

研究種目：基盤研究 (C)
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19550081
 研究課題名 (和文) 液状イオン会合体の高濃縮抽出溶媒としての評価と環境分析への応用

研究課題名 (英文) Evaluation of liquid organic ion associates formed in aqueous solution as extractant for enrichment of traces and its application to environmental analysis

研究代表者

波多宣子 (HATA NORIKO)

富山大学大学院・理工学研究部・准教授

研究者番号：90134999

研究成果の概要：液状イオン会合体の高濃縮抽出溶媒としての評価をおこなった。その結果、液状イオン会合体は極性が高く、有機無電荷成分のみならず、イオン対抽出の優れた媒体であることがわかった。また、環境分析への応用として、水相からの液状有機イオン会合体相の生成による環境水のニッケルやパラジウムの高濃縮/黒鉛炉原子吸光光度定量法、水相からの液状有機イオン会合体相の多層生成によるホルムアルデヒド定量法などを開発した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,900,000	870,000	3,770,000
2008年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：

科研費の分科・細目：

キーワード：

1. 研究開始当初の背景

化学物質による環境汚染への意識が高まる中で、分析化学の前処理の手法においても、環境負荷の小さい技術の開発が求められている。その有効な解決策のひとつは使用している試薬や溶媒を環境負荷の小さいものに代えることであり、たとえば、溶媒抽出に代わって固相抽出が広く用いられるようになった。しかし、環境負荷の低減のために最も確実なのはダウンサイジング (少量化) することである。試料の少量化によって、用いる試薬や溶媒の量が減り、結果として廃液の減量となる。さらには作業時間の短縮やコストダウンへとつながる。試料のダウンサイジングを有

効に行うためには高濃縮分離技術の開発が必須であると考え、新しい分離技術の探索を行ってきた。その中で、適当な組み合わせの有機の陽イオンと陰イオンを水相で混合すると、微量のイオン会合体が油状の有機相として分離し、その相の生成の際に水中に溶存している疎水性の化学物質を効率よく抽出することを見出した。この方法を用いる ppb レベルのアンモニアの吸光光度定量法を開発することができた (Hata, *et al.*, *Anal. Sci.*, **18**, 697 (2002))。その後、この方法の原理を利用して、サブ $\mu\text{g/L}$ レベルの亜硝酸の吸光光度定量法、サブ $\mu\text{g/L}$ レベルのフタル酸ジ (2-エチルヘキシル) (DEHP) の HPLC/UV 多波長検出法、

ng/Lレベルのカドミウムの高濃縮／黒鉛炉原子吸光度定量法(GF-AAS)などの環境水中の微量成分の高感度計測法を開発した。

この分離法には、次のような特長があり、環境負荷の小さい新しい分離技術としての有用性を確信するに至っている。

- ① 1回の操作で130～20000倍の高倍率濃縮が可能である。
- ② 使用する試薬、試料水量、廃棄物量をダウンサイジングすることができる。
- ③ たった1本の遠心沈殿管で抽出・濃縮から測定溶液の調製まで行なうことができるため、実験室環境からの汚染を抑制することが可能であり、洗浄等の操作も簡便である。

しかし、この技術をさらに発展させるためには、目的成分に応じた分離システムの設計が可能でなければならない。そのためには、有機陰・陽イオンの組み合わせを種々変えて、①生成するイオン会合体相の性状(粘性、比重、形状など)との関係、②化学物質の抽出能との関係、を明らかにする必要がある。

2. 研究の目的

- (1) 有機陽・陰イオンの組み合わせと生成するイオン会合体の性状との関係

有機陽・陰イオンの組み合わせを変え、生成した種々のイオン会合体の粘性、比重、形状などの性状との関係を調べる。有機陽・陰イオンとしては、pHの影響を考慮しなくても済むように、第4級アンモニウムイオンとスルホン酸イオンを中心に検討を行う。

- (2) 有機陽・陰イオンの組み合わせと化学物質の抽出能との関係

有機陽・陰イオンの組み合わせを変え、種々のイオン会合体を生成させ、化学物質のイオン会合体／水間分配定数を求める。化学物質としては、フタル酸エステル類やエストロゲン(エストロン、17β-エストラジオールなど)、あるいは、農薬などを中心に検討を行う。

- (3) 環境分析への応用

評価した液状イオン会合体を高濃縮抽出溶媒として、目的成分に応じた分離システムを設計し、河川水や海水、下水処理水中の微量環境汚染物質(フタル酸エステル類など)の高感度計測法を開発する。

