

助成番号 0614

ミセル動電クロマトグラフィーによる新規有機ホウ素系防汚剤の高感度分析法の開発

富士 恵一

神戸大学大学院海事科学研究科

概要【緒言】 有機スズ化合物に代わる船底防汚剤としてピリジントリフェニルボラン(TPBP)が使用されているが、環境中における分解性などに関しては不明な点が多い。そこで本研究では、キャピラリー電気泳動法(CE)による TPBP および予想される分解生成物であるジフェニルボリン酸(DPB)、フェニルボロン酸(MPB)の分離定量法を開発するために、分析条件に関して予備的検討を行った。

【実験】 内径 75 μm , 全長 72 cm, 有効長 50 cm のキャピラリーを用いた。検出器は紫外可視吸光検出器である。分析条件として、検出波長、泳動液(BGE)の pH, BGE に添加する界面活性剤の種類とその濃度(硫酸ドデシルナトリウム, SDS(0–40 mM)、塩化テトラデシルトリメチルアンモニウム, TTAC(0.2–50 mM))を変化させた。また、TPBP, DPB, MPB の標準溶液として 0.01%ピリジンを添加した 10 mg/l アセトニトリル溶液を調製した。なお、標準溶液中のピリジンの有無の影響を調べるために、ピリジンを添加しない標準溶液も調製した。さらに、分離度の改善を期待して、キャピラリー長(全長 97 cm, 有効長 75 cm)の影響についても検討した。

【結果と考察】 検出波長は、分析目的成分のピーク高さおよびノイズの大きさを考慮し、210 nm とした。BGE の pH が 9.2–10.5 では、TPBP, DPB, MPB を検出できた。pH が高くなるにつれて三者の泳動時間は長くなり、DPB と MPB との泳動時間の差は大きくなった。TPBP を DPB および MPB から分離できたが、DPB と MPB とは分離できなかった。BGE に SDS を 20 mM 添加し、pH を 9.2–10.5 と変化させたところ、三者の泳動時間は短くなったが、DPB と MPB とは分離できなかった。BGE(pH 7.0)中の SDS 濃度を 0–40 mM と変化させたところ、SDS 無しでは三者とも検出できなかった。20 および 40 mM では、TPBP は検出できたが、DPB と MPB は検出できなかった。BGE に TTAC を 0.2 mM 添加した場合、電気浸透流(EOF)を反転できなかった。1–4 mM では、TPBP は検出できず、DPB と MPB は検出できたが、両者の分離はできなかった。20 および 50 mM では、三者とも検出できなかった。pH 10.5 の BGE を使い、標準溶液中ピリジンの有無について検討したところ、ピリジン有りの場合は DPB に比べて MPB の方が早く、ピリジン無しの場合は DPB の方が早く検出された。全体的にはピリジン有りの方が泳動時間は短かったが、大きな違いは見られなかった。キャピラリー有効長が 75 cm の場合は、50 cm の場合と比べて、泳動時間が約 1.2 倍長かったが、DPB と MPB との分離はできなかった。今後は、今回得られた結果を詳細に検討し、より系統的な実験を行うことにより、CE による TPBP, DPB, MPB の分離定量条件を確立したい。

1. 研究目的

船舶の水面下の部分に付着する海洋生物は、船体抵抗を増大させ燃費を悪くするため、船底塗料には生物の付着を防ぐ防汚剤が含まれている。理想的な防汚剤は、船体から海水中に溶出した後に容易に分解し、海洋生物に対する毒性が弱い物質に変化するものである。これまで使用されていた有機スズ化合物は海洋生物に対する毒性が強く、これに代わる新規防汚剤が開発されているが、その一つにピリジントリフェニルボラン(TPBP)がある。TPBP は日本で開発され、1995 年にこれを含む船底塗料として

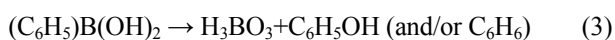
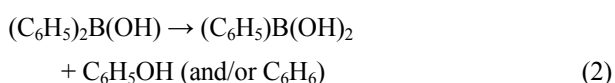
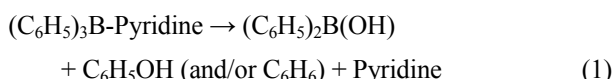
上市された。TPBP は水に対する溶解性が低いために防汚効果が長く続き、海水中に溶出後は迅速に分解するといわれているが¹⁾、環境中における分解性、分解生成物などに関しては不明な点が多い。その理由として、関連した種の多くが環境中において不安定であること、TPBP が分解して生成したホウ酸と、もともと海水中に含まれているホウ酸とを区別できないこと、TPBP および予想される分解生成物の分析法が確立されていないことが挙げられる。そこで本研究では、キャピラリー電気泳動法(CE)による TPBP および予想される TPBP の分解生成物であるジフェ

ニルボリン酸 (DPB)、フェニルボロン酸 (MPB) の分離定量法を開発するために、分析条件に関して予備的検討を行った。

2. 研究方法

2.1 TPBP およびその分解生成物

Fig. 1 に TPBP, DPB, MPB の構造式を示す。また、水溶液中における TPBP の分解機構は、式(1)–(3)のように表されるといわれている¹⁾。



