システムを構築した。第1段階の分離カラムは 4.6 mm i.d. × 35 mm, 第2段階の分離カラムは 4.6 mm i.d. × 150 mm のものを用いた。化学種変換ユニットには多孔質グラファイトカーボン(PGC)を充填したカラム (BTR Carbon, 粒径 3.5 μm, 4.6 mm i.d. × 10 mm) を用いた。PGC は 0.5 mM 過酸化水素溶液 60 mL を通液し, 酸化機能を持たせて使用した。試料注入体積は 20 μL とし, 第1段カラムから第2段カラムへの溶出液の導入は, ループ体積 100 μL の 10 方バルブを用いて行なった。

(5) オンカラム電気化学的酸化還元化学種変換 SWC の開発

Nafion チューブ (i.d. 2.5 mm) および Vycol ガラス管 (i.d. 4.2 mm) を多孔質ステンレス管に装着し, これに PGC 粒子 (3.5 μm) を充填してオンカラム電気化学的酸化還元化学種変換カラムを作製した。ここで, 多孔質ステンレス管は対極, Nafion と Vycol は液絡として作用する。参照電極としては Ag/AgCl 電極を使用し, ポテンシオスタットを用いて -400 ~ +200 mV (vs. Ag/AgCl) の範囲で作用電極(カラム)に電位を印加した。

4. 研究成果

(1) 高温高压水中におけるイオン交換分離選択性の解析

スルホ基をもつ強酸性陽イオン交換樹脂である MCI GEL CK10S とテトラメチルアンモニウム基をもつ強塩基性陰イオン交換樹脂である MCI GEL CDR10 の耐熱性を, それぞれ試料イオンの保持の時間依存性を調べて評価したところ, それぞれ使用可能上限温度が 180°C と 120°C であることがわかった。そこでまず, 耐熱性に優れた MCI GEL CK10S について, アルカリ金属イオンの分配係数に及ぼす温度効果を 40-175°C の温度範囲で調べた。ここで分配係数 K_D は以下の式により求めた。

$$K_D = \frac{V_R - V_0}{V_s} \quad (1)$$

ここで, V_R は試料イオンの保持体積, V_0 はカラム内の水相体積, V_s はカラム内の樹脂体積

である。 V_0 は重水の保持体積より, また V_s はカラム内容積から V_0 を差し引いて求めた。

溶離液として 25 mM Na_2SO_4 水溶液を用いたときの $\ln K_D$ と絶対温度 T の関係を, van't Hoff プロットに基づいて表したものを Fig. 1 に示す。ここで, 図中の実線は溶離イオン(この場合は Na^+ イオン)の分配係数の対数値 $\ln K_D(E)$ を示している。この図からわかるようにプロットは直線を示さず, 各イオンの分配係数は温度上昇に伴って $K_D(E)$ に近づいていくことがわかる。ここで $K_D(E)$ は以下の式によって求めた。

$$K_D(E) = \frac{Q}{|z_E| V_s c_E} \quad (2)$$

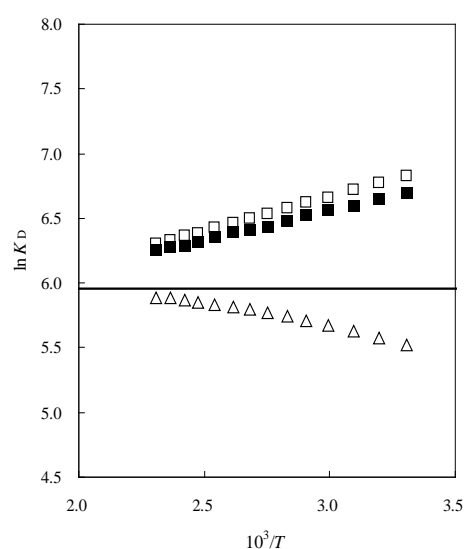


Fig. 1 Plots of $\ln K_D$ for alkali metal ions as a function of reciprocal of temperature on a MCI GEL CK10S column. Eluent: 25 mM Na_2SO_4 . Symbols: (Δ) Li^+ , (\blacksquare) Rb^+ , (\square) Cs^+ . The solid line denotes the $\ln K_D(E)$ value for each column.

