

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 9 月 4 日現在

機関番号：13201

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K00579

研究課題名(和文) 有機イオン会合体相その場生成 / マイクロ液相抽出法の基礎的研究と環境分析への応用

研究課題名(英文) Basic study on micro-organic ion-associate phase extraction via in situ fresh phase formation and 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(理学)・准教授

研究者番号：90134999

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：有機イオン会合相の構成イオンの種類や濃度を変えて、有機イオン会合相生成の条件と微量分析物の有機イオン会合相への抽出挙動について検討した。我々は、遠心分離することなく有機イオン会合相が自発的に相分離するイオン会合体相生成条件を見いだした。
有機イオン会合体相その場生成マイクロ液相抽出 / マイクロ液相逆抽出によるカドミウム、ニッケル、鉛のGF-AAS定量法を開発し、河川水や海水に応用した。自発的相分離を利用したエストロゲン類の有機イオン会合体相抽出 / HPLC定量法を開発し、河川水に応用した。

研究成果の概要(英文)：The condition of organic ion-association phase formation and the extraction behavior of trace analytes into organic ion-association phase by changing the sort and concentration of component ions of organic ion-association phase were studied. The conditions of ion-associate phase formation in which the organic ion-association phase spontaneously undergoes phase separation without centrifugation was found.
Micro-organic ion-associate phase extraction/micro-volume back-extraction for the pre-concentration and GF-AAS determination of cadmium, nickel and lead in environmental water was developed. Organic ion-association phase extraction / HPLC determination of estrogens using spontaneous phase separation was developed and it was applied to river water.

研究分野：環境分析化学，分離分析化学，環境保全学

キーワード：マイクロ抽出 高濃縮抽出 自発的相分離 逆抽出 重金属 エストロゲン

1. 研究開始当初の背景

筆者は、溶媒抽出法や固相抽出法に替わる分離・濃縮法として“有機イオン会合体相(IAP)その場生成/マイクロ液相抽出法”を開発した。これは、目的成分を(必要ならば)適当な形に変換したのち、有機陽イオンおよび有機陰イオンを加え、IAP(エマルション)を生成させ、生成したIAPを遠心分離により、2相に分離させる。分離したIAPを有機溶媒や酸などで希釈し、あるいは逆抽出し、測定に供する方法である。この抽出法は、速やかに分配平衡に到達し、高倍率濃縮を達成できるばかりでなく、試料量、試薬、廃棄物を少量化することができ、環境にやさしい方法である。これに対し、通常の溶媒抽出法は、有機溶媒を多量に必要とするうえ、抽出溶媒と水との相互溶解のため、高い濃縮率を得ることができない。抽出溶媒としてイオン液体を使ってもこの問題点は残る。また、固相抽出法は、一般に固相に分配した目的成分を有機溶媒で溶出し、この有機溶媒を蒸発させることにより、高倍率濃縮を達成している。固相抽出剤は高価であり、固相への分配に数時間を要する場合もある。

IAP その場生成/マイクロ液相抽出法を河川水中のサブppbレベルのフタル酸ジ(2-エチルヘキシル)(DEHP)のHPLC/多波長検出、河川水や海水中のng/Lレベルのカドミウムの黒鉛炉原子吸光度(GF-AAS)定量、海水や河川水や湧水中のリチウムの有機イオン会合体相生成/抽出/酸逆抽出法/液体電極プラズマ発光分光(LEP-AES)定量や/GF-AAS定量、また、河川水中のng/Lレベルの6種類の多環芳香族炭化水素(PAHs)のHPLC/蛍光検出に応用することができた。このように環境水中の微量成分の高感度計測法を開発するとともに、DEHPの水環境における動態解析などに応用した。