Amey と Waldron¹⁾ は、50 ppm の TPBP を含む人工海水を調製し、光を遮断して曝気したところ、TPBP が (1)–(3) に示す物質に分解されたと述べている。なお、好気的および嫌気的条件下のどちらの場合においてもベンゼンは観察されなかった。彼らはまた、7.5 ppm の TPBP を含む人工海水を曝気しながら、低圧水銀ランプ (5.5 ワット, 254 nm) を照射した。その結果、TPBP, DPB, MPB は一時間以内に分解されたと述べている。

2.2 TPBP および分解生成物の分析法

小田ら²⁾ は、水質試料中の TPBP を固相抽出後、アセトニトリルで溶出し、抽出液に窒素を吹き付けて濃縮後、高速液体クロマトグラフィー (HPLC) により定量する方法を

開発した。試料量 250 mL を 1 mL に濃縮した場合の TPBP の検出限界 (LOD) は、3.23 $\mu\text{g/L}$ であった (濃縮操作を行わない場合は 810 $\mu\text{g/L}$)。純水、河川水、海水を用いて TPBP の添加回収実験を行った結果、純水の場合には、回収率は 90–99%、測定値の相対標準偏差は 7.5–10.1% と比較的良好な結果を示した。しかし、河川水の場合には、回収率は 39–56%、相対標準偏差は 6.8–20.1% であり、海水の場合には、回収率は 46–50%、相対標準偏差は 7.1–32.8% であり、回収率および再現性とも満足できる結果は得られなかった。Takahashi ら³⁾ は、船底塗料から海水中に溶け出した TPBP を固相抽出後、アセトニトリルとピリジンの混合溶液で溶出し、HPLC により定量する方法を開発した。試料量 100 mL の場合、TPBP の定量限界は 0.5 $\mu\text{g/L}$ であった (濃縮操作を行わない場合は 50 $\mu\text{g/L}$)。また、海水を用いた添加回収実験の回収率は 96–97% であり、本法を TPBP の溶出速度測定に応用した。Hanada ら⁴⁾ は、水溶液中の TPBP を酸性条件下で固相抽出し、HPLC/質量分析法 (MS) により定量する方法を開発した。500 倍濃縮した場合の TPBP の LOD は、0.023 $\mu\text{g/L}$ であった (濃縮操作を行わない場合は 12 $\mu\text{g/L}$)。純水、河川水、海水を用いた添加回収実験における TPBP の回収率はそれぞれ、92.3, 85.3, 100% と良好な結果が得られている。

なお、Amey と Waldron¹⁾ は、HPLC により、30 ppb 以下の TPBP、ベンゼン、フェノール、ピリジン、DPB、MPB を分析でき、現在は、本法の高感度化とホウ酸定量法開発を行っていると述べているが、詳細な操作法は示されていない。

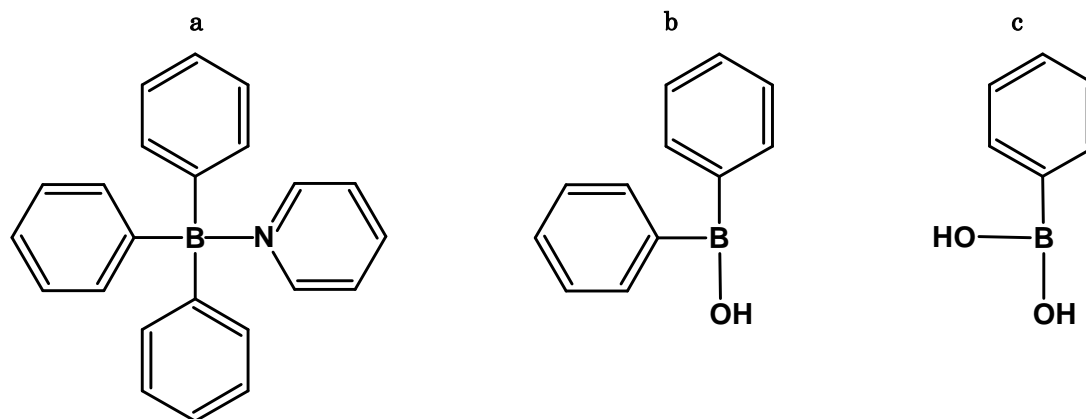


Fig. 1 Structures of TPBP, DPB, and MPB.
a, pyridine triphenyl boron (TPBP); b, diphenylborinic acid (DPB); c, phenylborinic acid (MPB)

2.3 キャピラリー電気泳動法の概要

Fig. 2 にキャピラリー電気泳動装置の概略を示す。まず左右の泳動液 (BGE) 容器と内径 50–100 μm のフューズドシリカ製キャピラリーに BGE を満たす。ついで右側のキャピラリー端を試料容器に挿入し、左側の BGE 容器側を減圧し、試料をキャピラリー内に吸引する。右側のキャピラリー端を再び BGE 容器に戻し、高電圧電源により、左右の BGE 容器中の電極に高電圧を印加する。試料中の各成分は、キャピラリー内で発生する電気浸透流 (EOF) 及び電気泳動によりキャピラリー内を移動し、電気泳動移動度の違いによって分離され、吸光検出器により検出される。通常、EOF は陽極から陰極に向かって流れ、その大きさは電気泳動移動度より大きい。

本法は、キャピラリー断面における EOF の速度がほぼ均一であるため、高い分離能を有する。一方、キャピラリー内径が光路長となるため、濃度感度が十分でないが、これを補うため、各種オンライン濃縮法が提案されている。

