

博士論文

相間移動を利用する分離に関する基礎研究

Fundamental Studies on Separation Utilizing Phase Transfer

2017年

大室智史

目次

第1章 相間の移動を利用した分離化学

1-1 液液抽出	1
1-1-1 金属イオンの液液抽出	1
1-1-2 <i>N,N'</i> -bis(2-hydroxybenzyl)- <i>N,N'</i> -bis(2-methylpyridyl) ethylenediamine	2
1-2 イオン交換	2
1-2-1 弱塩基性陰イオン交換樹脂	2
1-2-2 イオン交換に対する樹脂母体の影響	3
1-2-3 イオンの水和エネルギーと選択性	3
1-3 ODSシリカによる固相抽出	4
1-3-1 残存シラノール	4
1-3-2 細孔内の濡れ性	5
1-3-3 固相抽出におけるODSシリカ	5
1-3-4 ODSシリカを有機溶媒の代替とする金属イオンの固相抽出	5
1-4 本論文の構成	6
1-4-1 簡便に誘導体化できる抽出試薬の合成と評価	6
1-4-2 陰イオン交換樹脂の過塩素酸イオンに対する選択性評価	6
1-4-3 ODSシリカへの抽出メカニズムの解明と固相抽出に適したODSシリカの設計	6
1-5 参考文献	7

第2章 新規ビス-β-ケトエステル抽出剤による二価遷移金属イオンの溶媒抽出

2-1 緒言	11
2-2 実験	12
2-2-1 Hexane-1,6-diyl bis (4,4,4-trifluoro-3-oxobutanoate): H ₂ hdfob の合成	12
2-2-2 二相間滴定法による H ₂ hdfob の酸解離定数ならびに分配定数の決定	13
2-2-3 H ₂ hdfob による二価遷移金属イオンの溶媒抽出	14
2-2-4 H ₂ hdfob 錯体の質量分析	14
2-3 結果と考察	15
2-3-1 H ₂ hdfob の同定	15

2-3-2 H ₂ hdfob の分配定数と酸解離定数	16
2-3-3 二価遷移金属イオンの溶媒抽出	16
2-3-4 平衡解析による錯生成反応の解析	18
4.1 プロトンの寄与	18
4.2 アニオンの寄与	19
4.3 抽出に対する H ₂ L 濃度の影響	20
4.4 抽出に対する金属イオン濃度の影響	21
2-3-5 MALDI-TOF-MS による二価遷移金属イオン-H ₂ hdfob 錯体の質量分析	22
2-4 まとめ	24
2-5 参考文献	25

第3章 イオン選択電極による陰イオン交換樹脂の過塩素酸イオン選択性評価

3-1 緒言	27
3-2 実験	28
3-2-1 陰イオン交換樹脂の特性	28
3-2-2 イオン交換平衡に基づく選択性係数の評価	29
3-2-3 操作	31
3-3 結果と考察	33
3-3-1 4つのパラメータを用いた選択性係数の評価	33
3-3-2 イオン選択電極による ClO ₄ ⁻ の選択性係数評価	34
3-3-3 フッ化物イオンの選択性係数	34
3-3-4 弱塩基性陰イオン交換樹脂への酸の共吸着と選択性係数	36
3-3-5 樹脂間の選択性係数比較	36
3-4 まとめ	38
3-5 各樹脂の選択性係数一覧	38
3-6 参考文献	50

第4章 ODSシリカを利用した固相抽出法における残存シラノール基の役割と活用

4-1 緒言	51
4-2 実験	53
4-2-1 ODSシリカ	53
4-2-2 試薬	56
4-2-3 液相からODSシリカへの試薬の保持	56
4-2-4 含窒素多座配位子を担持したODSシリカによる二価遷移金属イオンの固相抽出	57
4-3 結果と考察	59
4-3-1 ODSシリカの特徴	59
4-3-2 水相からODSシリカへの試薬の保持挙動	60
2.1 ポリメリック修飾ODSシリカの表面密度の影響	66
2.2 モノメリック修飾ODSシリカとエンドキャップ処理ODSシリカ	67
2.3 他の極性有機化合物の保持	69
4-3-4 トルエン相からODSシリカへのH ₂ Clbbpenの保持挙動	71
4-3-5 H ₂ Clbbpen担持ODSシリカを用いた二価遷移金属イオンの固相抽出	74
4-4 まとめ	76
4-5 参考文献	77

第5章 今後の展望

5-1 簡便な手法によるビス-β-ジケトン抽出剤の開発	79
5-2 環境中の微量成分の濃縮に対する非エンドキャップODSシリカの性能評価	79
5-3 金属錯体のODSシリカへの保持挙動の評価	80

測定装置一覧

著者発表論文一覧

謝辞

第1章 相間の移動を利用した分離化学

物質を定量する前段階として、妨害する可能性のある共存物質を分離したり、定量に適した濃度まで濃縮したりすることが、一般的に必要とされる。このような目的のために、化学種の相間移動を利用する手法が多くの実績をあげてきた。具体的には、化学種自体あるいは化学反応による生成物の物理的または化学的な性質の違いを利用して、目的物質あるいは共存物質を第二相へ移動させることによって、分離や濃縮を行う手法である。本学位論文では、液液分配・イオン交換・固相抽出の3つの分離法を取り上げて、1-1から1-3節で現状を簡単にまとめると併に、1-4節ではそれぞれの手法が抱える問題点を指摘した。その上で、独自の観点から開発研究及び基礎研究を展開した結果を2章以下で述べる。

1-1 液液抽出

互いに混ざり合わない二相間での溶質の分配を利用した液液抽出は、植物中の色素や香料から鉱物や産業廃棄物中の金属まで、幅広い目的物の分離精製に広く利用されている[1]。二相としては非極性または低極性の有機溶媒と水の組み合わせが一般的であり、疎水性相互作用を駆動力として有機溶媒への抽出が起こる。近年では、有機溶媒の毒性に配慮して、水と任意に混合する有機溶媒と界面活性剤を用いた均一液液抽出[2]や、イオン液体[3]や超臨界流体[4-6]などを有機溶媒の代替として用いた抽出も盛んに研究されている。

1-1-1 金属イオンの液液抽出

金属イオンの液液抽出は、疎水性の配位子との錯生成反応を利用したもののが一般的である。一般的に、生成する錯体の分配比は金属イオンの種類によってあまり変化しないので、錯生成定数の差が抽出性の差を支配すると理解されている。このような理由で、金属イオンの選択的抽出の為には、第二相の選択ならびに選択的に目的金属イオンと錯生成する配位子の設計が重要である。

第二相については、生成する錯体の電荷および配位水の有無などによって適切な極性、誘電率、配位能を持った有機溶媒が選択できる。上述したように、近年では金属イオンの分離にもイオン液体[7-12]や超臨界流体[5,6]を第二相とする液液抽出が報告されている。イオン液体は常温で液体の塩であり、これを第二相とすると単純な液液分配に加えて、イオン交換も抽出の駆動力として働くため、有機溶媒とは異なった挙動を示す。また、超臨界流体は液体と気体の性質を併せ持ち、溶質の保持を密度と温度を制御することで、新たな抽出挙動を示すことが報告されている。

一方、これまでに有機リン酸系[13-15]、 β -ジケトン系[16-19]、オキシン系[20,21]などの

様々な配位子が金属イオンの抽出試薬として評価されてきた。近年では、TODGA や TOPO のような中性配位子を用いた共同抽出[7,8,22-24]や、金属イオンの半径に対して選択性を発現するように、ドナーである酸素の原子間距離の検討 [18,25]や、カリックスアレーンやクラウンエーテルなど環構造を持った配位子[27-30]によるサイズ認識など、配位子の設計はより緻密になっている。

1-1-2 *N,N'-bis(2-hydroxybenzyl)-N,N'-bis(2-methylpyridyl) ethylenediamine*

金属イオンとの反応では、单座配位子に比べて多座配位子を用いた方が、より安定な錯体を形成することが知られている。A. Neves らは 2 つの酸解離可能なフェノール部位、2 つのピリジン部位と 2 つの脂肪族窒素原子をドナーとする含窒素複素環多座配位子 *N,N'-bis(2-hydroxybenzyl)-N,N'-bis(2-methylpyridyl) ethylenediamine* (H_2bbpen) 及びその誘導体を合成し[31-33]、希土類金属イオン[34]、13 族金属イオン[35]、遷移金属イオン[31,32,36]との錯体の性質や構造を報告している。 H_2bbpen は二価金属イオンに対して電荷が整合し、EDTA と同様に多くの金属イオンと錯形成するとともに、高い分配能が期待できることから、 H_2bbpen 及びその誘導体を抽出剤とする金属イオンの液液抽出が報告されている[37-41]。

1-2 イオン交換

H. S. Thomson や J. T. Way らは、土壤に含まれるアルミナケイ酸塩が陽イオン交換能を有することを見出した[42,43]。以来、粘土鉱物やゼオライトなどの無機質イオン交換体は脱塩剤として工業的に広く利用してきた。一方、ホルムアルデヒドと多価フェノールやフェニレンジアミンの縮合重合によって得られる樹脂が、それぞれ陽イオン交換能と陰イオン交換能を示すことが報告され[44]、今日では化学的及び物理的に安定なスチレンビニルベンゼンを骨格とするイオン交換樹脂が一般的に利用されている[1]。イオン交換樹脂は、スルホ基($-SO_3H$)やカルボキシル基($-COOH$)を導入した陽イオン交換樹脂、ジエチルアミノ基($-N(CH_2CH_3)_2$)やトリメチルアミノ基($-N(CH_3)_3$)を導入した陰イオン交換樹脂、イミノ二酢酸($-N(CH_2COOH)_2$)などのキレート形成基を導入したキレート樹脂に大別される[1]。

1-2-1 弱塩基性陰イオン交換樹脂

第 3 級以下のアミンを交換基とする弱塩基性陰イオン交換樹脂は、酸性溶液中でのみイオン交換能を持つために、排水中の酸の除去に用いられている[45-49]。樹脂の再生に多量の有機溶媒や塩が必要な強塩基性陰イオン交換樹脂とは異なり、弱塩基性陰イオン交換樹脂は強塩基を含む水溶液に浸漬させることで容易に再生できる点で優れている[50, 51]。

弱塩基性陰イオン交換樹脂は遊離塩基型ではイオン交換能は有しておらず、プロトンが

付加して初めてイオン交換能を持つため、交換基の酸解離平衡と酸解離定数の評価がなされてきた[52, 53]。また、弱塩基性陰イオン交換樹脂と様々な無機・有機酸とを反応させ、抽出曲線から反応速度や選択性についての検討もされている[54, 55]。これらの研究では母体の種類や架橋度、交換基の塩基性度の影響について検討されているが、酸の種類による交換基への吸着状態の違いなど、不明瞭な点もある。また、先の報告[50-55]ではイオン交換平衡の選択係数は明確に得られていない。

1-2-2 イオン交換に対する樹脂母体の影響

イオン交換樹脂は高分子をジビニルベンゼン等で架橋した三次元網目構造を有している。分子間隙程度の孔(ミクロポア)のみを持つ樹脂をゲル型、共重合体に溶媒和する溶媒を添加して 20 ~ 100 nm の間隙(マクロポア)を持つマクロポア(MP)型に大別される。母体にはポリアクリル系などの親水性ポリマーを用いるものもあるが、ポリスチレンジビニルベンゼンを用いたものが主である。樹脂は適度に伸縮性があり、架橋度の低い樹脂では内部へ水や水和水を伴ったイオンが侵入すると膨潤する。架橋度の高い樹脂では、架橋構造によって膨潤が妨げられる。ミクロポアはより低架橋度のものよりも小さくなるため、イオン半径の大きなイオンはサイズ排除による妨害を受ける。また、水和エネルギーの小さなイオンほど脱水和された状態で吸着する[56]。

比較的大きな樹脂の交換基量の多い樹脂へのイオン交換では、イオン自体の立体的な嵩高さが交換を妨害するため、交換容量が小さくなることが報告されている[57]。

1-2-3 イオンの水和エネルギーと選択性

イオンは通常水和した状態で水溶液中に溶存している[58]。その水和エネルギー $|\Delta G_{\text{hyd}}|$ は陽イオンと陰イオンではそれぞれ、

陽イオン: $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+$; $\text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$

陰イオン: クエン酸 > 酒石酸 > 酢酸 > 塩化物 > 臭化物 > 硝酸 > ヨウ化物 > チオシアノ酸

の順になっている。これはゼラチンなどのタンパク質を塩析する能力の順に等しく、発見者の Hofmeister の名を取り、ホフマイスター系列という[59]。イオンの吸着の強さは、第一に電荷、同じ電荷の場合には水和の強さ(水和イオン半径 or 水和エネルギー)が支配的である。水和したイオンが交換基と相互作用するためには脱水和が必要であり、 $|\Delta G_{\text{hyd}}|$ の小さいイオンほど交換基と相互作用しやすい。つまり、イオンの交換基への吸着の程度はホフマイスター系列の逆である。2つのイオン間における吸着能の差が選択係数として示される。

1-3 ODS シリカによる固相抽出

シリカゲルにオクタデシル基を修飾したオクタデシルシリル化シリカ(ODS シリカ)は逆相高速液体クロマトグラフィー(RP-HPLC)の固定相や、固相抽出の固相として広く用いられている[60,61]。母体となるシリカゲルには、液相と十分に接触させることと ODS 基の長さがおよそ 20 Å であることを考慮して、細孔経が 100 Å 程度の比表面積の大きい多孔質シリカゲルが通常用いられる。ODS 基はシリカゲル表面のシラノールとのシランカップリング反応によって導入され、カップリング剤の反応点によって 1 つのカップリング剤で合成したモノメリック修飾と 2 つ以上のカップリング剤で合成したポリメリック修飾に大別することができる。

1-3-1 残存シラノール

ODS シリカを用いた RP-HPLC は当初、窒素原子を持つ化合物に対してピークのテーリングや消失が報告され[62]、その原因是 ODS シリカ表面に残存するシラノールであると帰属された[63]。その後も、塩基性化合物の ODS シリカへの保持に対して pH や温度の影響について幅広く研究されてきた[64]。シラノール基は母体であるシリカゲルに $8 \mu\text{mol m}^{-2}$ 程度存在することが知られている[65]。ここにクロロジメチルオクタデシルシランなどの長鎖アルキル基を密に導入したとしても、最大被覆率は 50 %程度あり、多くのシラノール基が残存するためにピークテーリングの原因となる。導入当初の ODS シリカでは、ピリジンを含む溶液をカラムに通液し、あらかじめシラノールと相互作用させることで、シラノールを原因とする上述の問題を回避してきた[66]。その後、ジメチルオクタデシルシランのメチル基をフェニル基などの嵩高い官能基に置換したり、トリクロロオクタデシルシランなどのポリファンクショナルなシランカップリング剤を用いてアルキル基を導入したりすることで、シラノール基との相互作用の軽減が試みられてきた[61]。さらに、長鎖アルキル基を導入後、トリメチルシリル(TMS)基を導入するエンドキャップ処理や、熱的脱水処理によって残存シラノールを減らすことで、現在では RP-HPLC での運用に問題ない ODS シリカを得ることができる[67-71]。しかし、シラノールを完全に取り除く有効な手段は現時点では存在せず、依然として ODS シリカ中に存在する。HPLC において固定相の構造と物理的特性はクロマトグラフィー特性を決める要因であるから[72,73]、トリス(2-メチル-8-キノリノラト)ガリウム錯体によるシラノールの定量[74,75]や CP/MAS-²⁹Si NMR や IR、ラマン分光法[68,71,76-78]によって固体表面の分析がされている。

1-3-2 細孔内の濡れ性

ODS や TMS を導入した ODS シリカの細孔内は非常に疎水的な環境になっている。そのためメタノールやアセトニトリルなどの水と混合可能な有機溶媒を通液するコンディショニングを行うことで細孔内の ODS 相と液相の接触を促してきた。また、水を移動相とする RP-HPLC では、保持時間や再現性の低下が報告され、保持低下の要因は ODS 基の寝込みであると考えられてきた[79]。その後長江らによって、ポンプによる加圧を止めた際に細孔から移動相が抜け出ることが保持低下の要因であると明らかにされた[80,81]。細孔内へ移動相を浸潤させるために、背圧を高くする・シリカの修飾密度を下げる・親水性の官能基を導入するなどの手法が提案されている[80-86]。

1-3-3 固相抽出における ODS シリカ

ODS シリカは 1980 年代から固相抽出の固相としても利用され始め[87]、今日では分析の前処理として有機物無機物を問わず、幅広い夾雑物の除去や目的物の濃縮に用いられている[88,89]。これらの ODS シリカは 1-3-1 や 1-3-2 のように HPLC で得た知見に基づいて、固相への溶質の移動は単純な疎水性相互作用による分配であると考えられてきたために、その保持の詳細についての報告はほとんどない。数少ない報告の中で、加藤らはアセチルアセトンと 1,10-フェナントロリンの ODS シリカへの保持について、アセチルアセトンは Freundlich 型の多層吸着とする一方で、1,10-フェナントロリンは Langmuir 型の单層吸着であるとし、化合物の保持について一貫した結論が得られていない[90,91]。

1-3-4 ODS シリカを有機溶媒の代替とする金属イオンの固相抽出

1-1-2 で述べたように、金属イオンの分離に用いる有機溶媒の環境に与える影響が問題視され、環境に対して低負荷なイオン液体や超臨界流体を有機溶媒の代わりに第二相として用いる手法が開発された[5-12]。この流れの中で、ODS 相を有機溶媒の代替として、抽出剤の供給源ならびに金属イオンの抽出先として利用したバッチ法での研究[92,93]や、カートリッジ型の ODS シリカを用いた研究が報告された[94]。このような報告はまだ少なく、金属イオンの選択性が溶媒抽出法と比較されているが、一部は一致しておらず、また、ODS シリカへ保持された試薬の状態が不明瞭であるなど、有機溶媒の代替としての結論は得られていない。

1-4 本論文の構成

1-4-1 簡便に誘導体化できる抽出試薬の合成と評価

金属イオンの液液抽出では、目的に応じた抽出試薬が詳細な分子設計に基づいて開発される段階となっている。しかしながら、それらの試薬は、合成が困難であったり、非常に高価であったりする場合が多い。そこで、簡便な合成法である β -ケトエステルとアルキルジオールとのエステル交換反応を用いて、新規抽出剤を合成し、金属イオンの抽出能を評価した。

1-4-2 陰イオン交換樹脂の過塩素酸イオンに対する選択性評価

人体に有害な過塩素酸イオンの除去を目的として、新たなイオン交換樹脂や技術の開発がなされてきた。これらは工業的な観点が強く、化学的な観点に基づいた基礎的な情報は限定的であり、最も重要な選択係数でさえ一貫した結果が得られていなかった。そこで、従来法(イオンクロマトグラフィ)で過塩素酸イオンの選択係数を評価する際の問題点を示し、新たにイオン選択電極を用いて、種々の交換容量・架橋度・塩基性度のイオン交換樹脂への選択係数を評価した。

