

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 14 日現在

機関番号：12102

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26410144

研究課題名(和文) 単一微小水滴/油系のマイクロ化学分析によるキレート抽出機構の解明

研究課題名(英文) Mechanistic Analysis of Chelate Extraction Using a Single Water Microdroplet/oil System by Microchemical Analysis Technique

研究代表者

中谷 清治 (NAKATANI, Kiyoharu)

筑波大学・数理物質系・教授

研究者番号：00250415

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：5-オクチルオキシメチル-8-キノリノール(HC8Q)を含む1,6-ジクロロヘキサン中で、カドミウムめっきした微小凹型電極上の窪み(直径20  $\mu\text{m}$ 、深さ10  $\mu\text{m}$ )にマイクロキャピラリーマニピュレーション-インジェクション法で微小水滴を注入した後、電気化学的にCd(II)イオンを発生させ、水滴/油界面近傍に生成したCd(C8Q)<sub>2</sub>の蛍光強度の時間依存性を共焦点蛍光顕微鏡で観測できる手法を開発した。この時間依存性の解析から、水滴/油界面に吸着したCd(C8Q)<sub>2</sub>の界面での脱着が抽出速度の律速段階になることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Using a cadmium-deposited microelectrode with a recess (diameter of 20  $\mu\text{m}$ , depth of 10  $\mu\text{m}$ ), an electrochemically generated cadmium(II) ion in a water microdroplet injected into the recess by microcapillary manipulation-injection technique was reacted with a 5-octyloxymethyl-8-quinolinol (HC8Q) in 1,6-dichlorohexane. The fluorescence intensity of Cd(C8Q)<sub>2</sub> in the vicinity of the water-microdroplet/oil interface was analyzed by a confocal fluorescence microscope. Based on the kinetic analysis of the time dependence of the fluorescence intensity, the rate-determining step of the extraction rate was shown to be Cd(C8Q)<sub>2</sub> desorption at the water-microdroplet/oil interface.

研究分野：分析化学

キーワード：キレート抽出 微小液滴 顕微分光 微小電極

## 1. 研究開始当初の背景

液液抽出においては、水相中におけるキレート生成や物質移動、油/水界面におけるキレート生成や吸着・脱着、物質移動、溶媒と脱溶媒などの過程が含まれ複雑である。液液抽出機構を明らかにするため速度論的解析が必要不可欠であるが、バルク相における物理・化学プロセスと界面でのプロセスを分離して測定・解析することが難しく、工夫した分析手法が必要となる。

液液抽出機構を速度論的に解析できる分析手法として、油水界面を分極させる電気化学測定法(イオン移動ポルタンメトリーなど)があり、イオンの移動・錯生成を伴う際、有効な手法となる。しかし、この方法は中性種の移動の際は間接的な測定になる。また、有機溶媒中に支持塩が溶解し油水界面が分極できる有機溶媒は限定され、分離法としてしばしば用いられる有機溶媒で実験できないなどの問題がある。他の分析法として、水系で高速攪拌-相分離膜で有機溶媒への抽出速度を測定する方法があり、有機溶媒への抽出速度から速度論的にキレート抽出機構などが議論可能となる。しかしながら、この方法は油水界面における物質移動、反応は液滴サイズに依存するので、液滴サイズに分布があると平均値測定となる。また、直接的に界面吸着等を観測している訳ではないので、界面プロセスの詳細な解析は困難である。キレート抽出系などは様々なプロセスが含まれるので、これらの手法とともに、新たな手法開発が必要不可欠であると考えられ検討されている。

研究代表者らは、単一微小油滴ごとに抽出速度を計測できれば、微小油滴内部と油滴界面間の拡散は数 10 ms 程度で起こり、バルク水相と油滴界面間の物質移動は定常的な球拡散で速く、界面プロセスの観測が容易になると考えた。そして、微小油滴を操作できるレーザーマニピュレーション法とマイクロキャピラリーマニピュレーション-インジェクション法を微小電極、顕微吸光・蛍光法と組み合わせた手法を開発し、単一微小油滴/水界面を経由した物質移動過程について明らかにしてきた。微小電極上に接触させたマイクロメートルサイズの油滴中の溶質を電気分解して分配非平衡状態(油滴中の濃度 $\sim 0$ )とし、水相から分配再平衡を成立させるために溶質が抽出される過程を、電気化学法または顕微分光法で観測し、中性種のフェロセン誘導体の抽出過程、カチオン性のフェロセン誘導体とアニオンのイオン対抽出について解明してきた。しかしながら、実際の分析や分離で用いられるようなキレートなどは油滴中で電気分解できず(若干溶解した水の電気分解が先に起こる)、モデル系での抽出機構解析しかできなかった。