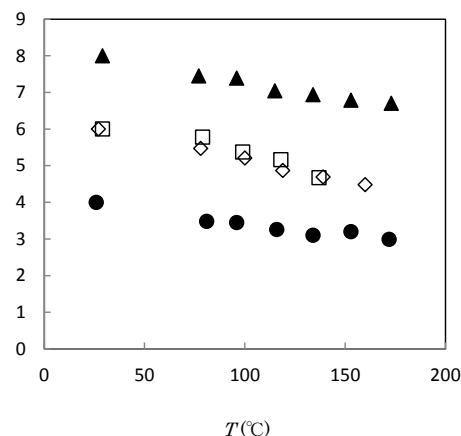


Fig. 2. Dependence of hydration number for Rb^+ , Sr^{2+} , Br^- , and I^- in their aqueous solutions on temperature. Symbols: (\bullet) Rb^+ , (\blacktriangle) Sr^{2+} , (\square) Br^- , (\diamond) I^- .

式(2)において Q はカラムあたりのイオン交換容量, z_E は溶離イオンの電荷, c_E は溶離イオン濃度である。 K_D と $K_D(E)$ の間には以下の関係がある。

$$\ln K_D = \frac{z_A}{z_E} \ln K_D(E) + \frac{1}{z_E} \ln K_{A/E}^c \quad (3)$$

ここで $K_{A/E}^c$ は選択係数, z_A は試料イオンの電荷を表す。したがって, Fig. 1 に示した結果は, 温度上昇に伴ってアルカリ金属イオンどうしを選択係数が1に収束することを示している。

同様の現象が, アルカリ土類金属イオンおよび無機陰イオンについても観測された。これは本研究において初めて構築した超高温水イオン交換クロマトグラフィーによって見出されたもので, これまでに報告がないものである。これらの現象はイオンの水和構造が温度上昇に伴って変化していくことによるのではないかと考え, 高温高压に耐えるセルを作製して, Rb^+ , Sr^{2+} , Br^- および I^- イオンの水溶液およびこれらのイオンを対イオンとする樹脂について XAFS 測定を行った。この測定により得られた水溶液中の各イオンの水和数 N の温度依存性を Fig. 2 に示す。Fig. 2 より, 温度が高くなるにしたがって各イオンの水和数が減少していることがわかる。この結果は, 水分子の熱運動が高温下では激しくなり, 各イオンの水和構造が破壊されることを示唆している。このため, 超高温水中ではイオン交換における分離選択性はイオンの電荷で決まるようになり, 同じ電荷をもつイオン間の選択係数は高温になるほど1に近づいていくと考えられる。

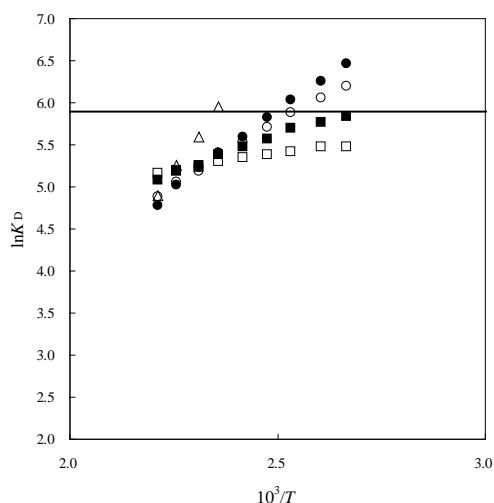


Fig. 3 Plots of $\ln K_D$ for tetra-*n*-alkylammonium ions as a function of reciprocal of temperature on a MCI GEL CK10S column. Eluent: 25 mM Na_2SO_4 . Symbols: (\square) tetramethylammonium ion, (\blacksquare) tetraethylammonium ion, (\circ) tetra-*n*-propylammonium ion, (\bullet) tetra-*n*-butylammonium ion, (Δ) tetra-*n*-pentylammonium ion. The solid line denotes the $\ln K_D(E)$ value.