1-4-3 ODSシリカへの抽出メカニズムの解明と固相抽出に適したODSシリカの設計

ODSシリカへの固相抽出における保持の詳細について化学的な結論は得られていない。そこで、ヘテロ原子を持つ極性有機化合物及びヘテロ原子を持たない非極性有機化合物を細孔径・ODS修飾量・エンドキャップの有無の異なる一連のODSシリカへ保持させ、保持機構の詳細な解明を試みた。加えて、非常に疎水性の高い抽出試薬を担持させたODSシリカによる金属イオンの固相抽出において、ODSシリカが液液抽出における有機溶媒の代替として機能するかについて評価した。

1-5 参考文献

- [1] B. A Moyer, “*Ion Exchange and Solvent Extraction*”, **2013**, Vol. 21, CRC Press, New York.
- [2] J. Fuchimukai, H. Yamaguchi, Y. Meguro, T. Kubota, S. Igarashi, *Solv. Extr. Res. Dev. Jpn.* **13** (2006) 139.
- [3] P. Sun, D. W. Armstrong, *Anal. Chim. Acta* **661** (2010) 1.
- [4] M. Herrero, A. Cifuentes, E. Ibanez, *Food Chem.* **98** (2006) 136.
- [5] R. Sepúlveda, J. Romero, J. Sánchez, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **89** (2014) 899.
- [6] G. Tian, W. Liao, C. M. Wai, L. Rao, *Ind. Eng. Chem. Res.* **47** (2008) 2803.
- [7] K. Shimojo, K. Kurahashi, H. Naganawa, *Dalton Trans.* **37** (2008) 5083.
- [8] H. Luo, S. Dai, P. V. Bonnesen, A. C. Buchanan III, J. D. Holbrey, N. J. Bridges, R. D. Rogers, *Anal. Chem.* **76** (2004) 3078.
- [9] N. Hirayama, M. Deguchi, T. Honjo, *Solv. Extr. Res. Dev. Jpn.* **13** (2006) 83.
- [10] K. Shimojo, H. Okamura, N. Hirayama, S. Umetani, H. Imura, H. Naganawa, *Dalton Trans.* **25** (2009) 4850.
- [11] H. Okamura, A. Ikebe-Ohno, T. Saito, N. Aoyagi, H. Naganawa, N. Hirayama, S. Umetani, H. Imura, K. Shimojo, *Anal. Chem.* **81** (2012) 9332.
- [12] M. Sakato, N. Hirayama, *Anal. Sci.* **30** (2014) 783.
- [13] T. Sato, H. Suzuki, K. Sato, *Solv. Extr. Res. Dev. Jpn.* **14** (2007) 43.
- [14] S. Chandramouleeswaran, J. Ramkumar, M Basu, *Anal. Chim. Acta* **938** (2016) 123.
- [15] B. Sreenivasulu, A. Suresh, N. Sivaraman, M. Joseph, *Solv. Extr. Ion Exch.* **34** (2016) 422.
- [16] F. Khalili, S. A. Al-Taweel, Y. Y. Yousef, S. A. Al-Tarawneh, *J. Saud. Chem. Soc.* **12** (2008) 165.
- [17] K. Nakashima, T. Maruyama, F. Kubota, M. Goto, *Anal. Sci.* **25** (2009) 77.
- [18] S. Umetni, *J. Alloys and Comp.* **408-412** (2006) 981.
- [19] M. Atanassova, I. Dukov, *J. Solut. Chem.* **38** (2009) 289.
- [20] N. Suzuki, S. Nakamura, H. Imura, *J. Radioanal. Chem.* **57** (1980) 37.
- [21] F. Ikeda, H. Matsunaga, T. Yotsuyanagi, *Bunseki Kagaku* **31** (1982) 407.
- [22] N. A. Grigorjeva, I. Yu. Fleitikh, *Solv. Extr. Ion Exch.* **33** (2015) 278.
- [23] A. Tsuguchi, A. Ohashi, Sung-Yong Choi, H. Imura, K. Ohashi, *Anal. Sci.* **18** (2002) 1227.
- [24] A. R. Ghiasvand, E. Mohagheghzadeh, *Anal. Sci.* **20** (2004) 917.
- [25] T. Sasaki, S. Kudo, T. Kubota, I. Takagi, H. Moriyama, *J. Alloys Comp.* **408-412** (2006) 1283.
- [26] S. Miyazaki, H. Mukai, S. Umetani, S. Kihara, M. Matsui, *Anal. Chim. Acta* **37** (1991) 525.
- [27] H. Okamura, H. Takagi, T. Isomura, K. Morita, H. Nagatani, H. Imura, *Anal. Sci.* **30** (2014)

- [28] A. H. Bond, M. L. Diets, R. Chiarizia, *Ind. Eng. Chem. Res.* **39** (2000) 3442.
- [29] H.-ur-Rehman, A. Ali, J. Anwar, W. Yawar, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **267** (2006) 421.
- [30] G. F. Gagabe, Y. Satoh, K. Satoh, K. Sawada, *Monatshefte für Chemie* **137** (2006) 1015.
- [31] A. Neves, A. S. Ceccato, S. M. D. Erthal, I. Vecato, *Inorg. Chim. Acta* **187** (1991) 119
- [32] A. Neves, S. M. D. Erthal, I. Vencato, A. S. Ceccato, Y. P. Mascarenhas, O. R. Nascimento, M. Hörner, A. A. Batista, *Inorg. Chem.* **31** (1992) 4749.
- [33] M. Lnaznaster, A. Neves, A. J. Bortoluzzi, A. M. C. Assumpção, I. Vecanto, S. P. Machado, S. Drechsel, *Inorg. Chem.* **45** (2006) 1005.
- [34] I. A. Setyawati, S. Liu, S. J. Rettig, C. Orving, *Inorg. Chem.* **39** (2000) 496.
- [35] E. Wong, S. Liu, S. J. Retting, C. Orving, *Inorg. Chem.* **34** (1995) 3057.
- [36] A. Neves, S. M. Erthal, I. Vecato, A. S. Ceccato, *Inorg. Chem.* **31** (1992) 4749.
- [37] K. Kubono, N. Hirayama, Y. Matsuoka, H. Kokusen, *Anal. Sci.* **12** (1996) 133.
- [38] N. Hirayama, N. Ichitani, K. Kubono, Y. Matsuoka, H. Kokusen, T. Honjo, *Talanta* **44** (1997) 2019.
- [39] N. Hirayama, N. Ichitani, N. Kuzuya, K. Kubono, H. Kokusen, T. Honjo, *Analisis* **26** (1998) 370.
- [40] H. Kokusen, Y. Komatsu, K. Kubono, N. Hirayama, *J. Ion Exchange* **14** (2003) 377.
- [41] S. Oshima, N. Hirayama, K. Kubono, H. Kokusen, *J. Ion Exchange* **18** (2007) 216.
- [42] H. S. Thompson, *J. Roy. Agr. Soc. Eng.* **11** (1850) 68.
- [43] T. J. Way, *J. Roy. Agr. Soc. Eng.* **11** (1850) 313.
- [44] F. Helfferich, “*Ion Exchange*”, **1962**, McGraw- Hill Book Co., Inc., New York.
- [45] H. Yoshida, W. Takatsuji, *Ind. Eng. Chem. Res.* **39** (2000) 1074.
- [46] A. Li, Q. Zhang, H. Wu, Z. Zhai, F. Liu, Z. Fei, C. Long, Z. Zhu, *J. Chem. Adsorpt. Sci. Tecnol.* **22** (2004) 807.
- [47] T. S. Anirudhan, B. F. Noeline, D. M. Manohar, *Environ. Sci. Technol.* **40** (2006) 2740.
- [48] Md. R. Awual, S. Urata, A. Jyo, M. Tamada, A. Katakai, *Water Res.* **42** (2008) 689.
- [49] S. S. Bayazit, I. Inci, H. Uslu, *J. Chem. Eng. Data* **55** (2010) 679.
- [50] F. X. Pollio, R. Kunin, *Environ. Sci. Technol.* **1** (1960) 160.
- [51] B. Pan, Q. Zhang, F. Meng, X. Li, X. Zhang, J. Zheng, W. Zhang, B. Pan, J. Chen, *Environ. Sci. Technol.* **39** (2005) 3308.
- [52] R. L. Gustafson, H. F. Fillius, R. Kunin, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **9** (1970) 221.
- [53] Y. Miyazaki, N. Nakai, *Talanta* **85** (2011) 1798.

- [54] R. Kunin, R. J. Myers, *JPCC* **51** (1947) 1111.
- [55] R. Kunin, R. J. Myers, *J. Am. Chem. Soc.* **69** (1947) 2874.
- [56] A. Yuchi, S. Kuroda, M. Takagi, Y. Watanabe, S. Nakao, *Anal. Chem.* **82** (2010) 8611.
- [57] Y. Watanabe, K. Ohnaka, S. Fujita, M. Kishi, A. Yuchi, *Anal. Chem.* **83** (2011) 7480.
- [58] Y. Marcus, *Biophys. Chem.* **51** (1994) 111.
- [59] F. Hofmeister, *Arch. Exp. Pathol. Pharmacol.* **24** (1888) 247.
- [60] J. J. Kirkland, *J. Chromatogr. A* **1060** (2004) 9.
- [61] L. C. Sander, K. A. Lippa, S. A. Wise, *Anal. Bioanal. Chem.* **382** (2005) 646.
- [62] F. Bailey, P. N. Brittain, *J. pharm. pharmacol.* **24** (1972) 425.
- [63] J. F. Lawrence, R. Leduc, *Anal. Chem.* **50** (1978) 1161.
- [64] D. V. McCalley, *J. Chromatogr. A* **1217** (2010) 858.
- [65] U. D. Neue, “*HPLC Columns: Theory, Thechnology and Practice*”, **1997**, WILEY.
- [66] A. Pryde, *J. Chromatogr. Sci.* **12**, 486 (1974).
- [67] Y. Sudo, *J. Chromatogr. A* **737** (1996) 139.
- [68] J. Nawrocki, *J. Chromatogr. A* **779** (1997) 29.
- [69] D.V. McCalley, *J. Sep. Sci.* **26** (2003) 187.
- [70] H. Engelhardt, C. Blay, J. Saar, *Chromatographia* **62** (2005) S19.
- [71] S. Bocian, B. Buszewski, *J. Sep. Sci.* **35** (2012) 1191.
- [72] L. R. Snyder, J. W. Dolan, D. H. Marchand, P. W. Carr, *Adv. Chromatogr.* **50** (2012) 297.
- [73] P. W. Carr, J. W. Dolan, J. G. Dorsey, L. R. Snyder, J. J. Kirkland, *J. Chromatogr. A* **1395** (2015) 57.
- [74] N. Uehara, T. Kurahashi, Y. Shijo, *Anal. Sci.* **10** (1994) 31.
- [75] N. Uehara, S. Kawata, T. Shimizu, *Anal. Sci.* **17** (2001) a259.
- [76] A. Ciogli, P. Simone, C. Villani, F Gasparini, A. Laganà, D. Capitani, N. Marchetti, L. Pasti, A. Massi, A. Cavazzini, *Chem. Eur. J.* **20** (2014) 8138.
- [77] M. W. Ducey Jr., C. J. Orendorff, J. E. Pemberton, L. C. Sander, *Anal. Chem.* **74** (2002) 5576.
- [78] M. W. Ducey Jr., C. J. Orendorff, J. E. Pemberton, L. C. Sander, *Anal. Chem.* **74** (2002) 5585.
- [79] R. Scott, *J. Chromatogr. A* **197**, 11 (1980).
- [80] N. Nagae, T. Enami, *Bunseki Kagaku* **49** (2000) 887.
- [81] N. Nagae, T. Enami, S. Doshi, *LC/GC* **20** (2002) 964.
- [82] Z. Li, S. C. Rutan, S. Dong, *Anal. Chem.* **68** (1996) 124.
- [83] B. A. Bidlingmeyer, A. D. Broske, *J. Chromatogr. Sci.* **42** (2004) 100.
- [84] T. H. Walter, P. Iraneta, M. Capparella, *J. Chromatogr. A* **1075** (2005) 177.

- [85] M. R. Euerby, P. Petersson, *J. Chromatogr. A* **1088** (2005) 1.
- [86] A. Cavazzini, N. Marchetti, L. Pasti, R. Greco, F. Dondi, A. Laganà, A. Ciogli, F. Gasparrini, *Anal. Chem.* **85** (2013) 19.
- [87] M. Zief, L. J. Crane, J. Horvath, *Am. Lab.* **14** (1982) 120.
- [88] M-C. Hennion, *J. Chromatogr. A* **856** (1999) 3.
- [89] B. Ya. Spivakov, G. I. Malofeeva, O. M. Petrukhin, *Anal. Sci.* **22** (2006) 503.
- [90] M. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **58** (1985) 2056.
- [91] M. Kato, S. Kudo, T. Hattori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **71** (1998) 149.
- [92] M. Iiyama, S. Oshima, H. Kokusen, M. Sekine, S. Tsurubou, Y. Komatsu, *Anal. Sci.* **20** (2004) 1463.
- [93] M. Iiyama, H. Kokusen, S. Tsurubou, *J. Ion Exchange* **18** (2007) 440.
- [94] A. R. Ghiasvand, R. Ghaderi, A. Kakanejadifard, *Talanta* **62** (2002) 287.

第2章 新規ビス- β -ケトエスル抽出剤による二価遷移金属イオンの溶媒抽出

2-1 緒言

溶媒抽出法は水中の目的金属イオンを簡便かつ大量に得る方法として工業的に利用されてきた[1]。通常、金属イオンの抽出にはリン酸塩[2-4]や β -ジケトン[5,6]、オキシン[7,8]などのキレート配位子との錯形成反応が用いられている。金属イオンの有機相への抽出能向上を目的として、シップ塩基や含窒素複素環多座配位子などのより複雑な構造の多座配位子を用いた抽出[9-11]や、TOPO を用いた共同抽出[12-15]も実績を上げてきた。これらの方法は金属イオンの抽出効率は向上する一方で、特定の金属イオンに対して選択性を持たせることは困難であった。そこで、クラウンエーテルに代表される環構造を持つ化合物や、長鎖アルキル基の両末端に配位部を持つビスアシリピラゾロンのように中心金属イオンのサイズに対して選択性を発現する試薬による抽出も報告されている[16,17]。

これらの試薬は合成が高度に複雑であったり、目的に応じた誘導体化が困難であったりすることが問題とされてきた。そこで本章では、 β -ケトエステルとジオールとのエステル交換反応で得られるビス β -ケトエステル化合物に着目した。この手法は非常に柔軟な分子設計が可能であり、合成も 1 ステップで効率よく目的物を得ることができる。例えば、ジオールをトリオールに変えるだけで配位座をさらに増やすことができる。またアルキル基の長さを選択することで単核錯体だけでなく、多核錯体の形成も期待できる[17]。さらに、錯体の構造に直接寄与しない β -ケトエステル末端に置換基を導入できるため、電子供与基や電子吸引基など、導入する置換基によって配位部の電子密度を制御することができる。これによって配位子の酸解離定数や分配定数の制御が可能となる。

本研究では、末端に強い電子吸引基であるトリフルオロメチル基を導入し、金属イオンと 1 : 1 で単核錯体を形成するようにアルキル鎖長 C 6 とした hexane-1,6-diyl bis(4,4,4-trifluoro-3-oxobutanoate) (H₂hdfob, H₂L)を合成し、平面四角錯体、四面体錯体、八面体錯体など様々な錯生成が考えられる遷移金属イオンの抽出機構を解析した。

2-2 実験

2-2-1 Hexane-1,6-diyl bis(4,4,4-trifluoro-3-oxobutanoate): H₂hdfob の合成

ビス β-ケトエステル化合物は β-ケトエステルとジオールを 2 : 1 で反応させることで得られる。本系では完全に β-ケトエステルを消費させるために、ethyl 4,4,4-trifluoroacetoacetate ($184.11 \text{ g mol}^{-1}$) と 1,6-hexanediol ($118.17 \text{ g mol}^{-1}$) が 2 : 1.1 となるようにナスフラスコに加え、触媒として p-toluene sulfonic acid を添加した。混合物を 368 K で 20 時間加熱攪拌した後、ethyl 4,4,4-trifluoroacetoacetate が完全に無くなつたことを TLC で確認し、反応終了とした。混合物を減圧蒸留(4 mmHg, 415 K)で精製後、目的物であるビス β-ケトエステル化合物 H₂hdfob を得た(収率: 43 %)。H₂hdfob は ¹H-NMR, ¹³C-NMR, FT-IR で帰属した。

上述の実験から、副生成物が生じていないことを確認したので、以降は次の様に精製した。混合物をメタノールに溶解し、0.2 mol L⁻¹ ($\equiv \text{mol dm}^{-3}$) 酢酸銅溶液に少量ずつ滴下することで銅錯体沈殿を得た。沈殿を濾別し、クロロホルムに溶解させ、0.2 mol L⁻¹ EDTA 溶液 (pH 7)と共に振とうし、有機相中に目的物を残した。有機相を脱水した後、エバボレートすることで H₂hdfob を得た。