2. 研究の目的

筆者が開発した“有機イオン会合体相その場生成/マイクロ液相抽出法”をさらに発展させ、環境分析への応用を発展させるため、基礎的な研究を行い、環境水中の化学物質の定量法を開発し、環境中の化学物質の動態を探るための一助とする。基礎的な研究としては、有機陰イオンと有機陰イオンの組み合わせを変えて有機イオン会合体相を生成させ、イオン会合体の生成条件、マイクロ液相の生成条件、定量的な抽出条件、イオン会合体を構成する有機陰イオンと有機陽イオンの組成比について検討する。また、環境水中のビスフェノールなどの有機汚染物質やレアメタルなどの金属の定量法の開発し、環境分析へ応用する。

3. 研究の方法

1. 基礎的研究

(1) 有機イオン会合体相(IAP)その場生成/マイクロ液相抽出法における構成イオンで

ある有機陰イオンと有機陰イオンについて種類を変えて、イオン会合体の生成の有無、透明なマイクロ液相の生成の有無について検討した。金属イオンやビスフェノールなどの有機汚染物質などの目的化学物質が定量的にマイクロ液相に抽出される条件などを求める。

(2) マイクロ液相と水相中の化学物質の濃度を測定することにより、化学物質の分配挙動について研究する。

2. 環境分析への応用

金属の有機イオン会合体相その場生成/マイクロ液相抽出法を開発し、環境分析に応用する。重金属イオンをキレート生成させ、有機イオン会合体相その場生成/マイクロ液相抽出法により、濃縮後、黒鉛炉原子吸光度法(GF-AAS)で測定し、環境水中の重金属を測定する。

遠心分離機を利用できない場合もあることから、膜分離なども検討する。

マイクロ液相の構成成分である有機陰イオンや有機陽イオンが測定に影響を与える可能性があるため、紫外可視部に吸収の小さい有機陰イオン、有機陽イオンを選んだり、逆抽出を検討したりするなど、構成成分の影響の低減を図る。

4. 研究成果

(1) 有機陽イオンと有機陰イオンの組み合わせを検討し、紫外可視部に吸収の小さいエチルヘキシルオキシプロピルアンモニウムイオン(EHOPA⁺)とドデシル硫酸イオン(DS⁻)の組み合わせを見出した。さらに有機陽イオンと有機陰イオンの濃度を変えてイオン会合体の最適生成条件を検討したところ、遠心分離することなくイオン会合体相が自発的に相分離し、イオン会合体相が生成する条件を見出した(写真1)。シリンジで容易に採取できるので、HPLC定量にも便利である。



写真1 自発的にイオン会合体相が相分離している様子
有機陽イオンと有機陰イオン添加後15分経過。色素を添加し、イオン会合体相を着色

これらをビスフェノールAやエストロゲンの定量に応用し、講演題目「水相から生成する有機イオン会合体による微量成分の高濃縮分離法の開発-微量エストロゲンの迅速な分離とHPLC/蛍光定量-」や「水相から生成する有機イオン会合体相抽出による微量ビスフェノールAおよびエストロゲンの濃縮/HPLC/電気化学検出法の開発」として、学会で発表した。

(2) 水相からの有機イオン会合体相の生成を利用し、5-Br-PAPS キレートとして微量 Cd, Ni, Pb の分離濃縮したのち、逆抽出し、GF-AAS 定量する方法(図1)を開発し、海水など定量に応用し、学会発表した。

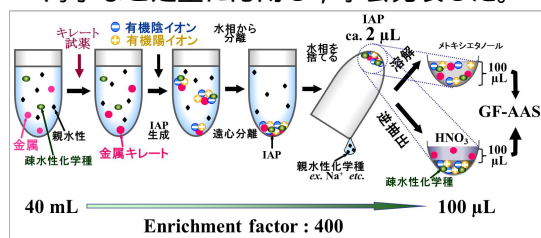


図1 有機イオン会合体相(IAP)その場生成/マイクロ液相抽出(-溶解と-逆抽出)法とGF-AAS 定量

(3) 膜捕集濃縮による重金属イオンの蛍光 X 線定量法を開発した。また、膜捕集濃縮によるアルミニウムやケイ素の蛍光 X 線定量法を開発した。開発したアルミニウムやケイ素の定量法を海水および河川水中の懸濁物質の蛍光 X 線分析に応用し、富山湾の有機汚濁について考察した。

