

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 13 日現在

機関番号：13201

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23615004

研究課題名(和文)水相から生成させる有機イオン会合体への化学成分の分配挙動と環境分析への応用

研究課題名(英文)Distribution behavior of ion-associate phase formed from aqueous phase and its application of 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) 4,000,000円、(間接経費) 1,200,000円

研究成果の概要(和文)：(1) 有機イオン会合体の抽出能と化学成分の分配挙動 - ベンゼトニウムイオンとエチルベンゼンスルホン酸イオンからなるイオン会合体相(IAP)のほうが抽出能が大きく、オクタノールの抽出能とほぼ同程度だった。IAPの生成条件についても検討した。フタル酸エステル類の水-底質間の分配挙動に及ぼす塩析の影響について研究した。

(2) 微量成分分析への応用 - 水中のリチウムの有機イオン会合体相抽出/酸逆抽出システムを開発した。有機イオン会合体抽出多元素濃縮/液体電極プラズマ発光分析法による水中の微量重金属の同時定量法を開発した。水中の多環芳香族炭化水素および水田農薬の高濃縮分離/HPLC定量に応用した。

研究成果の概要(英文)：(1) Distribution behavior of ion-associate phase (IAP) formed from aqueous phase was investigated. The IAP was evaluated as an extraction media by the investigation of extraction behavior. In the case of PAR, the IAP is extractable both of molecular type and ionic type as an ion pair. Effect of salting-out on distribution behavior of di(2-ethylhexyl) phthalate and its analogues between water and sediment was investigated.

(2) The determination of Li in river water and seawater was applied. Li was converted into a complex with dipivaloylmethane, and was extracted into an IAP. After back-extraction to a small volume of nitric acid, the Li in the solution was determined by LEP-AES or GF-AAS. The simultaneous determination of trace metals (Cu, Mn, Pd, Zn, Cd and Pb) in water with LEP-AES was applied. The determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in river water samples with HPLC-FLD was applied.

研究分野：時限

科研費の分科・細目：安全環境計測法

キーワード：有機イオン会合体 分配 抽出 多環芳香族炭化水素 リチウム 高濃縮

1. 研究開始当初の背景

化学成分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。環境負荷を低減するために有効な解決策は、環境負荷の小さい代替物に代えることである。使用する試薬や溶媒に難分解性や揮発性の物質を避けたり、溶媒抽出を固相抽出に代えたりすることである。さらに有効な解決策は、ダウンサイジング(少量化)することである。試料のダウンサイジングによって、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り、採水地点からの試料水の運搬も容易になる。申請者の提案している水相から生成させる有機イオン会合体は、環境負荷の小さい試薬の使用とともにダウンサイジングも目指しており、低環境負荷な抽出媒体であると考えている。

この水相から生成させる有機イオン会合体を利用する高濃縮/分離法は、適切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成分を効率よく抽出分離する方法(図1)である。

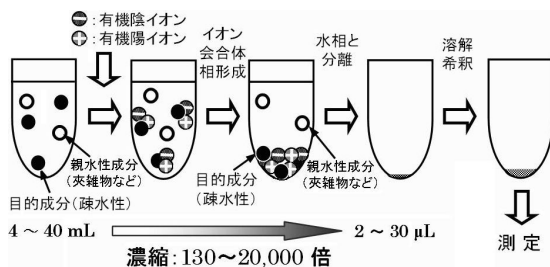


図1 水相から生成させる有機イオン会合体を利用する計測

この原理を利用して、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)を500倍以上濃縮することによって、HPLC/UV多波長検出器により測定することができ、また、河川水や海水中の ng/L レベルのカドミウムを400倍以上濃縮することによって、黒鉛炉原子吸光光度定量法(GF-AAS)により測定することができた。このように環境水中の微量成分の高感度な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。

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有用である。

- (1) 1回の抽出操作で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。通常、固相抽出などにより100倍濃縮する場合には、試料水が数百mL~1L必要である。しかし、本抽出法では、試料水40mLで数100倍の濃縮が可能である。

(3) 無電荷成分のみならず、有機イオン性成分も抽出可能である。

(4) 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。このことによって、通常の、試料の一つの容器から別の容器への移し替えに伴う実験室環境からの汚染を抑制でき、洗浄等の操作も簡便である。

(5) 水溶性有機溶媒とほぼ同じ極性にもかかわらず、水相と分離することができる。

通常、溶媒抽出は相互溶解度のため、高い濃縮率を得ることができないが、有機イオン会合体抽出では容易に高倍率濃縮を得ることができる。有機イオン会合体抽出により高濃縮することによって、汎用機器による環境水の微量成分分析を進展させたいと考える。

