

Title	Determination of phenols by novel derivatization and gas chromatography-mass spectrometry
Author(s)	小嶋, 美紀
Citation	大阪大学, 2006, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/46833
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏 名 小 嶋 美 紀

博士の専攻分野の名称 博士(工学)

学位記番号 第 20278 号

学位授与年月日 平成 18 年 3 月 24 日

学位授与の要件 学位規則第 4 条第 1 項該当

工学研究科分子化学専攻

学位論文名 Determination of phenols by novel derivatization and gas chromatography-mass spectrometry
(フェノール類の新規誘導体化法とそれを用いた GC/MS 分析法)

論文審査委員 (主査)

教授 田中 稔

(副査)

教授 井上 佳久 教授 明石 満 教授 三浦 雅博

教授 茶谷 直人 教授 馬場 章夫 教授 神戸 宣明

教授 黒澤 英夫 教授 真嶋 哲朗 教授 安蘇 芳雄

論文内容の要旨

本論文は、フェノール類の高感度かつ高効率な分析法の確立を目的として、新規誘導体化法とそれを用いる GC/MS 分析法の開発の成果をまとめたものであり、緒論、本論 3 章、結論からなっている。

緒論では、本研究の目的と意義およびその背景について述べ、とくに水中の微量フェノール類に関する従来の分析法を紹介し、本研究の概略についても示した。

第 1 章では、フェノール類が室温、30 分という穏和な条件下でペンタフルオロピリジンと高効率で反応すること、およびその誘導体が GC/MS (EI モード) で非常に高感度に分析可能なことを見出した。本法は第 4 級アンモニウム塩を相間移動触媒とした 2 相系の反応であり、抽出・濃縮・誘導体化を 1 工程で行い、分析法の簡略化とともに分析に必要な試料の減量に成功した。本法におけるアルキルフェノール類の検出限界は 6.9-16 ng/L (ノニルフェノールのみ 85 ng/L) であった。

第 1 章で確立した方法では、抽出・誘導体化の速度が有機溶媒の種類と相間移動触媒の量に大きく影響され、反応時間の短縮を図るために有機溶媒にはジクロロメタンを用い、相間移動触媒も大量に使用した。第 2 章では、これらの欠点を克服し、さらなる手順の簡略化を目指して、本誘導体化反応を固相誘導体化法へ応用した。ポリマーベースのアニオン交換型固相 OASIS MAX を用いたイオン交換抽出、逆相型固相 C₁₈ を用いたイオン対抽出により、フェノール類の効果的な抽出、誘導体化に成功した。本法では、イオン交換によりフェノール類を固相に保持、濃縮した後、誘導体化と溶出を同時に行うため、特別な手順が不要となり、また有害なジクロロメタンを使用する必要もなくなった。

第 3 章では、マイクロシリンジの先に作成した有機溶媒の液滴を試料水にさらすことで、分析対象物質を液液抽出する液液マイクロ抽出法 (LPME 法) を本誘導体化反応に応用し、さらに迅速な分析を可能にした。また、本法では抽出したフェノール類を全量分析できるため、わずか 4 mL の水試料量で ng/L レベルの GC/MS/MS 分析が可能なることを明らかにした。

結論では、以上の結果について総括した。

論文審査の結果の要旨

本論文は、フェノール類の高感度かつ高効率な分析法の確立を目的として、新規誘導体化法とそれを用いる GC/MS 分析法の開発の成果をまとめたものである。

(1) 第1章では、フェノール類が室温、30分という穏和な条件下でペンタフルオロピリジンと高効率で反応すること、およびその誘導体が GC/MS (EI) で非常に高感度に分析可能なことを見出している。本法は第4級アンモニウム塩を相間移動触媒とした2相系の反応であり、抽出・濃縮・誘導体化を1工程で行うことにより、分析法の簡略化と分析に必要な試料の減量に成功している。本法におけるアルキルフェノール類の検出限界は 6.9-16 ng/L (ノニルフェノールのみ 85 ng/L) と非常に高感度であることを示している。

(2) 第2章では、反応時間の短縮を図るために有機溶媒にジクロロメタンを用い、相間移動触媒も大量に使用するという第1章で確立した方法の欠点を克服し、さらなる手順の簡略化を目指して、本誘導体化反応を固相誘導体化法へ応用した結果をまとめている。ポリマーベースのアニオン交換型固相 OASIS MAX を用いたイオン交換抽出、逆相型固相 C₁₈ を用いたイオン対抽出により、フェノール類の効果的な抽出、誘導体化に成功している。本法では、イオン交換によりフェノール類を固相に保持、濃縮した後に、誘導体化と溶出を同時に行うため、特別な手順が不要となり、また有害なジクロロメタンを使用する必要もなくなり、上述の欠点の克服と手順の簡素化に成功している。

(3) 第3章では、マイクロシリンジの先に作成した有機溶媒の液滴を試料水にさらすことで、分析対象物質を液液抽出する液液マイクロ抽出法 (LPME 法) を本誘導体化反応に応用し、さらに迅速な分析を可能にしている。また、本法では抽出したフェノール類を全量分析できるため、わずか 4 mL という水試料量で ng/L レベルのフェノール類の GC/MS/MS 分析が可能であることを明らかにしている。

以上、本論文は、ペンタフルオロピリジンを用いたフェノール類の新規誘導体化法として3つの手法を確立し、これらの方法はフェノール類の高感度で効率のよい分析法であることが示されており、分析化学とくに環境分析の分野に大いに貢献するものである。よって、本論文は博士論文として価値あるものと認める。