

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年5月12日現在

機関番号：13301

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21550075

研究課題名（和文） 同位体希釈の原理に基づく新規な不足当量定量法による微量金属のスペシエーション

研究課題名（英文） Speciation methods of trace metal elements based on isotope dilution and substoichiometric separation

研究代表者

井村 久則（IMURA HISANORI）

金沢大学・物質化学系・教授

研究者番号：60142923

研究成果の概要（和文）：

アンチモンのⅢ価とⅤ価のように、微量金属元素は酸化状態や化学形態によって毒性が異なっており、それぞれの化学種を定量する必要がある。本研究では、目的化学種の定量的な回収も検量線も不要な化学種選択的同位体希釈質量分析法および安定同位体を用いる不足当量分析法を研究した。アンチモン(Ⅲ,Ⅴ)、銅(Ⅰ,Ⅱ)のほかホウ素(Ⅲ)化学種について検討し、提案した分析法を標準物質に適用し、その精確さを評価した。

研究成果の概要（英文）：

Species-selective isotope dilution mass spectrometry and substoichiometric isotope dilution mass spectrometry were studied to develop the determination methods of different chemical species such as antimony(Ⅲ,Ⅴ) and copper(Ⅰ,Ⅱ) as well as boron(Ⅲ) as boric acid. The proposed methods were applied to the analysis of several certified reference materials and the reliability, accuracy, and applicability were evaluated.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,000,000	600,000	2,600,000
2010年度	900,000	270,000	1,170,000
2011年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・分析化学

キーワード：化学種分析，スペシエーション，同位体希釈質量分析，安定同位体，同位体希釈，不足当量分離，溶媒抽出

## 1. 研究開始当初の背景

微量元素は酸化状態や化学形態によって環境中での移行挙動や生物への毒性が大きく異なることが知られている。また、試料中の微

量元素の酸化状態と存在量を知ることは、その物質の状態や成因、あるいは微量元素の機能に関する研究においても不可欠であり、化学種分析法を確立する必要がある。

一般の機器分析法においては、定量は標準

と試料の単純な比較に基づく検量線法によっており、用いた標準と試料とのマトリックスの違い等から生じる系統誤差が問題となり、微量化学種の正確な定量は容易ではない。また、環境試料中の微量金属化学種を定量するには、試料マトリックスの除去や共存成分からの前分離・濃縮が必須であり、目的化学種の定量的な回収あるいは回収率の補正が必要となる。一般に、分析の質を保証するのに標準物質が重要な役割を果たしているが、不安定な化学種の場合には標準物質もなく、正確さの評価法もないのが現状である。

一方、化学分析のトレーサビリティにおいて最上位に位置する基準分析法は、検量線も比較標準も必要としない絶対定量法であり、信頼性の高い分析値が得られる方法である。これまで、重量分析、滴定、電量分析、同位体希釈質量分析 (IDMS) の四つが主に用いられているが、この内、IDMS は目的元素の定量的な回収も回収率の補正も必要ないという優れた特徴を有しており、環境試料や生物体試料などの標準物質の値付けに用いられている。現在、環境問題、医療、食の安全など様々な分野において分析の信頼性と国際標準化が重要な課題となっており、微量金属のスペシエーションにおいても、SI トレーサビリティに基づく信頼性の高い分析法が必要となっている。

## 2. 研究の目的

微量元素は酸化状態や化学形によって環境中での移行や毒性が大きく異なることが知られており、元素全量の定量では不十分であり、化学種別の分析 (スペシエーション) が必要である。

本研究では、環境監視項目に挙げられているアンチモン、および生体必須元素である銅を主としてを取り上げ、それぞれの酸化状態の異なる化学種、銅 (I, II) およびアンチモン (III, V) について溶媒抽出による分離法を研究する。また、特定の化学形態のホウ素化合物として、ホウ酸の選択的抽出法を研究する。得られた基礎的な知見に基づいて、目的化学種の不足当量分離法を確立し、IDMS と組み合わせた新規な化学種分析法を開発する。併せて、化学種間の同位体交換を利用した化学種選択的 IDMS を検討する。いずれも同位体希釈の原理に基づき目的化学種の定量的な回収も検量線も不要であり、不安定な化学種にも適用可能な化学種分析法である。実試料として数種の標準物質に適用して、精度と正確さ、実用性を評価する。

## 3. 研究の方法

### (1) 金属化学種の溶媒抽出

適当な酸化還元剤や錯形成剤あるいはマイクロカラム電極を用いて銅 (I, II), バナジウム (III, IV, V), アンチモン (III, V) 水溶液を調製し、吸収スペクトル等により化学種の安定性を検討した。これらの金属化学種を種々の抽出試薬を用いて有機溶媒に抽出し、吸光度法、原子吸光分析法 (AAS) および誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS) により抽出率を求めた。