(4) 有機イオン会合体の自発的相分離を利用する亜硝酸イオンの濃縮法の開発し、海水への応用したところ、塩分の影響がみられた。今後、塩分の影響などについてさらに検討する必要がある。

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 4 件)

波多 宣子, 佐澤 和人, 倉光 英樹, 田口 茂, 溶存形態別リン, 全窒素など栄養塩等動態, 平成 29 年度環境省請負業務北西太平洋地域海行動計画活動推進事業報告書, 環日本海環境協力センター, 参考資料 2, 1~31 (2018)

波多 宣子, 倉光 英樹, 田口 茂, 溶存形態別リン, 全窒素など栄養塩等動態, 平成 28 年度環境省請負業務北西太平洋地域海行動計画活動推進事業報告書, 環日本海環境協力センター, 参考資料 2, 1~33 (2017)

波多 宣子, 倉光 英樹, 田口 茂, 溶存形態別リン, 全窒素など栄養塩等動態, 平成 27 年度環境省請負業務北西太平洋地域海行動計画活動推進事業報告書, 環日本海環境協力センター, 88~120 (2016)

Shigeru Taguchi, Miyabi Asaoka, Eiko Hirokami, Noriko Hata, Hideki Kuramitz, Takanori Kawakami, Ryuta Miyatake, A simple and rapid method for

simultaneous preconcentration of eight trace-heavy-metals in water using 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol and yttrium for X-ray fluorescence spectrometry, Analytical Methods, 7, 6545-6551, 2015.

〔学会発表〕(計 13 件)

伊藤 慶, 公地 雄大, 岡崎 琢也, 佐澤 和人, 田口 茂, 倉光 英樹, 波多 宣子, 有機イオン会合体の自発的相分離を利用する亜硝酸イオン濃縮法の開発と環境水への応用, 平成 29 年度日本化学会北陸地区講演会と研究発表会(2017年12月1日, (石川ハイテク交流センター))

片桐 咲良, 公地 雄大, 岡崎 琢也, 佐澤 和人, 田口 茂, 倉光 英樹, 波多 宣子, 水相から生成する有機イオン会合体相抽出による微量ビスフェノールAおよびエストロゲンの濃縮/HPLC/電気化学検出法の開発, 平成 29 年度日本化学会北陸地区講演会と研究発表会(2017年12月1日, (石川ハイテク交流センター))

水本 泰輔, 公地 雄大, 岡崎 琢也, 佐澤 和人, 倉光 英樹, 田口 茂, 宮武 滝太, 千葉 元, 波多 宣子, 海水および河川水中の懸濁物質の蛍光 X 線分析から富山湾の有機汚濁を探る, 平成 29 年度日本化学会北陸地区講演会と研究発表会(2017年12月1日, (石川ハイテク交流センター))

公地 雄大, 長田 幸子, 松本 裕一郎, 岡崎 琢也, 佐澤 和人, 倉光 英樹, 田口 茂, 宮武 滝太, 千葉 元, 波多 宣子, アルミニウムの濃縮/定量法の開発と富山湾沿岸海水および河川水中の懸濁物質の定量への応用, 日本分析化学会第 66 年会 (2017 年 9 月 9 日-12 日 (東京理科大学葛飾キャンパス))

Noriko Hata, Misato Takagi, Syeda Mushahida-Al Noor, Takuya Okazaki, Kazuto Sazawa, Shigeru Taguchi, Hideki Kuramitz, In situ Micro Organic Ion Associate Phase Formation for Preconcentration and GF-AAS Determination of Trace Heavy Metals in Environmental Water, RSC Tokyo International Conference 2017, Analytical Science & Technology for Global Sustainability, International Conference Session, JASIS Conference (2017 年 9 月 7 日・8 日(幕張メッセ国際会議場))