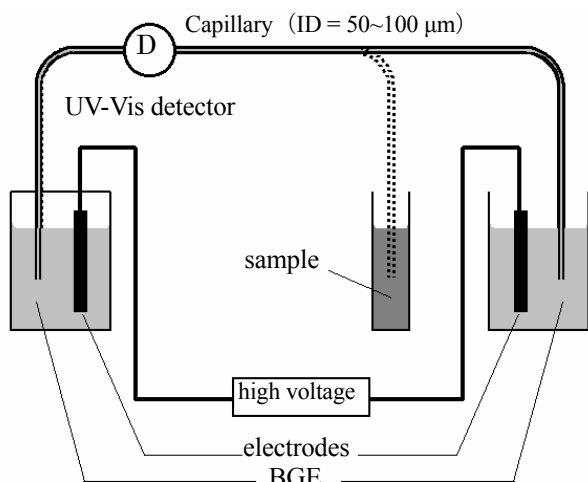


Fig. 2 Basic schematic of CE instrument. BGE, background electrolyte

2.4 ミセル動電クロマトグラフィー

中性成分は EOF のみにより移動するため、通常の CE では中性成分どうしを分離することができない。このような場合、界面活性剤を BGE に添加してミセルを形成し、中性成分とミセルとの相互作用 (疎水性相互作用および静電的相互作用) の差を利用することにより中性成分どうしを分離することができるようになる。この方法をミセル動電クロマトグラフィー (MEKC) といい、イオン性成分および中性成分の両方が含まれている試料の分析に用いられる。

2.1 で示したように、TPBP が分解される過程で中性成分が生じることが予想される。そこで本研究では MEKC についても検討した。

ここで、ミセルとは以下のようなものをいう。BGE に添加される界面活性剤濃度がある値 (臨界ミセル濃度) を越えると、個々の界面活性剤分子の集合体を形成する。これをミセルと呼ぶ。界面活性剤の疎水性部分は、親水性の BGE と相互作用しないため中心を向き、電荷をもった親水性の部分は、BGE の方に向くのでミセルは球形になる。Fig. 3 に陰イオン性ミセルの構造を示す。

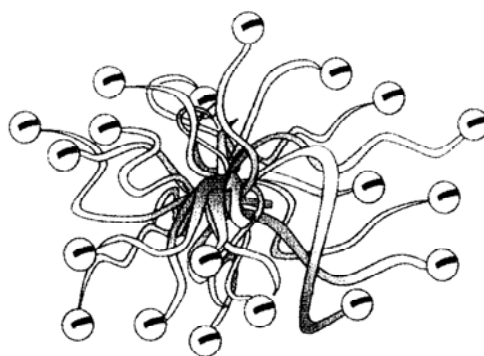


Fig. 3 Structure of anionic micelle

2.5 装置

装置は、紫外-可視吸光検出器を備えたパーキンエルマー製キャピラリー電気泳動装置 270A-HT を用いた。キャピラリーはジーエルサイエンス製フューズドシリカ管 (内径 75 μm , 外径 375 μm , 全長 72 あるいは 97 cm, 有効長 50 あるいは 75 cm) である。データ処理には、日立製 D-2500 クロマトインテグレータを使用した。pH 測定には、堀場製カスターニーLAB pH メーター F-22 を使用した。

2.6 試薬

試薬はすべて特級品を用いた。BGE の pH は、以下のようにして調整した。pH 7.0 の場合は、20 mM 四ホウ酸ナトリウム (ナカライテスク製) と 20 mM リン酸二水素ナトリウム (ナカライテスク製) の混合割合を変えて調整した。pH 9.2–10.5 は 20 mM 四ホウ酸ナトリウムに 1 M 塩酸 (和光純薬製) あるいは 1 M 水酸化ナトリウム (ナカライテスク製) を加えて調整した。ピリジントリフェニルボラン (TPBP)、ジフェニルボリン酸 (DPB)、フェニルボリン酸 (MPB) は、北興化学工業より入手した。TPBP, DPB, MPB の標準溶液は、濃度が 1,000 mg/L となるようにアセトニトリル (ナカライテス

ク製)を用いて調製し、分解を押さえるために1%ピリジン(ナカライテスク製)を添加し、アルミホイルで遮光し、冷蔵庫に保存した。なお、ピリジンを添加しないものも調製した。これより低濃度のものは、アセトニトリルで適宜希釈した。また、陰イオン界面活性剤として硫酸ドデシルナトリウム(SDS, ナカライテスク製)、陽イオン界面活性剤として塩化テトラデシルトリメチルアンモニウム(TTAC, 東京化成工業製)を用いた。溶液調製の際に使用した純水は、ヤマト科学WG220型蒸留水製造装置および日本ミリポア工業Milli-QII純水製造装置により得られたものである。なお、BGE、標準溶液は使用する前に0.45 μm のメンブランフィルター(アドバンテック製)で濾過した。

2.7 操作法

以下の操作法により分析を行った。まず、検出器の波長を210 nm、恒温槽温度を30°Cに設定した。新しいキャピラリーは、使用前に1 M水酸化ナトリウムで40分、純水で10分洗浄した。ついで、BGEをキャピラリーに3分充填した。TPBP, DPB, MPBの標準溶液を真空吸引法(5 in. Hg)により1秒(キャピラリー全長が72 cmの場合は約21 nL, 97 cmの場合は15 nL)あるいは3秒(それぞれ63, 45 nL)注入した。試料注入側を陽極として10あるいは15 kVの電圧を印加した。得られた泳動時間より分離状況を確認し、ピーク面積及びピーク高さを用いて検量線を作成した。なお、毎分析時、BGEを充填する前に0.1 M水酸化ナトリウムを3分流してキャピラリーを洗浄すると再現性の良い結果が得られた。