一方, テトラ *n*-アルキルアンモニウムイオンについて得られた van't Hoff プロットを Fig. 3 に示す。この図からわかるように, 常温ではサイズの小さいイオンほど分配係数が小さいが, $160^\circ C$ 以上の高温下では分配係数の大きさ, すなわちカラムからの溶出順が逆転している。この結果は, 低温ではイオン交換樹脂への疎水性吸着によってアルキル鎖長の長いテトラ *n*-アルキルアンモニウムイオンほど分配係数が大きい, 高温下では疎水性吸着が弱まり, クーロン相互作用の小さいサイズの大きなテトラ *n*-アルキルアンモニウムイオンのほうが分配係数が小さくなることを示している。

以上の結果は, イオン交換 SWC は常温とは異なる分離選択性をもっており, イオンの分離を温度によって制御する新たなイオン交換クロマトグラフィーシステムとなりうることを示している。

(2) HPLC による疎水性固体表面における水の状態と分離機能

疎水性相互作用の駆動力は疎水性物質の表面において水がバルク水とは異なる構造を取ることであると考えられている。これを分離という視点から見ると, 疎水性表面近傍の水分子は溶質分子との間にバルク水相中とは異なる相互作用を示し, 分離媒体として機能することになるのではないかと推測される。そこで, 独自に創案した無機イオンをプローブとするカラム内移動相体積測定法により, 式(4)を用いて4種の C_{18} シリカ粒子を充填したカラム内のバルク水体積 V_m を測定し, カラム内全水相体積 V_0 との差から固定相すなわち分離媒体として機能する疎水性界面水の体積を求めた。

$$V_m = \frac{V_A^{YX} V_B^{WZ} - V_A^{WZ} V_B^{YX}}{V_A^{YX} + V_B^{WZ} - V_A^{WZ} - V_B^{YX}} \quad (4)$$

ここで, V_A^{YX} は溶離液中の電解質として $Y_m X_m$ を用いた系におけるイオン A の保持体積を示す。その結果得られた V_m 値と V_0 値を比較すると, どのカラムでも $V_0 > V_m$ となった。これは, C_{18} 結合シリカ粒子内細孔の疎水性表面に, 無機イオンに対してバルク水とは異なる親和性をもつ界面水が生成し, それが固定相として機能していることを示唆している。

そこで, 種々の分子サイズの小さい有機化合物をモデル化合物とし, C_{18} 結合シリカカラムにおける分配係数を純水を移動相として保持体積 V_R を測定し, 分配係数を次式により求めた。

$$D = \frac{V_R - V_m}{V_{RW}} \quad (5)$$

種々の低分子有機化合物および無機陰イオ

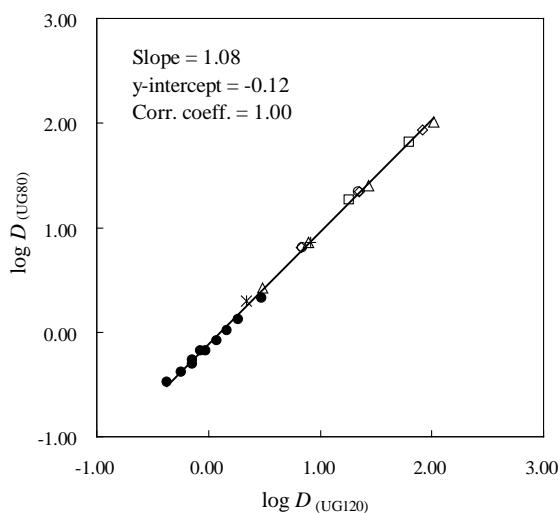


Fig. 4 Values of $\log D$ for Capcell Pak C18 UG80 plotted against $\log D$ for Capcell Pak C18 UG120. Temperature: 303 K. Symbols: Δ = methanol, ethanol, 1-propanol and 1-butanol; \square = acetone and 2-butanone; \circ = acetonitrile and propionitrile; \diamond = nitromethane, nitroethane and 1-nitropropane; $+$ = uracil; $*$ = thiourea; \bullet = inorganic anions.