2. 研究の目的

先に開発した“水相から生成させる有機イオン会合体(IAP)”を利用した濃縮/分離法を進展させ、水環境の分析に応用する。IAPは、不揮発性であり、有機ハロゲン化合物を使用する必要がないため、環境への負荷が小さい抽出媒体である。また、IAPは、通常の抽出溶媒とは異なり、疎水性の無電荷化学成分のみならず、イオン性化学成分もイオン対として抽出することができる。

IAPへの化学成分の分配挙動を系統的に研究し、その成果を利用して、高倍率濃縮と試料水量等のダウンサイジングを達成し、汎用機器による環境分析を可能にする。

3. 研究の方法

(1) 有機イオン会合体抽出に関する基礎的データを収集

化学成分を含む水溶液に、有機陽イオンと有機陰イオンを加えてイオン会合体相を生成させ、水相とイオン会合体相中の化学成分の濃度を測定することにより分配挙動を調べ、イオン会合体相の極性や含水率などを測定する。pHを変えることにより、化学物質を、無電荷成分あるいはイオン性成分とし、分配挙動を比較し、高濃縮抽出媒体として評価する。紫外可視分光光度計により、有色の化学成分の濃度を測定し、分配挙動を測定する。

イオン会合体を構成する有機イオンと有機陰イオンの新しい組み合わせの探索

様々な有機イオンと様々な有機陰イオンから、様々な種類のイオン会合体相(IAP)を形成することができる。有機イオンと有機陰イオンの種類を系統的に変えて、IAPを生成させ、化学成分の分配挙動を調べる。イオン会合体相の多様性が増せば、有機イオン会合体への高濃縮を利用する環境水中の微量成分分析法の開発を検討する際に、有機陰イオン、有機陽イオンの選択が容易になると考えられる。

(2) 水相から生成する有機イオン会合体を利用する環境分析への応用

水相から有機イオン会合体相を生成させ、生成した有機イオン会合体を抽出媒体として環境水中の微量化学物質（有機物、金属イオン）を高濃縮し、濃縮液を測定し分析法を開発する。そのための諸条件（キレート試薬の種類や添加量、pH、電荷を中和するために加えるイオンの種類や添加量、分離方法、濃縮液調製のための条件）を検討する。

4. 研究成果

(1) 有機イオン会合体の抽出能と化学成分の分配挙動

(a) 無電荷成分とイオン性成分を一つの物質で比較できる両性化合物であるピリジルアゾレゾルシノールについて研究した。無電荷成分ばかりでなく、一価の陰イオンもイオン会合体相 (IAP) へ分配していた。(発表⑭)

(b) 塩ビの可塑剤としてフタル酸エステル類とくにフタル酸ジ(2-エチルヘキシル)が多用されている。これらフタル酸エステル類の水-底質間の分配挙動に及ぼす塩析の影響について研究した。(論文)

(c) 6種類の多環芳香族炭化水素(フルオランテン、ベンゾ[a]アントラセン、ベンゾ[b]フルオランテン、ベンゾ[k]フルオランテン、ベンゾ[a]ピレン、ジベンゾ[a,h]アントラセン)のイオン会合体相(ベンゼトニウムイオン(Ben⁺)とトルエンスルホン酸イオン(TS⁻)あるいはエチルベンゼンスルホン酸イオン(EBS⁻))への抽出挙動について研究した。Ben⁺・EBS⁻のほうが、Ben⁺・TS⁻よりも抽出能が大きく、オクタノールの抽出能とほぼ同程度だった。(発表)イオン会合体相の生成条件を検討した。(発表(予定))

(d) リチウムの抽出には、有機イオン会合体を構成する陽イオンとして、ベンゼトニウムよりもゼフィラミンのほうが適当である、すなわち、ゼフィラミンからなるイオン会合体の抽出能がベンゼトニウムからなるイオン会合体よりも大きいことが分かった。(発表)

(e) リチウムの分離・濃縮に使用したキレート試薬(兼イオン会合体構成成分)の再使用について研究した。上層はリチウム錯体を抽出する能力があり、再利用可能であったが、下層はリチウム錯体を抽出する能力がなく、再利用できなかった。