3. 研究の方法

- (1) 液状イオン会合体の高濃縮抽出溶媒としての評価

液状イオン会合体を高濃縮抽出溶媒として評価するために、有機陽イオンと有機陰イオンの組み合わせを種々変えて、生成

した種々のイオン会合体の粘性、比重、形状などの性状との関係を調べる。化学物質の抽出能との関係について調べる。

- ① 有機陽・陰イオンの組み合わせと生成した液状イオン会合体性状との関係

有機陽イオンと有機陰イオンの組み合わせを変え、生成した種々のイオン会合体の粘性、比重、形状などの性状との関係を調べる。有機陽・陰イオンとしては、特にpHの影響を考慮する必要のない、第4級アンモニウムイオンとスルホン酸イオンを中心に検討する。

溶媒のアクセプタ性の強さを表す E_T 値(いろいろな溶媒中におけるピリジニウム-Nフェノールベタインの吸収極大の波長から計算)などを測定する。

- ② 有機陽・陰イオンの組み合わせと化学物質の抽出能との関係

有機陽・陰イオンの組み合わせを変え、種々のイオン会合体を生成させ、化学物質S(エストロゲンや農薬など)を抽出し、化学物質の液状イオン会合体／水分定数(図1参照)

$K_D = \frac{[S]_{\text{液状イオン会合体}}}{[S]_{\text{水相}}}$ を測定し、オクタノール／水分定数 K_{ow} と比較し、液状イオン会合体の評価を行う。

化学物質としては、フタル酸エステル類やエストロゲン(エストロン、17β-エストラジオールなど)、あるいは、農薬などを中心に検討を行う。

液状イオン会合体を構成する有機陽イオンや有機陰イオン自身に由来するピークや有機陽イオンや有機陰イオンに含まれる不純物が検出を妨害することがある。妨害の少ない有機陽イオンや有機陰イオンの組み合わせの探索、試薬の有効な精製方法などを検討する。HPLCにUV検出器や電気化学検出器、本研究課題で購入した蛍光検出器を接続し、それぞれの検出に妨害とならない液状イオン会合体(有機陽イオンや有機陰イオンの組み合わせ)や検出法を探る。

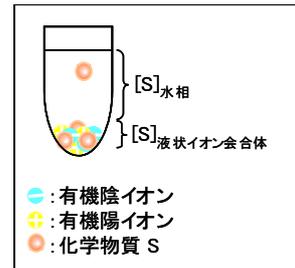


図1 化学物質の液状イオン会合体／水間の分配

- (2) 環境分析への応用

- ① 先に、カドミウムの液状イオン会合体抽出／高感度計測法に対して開発した分離システムが、他の金属イオンにも適用可能かを確認するために、ニッケルなどの重金属に対して、液状イオン会合体抽出による高感度計測法の適用を検討する。黒鉛炉原子

吸光光度法 (GF-AAS) の検出限界は、ニッケル、コバルトとも 100 $\mu\text{g/L}$ である。河川水中の濃度は、ニッケルが 2 ~ 4 $\mu\text{g/L}$ といわれているので、液状イオン会合体抽出によって数 100 倍濃縮することにより、環境水中のニッケルやコバルトを測定できるようになると考えられる。

計画している分離システムとしては、金属イオンを、キレート錯イオンとし、これを液状イオン会合体に濃縮し、GF-AASにより測定するというものである。

そのために、キレート錯イオン生成時の pH の検討、化学修飾剤の検討、灰化温度や原子化温度の検討、試薬の精製法の検討などを行う。ニッケルあるいはコバルトの液状イオン会合体抽出による GF-AAS による高感度計測法を確立し、実際の環境水の測定に応用する。

- ② 微量有機化学物質を環境分析するための検討を行う。

試料水 40 mL、液状イオン会合体 7 μL としたとき、液状イオン会合体/水分配定数の対数が 5 以上 ($\log K_D \geq 5$) であれば、液状イオン会合体への化学物質 S の抽出率は 95% 以上となり、 $\log K_D \geq 5.8$ であれば、抽出率は 99% 以上となる。ある液状イオン会合体の組み合わせにおいて、 $\log K_D \geq 5$ の化学物質 S があれば、そして、河川水や海水など環境水の測定への応用を検討する。まず、測定機器や検出器の感度が環境水の測定に十分か、共存物質の影響等諸条件を検討する。

4. 研究成果

- (1) 液状イオン会合体の高濃縮抽出溶媒としての評価

イオン会合体の種類を変え、対象物質の分配定数 ($\log K_D$) を求め、疎水性の尺度であるオクタノール/水分配定数 K_{ow} と比較することにより抽出能を調べた。