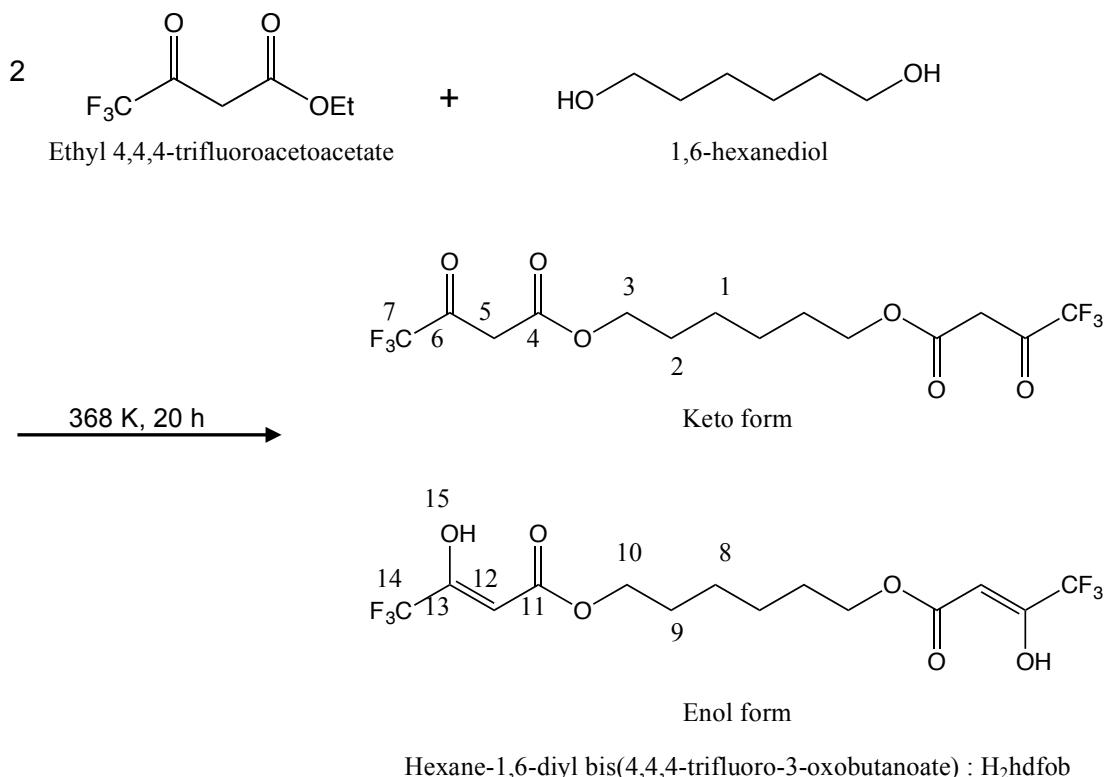


図 1 H₂hdfob の合成スキーム

2-2-2 二相間滴定法による H₂hdfob の酸解離定数ならびに分配定数の決定

0.1 mol L⁻¹ H₂hdfob を含むクロロホルム溶液と 0.1 mol L⁻¹ NaOH 水溶液を分液ロートに加え、5 分間振とうした。振とう後の水相の pH を pH メーターで測定し、18 mmol L⁻¹ NaOH 水溶液と 0.1 mol L⁻¹ H₂hdfob クロロホルム溶液をそれぞれ 0.01 μL ずつ加え、再度同じ操作を繰り返した。酸解離定数 K_a は H₂hdfob のアルキル鎖は長いので、2 つの β -ケトエステルのプロトンの解離は独立していると仮定して次のように酸解離定数 K_a と分配定数 K_d を算出した[18,19]。

a mol L⁻¹ の酸性抽出剤を含む有機相と b mol L⁻¹ の水酸基を含む同体積の水相が平衡に達した際に、分配定数 K_d と酸解離定数 K_a と水素イオン濃度の関係は以下の式で表せる。

$$\frac{K_d + 1}{K_a} = \frac{a - b}{b} [\text{H}^+] \quad (1)$$

式(1)を式変形し、対数を取ると、

$$\log b = \log \frac{a}{\frac{K_d + 1}{K_a} [\text{H}^+] + 1} \quad (2)$$

の様に表せる。H₂hdfob は 2 つの β -ケトエステルを持つため $a = 2 [\text{H}_2\text{hdfob}]$ として、この b に対して $[\text{H}^+]$ を変数とし、プロットした。

実験で得られた $\log b_{\text{obsd}}$ と(2)式で表される $\log b_{\text{cald}}$ との差の二乗和 U が最小になるように、これらの定数を最適化した。

$$U = \sum (\log b_{\text{obsd}} - \log b_{\text{cald}})^2 \quad (3)$$

2-2-3 H₂hdfob による二価遷移金属イオンの溶媒抽出

1.0×10^{-4} mol L⁻¹ 二価遷移金属イオン(Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺), 0.1 mol L⁻¹ 過塩素酸ナトリウム及び 0.01 mol L⁻¹ 酢酸塩または Good's Buffer (pH 3-7)を含む水相 20 mL と 0.01 mol L⁻¹ H₂hdfob を含む有機相 20 mL を共に平衡に達するまで 20 時間振とうした。

振とう後の水相中の pH を pH メーターで、金属イオン濃度を ICP-AES で測定した。また、有機相を 1 mol L⁻¹ HCl 水溶液で逆抽出し、同様にして金属イオン濃度を測定した。

この章では特にことわりのない限り、[H₂L] = 0.01 mol L⁻¹、[M²⁺] = 1.0×10^{-4} mol L⁻¹ 有機相はクロロホルム、イオン強度調整剤は NaClO₄ を用いた。

2-2-4 H₂hdfob 錯体の質量分析

0.01 mol L⁻¹ H₂hdfob メタノール溶液を 0.2 mol L⁻¹ 遷移金属イオン(酢酸塩)を含む水溶液にゆっくりと滴下し、錯体を沈殿させた。錯体を瀘別後、クロロホルムに溶解し、同体積の水と共に振とうした。有機相を自然蒸発させ、残った固体を MALDI-TOF-MS にて質量分析した。

上記の実験で用いた試薬は全て特級試薬であり、水は純水を用いた。

2-3 結果と考察

2-3-1 H₂hdfob の同定

表 1 に ¹H-NMR, ¹³C-NMR, FT-IR による H₂hdfob の帰属を示す。¹H-NMR より、ケト型、エノール型に相当する領域にそれぞれ 2 つのピークを観測した。ケト型由来の δ 3.75 と 4.28 はそれぞれ図 1 中の(3)と(5)の炭素のプロトンと帰属した。一方で、エノール由来の δ 4.33, 5.64 および 11.8 に観測されたピークはそれぞれ(10)と(12)の炭素のプロトンと(15)のヒドロキシル基のプロトンと帰属した。これらのピーク面積比から CDCl₃ 中の H₂hdfob のケト : エノール比は 1 : 3 と算出した。また、FT-IR では 3428 cm⁻¹ と 1713 cm⁻¹ にそれぞれヒドロキシル基とカルボニル基に帰属する吸収を観測した。

表 1: H₂hdfob の ¹H-NMR, ¹³C-NMR, FT-IR

¹ H-NMR (400 MHz, CDCl ₃)	δ 1.4-1.5 (m, 4H (1)(8)), 1.6-1.7 (m, 4H (2)(9)), 3.75 (s, 0.5H (5)), 4.22 (t, J = 6.0, 3H (10)), 4.28 (t, J = 6.0, 1H (3)), 5.64 (s, 0.75H (12)), 11.8 (br.s 0.75H (15))
¹³ C-NMR (400 MHz, CDCl ₃)	δ 25.2, 28.2, 36.6, 37.7, 65.4, 65.8, 92.14, 92.5, 92.8, 93.1, 117.9, 119.9, 120.8, 121.0, 122.6, 123.6, 123.9, 126.4, 159.1, 159.5, 159.9, 160.2, 171.5
FT-IR (NEAT)	3428 (-OH), 1713 (C=O) cm ⁻¹

2-3-2 H₂hdfob の分配定数と酸解離定数

実験で得られた $\log b_{\text{obsd}}$ と $[\text{H}^+]$ の関係を図 2 に示す。カーブフィッティングにより分配定数 K_d と酸解離定数 K_a を最適化したところ、結果を良好に再現した。H₂hdfob の分配定数 $\log K_d$: 4.34 と酸解離定数 pK_a : 5.04 を得た。

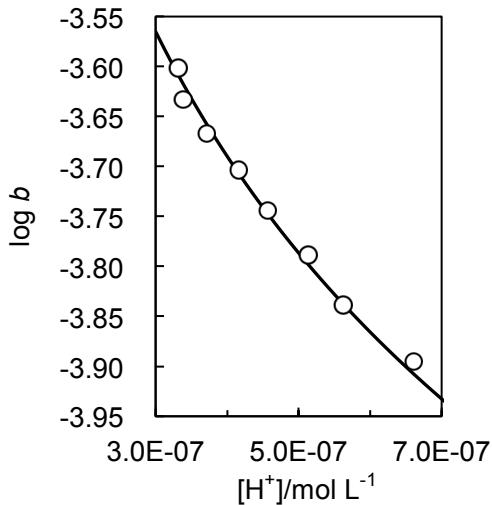


図 2 塩基の濃度 b とプロトン濃度の関係 H₂hdfob 0.1 mol L⁻¹

2-3-3 二価遷移金属イオンの溶媒抽出

図 3 に H₂hdfob による二価遷移金属イオン(Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺)のクロロホルム相への抽出率% E と pH の関係を示す。全ての金属イオンにおいて比較的低い pH(Cu²⁺: pH 3 ~ 4, Co²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺: pH 5 ~ 6)では 10 ~ 20 %の pH に依存しない抽出が起きた。これは H₂hdfob がニュートラルキャリアとして機能し、対アニオンを伴うイオン対抽出によるものと考えられる。

各金属イオンの半抽出 pH(pH_{1/2})を他の代表的な二座配位子である thenoyltrifluoroacetone (Htta) と 8-quinolinol (Hq) の pH_{1/2} と比較した(表 2)[20]。いずれの金属イオンの pH_{1/2} は Htta, Hq よりも塩基性側にシフトしており、H₂hdfob の金属イオン抽出能は高くないと考えられる。H₂hdfob の金属イオン間の半抽出 pH 差 $\Delta \text{pH}_{1/2}$ を比較すると、Cu²⁺ と Ni²⁺ 間の $\Delta \text{pH}_{1/2}$ は 1.99 と Hq の $\Delta \text{pH}_{1/2}$ (0.87)よりも 2 倍以上大きいのに対して、Co²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺ 間の $\Delta \text{pH}_{1/2}$ は 0.28(Co²⁺ - Ni²⁺ 間)と小さい。よって、H₂hdfob は他の金属イオンの抽出能が Cu²⁺ に比べて低いために、Cu²⁺ に対して選択性を有したと考えられる。pH に依存しない部分の解析は困難であることから、pH に依存する領域について平衡解析による保持挙動の解析を行った。

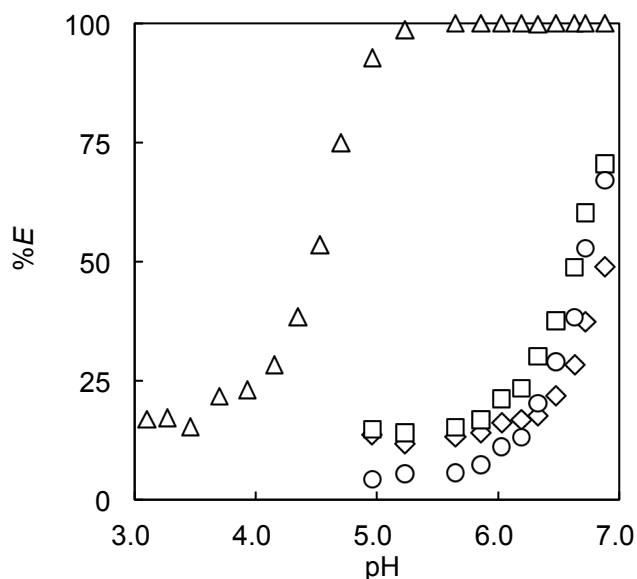


図 3 H_2hdfob による二価遷移金属イオンの溶媒抽出 Co^{2+} (◇), Ni^{2+} (□), Cu^{2+} (△), Zn^{2+} (○): $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; H_2L 0.01 mol L^{-1} ; solv.: chloroform.

表 2: 各配位子による半抽出 pH

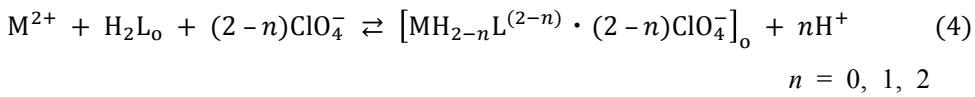
M^{2+}	pH _{1/2}		
	H_2hdfob	Htta[20]	Hq[20]
Co^{2+}	6.74	4.10	3.21
Ni^{2+}	6.46	5.00	2.38
Cu^{2+}	4.47	1.38	1.51
Zn^{2+}	6.58	n. d. ^a	3.30

H_2hdfob : 0.01 mol L^{-1} (solv.: chloroform), Htta: 0.1 mol L^{-1} (solv.: benzene), Hq: 0.1 mol L^{-1} (solv.: chloroform).

^an. d. : no data.

2-3-4 平衡解析による錯生成反応の解析

酸解離定数の決定の際に定義したように、 H_2L のプロトン解離は独立したものとし、二価遷移金属イオン(M^{2+})との錯生成反応を以下のように仮定した[21-28]。



末尾の“o”は有機相を意味する。(4)式より、抽出定数 K_{ex} は、

$$K_{ex} = \frac{[MH_{2-n}L^{(2-n)} \cdot (2-n)ClO_4^-]_o [H^+]^n}{[M^{2+}] [H_2L]_o [ClO_4^-]^{2-n}} \quad (5)$$

と表せる。金属イオンの分配比を $D = [MH_{2-n}L^{(2-n)} \cdot (2-n)ClO_4^-]_o / [M^{2+}]$ と置くと、(5)式は

$$K_{ex} = \frac{[H^+]^n}{[H_2L]_o [ClO_4^-]^{2-n}} D \quad (6)$$

の様に表せる。(6)式の両辺の対数を取り、(7)式を得た。

$$\log D = n \text{ pH} + \log [H_2L]_o + (2-n)\log [ClO_4^-] - pK_{ex} \quad (7)$$

(7)式より、 $\log D$ と pH , $\log [H_2L]_o$, $\log [ClO_4^-]$ の関係をプロットし、その傾きから抽出に関わるそれぞれの化学種の寄与を検討した。さらに、生成した錯体にいくつの金属イオンが含まれているかを検討するために $\log D$ と $\log [M^{2+}]$ の関係についても実験を行った。

2-3-4.1 プロトンの寄与

Cu^{2+} に関しては 2-2-3 と同じ条件で、 Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} に関しては $[H_2L] = 0.03 \text{ mol L}^{-1}$ として分配比に対する pH の影響を検討した。図 4 よりプロットの傾きはそれぞれ Co^{2+} : 1.0, Ni^{2+} : 1.2, Cu^{2+} : 1.7, Zn^{2+} : 1.7 であり、 Co^{2+} , Ni^{2+} では 1 つのプロトンが、 Cu^{2+} , Zn^{2+} では 2 つのプロトンが抽出に関係していると考えられる。 Cu^{2+} と Zn^{2+} については通常のキレート抽出が、 Co^{2+} と Ni^{2+} については対アニオンを伴うイオン対抽出が予想される。

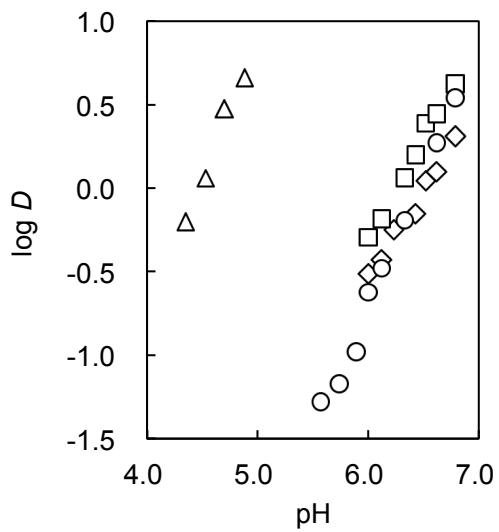


図4 $\log D$ と pH の関係 Co^{2+} (\diamond), Ni^{2+} (□), Cu^{2+} (△), Zn^{2+} (○): $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; H_2L : 0.01 mol L^{-1} (Cu^{2+}), 0.03 mol L^{-1} (Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+}).

2-3-4.2 アニオンの寄与

$\log D$ に対する ClO_4^- の影響を検討した。抽出 pH は両金属イオンの半抽出 pH に近い 6.5 に調整し、イオン強度は NaClO_4 と NaCl の和が 0.1 mol L^{-1} となる様に調整した。他の条件は 2-2-3 と同じである。図5に Co^{2+} , Ni^{2+} の $\log D$ と $\log [\text{ClO}_4^-]$ の関係を示す。いずれの金属イオンの場合も、アニオン依存性は確認されなかった。このことから、 Co^{2+} , Ni^{2+} の錯生成反応は金属イオンに 1 つの水酸基が配位した MOH^+ と H_2L との錯生成によって中性錯体を形成し、有機相へ分配したと考えられる。

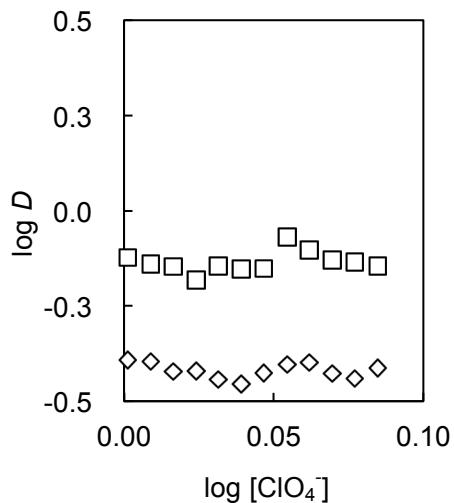


図5 $\log D$ と $\log [\text{ClO}_4^-]$ の関係 Co^{2+} (\diamond), Ni^{2+} (□): $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; H_2L : 0.01 mol L^{-1} ; pH 6.5.

2-3-4.3 抽出に対する H_2L 濃度の影響

各金属イオンの $\log D$ と $\log [\text{H}_2\text{L}]_0$ の関係を図 6 に示す。それぞれ pH 項を補正し、 $\log D - n \text{ pH}$ vs $\log [\text{H}_2\text{L}]_0 (n = 1, 2)$ で図示した。 Cu^{2+} は抽出剤の濃度によって 1 つまたは 2 つの H_2L が、 $\text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ については 1 つの H_2L が抽出に寄与していることがわかった。全ての金属イオンの抽出に関して、2-2-3 の抽出条件では $[\text{H}_2\text{L}]_0 = 0.01 \text{ mol L}^{-1}$ であることから、1 つの H_2L が抽出に寄与していると考えられる。

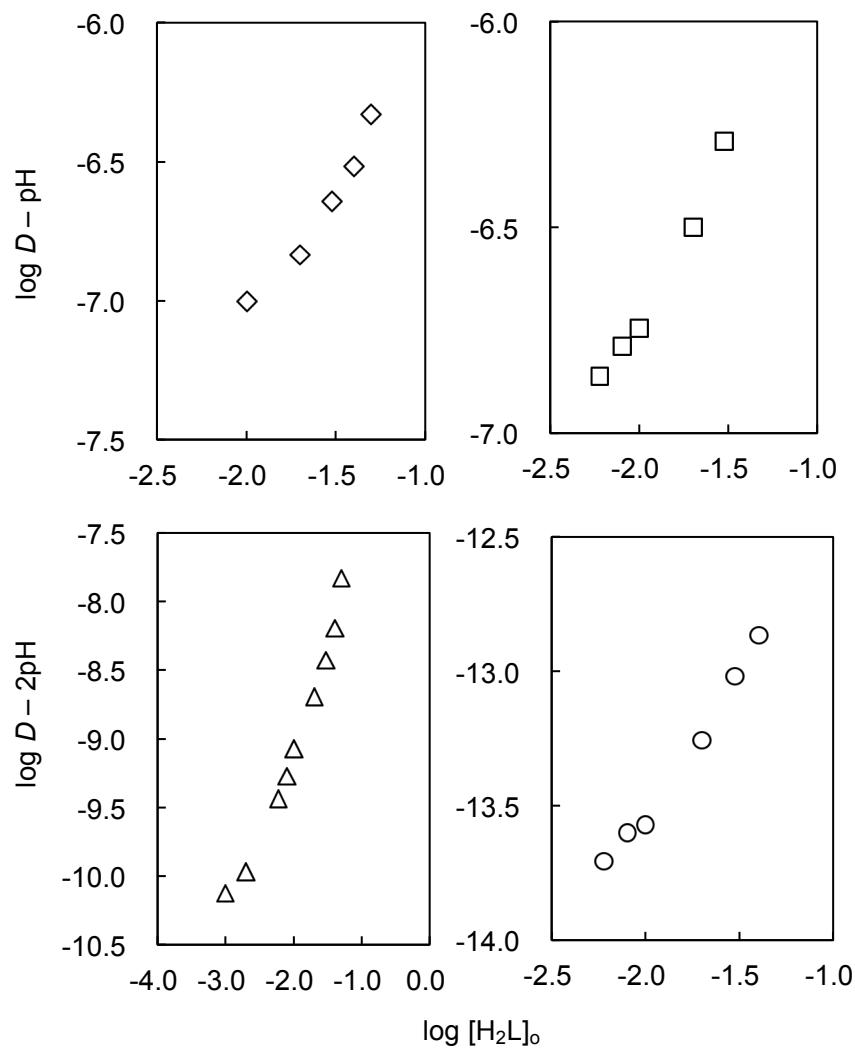


図 6 $\log D - n \text{ pH}$ と $\log [\text{H}_2\text{L}]_0$ の関係 $\text{Co}^{2+}(\diamond), \text{Ni}^{2+}(\square), \text{Cu}^{2+}(\triangle), \text{Zn}^{2+}(\circ)$: $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; $\text{ClO}_4^- 0.1 \text{ mol L}^{-1}$; pH: 4.5 (Cu^{2+}), 6.5 ($\text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$); Slope: $\text{Co}^{2+} = 0.97, \text{Ni}^{2+} = 0.81, \text{Cu}^{2+} = 0.97$ and $2.1, \text{Zn}^{2+} = 1.0$.