ンの Capcell Pak C18 UG80 カラムで得られた $\log D$ 値 ($\log D_{(UG80)}$) を, Capcell Pak C18 UG120 カラムについて得られた値 ($\log D_{(UG120)}$) に対してプロットした結果を Fig. 4 に示す。すべてのプロットは原点を通る傾き 1 の直線上に乗っていることがわかる。このことは, 2 つのカラムにおける各化合物の保持体積は非常に異なるにもかかわらず ($V_{R(UG80)} > V_{R(UG120)}$), その保持をバルク水/界面水間の分配としてとらえると, 両カラムでの分配係数は等しく, 分離選択性に全く差がないことを示している。

以上の結果は C_{18} 結合層表面にはバルク水とは異なる溶質親和性を示す界面水が存在し, 無機イオンだけでなく有機分子もこれを認識していることを示している。

(3) HPLC による錯形成反応の平衡論的および速度論的解析

$Cr(III)$ -EDTA 錯体 [$Cr(edta)$] は, C_{18} シリカカラムを用いた逆相 HPLC において, リン酸あるいは酢酸緩衝液を移動相として用いると, 幅の広い対称性の良いピークを与えるが, これはリン酸イオンや酢酸イオンとの部分的配位子交換反応によるものであることを既に明らかにしている。そこでこれをモデル反応として, 移動相すなわちバルク水溶液中および固定相すなわち疎水性界面における平衡定数と速度定数を求めることができる新たな HPLC 法の開発を行った。

その結果, [$Cr(edta)$] と混合配位子錯体 [$Cr(edta)L$] $^{(n+1)-}$ (n : リン酸イオンまたは酢酸イオンの電荷) の平衡混合物の保持係数と溶離液のイオン強度との関係を解析することに

よって, 平衡定数と混合配位子錯体の電荷を同時に決定できる方法を開発することに成功した。また, 2 つの分離カラムを $0^{\circ}C$ に冷却し, その間に所定の温度に設定した反応コイルを置くことによって, 溶液内反応の速度定数を求めるシステムを構築した。さらに, 理論段相当高さ と 線流速 との間に直線関係が成り立つことから, その傾きを測定することによって, 固定相における速度定数を算出できることを示した。

(4) 高速化学種変換二次元 LC の開発

第 1 段階での分離後, 目的成分が含まれる溶出液のみを異なる流路に切り取り, これを化学種変換ユニットを経て第 2 段階の分離カラムに導入する高速化学種変換二次元 LC システムを構築し, 鉄鋼中の微量コバルトを EDTA 錯体として分離定量することを目的として検討を行った。構築したシステムでは, コバルトは第 1 段カラムにおいては $Co(II)$ -EDTA として 3 価金属イオンから分離され, ついで化学種変換ユニットとして用いた PGC カラムで酸化された後, 第 2 段カラムでは $Co(III)$ -EDTA として移動するので共存する 2 価金属錯体と分離される。PGC の接触的酸化反応は常温でも極めて迅速に進行した。ここで, 試料溶液中に大量に共存する鉄の妨害を除くために, 溶離液にはリン酸緩衝液を用い, $Fe(III)$ -EDTA とリン酸イオンの混合配位子錯体として第 1 段カラムでの保持時間を大きくし, $Co(II)$ -EDTA との分離を容易にした。本法を鉄鋼試料 (SUS430) 中のコバルトの分離定量に適用してその有用性について検討した結果, 認証値 ($0.28 \pm 0.0106 \mu g/g$) によく一致した定量値 ($0.275 \pm 0.00504 \mu g/g$) が得られた。以上の結果から, 酸化還元化学種変換二次元 LC が, 複雑なマトリクス中の微量の目的化合物の選択的定量に有用であることが明らかになった。

(5) オンカラム電気化学的酸化還元化学種変換 SWC の開発

Porter らが開発した Nafion チューブを液絡とする作用電極カラムは耐圧性が低く, 高圧下で変形するので高いカラム効率が得られない。そこでイオン透過性の Vycol 管を液絡とした電極カラムを作製して, その性能を比較した。その結果, Vycol 管を用いた電極カラムのほうが 4-7 倍大きい理論段数が得られることが分かった。しかし, 試料化合物が陽イオンであるとき, どちらのカラムでも分離過程で液絡を通過してカラム外に一部が排出されるという現象が観測された。これは Nafion と Vycol の陽イオン交換性によるものと考えられるが, 定量分析を困難にするため, これを克服するシステムの設計が必要であることが明らかになった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 8 件)