### (2) 環境試料の化学種分析

アンチモン (III, V) やホウ素 (III) を含む試料に、それぞれの目的化学種の安定同位体スパイク、および適当な酸や錯形成剤溶液を加えて目的化学種を浸出した。不足当量抽出等により目的化学種を前分離後、ICP-MS により当該同位体を測定し、同位体希釈の原理に基づいて目的化学種濃度を算出した。

## 4. 研究成果

### (1) 銅 (I) 化学種の不足当量分離法

銅は、一般に I 価と II 価の化学種として存在するが、水溶液中では銅 (I) イオンは容易に不均化するため、銅 (I) と銅 (II) を分離し定量することは困難である。アスコルビン酸、ヒドロキシルアミン、システイン、グルタチオン (GSH) 等を用いて銅 (I) 溶液を調製し、吸収スペクトルから銅 (I) 錯体の安定性を調べた。グルタミン酸-システイン-グリシンからなるトリペプチドである GSH では、大気中で  $1 \times 10^{-3}$  M の GSH 共存下、pH 5.1-7.8 で、銅 (I) 水溶液のスペクトルは 6 時間以上変化なく、水溶液中で銅 (I)-GSH の 1:2 錯体として安定に存在することを見出した。

抽出試薬として 2,9-ジメチル-1,10-フェナントロリン (dmp) 等のフェナントロリン誘導体を用い、種々の有機溶媒への銅 (I) の抽出性を比較した。 $5 \times 10^{-4}$  M GSH 存在下、pH 2.7-7.4 で、銅 (I)-dmp 錯体が過塩素酸イオンを対イオンとして、1,2-ジクロロエタンやクロロベンゼン、クロロホルムなどの比較的極性のある溶媒に定量的にイオン対抽出されることを見出した。

以上の知見に基づき、銅 (I)-GSH 錯体水溶液から、銅 (I) の不足当量分離法を検討した。 $5 \times 10^{-5}$  M 以上の銅 (I)-GSH 錯体に対し、過剰の過塩素酸イオンと不足当量の dmp、あるいは過剰の dmp と不足当量の過塩素酸イオンのいずれの不足当量抽出系においても、pH 4.1-4.3 で常に一定量の銅 (I) をクロロホルム

に不足当量抽出できた。その再現性は0.97-2.7%であり、同位体希釈への適用が期待される。また、pH 2-6で、銅(II)イオンからの分離が可能であることを明らかにした。

一方、銅(II)については、抽出試薬としてハロゲン化5-メトキシメチル-8-キノリノール誘導体とジオクチルジチオカルバミン酸を新規に合成し、銅(II)の抽出平衡および抽出速度を調べ、マイクロチップを用いたマイクロ二相流系抽出に適用し、銅(II)の抽出速度に対する水相中の銅(II)の溶存状態の影響を明らかにした。今後、新しいスペシエーション法への発展が期待される。

## (2) 大気環境試料中のアンチモン(III)のスペシエーション

アンチモンは環境中でIII価およびV価として存在できるが、それらの毒性は異なっており、化学種分析が必要である。本研究では、アンチモン(III, V)の化学種選択的IDMSを確立し、大気環境標準物質に適用した。

アンチモン(III)の選択的抽出系として、*N*-ベンゾイル-*N*-フェニルヒドロキシルアミンおよびジエチルジチオカルバミン酸塩(DDTC)によるキレート抽出系を用いて、有機溶媒、試薬濃度、硫酸濃度などの最適条件を調べ、種々の共存イオンの影響を検討した。その結果、DDTCを用いるアンチモン(V)からの速度論的分離法を確立し、アンチモン(III)の5000倍量の鉄やアルミニウムなど種々の金属イオンからの干渉もないことを確かめた。

アンチモン(V)については、これまでの研究からピロガロール(PG)と様々な有機陽イオンを用いて、アンチモン(III)から抽出分離できることを明らかにしてきており、本研究では、PG-トリオクチルアミン-シクロヘキサン系を構築し、硫酸濃度、振とう時間などを最適化した。環境試料中に共存する17種類の金属及び非金属イオンの影響を調べたところ、妨害となるイオンは全くなく、アンチモン(V)に高選択的な分離系であることが分かった。

以上の基礎検討に基づき、2-20 nmolのアンチモン(III)またはアンチモン(V)を含む合成試料に<sup>123</sup>Sb濃縮同位体をスパイクし、上記の抽出法を適用して化学種選択的IDMSにより各化学種を定量した。相対標準偏差0.5-3%、相対誤差1%であり、高い精度と正確さが得られることを確かめた。