2-3-4.4 抽出に対する金属イオン濃度の影響

各金属イオンの $\log D$ と $\log [M^{2+}]$ の関係を図 7 に示す。2-3-4.3 と同様に、それぞれの pH 項を補正し、 $\log D - n \text{ pH}$ vs $\log [M^{2+}]$ ($n = 1, 2$) で図示した。抽出に用いた実験条件 ($[M^{2+}] = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) では依存性は確認できなかったことから、生成した錯体は単核錯体であると考えられる。しかし、 Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} の場合、は金属イオン濃度が $3.1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ 以上で、金属イオン濃度依存性が確認され、複核錯体が生成する傾向が見られた。

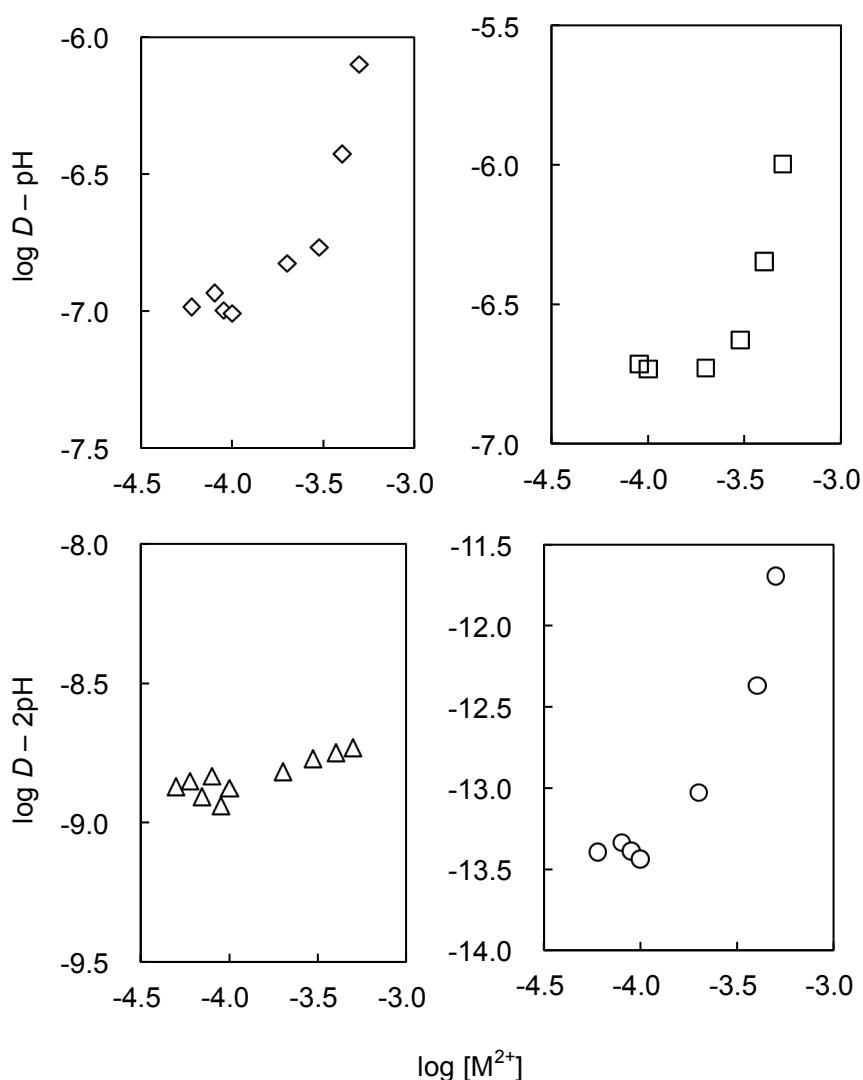


図 7 $\log D - n \text{ pH}$ と $\log [M^{2+}]$ の関係 $\text{Co}^{2+}(\diamond)$, $\text{Ni}^{2+}(\square)$, $\text{Cu}^{2+}(\triangle)$, $\text{Zn}^{2+}(\bigcirc)$; $\text{H}_2\text{L}: 0.01 \text{ mol L}^{-1}$; $\text{ClO}_4^- 0.1 \text{ mol L}^{-1}$; pH: 4.5 (Cu^{2+}), 6.5 (Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+}).

2-3-5 MALDI-TOF-MS による二価遷移金属イオン-H₂hdfob 錯体の質量分析

2-3-4.4 の高濃度領域における錯生成挙動の解析は、平衡解析では困難であったことから、MALDI-TOF-MS を用いて固体状態での錯体組成について検討した。マトリックスとして 1,1,4,4-Tetraphenyl-1,3-butadiene (358.47 g mol⁻¹)を用い、測定はネガティブモードで行った。

図 8 と表 3 から、生成した錯体は単核錯体のみで、複核または多核錯体の形成は確認できなかった。よって、溶液中の錯生成反応においても生成する錯体は単核錯体であると判断した。また、MS 結果から Co²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺は金属イオンと配位子と水が 1:1:1 の組成で、Cu²⁺は金属イオンと配位子が 1:1 で錯体を形成していることから、Co²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺は八面体錯体、Cu²⁺は平面四角形錯体であると考えられる。2-3-3 で示された選択性は、Co²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺錯体に水が配位することによって、半抽出 pH が高 pH 側にシフトしたために Cu²⁺, Zn²⁺間の差が大きくなったと考えられる。

表 3 二価遷移金属-H₂L 錯体の質量分析結果と理論値

Measurement	m/z	Calculate m/z					
		M ²⁺ : L ²⁻ : H ₂ O			M(OH) ⁺ : L ²⁻ : H ₂ O		
		1 : 1 : 0	1 : 1 : 1	1 : 1 : 2	1 : 1 : 0	1 : 1 : 1	1 : 1 : 2
Co ²⁺	485.3	451.0	469.0	487.0	469.0	487.0	505.0
Ni ²⁺	490.2	450.0	468.0	486.0	468.0	486.0	504.0
Cu ²⁺	454.1	455.0	473.0	491.0	473.0	491.0	509.0
Zn ²⁺	490.1	456.0	474.0	492.0	474.0	492.0	510.0

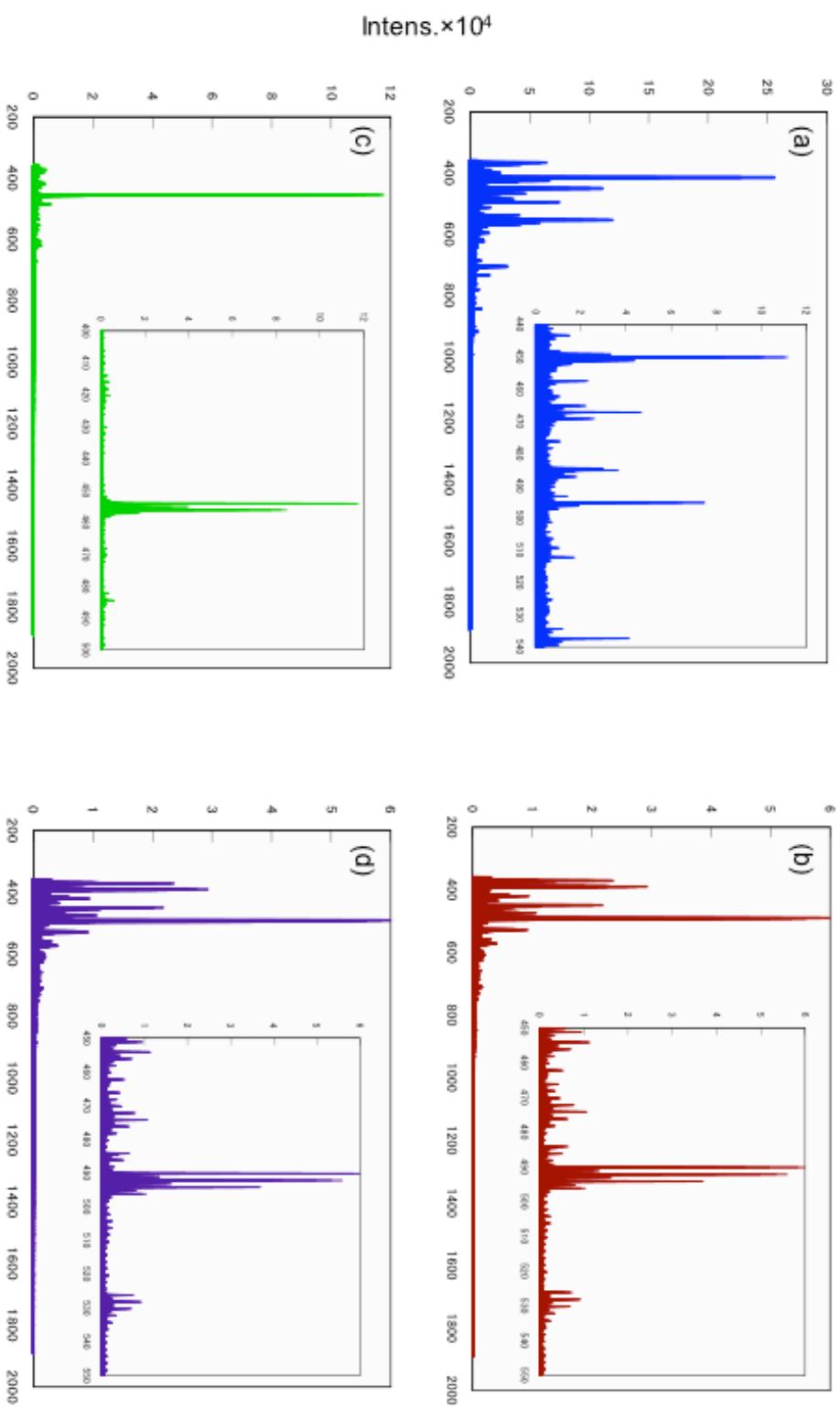


図8 各金属イオ \sim -H₂hdfo_b錯体のMS \nwarrow トル 1,1,4,4-tetraphenyl-1,3-butadiene.

2-4 まとめ

エステル交換反応を用いて新規ビス β -ケトエステル化合物 Hexane-1,6-diyl bis(4,4,4-trifluoro-3-oxobutanoate): H₂hfob を合成した。二相間滴定によって H₂hfob の分配定数と酸解離定数をそれぞれ log K_d: 4.34 と pKa: 5.04 とした。

H₂hfob による二価遷移金属イオンの溶媒抽出は pH に依存する通常のキレート抽出と、pH に依存しない抽出が観測された。H₂hfob の抽出能は他の抽出試薬よりも低いが、Co²⁺, Ni²⁺については水酸基と水和水、Zn²⁺は水和水の影響で抽出 pH が塩基性側へシフトしたため、結果的に Cu²⁺に対して選択性を示した。

平衡解析及び錯体の質量分析の結果から、Cu²⁺と Zn²⁺のキレート抽出では H₂hfob が完全に酸解離した(8)式の反応、Co²⁺と Ni²⁺のキレート抽出では水酸基を伴った(9)式の反応によって、金属イオン : H₂hfob が 1 : 1 の中性錯体を生成し有機相へ抽出されたと考えられる。また比較的低い pH 領域においてはニュートラルキャリアとして対アニオンを伴うイオン対抽出に寄与していると考えられる。



2-5 参考文献

- [1] B. A Moyer, “*Ion Exchange and Solvent Extraction*”, **2013**, Vol. 21, CRC Press, New York.
- [2] T. Sato, H. Suzuki, K. Sato, *Solv. Extr. Res. Dev. Jpn.* **14** (2007) 43.
- [3] S. Chandramouleeswaran, J. Ramkumar, M Basu, *Anal. Chim. Acta* **938** (2016) 123.
- [4] B. Sreenivasulu, A. Suresh, N. Sivaraman, M. Joseph, *Solv. Extr. Ion Exch.* **34** (2016) 422.
- [5] F. Khalili, S. A. Al-Taweel, Y. Y. Yousef, S. A. Al-Tarawneh, *J. Saud. Chem. Soc.* **12** (2008) 165.
- [6] K. Nakashima, T. Maruyama, F. Kubota, M. Goto, *Anal. Sci.* **25** (2009) 77.
- [7] N. Suzuki, S. Nakamura, H. Imura, *J. Radioanal. Chem.* **57** (1980) 37.
- [8] F. Ikeda, H. Matsunaga, T. Yotsuyanagi, *Bunseki Kagaku* **31** (1982) 407.
- [9] Z Shir-Yekta., A. A. Zamani, M. R. Yahtian, *Sep. Purif. Technol.* **66** (2009) 98.
- [10] E. K. Baran, S. B. Yasar, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **114** (2012) 1320.
- [11] N. Hirayama, N. Ichitani, K. Kubono, Y. Matsuoka, H. Kokusen, T. Honjo, *Talanta* **44** (1997) 2019.
- [12] N. A. Grigorieva, I. Yu. Fleitikh, *Solv. Extr. Ion Exch.* **33** (2015) 278.
- [13] A. Tsuguchi, A. Ohashi, Sung-Yong Choi, H. Imura, K. Ohashi, *Anal. Sci.* **18** (2002) 1227.
- [14] A. R. Ghiasvand, E. Mohagheghzadeh, *Anal. Sci.* **20** (2004) 917.
- [15] H. Okamura, H. Takagi, T. Isomura, K. Morita, H. Nagatani, H. Imura, *Anal. Sci.* **30** (2014) 323.
- [16] A. H. Bond, M. L. Diets, R. Chiarizia, *Ind. Eng. Chem. Res.* **39** (2000) 3442.
- [17] S. Miyazaki, H. Mukai, S. Umetani, S. Kihara, M. Matsui, *Anal. Chim. Acta* **37** (1991) 525.
- [18] D. Dyrssen, *Sven. Kem. Tidskr.* **64** (1952). 213.
- [19] T. Sekine, D. Dyrssen, *Anal. Chim. Acta* **37** (1967) 217.
- [20] J. Stary, “*The solvent extraction of metal chelates*”, Pergamon Press, New York (1964).
- [21] I. M. Kolthoff, E. B. Sandell, *J. Am. Chem. Soc.* **63** (1941) 1906.
- [22] H. Irving, R. J. P. Williams, *J. Chem. Soc.* (1949) 1841.
- [23] H. M. Irving, *Quart. Rev.* **5** (1951) 200.
- [24] H. Irving, R. J. P. Williams, in: I. Kolthoff, P. Elving (Eds.), “*Liquid-Liquid Extraction in Treatise on Analytical Chemistry*”, Part I, Vol. 3, Interscience, New York (1961).
- [25] D. Dyrssen, *Sven. Kem. Tidskr.* **68** (1956). 212.
- [26] J. Stary, *Chem. Listy* **53** (1959) 556.
- [27] A. Ringbom, E. Still, *Fin. Kemistsamf. Medd.* **69** (1960) 17.
- [28] G. H. Morrison, H. Freiser, “*Solvent Extraction in Analytical Chemistry*”, Wiley, New York

(1957).