(2) 微量成分分析への応用

(a) ベンチャー企業マイクロエミッション社により開発されたハンディ元素分析器(液体電極プラズマ発光分析装置 LEP-AES)は、試料量が 40 μL で済み、多元素同時測定が可能であるが、感度はやや劣る。そこで有機イオン会合体抽出により、分離・高濃縮を行い、レアメタルであるリチウムについて検討し、有機イオン会合体相抽出/酸逆抽出システムを開発した。水中のリチウムをキレート錯体とし、キレート試薬

とゼフィラミンとのイオン会合体に抽出したのち、酸に逆抽出するシステムを開発した。このイオン会合体抽出による分離・濃縮/酸逆抽出システムをリチウムの液体電極プラズマ発光分析(発表⑩⑭⑳)ばかりでなく、リチウムの分離・濃縮/黒鉛炉原子吸光光度定量(発表)及びニッケルの分離・濃縮/黒鉛炉原子吸光光度定量へ応用した。(発表)

(b) 有機イオン会合体抽出多元素濃縮/液体電極プラズマ発光分析法による水中の微量重金属(Cu, Mn, Pd, Zn, Cd, Pb)の同時定量に応用した。(論文)

(c) 環境水中の有機化合物のイオン会合体相抽出/HPLC法を開発した。多環芳香族炭化水素(PAHs)を一括してイオン会合体相に抽出し、HPLCにより測定する水中の多環芳香族炭化水素の高濃縮分離/HPLC/蛍光検出(発表⑳)、水田農薬の高濃縮分離/HPLC/UV検出(発表)に応用することができた。

(d) 水相から有機イオン会合体相を生成させた後、膜により分離し、分析機器により測定した。(論文, 発表)

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 11 件)

波多宣子、解説 マイクロ液相を利用した高濃縮分離法、ぶんせき、2013(11)、655-660.

Yuwatini, Erin, HataU Noriko, Kuramitz, Hideki, Taguchi, Shigeru, Effect of salting-out on distribution behavior of di(2-ethylhexyl) phthalate and its analogues between water and sediment SpringerPlus、査読有、2013、2:422、1-8 (30 August 2013) (doi:10.1186/2193-1801-2-422)

Sazawa, Kazuto, Wakimoto, Takatoshi, Hata, Noriko, Taguchi, Shigeru, Tanaka, Shunitz, Tafu, Masamoto, Kuramitz, Hideki, The evaluation of forest fire severity and effect on soil organic matter based on the L*, a*, b* color reading system, Analytical Methods, 査読有、2013、5、2660-2665 (DOI: 10.1039/c3ay26251k)

Sazawa, Kazuto, Furuhashi, Yoshiki, Hata, Noriko, Taguchi, Shigeru, Fukushima, Masami, Kuramitz, Hideki, Evaluation of the toxicity of tetrabromobisphenol A and some of its oxidation products using a micro-scale algal growth inhibition test, Toxicological & Environmental Chemistry, 査読有、95(3)、(2013) 472-482

doi.org/10.1080/02772248.2013.775290
Okazaki, Takuya、Wang, Wenjing、
Kuramitz, Hideki、Hata, Noriko、Taguchi, Shigeru、
Molybdenum blue spectrophotometry for trace arsenic in ground water using a soluble membrane filter and calcium carbonate column. Analytical sciences、査読有、29 (1)、(2013) 67-72、DOI: 10.2116/analsci.29.67、JOI: JST.JSTAGE/analsci/29.67
Kuramitz, Hideki、Sazawa, Kazuto、Nanayama, Yasuaki、Hata, Noriko、Taguchi, Shigeru、Sugawara, Kazuharu、Fukushima, Masami、Electrochemical Genotoxicity Assay Based on a SOS/umu Test Using Hydrodynamic Voltammetry in a Droplet Sensors、査読有、12 (12)、(2012) 17414-17432、DOI: 10.3390/s121217414 発行: DEC 2012
Taguchi, Shigeru、Murai, Keita、Takamatsu, Mizuho、Hayakawa, Yukari、Tamizu, Shinya、Kuwata, Makoto、Katayama, Yuuki、Hideki Kuramitz、and Hata, Noriko、Interpretation of the concentrations of aldehydes in rainwater over a wide area and local areas of Japan by some dominant factors Atmospheric Environment、査読有、61 (2012) 588-596、DOI: 10.1016/j.atmosenv.2012.05.012
KURAMITZ, Hideki、MAWATARI, Yoko、IKEUCHI, Mariwo、KUTOMI, Osamu、HATA, Noriko、TAGUCHI, Shigeru、SUGAWARA, Kazuharu、Multiplexed Assay for Proteins Based on Sequestration Electrochemistry Using the Protein Binding Electroactive Magnetic Microbeads、Analytical Sciences、査読有、28(1)、77-81 (2012)、doi.org/10.2116/analsci.28.77、joi: JST.JSTAGE/analsci/28.77
中山 慶子、山本 保、波多 宣子、田口 茂、高村 禎、有機イオン会合体抽出多元素濃縮/液体電極プラズマ発光分析法による水中の微量重金属の同時定量、分析化学、査読有、60(6)、515-520 (2011) doi:http://dx.doi.org/10.2116/bunsekikagaku.60.515、joi: JST.JSTAGE/bunsekikagaku/60.515
Sazawa, Kazuto、Tachi, Masaki、Wakimoto, Takatoshi、Kawakami, Takanori、Hata, Noriko、Taguchi, Shigeru、Kuramitz, Hideki、The evaluation for alterations of DOM components from upstream to downstream flow of rivers in Toyama (Japan) using three-dimensional excitation-emission matrix fluorescence spectroscopy、International Journal of