上記操作法に基づき、検出波長(190–220 nm)、BGEのpH(9.2–10.5)、BGEに添加する界面活性剤の種類とその濃度(SDSは0–40 mM、TTACは0–50 mM)を変化させた。さらに、分離に対する標準溶液中のピリジンの有無、キャピラリー有効長(50, 75 cm)の影響についても検討した。

3. 研究結果と考察

3.1 検出波長

BGEとして20 mM SDSを含む20 mMホウ酸ナトリウム溶液(pH 9.2)を用い、検出波長を190, 195, 200, 205, 210, 215, 220 nmと変化させ、10 mg/L TPBP標準溶液(0.01%ピリジンを含むアセトニトリル溶液)を分析した。その結果、Fig. 4に示すように、波長が短くなるにつれてピーク高さは高くなったが、ノイズの大きさやベースラインの変動も増大した。したがって検出波長は210 nmとした。

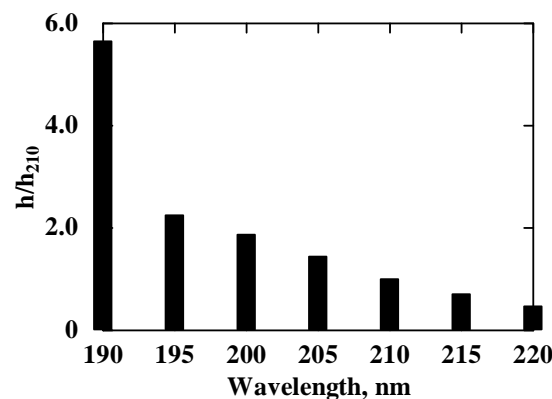


Fig. 4 Effect of wavelength on peak height for TPBP. h = Peak height; h_{210} = peak height at 210 nm. Electrophoretic conditions: capillary, $L_{\text{tot}} = 72$ cm, $L_{\text{det}} = 50$ cm, ID 75 μm , OD 375 μm ; BGE, 20 mM sodium tetraborate + 20 mM SDS (pH 9.2); voltage, -15 kV; wavelength for detection, 190–220 nm. Sample: 10 mg/L TPBP in acetonitrile containing 0.01% pyridine; vacuum injection period, 3 s (63 nL).

3.2 BGEのpH

BGEとして20 mMホウ酸ナトリウム溶液を用い、pHを9.2, 10, 10.5と変化させ、10 mg/LのTPBP, DPB, MPB溶液(0.01%ピリジンを含むアセトニトリル溶液)を分析した。その結果、Fig. 5に示すように、pHが高くなるにつれて三者の泳動時間は長くなり、pH 10以上では、TPBPとDPBあるいはMPBとを完全に分離することができた。pH 10.5では、DPBとMPBとの泳動時間の差はもっとも大きくなったが、両者を分離することはできなかった。

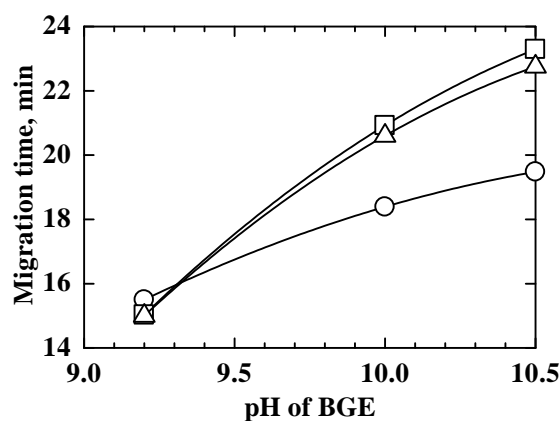


Fig. 5 Effect of pH of BGE on migration time for TPBP, DPB, and MPB. \circ : TPBP; \square : DPB; \triangle : MPB. Electrophoretic conditions: capillary is as shown in Fig. 4; BGE, 20 mM sodium tetraborate (pH 9.0–10.5); voltage, -10 kV; wavelength for detection, 210 nm. Sample: 10 mg/L of each analyte in acetonitrile containing 0.01% pyridine; vacuum injection period, 3 s (63 nL)