第3章 イオン選択電極による陰イオン交換樹脂の過塩素酸イオン選択性評価

3-1 緒言

地下水や地表水に含まれる過塩素酸イオンは、ヨウ化物の吸収阻害や内分泌の搅乱などを引き起こす可能性があり、人体に有害な汚染物質として注目されてきた[1,2]。イオン交換樹脂は水中の過塩素酸塩の除去に有用であると考えられ、交換の迅速性や吸着容量の増大・過塩素酸塩の脱着と樹脂の再利用・樹脂相中での過塩素酸塩の分解などの実用的な観点から、新しい樹脂や技術の開発研究がなされてきた[3-9]。しかしながら、基礎的な情報は限られている。例えば、これらの最新の論文の中で、最も重要な過塩素酸の選択性係数を記述しているものは一報しかない($\log K_{\text{Cl}}^{\text{ClO}_4}$: 2.72 for QPEI-4(高架橋度ポリエチレンイミンタイプ樹脂), 2.78 for A-530(スチレンジビニルベンゼンタイプ樹脂)) [9]。

市販の樹脂についての様々なアニオンの選択性係数は、1950年代[10-13]とそれ以降[14, 15]に、幾つかのグループによって独立に研究がなされた。その値は互いに一致しているが、過塩素酸塩については、 $\log K_{\text{Cl}}^{\text{ClO}_4}$: 2.18 と 1.5 (トリメチルアミノメチル型, 架橋度 8%)[11, 15], 1.4 (2-ヒドロキシエチルジメチルアミノメチル型)[11] のように極めて異なる値が報告され、更に交換率に伴う選択性係数の変化が示され、その原因が議論されてきた[11, 14-17]。このような状況のため、最近の報告では、樹脂相に ClO_4^- がほとんど存在しない条件（例えば、 ClO_4^- のモル分率が 10^{-4} レベル）での値が示されるようになっている[18]。また、最近の選択性係数が記載されたハンドブックには、過塩素酸塩の係数は記載されていない[19]。

本研究では、まず初めに、これまでに一貫した値が得られていない過塩素酸イオンの選択性係数を決定する難しさを実験的に示した。その上で、イオン選択電極(ISE)を用いた電位差測定法によって、いろいろな交換容量・架橋度・塩基性度のイオン交換樹脂への過塩素酸塩の選択性係数の再評価に成功した。親和性の低い他のアニオン(フッ化物、塩化物、硝酸塩)の係数はイオンクロマトグラフィーで求め、樹脂組成が選択性係数に及ぼす影響について議論した。

3-2 実験

3-2-1 陰イオン交換樹脂の特性

4つの強塩基性陰イオン交換樹脂(SBAs)と4つの弱塩基性陰イオン交換樹脂(WBAs)を評価した。3つのSBAsと1つのWBAは市販品(SBAs: Dowex 1×2, Dowex 1×8, Dowex 2×8; WBA: Dowex WBA)を用いており、それぞれI-3×2, I-3×8, II-2×8, W-4のように表記する。最初の数字はおよその交換容量を、次の数字はジビニルベンゼンによる架橋度を示している(上記の樹脂は全てマクロポーラス型)。一方でトリメチルアミノメチル基(I-1×2)とジメチルアミノメチル基(W-1, 2, 3)を導入した低交換容量でゲル型の樹脂は、メリフィールド樹脂(TCI, Cl contents/ mmol g⁻¹, 架橋度: 0.9, 2 %; 1.9, 2 %; 2.9, 1 %)から既報に倣って合成した[20, 21]。アンモニウム基またはアミノ基の導入は、赤外吸収スペクトルにおける1265 cm⁻¹近傍のH-C-Cl伸縮振動による吸収の減少から判定した[22]。WBAsの内でW-4の場合にのみ、3450 cm⁻¹を中心に半値幅300 cm⁻¹の強いブロードな吸収が観測されたことから、何らかの親水基の存在が示された(図1)。それぞれのSBAsはフローシステムを用いてNaClまたはNaBr水溶液を通じることによって、Cl型またはBr型とした。対して、全てのWBAsは十分な量の水で洗浄した。樹脂は気温25 °C, 相対湿度50%のグローブボックス内に保管した。

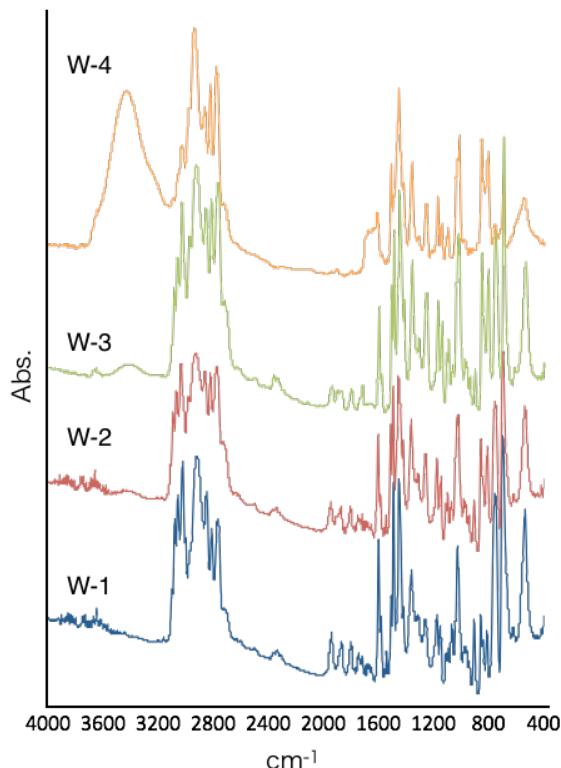


図1 WBAsのIRスペクトル

10~30 mgのSBAsを正確に測りとり、6~10 mLのNaClO₄水溶液と平衡化した。その後、上澄み中のCl⁻またはBr⁻の量を測定した。正確に算出したSBAの交換容量を表1にまとめた。既に報告されているように、II-2×8のBr型とCl型間の交換容量の差は、Br⁻とCl⁻の分子量と水和数の差に起因する[21]。W-4の含水率が他のWBAより高いことは、IRスペクトルで何らかの親水基の存在が示唆されたことを支持している。

表1 SBAsと遊離塩基型のWBAsの特性

SBA, form	type	origin	exchange capacity		<i>n</i> ^b
			mmol g ⁻¹		
I-1×2, Br ⁻	gel	^a	0.77±0.03		10
I-3×2, Br ⁻	porous	Dowex 1×2	3.17±0.02		9
I-3×8, Br ⁻	porous	Dowex 1×8	2.76±0.02		9
II-2×8, Br ⁻	porous	Dowex 2×8	2.18±0.03		4
II-2×8, Cl ⁻	porous	Dowex 2×8	2.58		1

WBA	type	origin	nitrogen content		water content
			mmol g ⁻¹		
W-1	gel	^a	0.84		0.1
W-2	gel	^a	2.02		0.2
W-3	gel	^a	2.77		0.4
W-4	porous	Dowex WBA	4.19		2.9

^a メリフィールド樹脂から合成した。

^b データ数。

3-2-2 イオン交換平衡に基づく選択係数の評価

X⁻型樹脂(*m* g)とA⁻を含む水溶液(*q* mL)の平衡において、X⁻に対するA⁻の選択係数は(1)式

$$K_X^A = \frac{[-R^+, A^-][X^-]}{[-R^+, X^-][A^-]} \quad (1)$$

で与えられる。[X⁻]と[A⁻]はX⁻とA⁻の水相中のアニオニン濃度(mol L⁻¹(≡mol dm⁻³))であり、上澄み溶液の分析によって求めた。一方、[-R⁺,X⁻]と[-R⁺,A⁻]は樹脂相中のアニオニン量(mol kg⁻¹)であり、分離後の樹脂から完全にアニオニンを溶出させた溶離液の分析により求めた。

X^- と A^- の物質量 TA_X/mmol と TA_A/mmol はそれぞれ(2),(3)式で示される。

$$TA_X = [-R^+, X^-] \times m + [X^-] \times q \quad (2)$$

$$TA_A = [-R^+, A^-] \times m + [A^-] \times q \quad (3)$$

巨視的に樹脂内部は電気的中性であるから、(4)式

$$[-R^+, A^-] \times m = [X^-] \times q \quad (4)$$

が成り立つ。4つのパラメータ $([X^-], [A^-], [-R^+, X^-], [-R^+, A^-])$ は(2)~(4)式によって互いに関係があるので、それらの1つを用いる(5)~(8)式により4通りの選択係数 K_X^A が計算される。

$$K_X^A([X^-]) = \frac{([X^-] \times q)^2}{(TA_X - [X^-] \times q)(TA_A - [X^-] \times q)} \quad (5)$$

$$K_X^A([A^-]) = \frac{(TA_A - [A^-] \times q)^2}{(TA_X - TA_A + [A^-] \times q)([A^-] \times q)} \quad (6)$$

$$K_X^A([-R^+, X^-]) = \frac{(TA_X - [-R^+, X^-] \times m)^2}{[-R^+, X^-] \times m \times (TA_A - TA_X + [-R^+, X^-] \times m)} \quad (7)$$

$$K_X^A([-R^+, A^-]) = \frac{([-R^+, A^-] \times m)^2}{(TA_X - [-R^+, A^-] \times m)(TA_A - [-R^+, A^-] \times m)} \quad (8)$$

A^- による樹脂上の X^- の交換率(RE)も4つのパラメータから(9)~(12)式によって4通りに計算される。

$$RE[X^-] = \frac{[X^-] \times q}{TA_X} \quad (9)$$

$$RE[A^-] = \frac{TA_A - [A^-] \times q}{TA_X} \quad (10)$$

$$RE[-R^+, X^-] = \frac{TA_X - [-R^+, X^-] \times m}{TA_X} \quad (11)$$

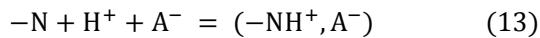
$$RE[-R^+, A^-] = \frac{[-R^+, A^-] \times m}{TA_X} \quad (12)$$

信頼性の高い平衡解析には、RE が 0.1 ~ 0.9 の範囲を観測する必要があり、それは $[A^-]$ にすると対数値で 3 ~ 4 の範囲に相当する。それぞれのアニオンの濃度と特性に依存する適切な分析方法を用い、各パラメータで求めた選択係数 $\log K_X^A$ と RE の関係((5)式と(9)式, (6)式と(10)式, (7)式と(11)式, (8)式と(12)式)を評価した。

3-2-3 操作

$10^{-3.5} \sim 10^{-1.0} \text{ mol L}^{-1}$ に調整した関連アニオンのナトリウム塩水溶液 25 mL と 10 ~ 100 mg の SBAs を共に振とうした。この条件では、イオン交換基に対するアニオンの物質量比は 0.3 ~ 100 となる。平衡到達後、樹脂を瀘別し、樹脂相中のアニオンを溶出させるために NaClO₄ 水溶液で振とうした。II-2×8 では Cl⁻ 型を NO₃⁻ と Br⁻ の交換に、Br⁻ 型を ClO₄⁻ と F⁻ の交換に用いた。他の樹脂では、全てのアニオンの交換に Br⁻ 型を用いた(表 1)。

WBAs(-N)の場合、(13)式で与えられる強酸 (HA: HClO₄, HNO₃, HBr, HCl)との共抽出をまず評価した。尚、HF は実験操作が困難であるため本実験に含めないこととした。



その結果に基づいて、10 ~ 100 mg の中性樹脂を、2 種類の酸を混合し総濃度が $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ となるように調整した一連の酸溶液とともに振とうした。プロトンが $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ 存在する条件では、W-1 を除く遊離型の WBAs(W-2~4)は、酸溶液が樹脂内に浸潤することで、プロトンが交換基(-N)に付加し、イオン交換可能な状態(-NH⁺)になった。平衡到達後、樹脂を瀘別し、アニオンを溶出させるために NaOH 水溶液とともに振とうした。

上澄み液と溶出液を共に、電気伝導度検出器を備えた IC に導入した。溶離液(8 mmol L^{-1} p-ヒドロキシ安息香酸, 2.8 mmol L^{-1} Bis-Tris, pH3.6)は F⁻, Cl⁻, Br⁻, NO₃⁻ の定量に適したものを探用した。この条件では、ClO₄⁻ のピークが著しくブロード化し、定量できなかった。

過塩素酸塩の ISE は、文献に記されたように、塩化トリドデシルメチルアンモニウム(TDMAC)を使って作成し、使用前に 10^{-2} mol L⁻¹ NaClO₄ 溶液でコンディショニングした[23]。25°Cに保った次のセルの電位に基づいて ClO₄⁻を定量した。

Ag/AgCl | NaCl (satd.) || sample solution | membrane | 10^{-2} mol L⁻¹ NaCl and NaClO₄, phosphate buffer (pH 6.8) | Ag/AgCl

KClO₄の沈殿生成を避けるために、KCl の代わりに塩橋として飽和 NaCl を用いた。必要に応じて Br⁻や Cl⁻による妨害を考慮した。

選択係数と交換率は(5)~(12)式によって計算された。水相中の活量係数の変化を考慮し、選択係数の小数点以下は 1 桁とした。II-2×8 の $K_{\text{Br}}^{\text{Cl}}$ と $K_{\text{Br}}^{\text{NO}_3}$ の選択係数は $K_{\text{Cl}}^{\text{Br}}$ と $K_{\text{Cl}}^{\text{NO}_3}$ を用いて計算により導出した。全てのイオン交換の数値データは 3-5 にまとめた。

3-3 結果と考察

3-3-1 4つのパラメータを用いた選択係数の評価

予備的な評価として、 CNO^- による Br 型 I-3×8 樹脂の交換に関する 4 つのパラメータ $[X^-]$, $[\text{A}^-]$, $[-\text{R}^+, \text{X}^-]$, $[-\text{R}^+, \text{A}^-]$ (X^- : Br^- ; A^- ; CNO^-) を一般的な IC 装置で求め、4 タイプの選択係数 $K_{\text{Br}}^{\text{CNO}}$ と交換率 RE を(5)-(12)式によって全て計算した。これにより、評価の信頼性を高めると共に、実際に評価が困難になる場合があればそれを示すことができる。図 2 で $\text{RE}([-\text{R}^+, \text{CNO}^-])$ に対してプロットした選択係数の対数値は、 $K_{\text{Br}}^{\text{CNO}}([-\text{R}^+, \text{CNO}^-])$ を除いて、互いによく一致した。IC で当該イオン以外のピークが出現したことから、 $K_{\text{Br}}^{\text{CNO}}([-\text{R}^+, \text{CNO}^-])$ が他のデータから逸脱しているのは、 CNO^- が溶出の際に部分的に分解したためであることが明らかとなつた。

RE が大きくなると(>0.8)、 $[-\text{R}^+, \text{Br}^-]$ は小さくなり、 $[\text{Br}^-]$ あるいは $[\text{CNO}^-]$ から求めた $[-\text{R}^+, \text{Br}^-]$ の値の信頼性が低くなるために、 $K_{\text{Br}}^{\text{CNO}}([\text{Br}^-])$ と $K_{\text{Br}}^{\text{CNO}}([\text{CNO}^-])$ は正しく評価することはできなかった。樹脂から溶出して直接定量した $[-\text{R}^+, \text{Br}^-]$ を用いて算出した場合にだけ、交換率の高い領域で妥当な値が得られた。

以上より、中程度の選択性を有するアニオノンの場合 ($[-\text{R}^+, \text{CNO}^-]$ のような特殊な場合を除く)、いずれのパラメータを用いても、 $\text{RE} = 0.2 \sim 0.8$ の範囲で選択係数を適切に評価できる。

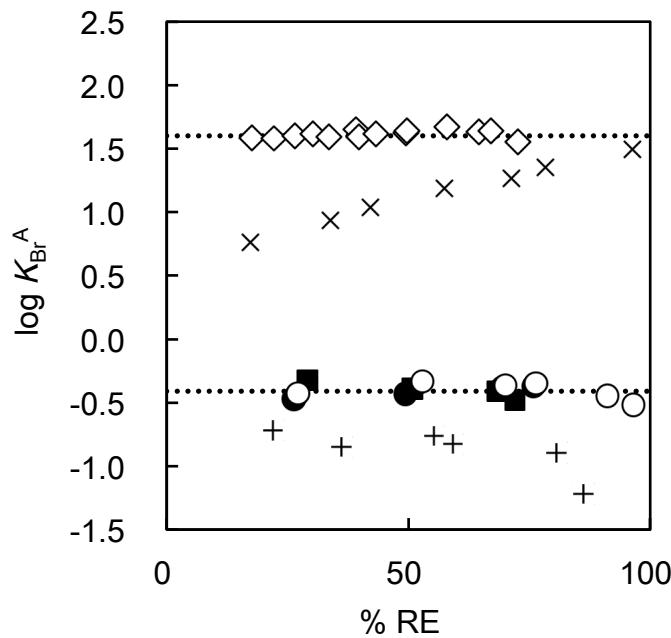


図 2 異なるパラメータで計算した I-3×8 の $\log K_{\text{Br}}^{\text{A}}$ に対する RE の影響

●: $\log K_{\text{Br}}^{\text{CNO}}([\text{Br}^-])$, ■: $\log K_{\text{Br}}^{\text{CNO}}([\text{CNO}^-])$, ○: $\log K_{\text{Br}}^{\text{CNO}}([-\text{R}^+, \text{Br}^-])$, +: $\log K_{\text{Br}}^{\text{CNO}}([-\text{R}^+, \text{CNO}^-])$ determined by IC. ×: $\log K_{\text{Br}}^{\text{ClO}_4}([\text{Br}^-])$ determined by IC, ◇: $\log K_{\text{Br}}^{\text{ClO}_4}([\text{ClO}_4^-])$ determined by ISE.

3-3-2 イオン選択電極による ClO_4^- の選択係数評価

Br型I-3×8樹脂で ClO_4^- を交換した上澄み溶液(X^- : Br^- ; A^- : ClO_4^-)を、 $[\text{Br}^-]$ 定量のためにICに導入した。特別なカラムと溶離液を採用しない限り[9]、ICで ClO_4^- の定量はできない。したがって、本研究では $K_{\text{Br}}^{\text{ClO}_4}([\text{ClO}_4^-])$ ((6)式)と $K_{\text{Br}}^{\text{ClO}_4}([-R^+, \text{ClO}_4^-])$ ((8)式)を得ることはできなかった。また、高選択性のアニオンである ClO_4^- は、樹脂中の Br^- とほぼ定量的に交換する。この様なイオン交換では、仕込みの ClO_4^- 濃度と振とう後に樹脂から溶出した Br^- の濃度差から溶液中の ClO_4^- 濃度を求める手法では、誤差が大きく、この値の正しさを評価できない。よって、図2にプロットした $K_{\text{Br}}^{\text{ClO}_4}([\text{Br}^-])$ は交換率REの増加とともに増加しているが、この挙動の信頼性は低いと考えられる。例えば、10 mgのI-3×8樹脂を 2.00×10^{-4} または 4.00×10^{-4} mol L⁻¹の ClO_4^- 水溶液と共に振とうした場合、振とう後の $[\text{Br}^-]$ はそれぞれ 1.93×10^{-4} と 3.78×10^{-4} mol L⁻¹である。仕込みの ClO_4^- と振とう後の Br^- との濃度差から計算した $[\text{ClO}_4^-]$ は 0.07×10^{-4} と 0.22×10^{-4} mol L⁻¹であり、大きな正の誤差を含んでいる可能性がある。つまり、 $K_{\text{Br}}^{\text{ClO}_4}([\text{Br}^-])$ を用いた評価では、系統的に負の誤差が生じることになる。この傾向は低いREでより顕著であった。以上のことから、水溶液中の $[\text{ClO}_4^-]$ を直接定量する手法を用いる必要がある。

ISEで定量した $K_{\text{Br}}^{\text{ClO}_4}([\text{ClO}_4^-])$ もまた図2に示した。 $K_{\text{Br}}^{\text{ClO}_4}([\text{ClO}_4^-])$ の値は、先の報告[11]とは異なってREに寄らず一定であり、また高交換率の時に $[\text{Br}^-]$ を使って求めた $K_{\text{Br}}^{\text{ClO}_4}([\text{Br}^-])$ に近かった。高交換率の場合には、先に述べた $K_{\text{Br}}^{\text{ClO}_4}([\text{Br}^-])$ の誤差が小さいためである。これらの結果は互いに一貫性があり、以前の報告における選択係数の不一致と $K_X^{\text{ClO}_4}$ のRE依存性はいずれも、上澄み溶液中のアニオンの定量が不適切なためあると結論できる[13, 15]。 $K_{\text{Br}}^{\text{ClO}_4}$ と $K_{\text{Br}}^{\text{Cl}}$ の和から求めた $K_{\text{Cl}}^{\text{ClO}_4}$ の値は $10^{2.21}$ で、ラジオメトリで算出した選択係数 $10^{2.18}$ [12]とよく一致した。ISEによる電位差測定は、高選択性アニオンの K_X^A を評価するのに一般的に適用可能である。

3-3-3 フッ化物イオンの選択係数

4つのSBAの4つのアニオンによる交換における選択係数の交換率依存性を図3に示した。 F^- を除くアニオンの係数は、全ての樹脂でREに寄らず一定であった。一方で、I-1×2, I-3×8, I-3×2の $\log K_{\text{Br}}^{\text{F}}$ の値は%REが0から100へ増加するにつれて、それぞれ0.30, 0.34, 0.43減少した(図3(a)~(c))。 F^- は極めて親水的で樹脂相中でさえかなり水和している[21]。高交換率時には、 F^- によって樹脂が膨潤しようとするのを架橋が妨害するために、 F^- の選択性が低下する。このような選択係数の低下は、他の親水性カルボン酸アニオンでも観測されており、交換容量の大きな樹脂の場合ほど顕著である[24]。