Environmental Research and Public Health (Int. J. Environ. Res. Public Health)、査読有、2011、8、1655-1670 DOI: 10.3390/ijerph8051655
Kuramitz, Hideki、Miyagaki, Shun、Ueno, Eiji、Hata, Noriko、Taguchi, Shigeru、Sugawara, Kazuharu、Binding assay for cholera toxin based on sequestration electrochemistry using lactose labeled with an electroactive compound、Analyst、査読有、136(11)、2373-2378 (2011) DOI: 10.1039/c1an15100b

[学会発表](計 24 件)

波多 宣子、五十嵐 あかね、倉光 英樹、田口 茂、水相からのイオン会合体相の生成を利用する高濃縮分離法 - イオン会合体相の生成条件の検討と多環芳香族炭化水素類の HPLC 定量への応用 -、日本分析化学会第 63 年会 (申込済)

松本 裕一郎、榊原 慎吾、青島 拓輝、市橋 祐衣、波多 宣子、倉光 英樹、田口 茂、宮武 滝太、千葉 元、富山湾の有機汚濁を懸濁物質の構成成分から探る、平成 25 年度日本化学会北陸地区講演会と研究発表会

村居 景太、岡内 俊太郎、波多 宣子、田口 茂、乳濁粒子状有機イオン会合体相の in situ 生成 / 膜分離による抽出法の設計: ジフェニルカルバジド反応性クロム (VI) の高感度定量への応用、日本分析化学会第 62 年会

村島 峻、水名 健太、波多 宣子、倉光 英樹、田口 茂、有機イオン会合体相抽出/酸逆抽出システムによるリチウムの高濃縮分離法の開発と黒鉛炉原子吸光光度定量、日本分析化学会第 62 年会

五十嵐 あかね、波多 宣子、倉光 英樹、田口 茂、水相から生成する有機イオン会合体相への多環芳香族炭化水素の分配挙動、日本分析化学会第 62 年会

Liu, Lin、Sazawa, Kazuto、Okazaki, Takuya、Asaoka, Miyabi、Hata, Noriko、Taguchi, Shigeru、Kuramitz, Hideki、Development of on-site simultaneous analytical method for Cu, Pb, Cd based on anodic stripping voltammetry in a droplet with combine of preconcentration technique using membrane filter、Asianalysis XII

Igarashi, Akane、Hata, Noriko、Kuramitz, Hideki、Taguchi, Shigeru、In Situ Formation of Organic Ion Associate for Enrichment and Separation of Traces in Water: Application to the HPLC Determination of PAHs in River Water、Asianalysis XII

小杉 光人、水名 健太、波多 宣子、倉光 英樹、田口 茂、有機イオン会合体相抽出/酸逆抽出システム開発と水中のニッケル

の分離・濃縮/黒鉛炉原子吸光度定量への応用、平成 24 年度日本化学会北陸地区講演会と研究発表会

松下 真帆、五十嵐 あかね、波多 宣子、倉光 英樹、田口 茂、水相から生成するイオン会合体相抽出による環境水中の水田農薬などの有機汚染物質の高濃縮分離/HPLC 定量、平成 24 年度日本化学会北陸地区講演会と研究発表会

水名 健太、波多 宣子、倉光 英樹、田口 茂、中山 慶子、山本 保、高村 禪、新規分離・濃縮システム - 有機イオン会合体相抽出/酸逆抽出法 - の開発と海水中の Li の抽出・定量への応用、第 31 回溶媒抽出討論会