そこで、水相から微小電極に接触した微小

油滴への抽出ではなく、もし、電極に接触した微小水滴から周囲の油相への移動であれば、電極上に還元析出させた金属を酸化溶出させることで短時間に金属イオンを生成でき、また、水滴界面でのキレート生成と界面物質移動過程などを顕微分光法や全反射分光法で直接測定できると考えるに至った。また、微小電極上の単一微小水滴の電気分解ではほとんど電流が流れないので、支持電解質はほとんど溶解しなくても金属イオンを生成できると予想される。さらに、微小油滴への抽出の場合は油滴に高濃度で溶質が抽出(分配比が大きい)されないと測定できないが、数 mL の油相中の単一微小水滴の場合、水滴/油相体積が非常に小さいので、分配比が小さくても水滴からキレートを放出させることができ、抽出されにくい有機溶媒でも計測可能になることから、有機溶媒と抽出速度、抽出機構の関係を議論できると考えるに至った。

## 2. 研究の目的

互いに混じり合わない油/水界面系におけるキレート生成などを伴う液液抽出機構を、単一微小水滴/油系の特異性を利用して、速度論的に解明する手法を開発するため、以下を研究の目的とした。

(1) 単一微小水滴中に短時間(数 10 ms)で金属イオンを電気化学的に生成させ、この水滴中または水滴界面で生成したキレートの経時変化を共焦点顕微蛍光法、顕微全反射蛍光法で計測できる手法を開発する。

(2) 水相と油相に溶解するキレート剤、油相のみに溶解するキレート剤などを用いて、キレートが抽出される機構を解明する。

(3) 有機溶媒依存性を測定し、抽出機構と溶媒効果の関係について明らかにする。

## 3. 研究の方法

本研究は分析手法開発が重要となる。微小水滴/油系において、微小電極上の水滴中に金属イオンを電気分解で発生させ、この水滴中または水滴界面で生成したキレートの経時変化を共焦点顕微蛍光法、顕微全反射蛍光法で計測できる手法は、具体的には以下のものを目指した。

直径 15~20  $\mu\text{m}$  程度の微小金ディスク電極の金を、5~10  $\mu\text{m}$  の深さだけエッチングすることで微小凹型電極を作製する。金属イオン( $M^{2+}$ )の水溶液中で、この微小凹型電極の金表面に金属 M を電気化学的に還元析出させる。共焦点蛍光顕微鏡下で 8-キノリノールなどのキレート剤を含む油相に微小電極を挿入し、マイクロキャピラリーマニピュレーション-インジェクション法で微小凹型電極の円筒状の空洞に微小水滴(分配平衡になった水相を用いる)を注入する。電極上の M を酸化して  $M^{2+}$  とし、微小水滴/油界面近傍で蛍光性キレートを生成させる(図 1)。微小水滴/油

界面近傍などにレーザー光を照射し、キレートの蛍光強度変化から、水滴から油相への抽出速度を測定できるようにする。この蛍光の時間変化を解析し、キレート抽出機構を解明する。

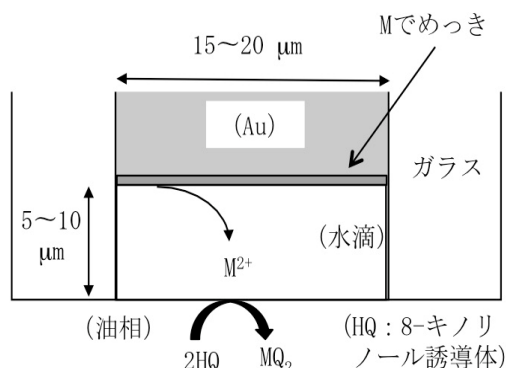


図1. 微小水滴/油系のマイクロ化学分析によるキレート生成-抽出

#### 4. 研究成果

##### (1) 手法開発

本研究ではカドミウムのキレート抽出を検討するため、微小凹型カドミウム電極の作製を行った。直径  $20\ \mu\text{m}$  の微小金ディスク電極の金を塩酸溶液中で  $10\ \mu\text{m}$  の深さだけ電気化学的にエッチングし、微小凹型金電極を作製した。硫酸銅水溶液中で電気化学的に金表面に銅を還元析出させた後、塩化カドミウム水溶液中で、電気化学的に銅表面上にカドミウムを還元析出させた。