実試料として、大気環境標準物質NIST SRM 1648a Urban Particulate MatterやNIES CRM No. 28 都市大気粉塵などに含まれるアンチモンの化学種分析に本法を適用した。試料からのアンチモンの浸出法として、大気微粒子に

1 M 硫酸とともにアンチモン(III, V)スパイクを添加するA法、および分取した浸出液にアンチモン(III, V)スパイクを添加するB法によりアンチモン(III)およびアンチモン(V)化学種の選択的IDMSを行った。30分以上の浸出時間で、A法とB法によるアンチモン(V)の定量値はほとんど一致し、180分で50%に達した。一方、アンチモン(III)ではA法とB法に大きな違いが見られた。検討の結果、この原因はアンチモン(III)が酸化されたためであることが分かった。

そこで、アンチモン(III)の酸化を抑制する目的で、錯形成剤であるクエン酸塩の水溶液(0.5 M, pH 5.9)を浸出剤に用いた。アンチモン(III)とアンチモン(V)ともにA法とB法による浸出率がほとんど一致し、クエン酸塩水溶液中では溶出したアンチモン(III)およびアンチモン(V)が安定に存在することが分かった。アンチモン(III)、アンチモン(V)の浸出率は、振とう時間の増加とともに徐々に増大し、180分でそれぞれ7%、25%となり、浸出した全アンチモンの約25%がアンチモン(III)であることを明らかにした。今後、様々な環境試料への適用が期待される。

## (3) 選択的不足当量同位体希釈分析法の開発

ホウ酸に選択的な抽出試薬として、数種のハロゲン化サリチルアルコール誘導体を新規に合成した。種々の有機陽イオンと組み合わせ、ホウ酸のイオン対抽出を詳細に研究し、抽出錯体の組成および抽出平衡を明らかにし、抽出定数を決定した。その結果、3,5-ジヨードサリチルアルコールが最も抽出能が高く、これをホウ酸に対して過剰量とし、不足当量のトリオクチルメチルアンモニウムにより抽出した。<sup>10</sup>B濃縮同位体を用いた同位体希釈法と組み合わせることにより、100 nmolレベルのホウ酸の絶対定量が可能となった。EDTAをマスク剤とすることによって、妨害イオンの影響もなく、肥料認証標準物質FAMIC-A-08中のく溶性ホウ素の定量に適用することができた。

その他、不安定な化学種であるバナジウム(III, IV, V)水溶液の簡易・迅速な組成制御法として、マイクロカラム電極による電解法を研究した。充填炭素繊維の陽極酸化処理と錯形成剤としてタイロンを用いることにより、バナジウム(III)を含む化学種の定量的な酸化還元が可能になった。また、調製したバナジウム(III)が8-キノリノールやβ-ジケトンによって抽出できることを確認した。

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 15 件)

- ① 5-アルキルオキシメチル-8-キノリノール誘導体の液-液分配特性と銅(II)イオン抽出能に対する7位-ハロゲン化の効果, 松田駿太郎, 森田耕太郎, 平山直紀, 井村久則, 分化, 印刷中. 査読有
- ② Substoichiometric Isotope Dilution Mass Spectrometry of Boron by the Ion-Pair Extraction with Halogenated Salicyl Alcohol Derivatives and a Quaternary Ammonium Salt, Keisuke MORITA and Hisanori IMURA, Anal. Sci., **28**, 243-249 (2012). 査読有
- ③ Effect of Organic Cations and Solvents on the Ion-Pair Extraction of Boric Acid with Salicyl Alcohol, Keisuke MORITA, Naoki HIRAYAMA, Kotaro MORITA, Hisanori IMURA, Solv. Extr. Res. Devel., Japan, **18**, 199-203 (2011). 査読有
- ④ An 8-sulfonamidoquinoline derivative with imidazolium unit as an extraction reagent for use in ionic liquid chelate extraction systems, Keisuke Morita, Naoki Hirayama, Kotaro Morita and Hisanori Imura, Anal. Chim. Acta, **680**, 21-25 (2010). 査読有
- ⑤ Solvent effect of ionic liquids on the distribution constant of 2-thenoyltrifluoroacetone and its nickel(II) and copper(II) chelates and the evaluation of the solvent properties based on the regular solution theory, Keiji Kidani, Hisanori Imura, Talanta, **83**, 299-304 (2010). 査読有
- ⑥ Extraction of Cu(II) with Dioctyldithiocarbamate and a Kinetic Study of the Extraction Using a Two-Phase Microflow System, Kotaro Morita, Takuo Hagiwara, Naoki Hirayama, Hisanori Imura, Solv. Extr. Res. Devel., Japan, **17**, 209-214 (2010). 査読有
- ⑦ Synergistic Effect of 18-Crown-6 Derivatives on Chelate Extraction of Lanthanoids(III) into an Ionic Liquid with 2-Thenoyltrifluoroacetone, Hiroyuki OKAMURA, Naoki HIRAYAMA, Kotaro MORITA, Kojiro SHIMOJO, Hirochika NAGANAWA, and Hisanori IMURA, Anal. Sci., **26**, 607-611 (2010). 査読有