II-2×8の樹脂はヒドロエチル基を有しており、水素結合ドナーとして F^- と相互作用する。

実際、以前に記述した II-2×8 上の F^- の水和数(4.8)は I-3×8(5.6)よりほぼ 1 個分少なかった [21]。その水和水の分だけ、II-2×8 では膨潤が軽減され、RE が増加しても選択係数は一定であった(図 3 (d))。

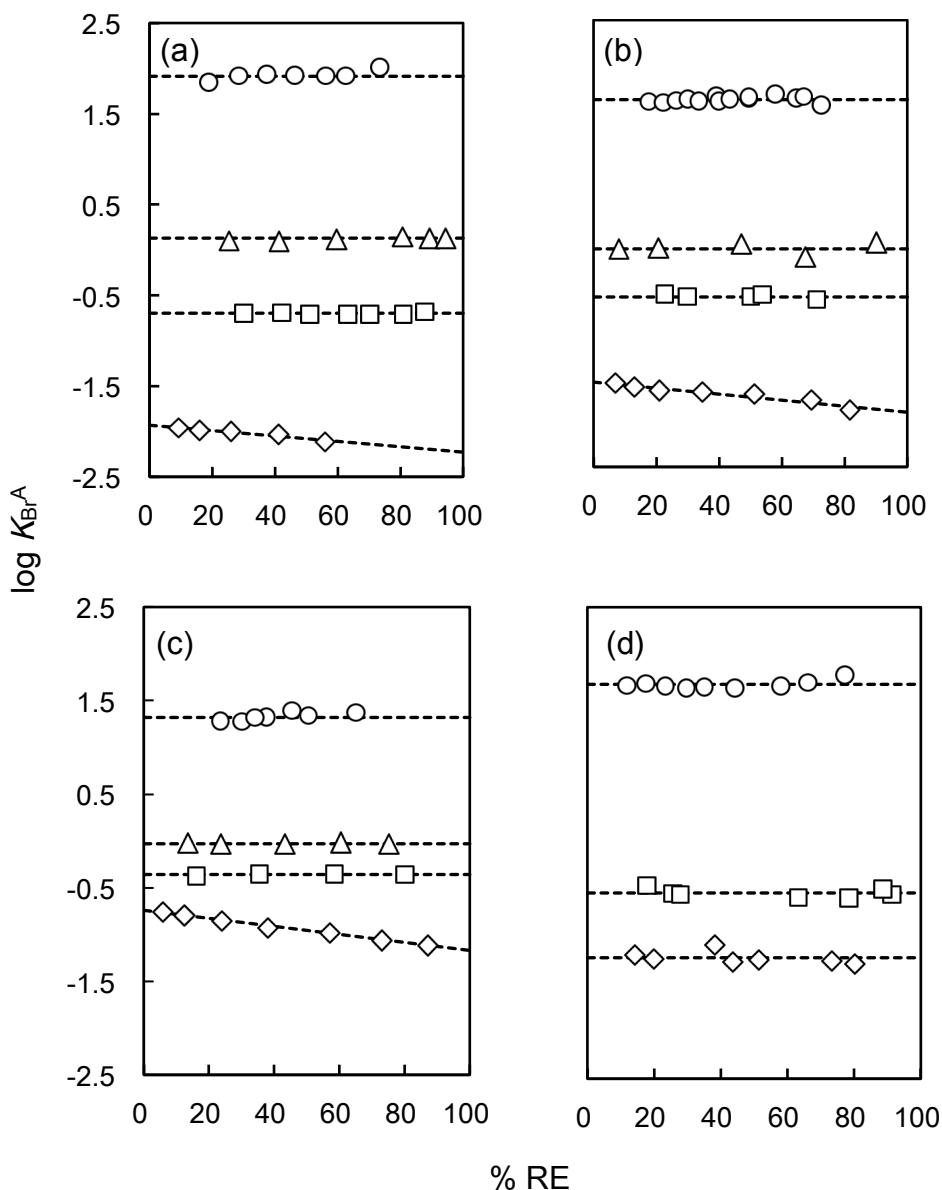


図 3 4 つの樹脂でのイオン交換における $\log K_{\text{Br}}^{\text{A}}$ に対する RE の影響 (a) I-1×2, (b) I-3×8, (c) I-3×2, (d) II-2×8. A^- : ○, ClO_4^- ; △, NO_3^- ; □, Cl^- ; ◇, F^- .

3-3-4 弱塩基性陰イオン交換樹脂への酸の共吸着と選択係数

弱塩基性陰イオン交換樹脂はプロトンが付加することで初めてイオン交換能を有する。総酸濃度が 10^{-2} mol L⁻¹ より大きい時、交換基であるジメチルアミノ基の物質量と等しい H⁺ と A⁻ が W-4 へ共吸着した。W-2 と W-3 の場合、化学量論的な共吸着は HNO₃, HBr と HCl でのみ確認され、平衡まで 1 週間前後と長い時間を要した。対して、HClO₄ は交換基量に対して最大で数 10% しか共吸着しなかった。一方で、W-1 は濡れ性が低く (water content: 0.1 %) 交換基量も少ないために、樹脂として十分に機能せず、共吸着は見られなかった。

これらの結果に基づいて、定量的な共吸着を起こした酸の組み合わせの場合について、実験項で述べたようにして選択係数を評価した。選択係数はこれらの樹脂でも交換率 RE に依存しなかった(3-5 表 19-25)。

3-3-5 樹脂間の選択係数の比較

4 つの WBA への 4 つのアニオン、および 3 つの WBA への 2 つあるいは 3 つのアニオンの選択係数を表 2 にまとめると共に、交換率 RE 50% での I-1×2, I-3×8, I-3×2 の log K_{Br}^F を図 4 で比較した。トリメチルアミノメチル型 SBA の log K_{Br}^{ClO₄} と log K_{Br}^F の差は、I-1×2 (3.99) > I-3×8 (3.34) > I-3×2 (2.29) の順に減少した。I-1×2 はアンモニウム基を持たないスチレンをかなりの量で含んでおり、より親油的あるいは疎水的環境になっていると考えられる。このために、親油的なアニオンはより有利に交換される一方で、親水的なアニオンの交換は不利になる。対照的に、I-3×2 はより親水的な雰囲気を持っているために、対数値で 1.7 程度も分離能が低下した。II-2×8 は I-3×8 と比べて、フッ化物イオンや硝酸イオンなどの水素結合アクセプター性アニオンに対して高い選択性を示した。WBA も水素結合アクセプターの硝酸イオンに対して高い選択性を示した。この傾向は、SBA の場合のように、窒素原子の少ない樹脂で顕著であった。

表2 各樹脂(SBAs, WBAs)の4つのアニオンの選択係数^a

Resin	A ⁻			
	ClO ₄ ⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	F ⁻
I-1×2	1.91±0.03 (6)	0.13±0.02 (5)	-0.70±0.00 (6)	-1.93 - 0.30×RE (8)
I-3×8	1.61±0.03 (14)	-0.1±0.1 (5)	-0.60±0.05 (7)	-1.55 - 0.34×RE (7)
I-3×2	1.32±0.05 (8)	-0.03±0.03 (6)	-0.36±0.01 (4)	-0.75 - 0.43×RE (5)
II-2×8	1.68±0.04 (9)	0.02±0.02 (7)	-0.53±0.04 (7)	-1.2±0.1 (7)
W-2	n.d. ^b	0.31±0.03 (4)	-0.44±0.05 (5)	n.e. ^c
W-3	n.d. ^b	0.21±0.02 (6)	-0.49±0.02 (5)	n.e. ^c
W-4	1.36±0.04 (15)	0.10±0.01 (8)	-0.40±0.04 (6)	n.e. ^c

^aカッコ内はデータ数を示す. ^bn.d.: not determinable. ^cn.e.: not evaluated.

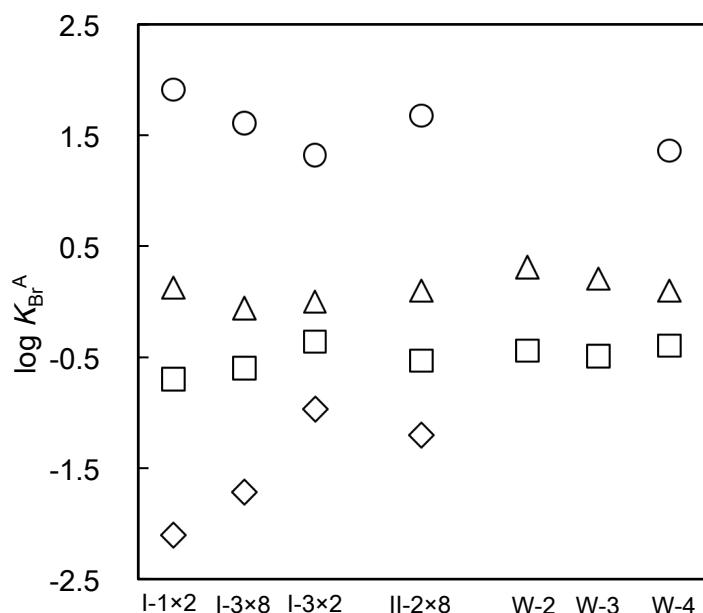


図4 7つの樹脂の $\log K_{Br}^A$ A⁻: ○, ClO₄⁻; △, NO₃⁻; □, Cl⁻; ◇, F⁻

3-4 まとめ

過塩素酸イオンはアニオン交換樹脂と接する時、ほとんど定量的に交換される。そのような条件下において、上澄み中の低レベルで緩衝された $[ClO_4^-]$ を定量することに ISE による電位差測定によって、合理的な選択係数を得ることに成功した。この方法はあらゆる親油性のアニオンに適用できる。

3-5 各樹脂の選択係数一覧

表 3 I-1×2 のイオン交換 (A: ClO_4^- ; X: Br^-)

m g	TA _{AR} mmol	$\log C_{ClO_4}$	[ClO_4^-] mol L ⁻¹	RE %	$\log K$
			mol L ⁻¹		
0.100	0.077	-3.24	1.89E-06	18.8	1.85
0.099	0.077	-3.06	4.16E-06	28.4	1.92
0.101	0.077	-2.93	8.04E-06	37.3	1.93
0.101	0.078	-2.84	1.47E-05	46.3	1.93
0.099	0.077	-2.76	2.64E-05	56.1	1.92
0.104	0.080	-2.69	3.96E-05	62.4	1.92

$$\log K_X^A: 1.91 \pm 0.03 (n=6)$$

表 4 I-1×2 のイオン交換 (A: NO_3^- ; X: Br^-)

m g	TA _{AR} mmol	$\log C_{NO_3}$	[Br^-] mol L ⁻¹	[NO_3^-] mol L ⁻¹	RE %	$\log K$
			mol L ⁻¹	mol L ⁻¹		
0.0101	0.0077	-4.00	7.88.E-05	2.08.E-05	28.0	0.11
0.0100	0.0077	-3.70	1.27.E-04	6.77.E-05	45.5	0.12
0.0101	0.0078	-3.40	1.86.E-04	2.09.E-04	65.7	0.12
0.0101	0.0077	-3.00	2.50.E-04	7.40.E-04	88.7	0.15
0.0101	0.0077	-2.70	2.77.E-04	1.72.E-03	98.3	0.13

$$\log K_X^A: 0.13 \pm 0.02 (n=5)$$

表 5 I-1×2 のイオン交換 (A: Cl⁻; X: Br⁻)

<i>m</i>	TA _{AR}	log <i>C</i> _{Cl}	[Br ⁻]	[Cl ⁻]	RE	log <i>K</i>
			mol L ⁻¹	mol L ⁻¹	%	
0.010	0.0080	-3.52	9.58.E-05	2.04.E-04	29.9	-0.70
0.010	0.0078	-3.22	1.31.E-04	4.69.E-04	42.0	-0.69
0.010	0.0077	-3.00	1.58.E-04	8.43.E-04	51.3	-0.70
0.011	0.0081	-2.70	2.06.E-04	1.80.E-03	63.6	-0.70
0.011	0.0081	-2.52	2.29.E-04	2.77.E-03	70.7	-0.70
0.011	0.0081	-2.22	2.63.E-04	5.74.E-03	81.2	-0.70

$$\log K_X^A: -0.70 \pm 0.00 (n=6)$$

表 6 I-1×2 のイオン交換 (A: F⁻; X: Br⁻)

<i>m</i>	TA _{AR}	log <i>C</i> _F	[Br ⁻]	[F ⁻]	RE	log <i>K</i>
			mol L ⁻¹	mol L ⁻¹	%	
0.010	0.0080	-3.52	2.95.E-05	2.61.E-04	9.2	-1.94
0.010	0.0080	-3.00	5.13.E-05	8.84.E-04	16.0	-1.96
0.010	0.0081	-2.52	8.36.E-05	2.82.E-03	25.9	-1.98
0.010	0.0080	-2.00	1.32.E-04	9.41.E-03	41.2	-2.01
0.010	0.0081	-1.52	1.80.E-04	2.94.E-02	56.0	-2.11
0.010	0.0081	-1.52	1.90.E-04	2.98.E-02	59.0	-2.04
0.010	0.0081	-1.00	2.37.E-04	9.98.E-02	73.5	-2.18
0.010	0.0081	-0.52	2.77.E-04	3.00.E-01	85.7	-2.26

$$\log K_X^A: -1.93 - 0.30 \times RE (n=8)$$

表 7 I-3×8 のイオン交換 (A: ClO₄⁻; X: Br⁻)

<i>m</i>	TA _{AR}		log <i>C</i> _{ClO₄}	[ClO ₄ ⁻]	RE	log <i>K</i>
	g	mmol		mol L ⁻¹	%	
0.101	0.2754		-2.71	1.08.E-05	17.6	1.58
0.100	0.2730		-2.61	1.81.E-05	22.2	1.58
0.100	0.2736		-2.53	2.61.E-05	26.5	1.60
0.102	0.2805		-2.47	3.52.E-05	30.1	1.62
0.105	0.2876		-2.41	4.97.E-05	33.5	1.59
0.101	0.2770		-2.36	6.17.E-05	39.1	1.65
0.101	0.2766		-2.35	7.42.E-05	39.9	1.60
0.103	0.2826		-2.30	9.07.E-05	43.3	1.62
0.099	0.2707		-2.26	1.24.E-04	49.5	1.63
0.099	0.2705		-2.26	1.21.E-04	49.6	1.64
0.099	0.2717		-2.19	1.85.E-04	57.9	1.67
0.101	0.2776		-2.13	3.05.E-04	64.6	1.63
0.100	0.2842		-2.10	3.54.E-04	67.1	1.64
0.101	0.2715		-2.07	5.88.E-04	72.6	1.55

$$\log K_X^A: 1.61 \pm 0.03 (n = 14)$$

表 8 I-3×8 のイオン交換 (A: NO₃⁻; X: Br⁻)

<i>m</i>	TA _{AR}		log <i>C</i> _{NO₃}	[Br ⁻]	[NO ₃ ⁻]	RE	log <i>K</i>
	g	mmol		mol L ⁻¹	mol L ⁻¹	%	
0.010	0.0279		-4.00.E+00	9.08.E-05	1.18.E-05	8.1	-0.17
0.010	0.0281		-3.52.E+00	2.33.E-04	6.25.E-05	20.7	-0.01
0.010	0.0281		-3.00.E+00	5.28.E-04	4.65.E-04	47.0	0.00
0.010	0.0281		-2.52.E+00	7.57.E-04	2.22.E-03	67.5	-0.15
0.010	0.0280		-2.00.E+00	1.01.E-03	8.94.E-03	90.1	0.01

$$\log K_X^A: 0.1 \pm 0.1 (n = 5)$$

表 9 I-3×8 のイオン交換 (A: Cl⁻; X: Br⁻)

<i>m</i>	TA _{AR}	log <i>C</i> _{Cl}	[Br ⁻]	[Cl ⁻]	ER	log <i>K</i>
			mol L ⁻¹	mol L ⁻¹	%	
0.010	0.0308	-3.32	2.32.E-04	2.48.E-04	18.8	-0.66
0.010	0.0309	-3.00	3.78.E-04	6.31.E-04	30.6	-0.58
0.010	0.0311	-2.75	5.11.E-04	1.25.E-03	41.1	-0.55
0.010	0.0312	-2.52	6.18.E-04	2.37.E-03	49.6	-0.59
0.010	0.0305	-2.32	6.85.E-04	4.12.E-03	56.1	-0.67
0.010	0.0311	-2.00	8.82.E-04	9.11.E-03	70.8	-0.63
0.010	0.0314	-1.80	1.02.E-03	1.50.E-02	81.2	-0.53

$$\log K_X^A: -0.60 \pm 0.05 (n=7)$$

表 10 I-3×8 のイオン交換 (A: F⁻; X: Br⁻)

<i>m</i>	TA _{AR}	log <i>C</i> _F	[Br ⁻]	[F ⁻]	RE	log <i>K</i>
			mol L ⁻¹	mol L ⁻¹	%	
0.010	0.0278	-3.52	7.88.E-05	2.21.E-04	7.1	-1.57
0.010	0.0279	-3.00	1.44.E-04	8.56.E-04	12.9	-1.60
0.010	0.0279	-2.52	2.35.E-04	2.77.E-03	21.1	-1.64
0.010	0.0279	-2.00	3.90.E-04	9.61.E-03	34.9	-1.66
0.010	0.0279	-1.52	5.72.E-04	2.94.E-02	51.3	-1.69
0.010	0.0279	-1.00	7.76.E-04	9.92.E-02	69.4	-1.75
0.010	0.0278	-0.52	9.08.E-04	2.99.E-01	81.7	-1.87

$$\log K_X^A: -1.55 - 0.34 \times RE (n=7)$$

表 11 I-3×2 のイオン交換 (A: ClO₄⁻; X: Br⁻)

<i>m</i>	TA _{AR}		$\log C_{\text{ClO}_4}$	[ClO ₄ ⁻]	RE	$\log K$
	g	mmol		mol L ⁻¹	%	
0.100	0.3151		-2.70	2.18.E-05	15.8	1.24
0.101	0.3164		-2.52	4.76.E-05	23.5	1.28
0.104	0.3274		-2.39	8.92.E-05	30.1	1.28
0.101	0.2948		-2.39	9.95.E-05	34.0	1.32
0.104	0.3260		-2.30	1.39.E-04	37.6	1.33
0.103	0.3219		-2.22	1.97.E-04	45.4	1.39
0.099	0.2909		-2.21	2.76.E-04	50.6	1.34
0.100	0.2928		-2.09	5.98.E-04	65.0	1.37

$$\log K_X^A: 1.32 \pm 0.05 (n = 8)$$

表 12 I-3×2 のイオン交換 (A: NO₃⁻; X: Br⁻)

<i>m</i>	TA _{AR}		$\log C_{\text{NO}_3}$	[Br ⁻]	[NO ₃ ⁻]	RE	$\log K$
	g	mmol		mol kg ⁻¹	mol kg ⁻¹	%	
0.010	0.0316		-4.00	1.06.E-04	1.19.E-05	8.4	-0.09
0.010	0.0319		-3.70	1.72.E-04	2.84.E-05	13.5	-0.03
0.010	0.0317		-3.40	3.00.E-04	9.50.E-05	23.6	-0.01
0.010	0.0318		-3.00	5.50.E-04	4.34.E-04	43.3	-0.02
0.010	0.0319		-2.70	7.71.E-04	1.21.E-03	60.5	-0.01
0.010	0.0318		-2.40	9.54.E-04	3.02.E-03	75.0	-0.02

$$\log K_X^A: -0.03 \pm 0.03 (n = 6)$$

表 13 I-3×2 のイオン交換 (A: Cl⁻; X: Br⁻)