泉 亜瑞美, 長田 幸子, 田口 茂, 倉光

英樹, 波多 宣子, 有機イオン会合体相抽出による微量ビスフェノールAの高濃縮分離/HPLC/電気化学検出法の開発と環境水への応用, 平成 28 年度日本化学会北陸地区講演会と研究発表会(2016年11月25日, (福井工大))

公地 雄大, 長田 幸子, 松本 裕一郎, 倉光 英樹, 田口 茂, 宮武 滝太, 千葉元, 波多 宣子, 富山湾沿岸海域における有機汚濁を蛍光 X 線分析から探る, 平成 28 年度日本化学会北陸地区講演会と研究発表会(2016年11月25日, (福井工大))

長田 幸子, 高橋 慧良, 田口 茂, 倉光 英樹, 波多 宣子, 水相から生成する有機イオン会合体による微量成分の高濃縮分離法の開発 -微量エストロゲンの迅速な分離と HPLC/蛍光定量-, 日本分析化学会第65年会 (2016年9月14日-16日 (北大工))

長田 幸子, 五嶋 菜月, NOOR Syeda Mushahida-AI, 倉光 英樹, 田口 茂, 波多 宣子, 宮武 滝太, 千葉元, 富山湾における有機汚濁の季節変動を栄養塩と懸濁物質から探る, 平成 27 年度日本化学会北陸地区講演会と研究発表会(2015年11月27日, (金沢大学角間キャンパス))

長田 幸子, 高橋 慧良, 五十嵐 あかね, 田口 茂, 倉光 英樹, 波多 宣子, 水相からの有機イオン会合体相の生成を利用する微量成分の分離濃縮と定量-微量ビスフェノールAのイオン会合体相への分配挙動と HPLC 定量-, 第 34 回溶媒抽出討論会(2015年10月23日~24日, (金沢工大))

サイダ ムシャヒダ アル ヌーア, 村島峻, 岡崎琢也, 田口 茂, 倉光 英樹, 波多 宣子, *In situ* formation of organic ion associate phase for separation and enrichment of traces in water: Extraction of trace Cd, Ni and Pb as 5-Br-PAPS chelates and determination by GF-AAS, 第 34 回溶媒抽出討論会 (2015年10月23日~24日, (金沢工大))

長田 幸子, 高橋 慧良, 波多 宣子, 田口 茂, 倉光 英樹, 水相から生成する有機イオン会合体による微量ビスフェノール A の高濃縮抽出/HPLC 定量法の開発と環境水への応用, 日本分析化学会第 64 年会(2015年9月9日-11日 (九大))

Syeda Mushahida-AI- Noor, Ryo Murashima, Takuya Okazaki, Noriko Hata, Shigeru Taguchi, Hideki Kuramitz, Formation of Organic Ion Associate

Phase from Aqueous Solution for Enrichment and Determination of Trace Heavy Metals in Environmental Water Samples By GF-AAS, The 2nd Asian Symposium on Analytical Chemistry (2015年9月9日-10日 (九大))

〔図書〕(計 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年月日:
国内外の別:

取得状況(計 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
取得年月日:
国内外の別:

〔その他〕
ホームページ等

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(理学)・
准教授
研究者番号: 90134999

(2) 研究分担者

田口 茂 (TAGUCHI Shigeru)
富山大学・大学院理工学研究部(理学)・
名誉教授
研究者番号: 80089838

(3) 連携研究者

()

研究者番号:

(4) 研究協力者

佐澤 和人 (SAZAWA Kazuto)
ヌーア サイダ ムシャヒダ アル
(NOOR Syeda Mushahida-AI)
長田 幸子 (OSADA Sachiko)
公地 雄大 (KOCHI Takahiro)