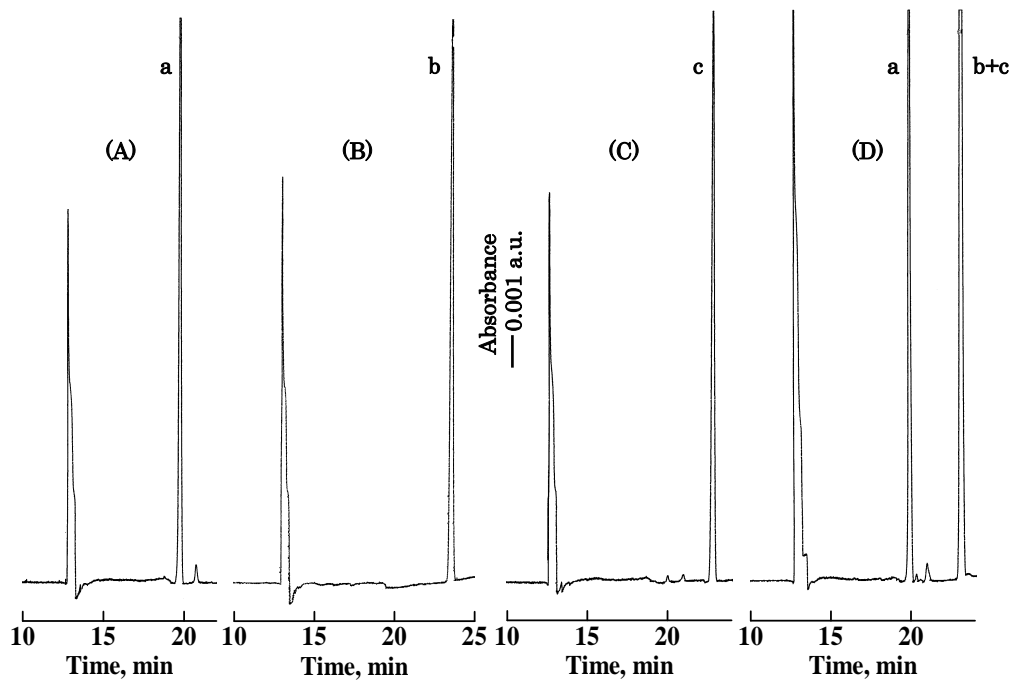
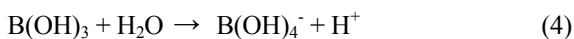


Fig. 6 Electropherograms for the separation of TPBP, DPB, and MPB.

(A) TPBP; (B) DPB; (C) MPB; (D) TPBP + DPB + MPB. BGE, 20 mM sodium tetraborate (pH 10.5); sample: 10 mg/L of each analyte in acetonitrile containing 0.01% pyridine and those mixture; vacuum injection period, 3 s (63 nL). Other electrophoretic conditions are shown in Fig. 5. Identification of peaks: a, TPBP; b, DPB; c, MPB

Fig. 6はpH 10.5の場合のエレクトロフェログラムである。ここで、pHが高くなるにつれて、三者の泳動時間が長くなった原因について考えてみる。Fig. 1からわかるように、TPBP, DPB, MPBはホウ酸(pKa = 9.23)と構造が似ている。ホウ酸は弱い一塩基酸であるが、B(OH)₃のHがプロトン解離するのではなく、Bがルイス酸として働いて、H₂OからOH⁻を奪うことにより酸性を呈する⁵⁾。すなわち、



したがって、DPB および MPB の場合も同様に、pHが高くなるにつれてOH⁻を奪うことによって移動度(EOFの向きと反対)が増大し、泳動時間が長くなったと考えられる。TPBPの場合もピリジンが外れ、同様の結果になったものと推察される。

Takedaら⁶⁾⁷⁾は、陰イオン界面活性剤としてSDSを用いたMEKCにより、ビスフェノールAおよびアルキルフェノール類の分離について検討している。そこで、BGEにSDSを20 mM添加し、pHを9.2, 10, 10.5と変化させた。その結果、Fig. 7に示すように、三者の泳動時間はSDSを添加しなかった場合より短くなった。pH 10以上では、TPBPとDPBあるいはMPBとを完全に分離できたが、

DPBとMPBとは分離できなかった。

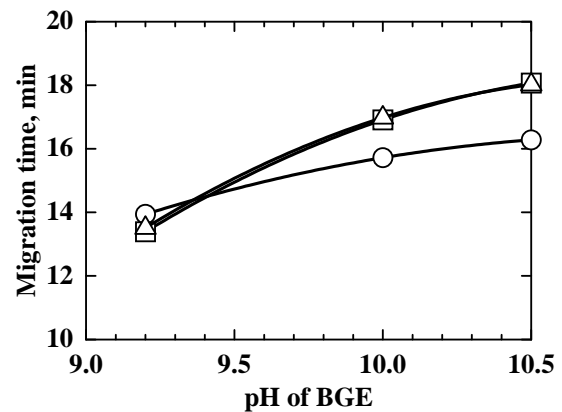


Fig. 7 Effect of pH of BGE on migration time for TPBP, DPB, and MPB.

BGE, 20 mM sodium tetraborate + 20 mM SDS (pH 9.2-10.5). Other electrophoretic conditions, symbols, and samples are shown in Fig. 5.

3.3 SDSの濃度

3.2で述べた理由により、pHが低い場合には、TPBP, DPB, MPBとも中性の状態であることが予想された。このような場合には、2.4で述べたMEKCが適用できる。