- ① M. Shibukawa, A. Yamazaki, S. Saito, K. Saitoh, Determination of trace amount of cobalt in a steel sample by two-dimensional on-line redox derivatization liquid chromatography, *ISIJ International*, **52**(9), (2012), in press, 査読有.
- ② M. Shibukawa, A. Taguchi, Y. Suzuki, K. Saitoh, T. Hiaki, T. Yarita, Evaluation of thermal effect on separation selectivity in anion-exchange processes by superheated water ion-exchange chromatography, *Analyst*, **137**(13), 3154-3159 (2012), 査読有.
- ③ 渋川雅美, 疎水性表面における水の状態と分離機能, *ぶんせき*, 2012, 21-27, 査読無.
- ④ E. Sato, S. Miya, K. Saitoh, S. Saito, M. Shibukawa, Reversed-phase ion-pair liquid chromatographic method for determination of reaction equilibria involving ionic species: exemplification of the method using ligand substitution reactions of ethylenediaminetetraacetatochromium(III) ion with acetate and phosphate ions, *J. Chromatogr. A*, **1218**, 922-928 (2011), 査読有.
- ⑤ M. Shibukawa, Y. Kondo, Y. Ogiyama, K. Osuga, S. Saito, Interfacial water on hydrophobic surfaces recognized by ions and molecules, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 15925-15935 (2011), 査読有.
- ⑥ 渋川雅美, 代田大祐, 齋藤伸吾, 長澤慎, 齋藤和憲, 南澤宏明, 水性二相抽出を用いた環境水中の微量亜鉛の簡易吸光度定量, *分析化学*, **59**, 847-854 (2010), 査読有.
- ⑦ M. Shibukawa, T. Shimasaki, S. Saito, T. Yarita, Superheated water ion-exchange chromatography: an experimental approach for interpretation of separation selectivity in ion-exchange processes, *Anal. Chem.*, **81**, 8025-8032 (2009), 査読有.
- ⑧ 渋川雅美, 逆相液体クロマトグラフィーにおける溶質保持に及ぼす移動相溶媒による疎水性充填剤の溶媒和の効果, *Chromatography*, **29**, 13-20 (2008), 査読有.

〔学会発表〕(計 38 件)

- ① M. Shibukawa (Invited Lecture), Detection and quantification of water structuring and functioning as a separation medium in solvation shells on hydrophobic surfaces by liquid chromatography, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2010, 2010 年 12 月 15 日, Hawaii (USA).
- ② M. Shibukawa (Keynote Lecture), Use

of superheated water as eluent to alter separation selectivity in ion-exchange chromatography, 2010 China-Japan-Korea Symposium on Analytical Chemistry, 2010 年 11 月 2 日, Wuhan (China).

- ③ 荻山群, 嶋崎友美, 近藤善紀, 井上亜沙子, 齋藤伸吾, 原田誠, 岡田哲男, 渋川雅美, 超高温水におけるイオン交換反応: イオンの水和構造変化からみたイオン交換選択性に及ぼす温度効果, 分析化学会第 59 年会, 2010 年 9 月 17 日, 東北大学川内キャンパス (仙台).
 - ④ M. Shibukawa, T. Shimasaki, S. Saito, K. Saitoh, T. Yarita, Superheated water ion-exchange chromatography: A new approach for alteration of selectivity in ion-exchange separation, ACS Organized Session, Pittsburgh Conference 2010, 2010 年 3 月 4 日, Orlando (USA)
 - ⑤ M. Shibukawa (Plenary Lecture), On-Line and On-column Electrochemical Redox Derivatization: An Approach for Enhancement of Separation Selectivity of Liquid Chromatography, 2009 China-Japan-Korea Symposium on Analytical Chemistry, 2009 年 9 月 1 日, 幕張メッセ (千葉).
 - ⑥ 渋川雅美, 疎水性ナノ空間における水の分離機能, 日本化学会第 89 春季年会特別企画講演, 2009 年 3 月 30 日, 日本大学船橋校舎 (千葉)
- ほか 31 件

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 1 件)

名称: 亜鉛の簡易定量法

発明者: 渋川雅美, 齋藤伸吾, 代田大祐, 齋藤和憲

権利者: 埼玉大学, 日本大学

種類: 特許

番号: 2010-122317

出願年月日: 2010 年 5 月 28 日

国内外の別: 国内

〔その他〕

ホームページ等

<http://sucra-rd.saitama-u.ac.jp/search/home.do>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

渋川 雅美 (SHIBUKAWA MASAMI)

埼玉大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号: 60148088

(3) 連携研究者

齋藤 伸吾 (SAITO SHINGO)

埼玉大学・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号: 60343018