劉 琳、倉光 英樹、波多 宣子、田口 茂、膜捕集濃縮と液滴試料のストリッピングポルタンメトリーを利用した Cu, Pb, Cd のオンサイト定量法の開発、第 31 回溶媒抽出討論会

五十嵐 あかね、波多 宣子、倉光 英樹、田口 茂、水相から生成するイオン会合体相抽出による水中の多環芳香族炭化水素の分離濃縮/定量と分配挙動、日本分析化学会第 61 年会

山本 保、中山 慶子、皆巳 純、波多 宣子、田口 茂、高村 禪、固相抽出による分離濃縮と液体電極プラズマ発光分析法による As, Cd, Pb の高感度定量、日本分析化学会第 61 年会

水名 健太、波多 宣子、倉光 英樹、田口 茂、中山 慶子、山本 保、高村 禪、有機イオン会合体相抽出/酸逆抽出によるリチウムの分離・濃縮法の開発と海水への応用、日本分析化学会第 61 年会

岡崎 琢也、倉光 英樹、波多 宣子、田口 茂、村居 景太、岡内 完治、膜捕集を用いた地下水ヒ素の簡易目視定量法の開発、日本分析化学会第 61 年会

浅岡 雅、波多 宣子、倉光 英樹、田口 茂、宮武 滝太、川上 貴教、メンブランフィルターを用いる井戸水中の微量金属の一括分離濃縮/XRF 定量法、日本分析化学会第 61 年会

五十嵐 あかね、波多 宣子、倉光 英樹、田口 茂、水からの液状イオン会合体の生成/抽出による多環芳香族炭化水素の迅速・簡便な高濃縮/HPLC 定量、第 31 回分析化学中部夏期セミナー (優秀賞受賞)

五十嵐 あかね、水名 健太、波多 宣子、倉光 英樹、田口 茂、水相から生成するイオン会合体相抽出による多環芳香族炭化水素の分離・濃縮/HPLC/蛍光検出、平成 23 年度日本化学会北陸地区講演会と研究発表会

Okazaki, Takuya, Wang, Wenjing, Kuramitz, Hideki, Hata, Noriko, Taguchi, Shigeru, A Sensitive Colorimetry for Trace Arsenic in Drinking Water, The 4th IWA-ASPIRE Conference & Exhibition.

Taguchi, Shigeru, Murai, Keita, Hayakawa, Yukari, Tamizu, Shinya, Kuwata, Makoto, Katayama, Yuki, Hata, Noriko, Kuramitz, Hideki, (Best Poster Award !!!)、Rainwater Pollution with Aldehydes over a Wide Area of Japan, The 4th IWA-ASPIRE Conference & Exhibition.

②① Hata, Noriko, Terashima, Shunpei, Yasui, Rie, Kuramitz, Hideki, Taguchi, Shigeru, Novel Pre-concentration Technique for the HPLC-Fluorescence Detection of PAHs in River Water Using a Liquid Organic Ion Associate phase extraction forming from Aqueous Solution, The 4th IWA-ASPIRE Conference & Exhibition.

②② 浅岡 雅、廣上 永子、倉光 英樹、波多 宣子、田口 茂、川上 貴教、膜捕集を用いた水中の微量重金属の一括分離・濃縮/蛍光 X 線定量、日本分析化学会第 60 年会

②③ 水名 健太、波多 宣子、倉光 英樹、田口 茂、中山 慶子、山本 保、高村 禪、水相から生成するイオン会合体相抽出によるリチウムの分離・濃縮/液体電極プラズマ発光分析、日本分析化学会第 60 年会

②④ Hata, Noriko, Hashimoto, Shinnosuke, Yasui, Rie, Kuramitz, Hideki, Taguchi, Shigeru, Extraction Behavior of Some Chemical Species Having Different Charge with Organic Ion-Associate Phase Formed from Aqueous Phase, IUPAC International Congress on Analytical Sciences 2011 (ICAS2011)

〔図書〕(計 1 件)

倉光 英樹、田口 茂、波多 宣子、分担執筆、日本分析化学会編 改訂六版 分析化学便覧, 2 化学反応による定性分析, 2.1 化学反応による検出, 2.1.1 陽イオン, 2.1.2 陰イオン, p. 11-17, 丸善株式会社, ISBN978-4-621-08409-0, C3043 (2011 年 9 月 20 日刊)

〔その他〕

ホームページ等
環境化学計測 1 講座ホームページ
<http://www.sci.u-toyama.ac.jp/env/keisoku1/index.html>

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