共焦点蛍光顕微鏡下において、5-オクチルオキシメチル-8-キノリノール ( $\text{HC}_8\text{Q}$ ) とテトラアルキルアンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート を溶解した 1,6-ジクロロヘキサン溶液に、この微小凹型カドミウム電極を挿入し、マイクロキャピラリーマニピュレーション-インジェクション法を用いて、電極上の凹みにテトラアルキルアンモニウムクロライドを含む微小水滴を注入した。カドミウムイオンを電気化学的に発生 (Dropsens,  $\mu\text{Stat}200$ ) させ、水滴/油界面近傍で生成した蛍光性キレート  $\text{Cd}(\text{C}_8\text{Q})_2$  の蛍光強度依存性を共焦点蛍光顕微鏡 (Olympus, FV-1000D, 筑波大学研究基盤総合センター分析部門-オープンファシリティー共同利用機器) で測定できるようにした。

顕微全反射蛍光測定で  $100\ \text{nm}$  程度の厚みの水滴/油界面近傍の観測を試みようとしたが、蛍光強度が弱いので、共焦点蛍光顕微鏡で  $2\ \mu\text{m}$  程度の厚みの界面近傍の測定を行った (後述)。

カドミウムの電気分解とともに蛍光強度が速やかに増加し、電気分解を停止すると蛍光強度は減少した。この蛍光強度の減少速度を解析すると、水滴内の物質移動や油相中での拡散速度よりも遅く、生成したキレートの水/油界面における抽出過程が律速段階に

なっていることを示唆する結果が得られた。微小水滴を用いることでバルク水相-水/油界面間の拡散は短時間で起こり、微小界面系を形成したことで水/油界面-バルク油相間の球拡散も速やかに起こり、水/油界面での物質移動過程の観測に成功した。

キレート剤として 8-キノリノールを用いた場合、蛍光が微弱であるのでカドミウムイオンや 8-キノリノールの濃度を高くすると、この系では水相中でもキレートを生成し、油相に抽出される前に水相で沈殿を生成したため、測定が困難であった。そこで、本研究では、水相にはほとんど分配しない疎水性の  $\text{HC}_8\text{Q}$  を詳細に検討することとした。この系では、水滴/油界面 (近傍) でのみキレート生成すると考えられる系である。8-キノリノールでのキレート抽出を測定するには、現在よりも高感度に蛍光検出できる必要があることがわかった。

本測定では水滴/1,6-ジクロロヘキサン界面の相間電位 ( $\Delta\phi$ ) を、両相に分配するテトラアルキルアンモニウムイオンで制御した。微小電流しか流れないので、相間電位を制御せずにアルコール系やアルカン系などの有機溶媒 (疎水性の支持電解質であるテトラアルキルアンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートなどが溶解しない) を用いたキレート抽出も検討したが、測定困難であった。

本研究では、水滴/1,6-ジクロロヘキサン系で、カドミウム(II)イオンの  $\text{HC}_8\text{Q}$  によるキレート抽出機構解析を詳細に行った。

##### (2) カドミウム(II)イオンの $\text{HC}_8\text{Q}$ によるキレート抽出機構

微小凹型カドミウム電極 (直径  $20\ \mu\text{m}$ , 深さ  $10\ \mu\text{m}$  の窪みを有する) を用いて、 $0.2$  秒間電気化学的にカドミウム(II)イオンを水滴中に発生させ、1,6-ジクロロヘキサン中の  $\text{HC}_8\text{Q}$  でキレート抽出する過程を、共焦点蛍光顕微鏡を用いて、界面近傍で生成した蛍光性キレートの蛍光強度 ( $I_f$ ) の増加と減少を計測した。電解時の総電気量から生成したカドミウム(II)イオン濃度を算出し、キレート剤がカドミウムイオン濃度よりも過剰になる条件で、 $I_f$  の時間 ( $t$ , 電解終了時をゼロとする) 変化を測定した。 $I_f$  の時間変化は  $k_f$  (蛍光増加の速度定数) と  $k_d$  (蛍光減少の速度定数) を用いて、2つの指数関数の差で解析した。

カドミウム電極表面と水滴/油界面の距離は  $10\ \mu\text{m}$  で、この拡散時間 ( $0.07\ \text{s}$ ) は非常に短く、 $k_f$  と  $k_d$  の律速段階ではなかった。水滴/油界面近傍の蛍光観測領域からバルク油相に拡散する時間 ( $\sim 0.2\ \text{s}$ ) は  $1/k_f$  と同程度であった。

$k_d$  は水相の pH および油相中のキレート剤濃度に依存せず、キレート生成過程は律速段階でないことが分かった。 $k_d$  は油相中の支持電解質濃度 ( $\Delta\phi$  は一定) には依存しなかった

が、 $\Delta\phi$ に依存性した。この結果から、モノカチオンである  $\text{Cd}(\text{C}_8\text{Q})^+$  の移動が関係することがわかった。 $\Delta\phi$  の増加に伴って  $k_1$  が減少したことから、水滴 / 油界面における  $\text{Cd}(\text{C}_8\text{Q})^+$  の泳動ではなく、界面吸着した  $\text{Cd}(\text{C}_8\text{Q})^+$  の脱着が  $k_1$  の律速段階になっていることを明らかにした。