有機陽イオンと有機陰イオンの組み合わせを変え、生成した種々のイオン会合体の E_T 値、電気伝導度、水分含量などとの関係を調べた。対象物質の分配定数 ($\log K_D$) を求め、疎水性の尺度であるオクタノール/水分配定数 K_{ow} と比較することにより抽出能を調べた。

- ① 抽出挙動 液状イオン会合体 IAP が有機無電荷成分のみならず、有機陽イオン・陰イオンも効率よく抽出するという従来の抽出溶媒にはない特異な性質があることを見出した。有機無電荷成分のみが抽出されるトルエン抽出とは著しく異なることがわかった。
- ② E_T 値 液状イオン会合体の E_T 値 (Reichardt's dye で測定) は水溶性

溶媒である 2-プロパノールと同程度と、通常の抽出溶媒に用いられる溶媒よりも極性が高いことが分かった。

- ③ 含水率 含水率の高い液状イオン会合体ほど極性が大きいことがわかった。
- ④ 電気伝導度 液状イオン会合体の電気伝導度を測定したが、規則性を見いだせなかった。
- ⑤ 有機陰イオンの検討と抽出能：イオン会合体を構成する有機陽イオンをベンゼトニウムイオン (Ben^+) と固定し、有機陰イオンをフェノールスルホン酸イオン (PS^-)、トルエンスルホン酸イオン (TS^-)、エチルベンゼンスルホン酸イオン、2,4-ジメチルベンゼンスルホン酸イオンと変えた。対象物質をエストロゲンであるエストロン (E1)、エストラジオール (E2)、エチニルエストラジオール (EE2) とし、分配定数を求めた。イオン会合体 $\text{Ben}^+ \cdot \text{PS}^-$ と $\text{Ben}^+ \cdot \text{TS}^-$ の抽出能は、エストロゲンの疎水性 (K_{ow}) が大きいほど高く、オクタノールよりも抽出能が高かった。エストロゲンの場合、疎水性の小さい有機陰イオンから成るイオン会合体ほど、抽出能が高いことが分かった。
- ⑥ 有機陽イオンの検討と抽出能：有機陰イオンを PS^- と固定し、有機陽イオンを Ben^+ 、ベンジルジメチルテトラデシルアンモニウムイオン、ベンジルジメチルドデシルアンモニウムイオンと変え、対象物質の分配定数を求めたところ、有機陰イオンを変えたときほど差はなかった。

これらの研究成果の一部を、第 70 回分析化学討論会 (2009 年 5 月 16 日・17 日、和歌山大学)、第 69 回分析化学討論会 (2008 年 5 月 15 日・16 日、名古屋国際会議場)、第 26 回分析化学中部夏期セミナー (2007 年 9 月 8 日・9 日、大山研修センター) などにおいて発表した。

- (2) 液状イオン会合体の環境分析への応用
液状イオン会合体抽出/高感度計測法の一般的な操作の流れを図 2 に示す。



図 2 液状イオン会合体抽出/高感度計測法の一般的な操作の流れ

本計測法を応用し、液状イオン会合体に抽出されやすい形にするためのキレート試薬の種類と添加量、pH などの検討を行い、環境水のサブ $\mu\text{g/L}$ レベルのニッケル、サブ $\mu\text{g/L}$ レベルのバリジウムの高濃縮/黒鉛炉原子吸光光度定量法を開発した。成果の一部を、日

本分析化学会第57年会(2008年9月10日～12日、福岡大学七隈キャンパス)、第26回分析化学中部夏期セミナー(2007年9月8日～9日、大山研修センター)において発表した。

先に開発したカドミウムのカドミウムの液状イオン会合体抽出/高感度計測法に今回得られた含水率などの知見を加えて学会誌に発表した。

液状イオン会合体相抽出/HPLCによる水中のppbレベルのホルムアルデヒドの定量法を第14回クロマトグラフィーシンポジウム(2007年5月9日～11日、富山県民共生センターサンフォルテ)において発表した。この方法を改良し、水相からの液状有機イオン会合体相の多層生成によるホルムアルデヒド定量法を開発した。成果の一部を、第69回分析化学討論会(2008年5月15日・16日、名古屋国際会議場)において発表した。

本研究課題で購入した蛍光検出器を用いて、環境水中の多環芳香族炭化水素(PAH)のイオン会合体抽出/HPLC定量法を開発した。今回、PAHのうち、フルオランテン、ベンゾ[b]フルオランテン、ベンゾ[a]アントラセン、ベンゾ[a]ピレンの4種類について検討した。また、添加回収実験を行ったところ、回収率が低いことがあった。