<i>m</i>	TA _{AR}	log <i>C</i> _{Cl}	[Br ⁻]	[Cl ⁻]	RE	log <i>K</i>
			mol L ⁻¹	mol L ⁻¹	%	
0.010	0.0320	-3.52	2.07.E-04	9.44.E-05	16.2	-0.37
0.010	0.0312	-3.00	4.43.E-04	5.60.E-04	35.5	-0.36
0.010	0.0310	-2.52	7.24.E-04	2.29.E-03	58.4	-0.35
0.010	0.0306	-2.00	9.82.E-04	9.06.E-03	80.2	-0.36

$$\log K_X^A: -0.53 \pm 0.04 (n = 4)$$

表 14 I-3×2 のイオン交換 (A: Cl⁻; X: Br⁻)

<i>m</i>	TA _{AR}	log <i>C</i> _F	[Br ⁻]	[F ⁻]	RE	log <i>K</i>
			mol L ⁻¹	mol L ⁻¹	%	
0.0101	0.0318	-3.52	1.59.E-04	1.47.E-04	12.5	-0.81
0.0101	0.0319	-3.00	3.06.E-04	6.93.E-04	24.0	-0.86
0.0099	0.0314	-2.52	4.79.E-04	2.48.E-03	38.1	-0.92
0.0101	0.0319	-2.00	7.28.E-04	9.36.E-03	56.9	-0.99
0.0100	0.0316	-1.52	9.24.E-04	2.94.E-02	73.1	-1.07

$$\log K_X^A: -0.75 - 0.43 \times \text{RE} (n = 5)$$

表 15 II-2×8 のイオン交換 (A: ClO₄⁻; X: Br⁻)

<i>m</i>	TA _{AR}		log <i>C</i> _{ClO₄}	[ClO ₄ ⁻]	RE	log <i>K</i>
	g	mmol		mol L ⁻¹	%	
0.101	0.2192		-2.99	2.95.E-06	11.8	1.67
0.101	0.2209		-2.81	6.69.E-06	17.5	1.69
0.101	0.2205		-2.68	1.36.E-05	23.3	1.66
0.099	0.2158		-2.59	2.45.E-05	29.7	1.64
0.101	0.2194		-2.51	3.62.E-05	34.9	1.66
0.105	0.2293		-2.38	7.37.E-05	44.3	1.64
0.099	0.2159		-2.29	1.51.E-04	58.1	1.66
0.103	0.2255		-2.21	2.33.E-04	66.2	1.70
0.102	0.2219		-2.14	3.84.E-04	77.2	1.78

log *K*_{X^A}: 1.68±0.03 (*n*=9)表 16 II-2×8 のイオン交換 (A: NO₃⁻; X: Br⁻)

<i>m</i>	TA _{AR}		log <i>C</i> _{NO₃}	[Cl ⁻]	[NO ₃ ⁻]	RE	log <i>K</i>
	g	mmol		mol L ⁻¹	mol L ⁻¹	%	
0.030	0.0766		-3.23	5.60.E-04	3.21.E-05	18.3	0.59
0.029	0.0759		-3.05	8.01.E-04	7.88.E-05	26.4	0.56
0.032	0.0821		-2.93	1.03.E-03	1.35.E-04	31.4	0.54
0.030	0.0764		-2.53	1.89.E-03	9.29.E-04	61.8	0.52
0.031	0.0798		-2.31	2.45.E-03	2.36.E-03	76.7	0.53
0.030	0.0781		-2.23	2.58.E-03	3.29.E-03	82.5	0.57
0.031	0.0788		-2.11	2.74.E-03	5.05.E-03	87.0	0.56

log *K*_{X^A}: 0.55±0.02 (*n*=7)

表 17 II-2×8 のイオン交換 (A: Br⁻; X: Cl⁻)

<i>m</i>	TA _{AR}	log <i>C</i> _{Br}	[Cl ⁻]	[Br ⁻]	RE	log <i>K</i>
			mol L ⁻¹	mol L ⁻¹	%	
0.030	0.0762	-3.23	5.53.E-04	4.29.E-05	17.8	0.45
0.030	0.0776	-3.06	8.00.E-04	7.97.E-05	25.7	0.54
0.030	0.0786	-3.01	8.72.E-04	9.68.E-05	27.9	0.54
0.031	0.0805	-2.53	2.01.E-03	8.89.E-04	63.2	0.58
0.029	0.0756	-2.31	2.42.E-03	2.50.E-03	78.4	0.58
0.030	0.0779	-2.17	2.59.E-03	3.98.E-03	91.3	0.54
0.030	0.0769	-2.06	2.68.E-03	6.05.E-03	88.6	0.49

$$\log K_X^A: 0.53 \pm 0.04 (n=7)$$

表 18 II-2×8 のイオン交換 (A: F⁻; X: Br⁻)

<i>m</i>	TA _{AR}	log <i>C</i> _F	[Br ⁻]	[F ⁻]	RE	log <i>K</i>
			mol L ⁻¹	mol L ⁻¹	%	
0.011	0.0247	-3.31	1.39.E-04	3.53.E-04	14.1	-1.19
0.011	0.0241	-3.01	1.90.E-04	7.94.E-04	19.8	-1.23
0.010	0.0227	-2.53	3.47.E-04	2.61.E-03	38.3	-1.08
0.010	0.0219	-2.23	3.84.E-04	5.52.E-03	43.7	-1.27
0.011	0.0247	-2.01	5.06.E-04	9.34.E-03	51.3	-1.24
0.009	0.0204	-1.53	5.97.E-04	2.89.E-02	73.3	-1.25
0.011	0.0235	-1.23	7.52.E-04	5.83.E-02	80.1	-1.28

$$\log K_X^A: -1.2 \pm 0.1 (n=7)$$

表 19 W-2 のイオン交換 (A: NO_3^- ; X: Br^-)

m	TA _{AR}		$\log C_{\text{NO}_3}$	[Br^-]	[NO_3^-]	RE	$\log K$
	g	mmol		mol L ⁻¹	mol L ⁻¹	%	
0.0503	0.1016	-2.10	2.78E-03	5.67E-03	80.3	0.30	
0.0507	0.1024	-2.16	3.67E-03	4.77E-03	72.5	0.31	
0.0499	0.1008	-2.22	4.45E-03	3.83E-03	62.1	0.28	
0.0505	0.1020	-2.30	5.52E-03	3.13E-03	55.8	0.35	

$$\log K_X^A: 0.31 \pm 0.03 (n=4)$$

表 20 W-2 のイオン交換 (A: Cl^- ; X: Br^-)

m	TA _{AR}		$\log C_{\text{Cl}}$	[Br^-]	[Cl^-]	RE	$\log K$
	g	mmol		mol L ⁻¹	mol L ⁻¹	%	
0.0498	0.1006	-2.11	1.24E-03	6.24E-03	65.7	-0.42	
0.0500	0.1010	-2.16	1.94E-03	5.81E-03	47.4	-0.52	
0.0498	0.1006	-2.23	2.89E-03	5.07E-03	39.1	-0.44	
0.0498	0.1006	-2.31	3.76E-03	4.28E-03	30.4	-0.42	
0.0499	0.1008	-2.41	4.69E-03	3.46E-03	23.1	-0.39	

$$\log K_X^A: -0.44 \pm 0.05 (n=5)$$

表 21 W-3 のイオン交換 (A: NO_3^- ; X: Br^-)

m g	TA _{AR} mmol	$\log C_{\text{NO}_3}$	[Br ⁻] mol L ⁻¹	[NO ₃ ⁻] mol L ⁻¹	RE %	$\log K$
			mol L ⁻¹	mol L ⁻¹		
0.0357	0.0989	-2.10	1.46E-03	4.69E-03	84.4	0.22
0.0363	0.1006	-2.16	2.15E-03	4.03E-03	75.6	0.22
0.0357	0.0989	-2.22	2.80E-03	3.36E-03	66.3	0.22
0.0355	0.0983	-2.30	4.15E-03	2.25E-03	45.9	0.19
0.0361	0.1000	-2.40	4.81E-03	1.67E-03	35.3	0.20
0.0356	0.0986	-2.52	5.50E-03	1.13E-03	23.9	0.18

$$\log K_X^A: 0.21 \pm 0.02 (n=6)$$

表 22 W-3 のイオン交換 (A: Cl⁻; X: Br⁻)

m g	TA _{AR} mmol	$\log C_{\text{Cl}}$	[Br ⁻] mol L ⁻¹	[Cl ⁻] mol L ⁻¹	RE %	$\log K$
			mol L ⁻¹	mol L ⁻¹		
0.0355	0.0983	-2.23	1.85E-03	4.20E-03	42.2	-0.49
0.0362	0.1003	-2.16	1.25E-03	4.57E-03	55.2	-0.47
0.0356	0.0986	-2.11	7.49E-04	5.11E-03	67.3	-0.52
0.0357	0.0989	-2.53	4.01E-03	2.31E-03	16.2	-0.48
0.0354	0.0981	-2.41	3.25E-03	3.02E-03	23.3	-0.49

$$\log K_X^A: -0.49 \pm 0.02 (n=5)$$

表 23 W-4 のイオン交換 (A: ClO₄⁻; X: Br⁻)

<i>m</i>	TA _{AR}		$\log C_{\text{ClO}_4}$	[ClO ₄ ⁻] mol L ⁻¹	RE %	$\log K$
	g	mmol				
0.030	0.107		-3.13	2.61.E-05	13.4	1.41
0.028	0.102		-3.01	4.16.E-05	18.5	1.40
0.029	0.105		-2.91	5.23.E-05	22.4	1.39
0.031	0.110		-2.83	6.13.E-05	25.8	1.37
0.029	0.105		-2.76	8.81.E-05	31.2	1.35
0.032	0.115		-2.71	8.67.E-05	32.8	1.34
0.030	0.106		-2.65	1.24.E-04	39.4	1.35
0.030	0.107		-2.61	1.53.E-04	43.2	1.32
0.031	0.112		-2.53	1.84.E-04	49.5	1.32
0.029	0.106		-2.49	2.56.E-04	55.6	1.31
0.030	0.108		-2.46	2.82.E-04	58.5	1.31
0.029	0.105		-2.43	3.64.E-04	63.7	1.30
0.029	0.106		-2.35	5.09.E-04	73.9	1.34
0.030	0.107		-2.31	6.18.E-04	80.2	1.40
0.030	0.108		-2.27	8.05.E-04	85.5	1.42

 $\log K_X^{\text{A}}: 1.36 \pm 0.04 (n = 15)$

表 24 W-4 のイオン交換 (A: NO_3^- ; X: Br^-)

m	TA _{AR}	$\log C_{\text{NO}_3}$	[Br ⁻]	[NO_3^-]	RE	$\log K$
g	mmol		mol L ⁻¹	mol L ⁻¹	%	
0.099	0.3576	-1.95	1.27E-02	6.37E-03	12.5	0.11
0.100	0.3594	-1.65	1.09E-02	1.28E-02	23.9	0.10
0.100	0.3596	-1.47	9.44E-03	1.97E-02	35.2	0.10
0.102	0.3676	-1.35	8.05E-03	2.58E-02	45.9	0.11
0.106	0.3821	-1.25	1.07E-02	3.19E-02	54.8	0.09
0.099	0.3569	-1.17	4.98E-03	3.97E-02	65.3	0.10
0.105	0.3796	-1.10	4.04E-03	4.64E-02	74.5	0.10
0.101	0.3620	-1.05	2.55E-03	5.41E-02	83.1	0.09

 $\log K_X^A: 0.10 \pm 0.01 (n = 8)$ 表 25 W-4 のイオン交換 (A: Cl^- ; X: Br^-)

m	TA _{AR}	$\log C_{\text{Cl}}$	[Br ⁻]	[Cl ⁻]	RE	$\log K$
g	mmol		mol L ⁻¹	mol L ⁻¹	%	
0.029	0.1048	-2.84	2.41E-04	4.34E-03	85	-0.44
0.030	0.1090	-2.82	4.30E-04	3.42E-03	79.4	-0.32
0.031	0.1105	-2.81	7.11E-04	3.41E-03	69.5	-0.38
0.030	0.1071	-2.83	1.38E-03	3.00E-03	49.7	-0.41
0.031	0.1103	-2.81	1.24E-03	2.05E-03	42.8	-0.4
0.029	0.1058	-2.83	3.60E-03	1.40E-03	17.1	-0.42

 $\log K_X^A: -0.40 \pm 0.04 (n = 6)$

3-6 参考文献

- [1] “*Perchlorate in the Environment*”, ed. E. T. Urbansky, **2000**, Kluwer/Plenum, New York.
- [2] B. Gu, “*Perchlorate Environmental Occurrences, Interactions, and Treatment*”, ed. J. D. Coates, **2006**, Springer, New York.
- [3] L. Ye, H. You, J. Yao, H. Su, *Desalination* **298** (2012) 1.
- [4] B. Gu, G. M. Brown, P. V. Bonnesen, L. Liang, B. Moyer, R. Ober, S. D. Alexandratos, *Environ. Sci. Technol.* **34** (2004) 1075.
- [5] B. Gu, G. M. Brown, J. Maya, M. J. Lance, B. A. Moyer, *Environ. Sci. Technol.* **35** (2001) 3362.
- [6] B. Gu, Y.-J. Ku, G. M. Brown, *Environ. Sci. Technol.* **39** (2005) 901.
- [7] B. Gu, G. M. Brown, C.-C. Chiang, *Environ. Sci. Technol.* **41** (2007) 6277.
- [8] Z. Xiong, D. Zhao, W. F. Jr. Harper, *Ind. Eng. Chem. Res.* **46** (2007) 9213.
- [9] D. P. Chen, C. Yu, C.-Y. Chang, Y. Wan, J. M. J. Frecht, W. A. Goddard, M. S. Diallo, *Environ. Sci. Technol.* **46** (2012) 10718.
- [10] R. M. Wheaton, W. C. Bauman, *Ind. Eng. Chem.* **43** (1953) 1088.
- [11] H. P. Gregor, J. Belle, R. A. Marcus, *J. Am. Chem. Soc.* **77** (1955) 2713.
- [12] J. Aveston, D. A. Everest, R. A. Wells, *J. Chem. Soc.* (1958) 231.
- [13] S. Lindenbaum, G. E. Boyd, G. E. Myers, *J. Phys. Chem.* **62** (1958) 995.
- [14] D. H. Freeman, *J. Chem. Phys.* **35** (1961) 189.
- [15] I. Eliezer, Y. Marcus, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **25** (1963) 1465.
- [16] J. Inczédy, *J. Chromatogr.* **102** (1974) 41.
- [17] A. Marton, *Pure Appl. Chem.* **69** (1997) 1481.
- [18] A. R. Tripp, D. A. Clifford, “*Ion Exchange and Solvent Extraction*”, ed. A. K. Sengupta, Y. Marcus, **2004**, Vol. 16, Marcel Dekker, New York.
- [19] B. A. Moyer, P. V. Bonnesen, “*Supramolecular Chemistry of Anions*”, ed. A. Bianchi, K. Brown-James, E. Garcia-Espana, **1997**, Wiley-VCH.
- [20] M. Xu, Z. Ou, Z. Shi, M. Xu, H. Li, S. Yu, B. He, *React. Funct. Polym.* **48** (2001) 85.
- [21] A. Yuchi, S. Kuroda, M. Takagi, Y. Watanabe, S. Nakao, *Anal. Chem.* **82** (2011) 8611.
- [22] J. S. Früchtel, G. Jung, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **35** (1996) 17.
- [23] K. Hartman, S. Luterotti, H. F. Osswald, M. Oehme, P. C. Meier, D. Ammann, *W. Simon, W. Mikrochim. Acta (wien)*, II (1978) 235.
- [24] A. Inui, C. Hama, T. Katsuragawa, S. Iwata, A. Yuchi, *Ind. Eng. Chem. Res.* **52** (2013) 16880.

第4章 ODSシリカを利用した固相抽出法における残存シラノール基の役割と活用

4-1 緒言

オクタデシルシリル化(ODS)シリカは逆相液体クロマトグラフィー(RP-HPLC)の固定相として著しい進歩を遂げてきた[1,2]。開発初期の ODS を用いる RP-HPLC では、窒素などのヘテロ原子を有する塩基性有機化合物でピークの消滅やテーリングが見られ、その原因は ODS シリカ中に残存するシラノールとの相互作用に帰属された。そこでシラノールの影響を回避する目的で、トリメチルシリル(TMS)基によるエンドキャッピング(EC)処理やアルキル基導入前のベースシリカの熱的脱水処理することで、現在では RP-HPLC による分離という観点から実質的に問題のない ODS シリカが入手可能になっている[3-6]。しかしながら、そのような ODS シリカ中にも依然としてシラノールは残存しており、保持係数の数値的な予測に当たってはその寄与(ODS 相の水素結合ドナー性とアクセプター性)を考慮すべきとされ[7]、CP/MAS-²⁹Si NMR や IR などによって性質が特徴づけされている[3,6,8]。

一方、シリカへ ODS や TMS が高度に導入されるようになると、水を多く含む移動相を用いる RP-HPLC ではサンプルの保持時間が減少したり、保持時間の再現性が低下したりすることが報告された。その原因是、修飾されたシリカ細孔から移動相が抜け出すためであることが明らかにされ、移動相を細孔内部に侵入させるために、背圧を高くする・シリカ細孔径を大きくする・修飾密度を下げる・長いアルキル基で固定相を修飾する・親水性の官能基を導入するなどの様々な対応策が提案されている[9-15]。

このような RP-HPLC の進歩と並行して、試料中の夾雑物の除去や目的物質の濃縮などの前処理としての固相抽出(SPE)にも ODS シリカが利用されるようになってきた[16,17]。ある程度のシラノールを残すことのメリットが指摘されつつも、HPLC のために最適化されたエンドキャップ処理の施された ODS シリカが実際には用いられている。上述の濡れを確保するために、アセトニトリルやエタノールなどの水と混ざる有機溶媒により、固相を予めコンディショニングした後に分離濃縮が行われる[16]。このような方法では、有機溶媒が競争的に保持されてサンプルの保持を弱める・フロー系で大量の試料水溶液を処理する際にはコンディショニングに用いた有機溶媒が徐々に溶出して固相の状態が変化して濡れ性が劣化するなどの点が懸念される。この SPE での化学種の保持については分配によることが前提となっているために基礎的な研究は少ないが、図 1 のように、アセチルアセトン(Hacac)については Freundlich 型、フェナントロリン(phen)については Langmuir 型の吸着に従うとの報告があった[18,19]。

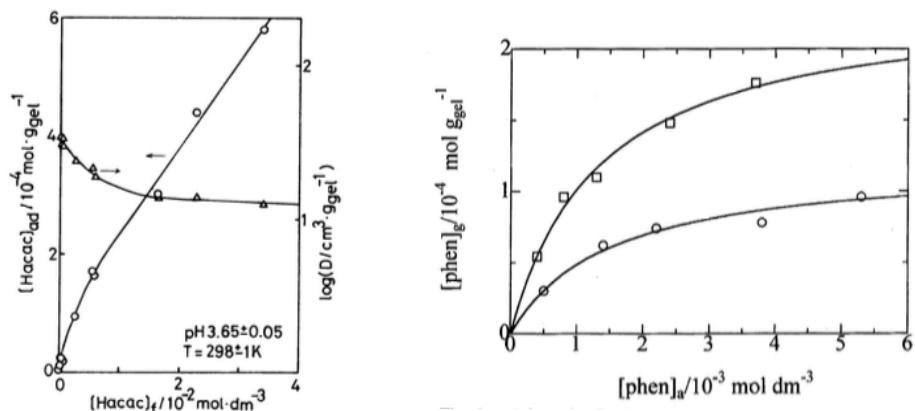


図 1 ODS シリカへの Hacac(左, [18])と phen(右, [19])の保持挙動

左図: $[Hacac]_{ad}/10^{-4} \text{ mol g}_{\text{gel}}^{-1}$ (○); 分配定数 $D/\text{cm}^3 \text{ g}_{\text{gel}}^{-1}$ (△). 右図: pH 3.0 (○); pH 4.0 (□).