[学会発表] (計 42 件)

- ① 8-キノリノール結合クラウンエーテルによるイオン液体への金属抽出における分子内協同効果, 岡村浩之, 下条晃司郎, 平山直紀, 井村久則, 長縄弘親, 2011年日本イオン交換学会・日本溶媒抽出学会連合年会, 2011年11月25日, シーガイアコンベンションセンター(宮城県)
- ② 環境試料中のアンチモン(III, V)の抽出分離と質量分析を用いる同位体希釈スペシエーションの検討, 坂東英寿, 森田耕太郎, 永谷広久, 井村久則, 日本分析化学会第60年会, 2011年9月14日, 名古屋大学東山キャンパス(愛知県)
- ③ Substoichiometric ion-pair extraction and isotope-dilution determination of boric acid with salicyl alcohol derivatives and organic cations, Keisuke Morita, Naoki Hirayama, Kotaro Morita, Hisanori Imura, IUPAC International Congress on Analytical Sciences 2011 (ICAS 2011), May 23, 2011, Kyoto International Conference Center (京都府)
- ④ Solvent effect of ionic liquids on the distribution constant of 2-thenoyltrifluoroacetone and its metal(II) chelates: Evaluation of solvent properties based on the regular solution theory, Keiji Kidani, Naoki Hirayama, Kotaro Morita, Hisanori Imura, 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2010), Dec. 16, 2010, Convention Center, Honolulu (USA)
- ⑤ グルタチオン存在下における1,10-フェナントロリン誘導体による銅(I)の溶媒抽出, 中野和喜, 森田耕太郎, 平山直紀, 井村久則, 第29回溶媒抽出討論会, 2010年11月26日, 広島大学東広島キャンパス(広島県)
- ⑥ 微量元素分析法としての中性子放射化分析の役割(依頼講演), 井村久則, 2010放射化学会年会・第54回放射化学討論会, 2010年9月27日, 大阪大学吹田キャンパス(大阪府)
- ⑦ サリチルアルコールと有機陽イオンを用いるホウ素の不足当量抽出と新規な絶対定量法の開発, 森田圭介, 森田耕太郎, 平山直紀, 井村久則, 日本分析化学会第59年会, 2010年9月17日, 東北大学川内北キャンパス(宮城県)

- ⑧ サリチルアルコールと有機陽イオンを用いるホウ酸のイオン対抽出, 森田圭介, 森田耕太郎, 平山直紀, 井村久則, 第 28 回溶媒抽出討論会, 2009 年 11 月 20 日, 大阪大学(大阪府)
- ⑨ グルタチオンによる銅(I)水溶液の調製とフェナントロリン誘導体による抽出挙動, 中野和喜, 森田耕太郎, 平山直紀, 井村久則, 日本分析化学会第 58 年会, 2009 年 9 月 24 日, 北海道大学(北海道)
- ⑩ 溶液反応を基礎とする新規な絶対定量法の開発(依頼講演), 井村久則, 平成 21 年度日本分析化学会中部支部北陸地区講演会, 2009 年 6 月 26 日, 福井大学(福井県)
- ⑪ 長鎖アルキルジチオカルバミン酸による銅(II)の抽出特性とマイクロ二相流を用いた速度論的解析, 森田耕太郎, 萩原拓生, 平山直紀, 井村久則, 第 70 回分析化学討論会, 2009 年 5 月 16 日, 和歌山大学栄谷キャンパス(和歌山県)

[図書] (計 2 件)

- ① 改訂六版 分析化学便覧, 日本分析化学会編, 丸善, pp. 662-672 (執筆 井村久則), 2011 年 9 月
- ② 分析化学実技シリーズ 機器分析編 1 吸光・蛍光分析, 日本分析化学会編, 執筆 井村久則, 森田耕太郎ほか, 共立出版, 2011 年 7 月

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: 希土類金属の抽出剤および抽出分離法  
発明者: 井村久則, 櫻井純  
権利者: 金沢大学  
種類: 特願  
番号: 2009-122263  
出願年月日: 2009 年 5 月 20 日  
国内外の別: 国内

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

井村 久則 (IMURA HISANORI)  
金沢大学・物質化学系・教授  
研究者番号: 60142923

### (2) 研究分担者

森田 耕太郎 (MORITA KOTARO)  
金沢大学・物質化学系・助教  
研究者番号: 70396430