そこで、pH 7.0のBGEを用い、BGE中のSDS濃度を

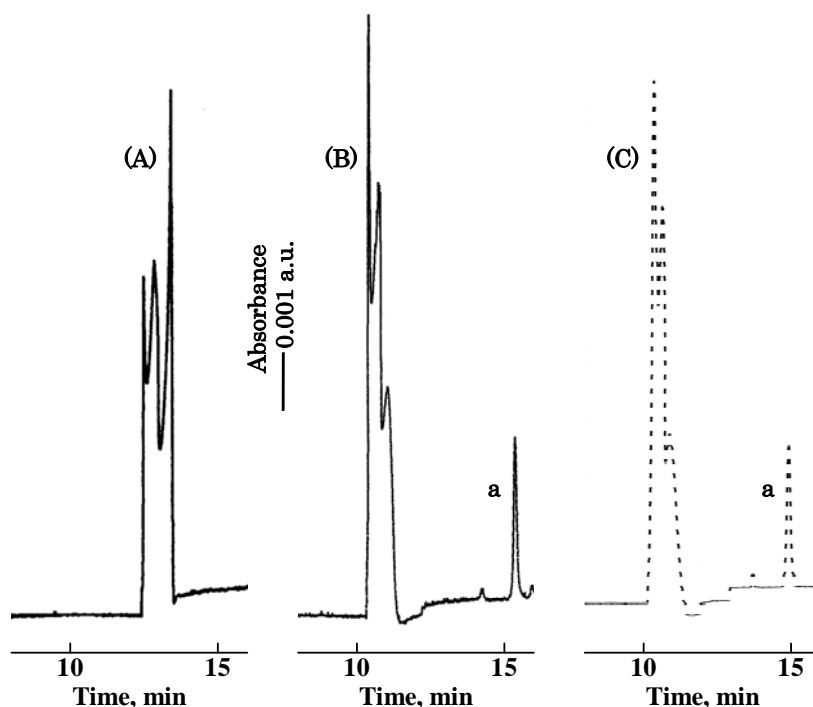


Fig. 8 Effect of concentration of SDS on the separation of TPBP, DPB, and MPB. (A) 0 mM; (B) 20 mM; (C) 40 mM. BGE, 20 mM sodium tetraborate + 20 mM sodium dihydrogen phosphate containing 0-40 mM SDS (pH 7.0); sample: 10 mg/L TPBP + 10 mg/L DPB + 10 mg/L MPB in acetonitrile; vacuum injection period, 3 s (63 nL). Other electrophoretic conditions and identification of peaks are as shown in Fig. 5 and Fig. 6, respectively.

0, 20, 40 mMと変化させた。その結果、Fig. 8に示すように SDS 無しでは三者を検出することができなかった。20 および 40 mM では、TPBP は検出できたが、DPB と MPB は検出できなかった。TPBP は SDS と相互作用することにより、検出されたと考えられる。一方、DPB および MPB は SDS とまったく相互作用しなかったため、検出されなかったものと推察される。

3. 4 TTAC の濃度

MEKC においては、分析目的成分と反対の電荷を持つミセルを用いれば、静電的相互作用も期待される⁸⁾。Takeda ら⁹⁾は、陽イオン界面活性剤として臭化テトラデシルトリメチルアンモニウム(TTAB)を用いた MEKC により、ビスフェノール A およびアルキルフェノール類の分離について検討している。そこで、pH 10.5 の BGE に TTAC を 0.2, 1, 2, 4, 20, 50 mM 添加した。その結果、0.2 mM 添加した場合には EOF を反転できなかった。1-4 mM では、Fig. 9 に示すように TPBP は検出できず、DPB と MPB は検出できたが、両者の分離はできなかった。20 および 50 mM では、三者とも検出できなかった。これらの原因については、より詳細な検討を要する。

3. 5 標準溶液中のピリジンの有無

pH 10.5 の BGE を用い、TPBP, DPB, MPB の分離に対する標準溶液中のピリジンの影響について検討した。その結果、ピリジンを含む場合は DPB に比べて MPB の方が早く、ピリジンを含まない場合は DPB の方が早く検出された。全体的にはピリジンを含む標準溶液より含まない標準溶液の方が泳動時間は短かったが、大きな差は見られなかった。

3. 6 キャピラリー有効長

pH 10.5 の BGE を用い、DPB と MPB との分離に対するキャピラリー有効長の影響について検討した。その結果、75 cm の場合は、50 cm の場合と比べて、泳動時間が約 1.2 倍長かったが、DPB と MPB との分離は達成できなかった。

3. 7 再現性に対するキャピラリー洗浄効果

ピーク面積、ピーク高さ、泳動時間の再現性に対するキャピラリー洗浄の効果を調べるために、pH 10.5 の BGE を用い、試料として 10 mg/L MPB 標準溶液を 4 回連続して分析した。その結果を Table 1 に示す。毎分析時キャピラリーを 0.1 M 水酸化ナトリウムで洗浄することにより、明らかに再現性の向上がみられた。