図2の反応スキームに基づいて速度式を誘導すると式1となる。

$$[\text{Cd}(\text{C}_8\text{Q})_2]_i = \frac{k_1[\text{Cd}(\text{C}_8\text{Q})^+]_{i0}}{(k_2 - k_1)} \{ \exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t) \} \quad (\text{式1})$$

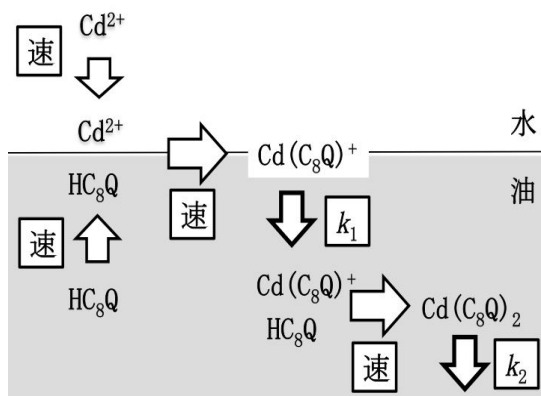


図2 反応スキーム

ここで、 $[\text{Cd}(\text{C}_8\text{Q})^+]_i$  と  $[\text{Cd}(\text{C}_8\text{Q})^+]_{i0}$  は  $t = t$  と 0 における水 / 油界面に吸着した  $\text{Cd}(\text{C}_8\text{Q})^+$  の濃度、 $k_1$  は  $\text{Cd}(\text{C}_8\text{Q})^+$  の水 / 油界面からの脱着速度定数、 $k_2$  は  $\text{Cd}(\text{C}_8\text{Q})_2$  のバルク油相への拡散速度定数である。今の系においては、 $k_2$  は  $k_1$  よりも大きいので  $k_1$  は  $k_0$  に、 $k_2$  は  $k_1$  に対応している。

(1)で述べたように、蛍光強度が弱いので、顕微全反射蛍光測定ではなく、共焦点顕微鏡で界面近傍の測定を行った。しかしながら、 $\text{Cd}(\text{C}_8\text{Q})_2$  のバルク油相への拡散速度は速いので、界面から 100 nm の領域を測定しても、2  $\mu\text{m}$  の領域を測定しても同じ結果が得られたものと考えられる。

### (3) 結論

微小凹型カドミウム電極を用いる微小水滴 / 油系での電気化学・共焦点顕微鏡法の開発で、0.2 秒以上の時間領域で起こる水 / 油界面を経由した物質移動や化学反応を解析できるようになり、キレート抽出を素過程に分離して速度論的に機構解析が可能となった。本研究では微小凹型カドミウム電極を用いた研究を詳細に行ったが、カドミウム以外の金属でも蛍光観測できることを確認しており、様々なキレート抽出を解析できる可能性がある。本アプローチは液液界面を経由した化学・物理プロセスの解明に有用であると考えられる。

## 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)

K. Nakatani, N. Sawada and T. Sato, Kinetic Analysis of Solvent Extraction of Cadmium(II) Complexes Using a Cadmium-deposited Recessed Microelectrode and Confocal Fluorescence Microscope, Anal. Sci., 33, 2017, 査読有, 印刷中

[学会発表](計4件)

中谷 清治, 液滴を用いる電気化学, 日本分析化学会 77 回分析化学討論会, 2017 年 5 月 28 日, 龍谷大学(京都府京都市)

澤田 直輝, 佐藤 辰巳, 中谷 清治, 微小電極-共焦点顕微鏡法による微小水滴/油系でのカドミウム 5-オクチルオキシメチル-8-キノリノール錯体抽出機構の解明, 日本分析化学会第 65 年会, 2016 年 9 月 16 日, 北海道大学(北海道札幌市)

Naoki Sawada, Tatsumi Sato, Kiyoharu Nakatani, Kinetic Analysis of Chelate Extraction at Water Microdroplet/oil Interface by Microelectrochemistry and Confocal Fluorescence Microspectroscopy, 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, 2015 年 12 月 16 日, Hawaii (USA)

澤田 直輝, 佐藤 辰巳, 中谷 清治, 微小電極-共焦点顕微鏡法による微小水滴/油系キレート抽出速度解析法の開発, 日本分析化学会第 75 回分析化学討論会, 2015 年 5 月 24 日, 山梨大学(山梨県甲府市)

[その他]

ホームページ等

<http://www.chem.tsukuba.ac.jp/nakatani/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

中谷 清治 (NAKATANI, Kiyoharu)

筑波大学・数理物質系・教授

研究者番号: 00250415