(3) まとめ

液状イオン会合体 IAP は水と混ざりあう溶媒と同程度の極性を持ちながら、水と相分離できる水溶性溶媒に相当する媒体であることが分かった。つまり、液状イオン会合体は、極性が高く、有機無電荷成分のみならず、イオン対抽出の優れた媒体であることがわかった。

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 1 件)

- ① Hata, N., Hieda, S., Yamada, M., Yasui, R., Kuramitz, H., Taguchi, S., Formation of a Liquid Organic Ion Associate in Aqueous Solution and Its Application to the GF-AAS Determination of Trace Cadmium in Environmental Water as a Complex with 2-(5-Bromo-2-pyridylazo)-5-(*N*-propyl-*N*-sulfopropylamino)phenol, *Analytical Sciences*, **24**(7), 925-928 (2008), 査読有り

[学会発表] (計 10 件)

- ① 波多宣子、安井理恵、寺島俊平、倉光英樹、田口 茂、水相から生成するイオン会

合体への化学成分の分配挙動、第70回分析化学討論会、2009年5月16日・17日、和歌山大学栄谷キャンパス(和歌山市)

- ② 安井理恵、波多宣子、倉光英樹、田口 茂、水相から生成する液状有機イオン会合体相の抽出媒体としての評価と化学物質の抽出挙動、日本分析化学会第57年会、2008年9月10日～12日、福岡大学七隈キャンパス(福岡市城南区)
- ③ 波多宣子、高木美里、安井理恵、村居景太、倉光英樹、田口 茂、水相からの液状有機イオン会合体への抽出を利用する環境水中のニッケルの高濃縮/黒鉛炉原子吸光光度定量、日本分析化学会第57年会(2008年9月10日～12日、福岡大学七隈キャンパス(福岡市城南区))
- ④ 安井理恵、波多宣子、倉光英樹、田口 茂、水相から生成する液状有機イオン会合体相の抽出媒体としての評価、第69回分析化学討論会、2008年5月15日・16日、名古屋国際会議場(名古屋市)
- ⑤ 坂本陽平、村居景太、波多宣子、倉光英樹、田口 茂、水相からの液状有機イオン会合体相の多層生成における分配平衡とホルムアルデヒド定量への応用、第69回分析化学討論会、2008年5月15日・16日、名古屋国際会議場(名古屋市)
- ⑥ Noriko Hata, Naohiro Segawa, Masato Nakamura, Yuko Yamada, Tadahiro Nakajima, Keita Murai, Hideki Kuramitz, Shigeru Taguchi, Hajime Chiba, Aquatic Environmental Impact at Estuaries and Coast due to the Forms of Phosphorus in the Effluent of Treated Sewage and River Water, 2nd IWA (International Water Association)-ASPIRE (Asia-Pacific Regional Group) Conference & Exhibition, 28 October - 1 November 2007, Perth Convention & Exhibition Centre, Australia
- ⑦ 安井理恵、高木美里、波多宣子、倉光英樹、田口 茂、液状イオン会合体への化学物質の抽出挙動と微量成分分析への応用、第26回分析化学中部夏期セミナー、2007年9月8日～9日、大山研修センター(富山市)
- ⑧ 波多宣子、安井理恵、村居景太・倉光英樹・田口 茂、液状有機イオン会合体の抽出能と選択性の評価、第68回分析化学討論会、2007年5月19日・20日、宇都宮大学峰キャンパス(宇都宮市)
- ⑨ 村居景太、波多宣子、倉光英樹、田口 茂、液状イオン会合体相抽出/HPLCによる水中のppbレベルのホルムアルデヒドの定量法、第14回クロマトグラフィーシン

- ポジウム、2007年5月9日～11日、富山県民共生センターサンフォルテ（富山市）
- ⑩ 波多宣子、安井理恵、倉光英樹、田口 茂、液状イオン会合体抽出／濃縮分離法を用いる微量成分のHPLC定量、第14回クロマトグラフィーシンポジウム、2007年5月9日～11日、富山県民共生センターサンフォルテ（富山市）

〔図書〕（計 1件）

- ① 波多宣子、倉光英樹、田口 茂、水環境の汚染 in 和田直也・今村弘子編「自然と経済から見つめる北東アジアの環境 第11章」、2009年3月、富山大学出版会、21頁

6. 研究組織

(1) 研究代表者

波多宣子 (HATA NORIKO)

富山大学大学院・理工学研究部・准教授
研究者番号：90134999

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者