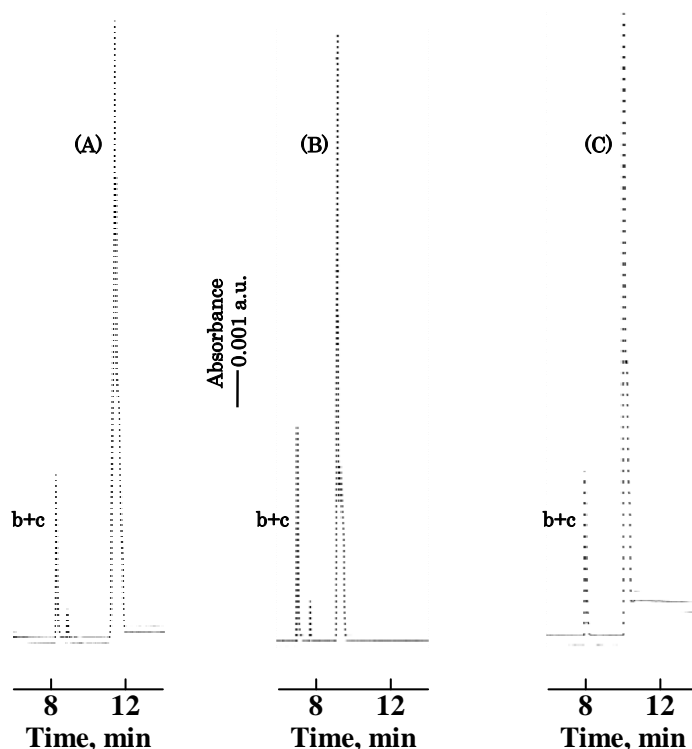


Fig. 9 Effect of concentration of TTAC on the separation of TPBP, DPB, and MPB. (A) 1 mM; (B) 2 mM; (C) 4 mM. BGE, 20 mM sodium tetraborate containing 1-4 mM TTAC (pH 10.5); sample: 10 mg/L TPBP + 10 mg/L DPB+10 mg/L MPB in acetonitrile; vacuum injection period, 1 s (21 nL). Other electrophoretic conditions and identification of peaks are as shown in Fig. 5 and Fig. 6, respectively.

Table 1 Effect of rinsing capillary with 0.1 M NaOH between run on RSDs (%) for peak area, peak height, and migration time for MPB

	Area	Height	Time
Without rinsing	4.4	4.3	0.95
With rinsing	1.8	0.79	0.61

a) Electrophoretic conditions are as shown in Fig. 6.
 b) Sample: 10 mg/L MPB in acetonitrile containing 0.01% pyridine, four determinations; vacuum injection period, 1 s (21 nL).

3. 8 検量線

試料として 0-10 mg/L TPBP を含むアセトニトリル溶液 (0-0.01% ピリジン添加) を調製し、BGE として 20 mM SDS を添加した 20 mM ホウ酸ナトリウム溶液 (pH 9.2) を用い、TPBP の検量線を作成した。その結果、Fig. 10 に示すように、ピーク面積、ピーク高さのどちらを用いた場合でも直線性のよい検量線が得られた。

ピーク面積を用いた場合の TPBP (x, 0-10 mg/L) の検量線は、 $y = 7.13 \times 10^3 x - 1.38 \times 10^3$ ($r = 0.9979$) であり、ピ

ーク高さを用いた場合は、 $y = 1.22 \times 10^3 x - 1.82 \times 10^2$ ($r = 0.9986$) であった。本法の相対標準偏差 (RSD) と検出限界 (LOD) を Table 2 に示す。

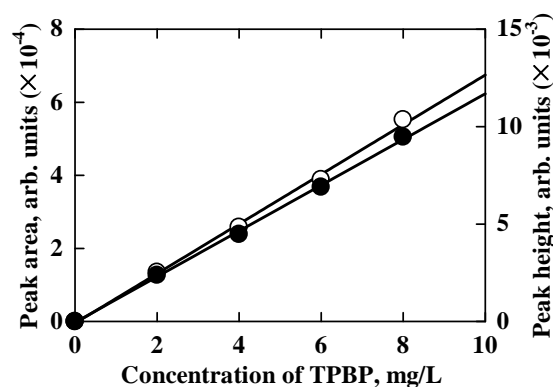


Fig. 10 Calibration graphs for TPBP. ○: peak area; ●: peak height. Wavelength for detection: 210 nm. Other electrophoretic conditions are as shown in Fig. 4. Capillary was pre-rinsed with 0.1 M NaOH for 3 min between each run. Sample: TPBP in acetonitrile containing 0-0.01% pyridine; vacuum injection period, 3 s (63 nL).

小田ら¹⁾のHPLCによる方法では、濃縮操作を行わなかった場合のTPBPのLODは810 µg/Lであった。同様に濃縮操作を行わなかった場合、Takahashiら²⁾のHPLCによる方法では、TPBPの定量限界は50 µg/Lであり、Hanadaら³⁾のHPLC/MSによる方法では、TPBPのLODは12 µg/Lであった。したがって、本法によるTPBPのLODは、小田らの方法より低く、TakahashiらやHanadaらの方法とほぼ同程度であると考えられる。今回は、TPBP定量の高感度化については、検討できなかったが、試料注入量を増加し、オンライン濃縮法を併用することにより、本法は、他の方法より高感度な分析法となりうることが示唆された。

Table 2 Precision and detection limit of determination of TPBP^{a)}

RSD (%) ^{b)}			LOD (µg/L, S/N=3)
Area	Height	Time	
1.5	3.0	0.42	7.3

a) Electrophoretic conditions are as shown in Fig. 10.

b) Sample: 10 mg/L TPBP in acetonitrile containing 0.01% pyridine, eight determinations; vacuum injection period, 3 s (63 nL).

3.9 フェノールの検出

2.1で示したように、TPBPの分解生成物の一つとしてフェノールが考えられる。そこで、フェノールの検出に対

するBGEのpHの影響について検討した。その結果、Fig. 11に示すように、pHが高くなるにつれてフェノールの泳動時間は長くなり、pH 10では鋭いピークとして検出された。これは、pHの増大とともにフェノール(pKa = 10.0)の解離が進むため、フェノールの移動度(向きはEOFと反対)が増大し、泳動時間が長くなったためである。

4. 今後の課題

CEによるTPBP, DPB, MPBの分離定量条件に関して予備的検討を行った。その結果、DPBとMPBとは分離できなかったが、TPBPと他の二者とは分離でき、TPBPのLODは、今までに報告された方法のLODと比較して低いか同程度であり、本法はTPBPの分解挙動を調べる有用な分析法になりうることが示唆された。今後は、今回得られた結果を詳細に検討し、より系統的な実験を行うことにより、CEによるTPBP, DPB, MPBの分離定量条件を確立し、オンライン濃縮法によりさらなる高感度化を達成したい。

本研究にご援助頂きましたソルト・サイエンス研究財団に感謝申し上げます。また、本実験に協力頂いた本学の関原正樹、良田一樹学生、試料をご提供頂いた北興化学工業の橋本陽一氏、実験を行うにあたり有益なご助言を頂いた本学の齋藤惠逸教授および岡村秀雄助教授に感謝申し上げます。

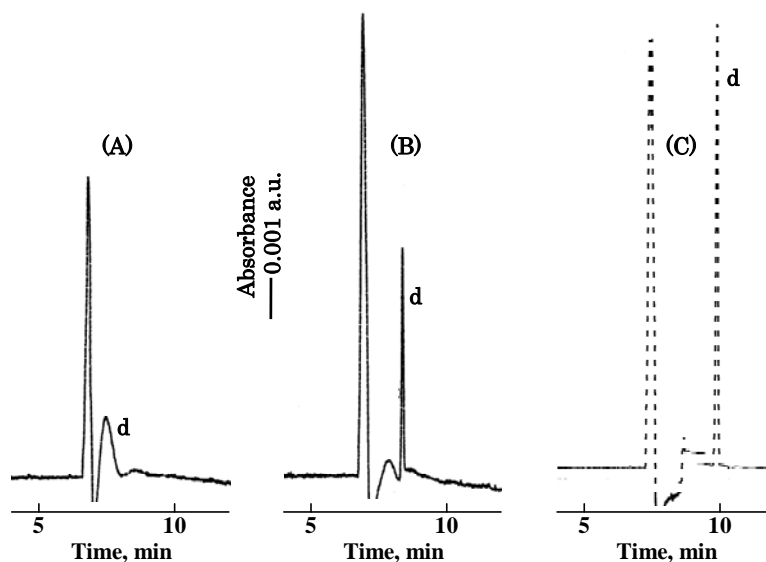


Fig. 11 Effect of pH of BGE on the detection of phenol.

(A) pH 9.2; (B) pH 9.5; (C) pH 10. BGE, 20 mM sodium tetraborate + 20 mM SDS (pH 9.2–10); sample: 10 mg/L phenol in acetonitrile. Other electrophoretic conditions are as shown in Fig. 10. Identification of peaks: d, phenol.

文 献

- 1) R. L. Amey, C. Waldron: *Proceedings of International Symposium on Antifouling Paint and Marine Environment*, p. 234 (2004) Tokyo.
- 2) 小田達也, 菅原雅哉, 西野茂幸: 札幌市衛研年報, 25, 82 (1998).
- 3) K. Takahashi, E. Yoshikawa, M. Akiyama, K. Kitaori, S. Masuoka: *Proceedings of International Symposium on Antifouling Paint and Marine Environment*, p. 196 (2004) Tokyo.
- 4) Y. Hanada, T. Tanizaki, M. Koga, H. Shiraishi, M. Soma: *Anal. Sci.*, 18, 445 (2002).
- 5) 木田茂夫: “無機化学”, p. 134 (2007), (裳華房).
- 6) S. Takeda, S. Iida, K. Chayama, H. Tsuji, K. Fukushi, S. Wakida: *J. Chromatogr. A*, 895, 213 (2000).
- 7) S. Takeda, A. Omura, K. Chayama, H. Tsuji, K. Fukushi, M. Yamane, S. Wakida, S. Tsubota, S. Terabe: *J. Chromatogr. A*, 1014, 103 (2003).
- 8) M. Gong, K. R. Wehmeyer, P. A. Limbach, W. R. Heineman: *J. Chromatogr. A*, 1125, 263 (2006).
- 9) S. Takeda, A. Omura, K. Chayama, H. Tsuji, K. Fukushi, M. Yamane, S. Wakida, S. Tsubota, S. Terabe: *J. Chromatogr. A*, 979, 425 (2002).

No. 0614

Highly Sensitive Micellar Electrokinetic Chromatography for Determination of Novel Organoborane Antifoulant

Keiichi Fukushi

Faculty of Maritime Sciences, Kobe University

Summary

We describe separation of pyridine triphenyl boron (TPBP) which is used in commercial anti-fouling coatings for both hull and fishnet applications and its decomposition products such as diphenylborinic acid (DPB) and phenylboronic acid (MPB) by capillary electrophoresis (CE). The following analytical conditions were examined: detection wavelength; pH of the background electrolyte (BGE, 9.2-10.5); kinds and concentrations of surfactants added to the BGE (0-40 mM for sodium dodecyl sulfate (SDS) and 0.2-50 mM for tetradecyltrimethylammonium chloride (TTAC)). We also examined the effects of pyridine in the standard solutions of TPBP, DPB, and MPB and capillary length for the separation of these analytes. As a result, complete separation of TPBP and DPB (or MPB) was achieved although DPB and MPB were not separated. The LOD (limit of detection) for TPBP was 7.3 $\mu\text{g/L}$ at S/N of three when 20 mM sodium tetraborate solution containing 20 mM SDS was used as the BGE. The respective values of the RSD (relative standard deviation) of the peak area, peak height, and migration time for TPBP were 1.5, 3.0, and 0.42% (n=8). It was suggested that the proposed CE method could be useful for the investigation of decomposition behavior of TPBP.