また、近年では ODS シリカを溶媒抽出法で用いる有機溶媒の代替として用いる研究が報告されている。これまで、金属イオンの分離・濃縮法に有効な方法として溶媒抽出法が広く利用され[20]、既に多くの試薬と溶媒の組み合わせによる抽出系の性能が検討されており、目的に応じて選べる状況にあると共に、更なる選択性を目指す研究もなされている。また、第二の相として一般的に用いられる有機溶媒が環境に及ぼす悪影響を考慮して、これに代わる抽出媒体としてイオン液体[21-24]、超臨界流体[25]などが検討してきた。その中でこれまで金属イオン分析の前処理法として利用され[17]、より簡便に二相を分離できる ODS シリカにキレート試薬を物理的に保持させた媒体を用いる金属イオンの固相抽出が報告してきた[26, 27]。しかしながら、現時点で一価二座配位子である β -ジケトンを用いる報告しかなく、試薬自体の分配については、 0.5 mol L^{-1} ($\equiv \text{mol dm}^{-3}$)とかなり濃厚なトルエン溶液からの保持量(TTA の場合に 0.19、BFA の場合に 0.095 mol kg^{-1})が明らかにされているだけである。これが分配によるのだとすれば、金属の抽出の際に水溶液と接触することで試薬が水相に分配するため、実際の ODS 相の濃度は減少して抽出に不利になっていると予想されるが、これらの点は必ずしも十分に明らかにされていない。

本研究では、一連の極性および非極性の有機化合物の水相から多様な ODS シリカへの固相抽出を平衡および速度論的に解析し、ベースシリカの細孔径・ODS 基の導入方法と密度・エンドキャップ処理の影響を系統的に検討することで、残存シラノールの果たす役割を定量的に明らかにした。また、金属イオンの SPE における知見を増やすために、 β -ジケトンとは異なり脂溶性の高い抽出試薬についてこの手法を適用した。具体的には、二価六座配位子であり、既に溶媒抽出の性能が報告されている N,N' -di(4-chlorophenol-2-ylmethyl)- N,N' -di(pyridine-2-ylmethyl)ethane-1,2-diamine (H_2L 、水/クロロホルム間の分配定数 = $10^{5.12}$)を用いて二価遷移金属イオンの抽出を行った[28-31]。その結果、試薬自体の保持に残存シラノールが重要な働きをしており、ODS シリカが SPE の第二相として有効であることを明らかにした。

4-2 実験

4-2-1 ODS シリカ

細孔径(50, 75, 100, 150, 300 Å)・比表面積($S_0 = 80 \sim 680 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)・粒子径(40 – 50, 75 – 180 μm)の原料シリカゲルを用いて、8種類のODSを既報[32]に倣って合成するか、富士シリシア化学株式会社に合成を依頼した。ODSシリカの略称は、Å単位で表した細孔径の後に修飾方法(P: ポリメリック修飾, M: モノメリック修飾, E: エンドキャップ処理)を添えて示した: 50P, 50PE, 50M, 75P, 100P, 150P, 300P, 300M。これらのODSシリカおよび、必要に応じて、細孔径50 Åの原料シリカ(50S)について、その特性を評価した。

トリクロロオクタデシルシラン($\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{SiCl}_3$)を用いるポリメリック修飾の場合、未反応のClはOHに置換されて $[\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{Si}(\text{OH})_2]$ -基(炭素数CN = 18, 分子量MW = 315 g mol⁻¹)がシラノールの水素と置き換わると考える。一方、ジメチルオクタデシルクロロシラン($\text{C}_{18}\text{H}_{37}(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}$)を用いるモノメリック修飾の場合、 $[\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{Si}(\text{CH}_3)_2]$ -基(CN = 20, MW = 311 g mol⁻¹)が導入される。また、トリメチルクロロシラン($(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$)を用いてエンドキャップ処理すると、 $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]$ -基(炭素数 = 3, 分子量 = 73 g mol⁻¹)がシラノールの水素と置き換わる。そこで、ベースのシリカゲル1 g当たりに導入されるODS基の物質量をMD_{ODS} (mol g⁻¹)、その後のEC処理によって導入されるTMS基の物質量をMD_{TMS} (mol g⁻¹)とすると、導入後のODSシリカの質量 w_i ($i = \text{ODS or EC}$)と、炭素含有率CC_iはそれぞれ(1, 3)式と(2, 4)式で表される。

$$w_{\text{ODS}} = 1 + \text{MD}_{\text{ODS}} \times (\text{MW} - 1) \quad (1)$$

$$\text{CC}_{\text{ODS}} = \frac{\text{MD}_{\text{ODS}} \times \text{CN} \times 12}{w_{\text{ODS}}} \quad (2)$$

$$w_{\text{EC}} = 1 + \text{MD}_{\text{ODS}} \times (\text{MW} - 1) + \text{MD}_{\text{TMS}} \times (73 - 1) \quad (3)$$

$$\text{CC}_{\text{EC}} = \frac{\text{MD}_{\text{ODS}} \times \text{CN} \times 12 + \text{MD}_{\text{TMS}} \times 3 \times 12}{w_{\text{EC}}} \quad (4)$$

したがって、元素分析で得られるCC_iから(2)式と(4)式を用いてMD_{ODS}とMD_{TMS}をそれぞれ算出できる。ODSシリカ1 g当たりのODS導入量MD'ODS(mol kg⁻¹)とエンドキャップ処理したODSシリカ1 g当たりのTMS導入量MD'TMS(mol kg⁻¹)はそれぞれ(5)式と(6)式で算出できる。

$$\text{MD}'_{\text{ODS}} = \frac{\text{MD}_{\text{ODS}}}{w_{\text{ODS}}} = \frac{\text{CC}_{\text{ODS}}}{\text{CN} \times 12} \quad (5)$$

$$\text{MD}'_{\text{TMS}} = \frac{\text{MD}_{\text{TMS}}}{w_{\text{EC}}} \quad (6)$$

一方、ODSシリカの表面積 S_i (m² g⁻¹)は原料比表面積 S_0 と比較して式(7)または(8)で与えられる

値まで減少する。

$$S_{\text{ODS}} = \frac{S_0}{w_{\text{ODS}}} \quad (7)$$

$$S_{\text{EC}} = \frac{S_0}{w_{\text{EC}}} \quad (8)$$

これらを用いて、ODS シリカ中の ODS および TMS の表面修飾密度 SD_{ODS} ($\mu\text{mol m}^{-2}$) と SD_{TMS} ($\mu\text{mol m}^{-2}$) は式(9)および(10)で算出できる。

$$SD_{\text{ODS}} = \frac{MD'_{\text{ODS}}}{S_{\text{ODS}}} \times 1000 \quad (9)$$

$$SD_{\text{TMS}} = \frac{MD'_{\text{TMS}}}{S_{\text{EC}}} \times 1000 \quad (10)$$

これらのパラメータ($CC_i, S_i, MD'_{\text{ODS}}, MD'_{\text{TMS}}, SD_{\text{ODS}}$)を表 1 に示した。

各 ODS シリカを 25°C 、相対湿度 50 %で二週間以上に渡って平衡化させた後、その含水量 $W(\text{mmol g}^{-1})$ をカール・フィッシャー法で測定した。水の表面濃度 SD_W ($\mu\text{mol m}^{-2}$) は(11)式に基づいて算出し、誤差が $\pm 0.1 \mu\text{mol m}^{-2}$ になることから、小数点第一位までを有効として表 1 に示した。

$$SD_W = \frac{W}{S_i} \times 1000 \quad (11)$$

表1 ODS シリカの特性

Abbreviation	CC_i	$\frac{S_i}{m^2 g^{-1}}$	$\frac{MD'_{ODS}^a}{mol kg^{-1}}$	$\frac{SD_{ODS}^a}{\mu mol m^{-2}}$	$\frac{SD_w^b}{\mu mol m^{-2}}$	$\frac{SD_{ODS} + SD_w}{\mu mol m^{-2}}$
50S	0	680	0	0	10.6	10.6
50P	0.143	539	0.66	1.23	3.5	4.7
75P	0.204	387	0.94	2.44	4.3	6.7
100P	0.176	204	0.81	4.00	4.6	8.6
150P	0.137	117	0.63	5.42	5.1	10.5
300P	0.100	67	0.46	6.95	5.8	12.7
50M	0.183	519	0.76	1.47	5.1	6.6
300M	0.061	79	0.25	3.21	5.4	8.6
50PE ^c	0.168	501	0.62	1.23	1.1	4.3 ^d

Particle size/ μm : 40 ~ 50 (50S, 50P, 50PE, 50M); 75 ~ 180 μm (75P, 100P, 150P, 300P, 300M, 100PE) $i = \text{ODS or EC}$ n. d.: no data^a誤差範囲: ± 0.02 , ^b誤差範囲: ± 0.1 , ^c $MD'_{TMS} = 0.97 \text{ mol kg}^{-1}$, $SD_{TMS} = 1.94 \mu mol m^{-2}$, ^d $SD_{ODS} + SD_{TMS} + SD_w$.

4-2-2 試薬

ODSシリカの系統的な評価には、非極性有機化合物としてベンゼン(bz)とトルエン(tl)、極性有機化合物としてピリジン(py)とアセチルアセトン(Hacac)の保持挙動を検討した。また、有機化合物の電子および立体的な要因が及ぼす影響を評価するために、含窒素化合物群として、2,2'-ビピリジン(bpy)と2,6-ルチジン(lu)、含酸素化合物群として1,2-シクロヘキサンジオン(chd)シクロヘキサノン(chx)、3-ペントノン(pt)及びジクロロアセトン(dca)についても保持挙動を検討した。

金属イオンの固相抽出には、Nevesらの方法[33]に従って合成した含窒素多座配位子であるN,N'-di(4-chlorophenol-2-ylmethyl)-N,N'-di(pyridine-2-ylmethyl)ethane-1,2-diamine (H₂L, 分配定数(CHCl₃/H₂O): 10^{5.12})を用いた。H₂Lは疎水性が非常に高いためトルエンに溶解してODSシリカへの保持パラメータを評価した。また比較のために窒素原子数・芳香環数の異なる一連の含窒素化合物 2,2':6,2''-terpyridine (tpy), 2,2'-bipyridine (bpy), pyridine (py)についてもトルエン相からODSシリカへの保持を評価した。

特に断りがない限り、試薬は特級を、水は超純水を用いた。

4-2-3 液相からODSシリカへの試薬の保持

いろいろな濃度($C_R/mol\ L^{-1} = 0.001 - 0.3$)の有機化合物を含む水またはトルエン相($V/mL = 5$)と一定量($m/g = 0.05$ or 0.5)のODSシリカまたはシリカゲルとを25°Cで振とうし、平衡到達後の水相中の試薬濃度([R]/mol L⁻¹)を紫外可視吸光度法によって測定した。ODSシリカ及びシリカゲルへの保持量[R]_{s,obsd}(mol kg⁻¹)は(12)式により算出し、吸着等温線を作成した。

$$[R]_{s,obsd} = \frac{V \times (C_R - [R])}{m} \quad (12)$$

ODSシリカへの化合物の保持が、疎水性相互作用による分配とシラノール基への吸着による場合、理論的なODSシリカへの保持量[R]_{s,cald}(mol kg⁻¹)は、(13)式で示される分配項と(14)式で示されるLangmuir型の吸着項の和として、(15)式によって表される。

$$g([R]) = K_d \times [R] \quad (13)$$

$$h([R]) = \frac{K_{ad} A_{max} [R]}{1 + K_{ad} [R]} \quad (14)$$

$$[R]_{s,cald} = g([R]) + h([R]) \quad (15)$$

ここで、 K_d (kg⁻¹ L)は有機化合物の水相からODSシリカへの分配定数、 K_{ad} (mol⁻¹ L)は吸着定数、 A_{max} (mol kg⁻¹)は飽和吸着量を表す。各化合物について、(16)式で表される[R]_{s,obsd}と[R]_{s,cald}との

差の二乗和 U_1 が最小になるように、これらの定数を最適化した。

$$U_1 = \sum ([R]_{s,\text{obsd}} - [R]_{s,\text{cald}})^2 \quad (16)$$

なお、(13)式で示す分配定数では、固相中の濃度は基材シリカを含む単位質量当たりの化合物の物質量となっている。実際に逆相として機能する ODS 相中の濃度に基づく値に換算するために、(17)式で表される ODS シリカ中の ODS 基(ポリメリック: C₁₈H₃₇, MW = 253 g/mol; モノメリック: C₂₀H₄₃, MW = 283 g/mol)の質量分率 r_{ODS} (wt/wt)で K_d を割った分配定数 K_d' (mol kg⁻¹) ((18)式)を以下の議論では用いる。

$$r_{\text{ODS}} = \frac{\text{MD}_{\text{ODS}} \times \text{MW}}{1000} \quad (17)$$

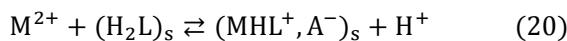
$$K_d' = \frac{K_d}{r_{\text{ODS}}} \quad (18)$$

一方、吸着項に関するパラメータは残存シラノールに関係するので、そのままを議論に用いる。

4-2-4 含窒素多座配位子を担持した ODS シリカによる二価遷移金属イオンの固相抽出

0.08 mol kg⁻¹ の H₂L を担持した 50P 0.4 g と 1.0 × 10⁻⁴ mol L⁻¹ の二価遷移金属イオン(M²⁺: Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺)、0.01 mol L⁻¹ の緩衝剤(モノクロロ酢酸 or good's buffer)、0.05 mol L⁻¹ の Na₂SO₄ を含む水相 20 mL を共に振とうし、上澄み溶液中の金属イオン濃度を原子吸光光度法(AAS)で測定した。

先の報告[29]を参考にして、電荷の中和と配位の飽和を同時に満たす錯体 ML を生成する(19)と一つのプロトンが解離しないで生成する陽イオン性の錯体 MHL⁺と溶液中の陰イオン A⁻とのイオン対として分配する(20)の平衡が関与すると予想される。



ここで添え字 s は ODS 相中の化学種であることを示す。(19)の反応に対する抽出定数 K_{ex} は(21)式で定義できる。

$$K_{\text{ex}} = \frac{[\text{ML}]_s [\text{H}^+]^2}{[\text{M}^{2+}][\text{H}_2\text{L}]_s} \quad (21)$$

濃度 $C_M (\text{mol L}^{-1})$ の二価金属イオンを含んだ水相 $v (\text{L})$ を濃度 $C_L (\text{mol kg}^{-1})$ のキレート試薬を保持した ODS シリカ $m (\text{kg})$ と反応させた場合、その物質収支は式(22)および(23)のように表される。

$$C_L = [\text{H}_2\text{L}]_s + [\text{ML}]_s \quad (22)$$

$$C_M = [\text{M}^{2+}] + \frac{m}{v} [\text{ML}]_s \quad (23)$$

本実験条件下では、ODS 中のキレート試薬の物質量(32 μmol)は、金属イオンの物質量(2 μmol)と比較して大過剰であること、および水との間の分配定数が極めて大きいことから、測定したすべての pH 範囲で試薬の水相への分配が無視できるので、 $[\text{H}_2\text{L}]_s = C_L$ と近似することができる。このとき、抽出率% E は、(24)式で表される。

$$\%E = \frac{K_{\text{ex}} \times C_L}{K_{\text{ex}} \times C_L + \frac{m}{v} [\text{H}^+]^2} \quad (24)$$

それぞれの金属イオンの抽出において、(24)式で表される% E_{obsd} と% E_{cald} との差の二乗和 U_2 が最小になるように、これらの定数を最適化した。

$$U_2 = \sum (\%E_{\text{obsd}} - \%E_{\text{cald}})^2 \quad (25)$$

4-3 結果と考察

4-3-1 ODSシリカの特徴

一般にODS基は伸びた状態で20Å程度の長さがあるために、導入に用いるシリカゲルには細孔径が100Å以上のものが用いられてきた。本研究では、より細孔径の小さい50および75ÅのシリカゲルについてもODS基の導入を試みた。その結果、同等の条件下で、これらのシリカゲルにも実際にODSを導入することができた(表1)。しかしながら、その修飾密度はかなり低く、また一般に連鎖反応のためにポリメリックの方が多く導入される(本研究でも、細孔径が300Åで確認)のに対して、細孔径が50Åではモノメリックの方がむしろ多く導入された点が特徴的である。50および75Åのシリカゲルの場合、細孔深部までODS基を導入することができず細孔内部により多くのシラノールが残存していること、およびポリメリック修飾剤を用いても連鎖はほとんど起こっていないことを示唆している。

一般にシリカゲル表面のシラノール基の密度は8 μmol m⁻²[34]とされている。相対湿度50%で測定したシリカゲル表面の水の物質量(/μmol m⁻²: 10.0 for 75S, 9.5 for 100S, 10.8 for 150S, 10.6 for 300S)は細孔径に依らず10–12 μmol m⁻²とほぼ一定しており、シラノール基当たり1–2個の水分子が吸着している。モノメリック修飾ODSでは、アルキル基の修飾密度と水の表面濃度の和が7および9 μmol m⁻²とシラノール基の密度に対応しており、ODSによって孤立させられたシラノールに1分子の水が相互作用していると考えられる。ポリメリック修飾ODSシリカで細孔径が75および100Åの場合にも、この値はシラノール基密度に近い値を示したのに対して、細孔径が150および300Åの場合には大きい値となった。後者では連鎖反応がより進行してシラノール基を消費することなくODS基が導入されると共に水和可能なシラノール基の量も増えたためと考えられる。一方、細孔径が小さいと合計の値はシラノール基の表面密度より小さくなる傾向があった。

4-3-2 水相から ODS シリカへの試薬の保持挙動

py を水から 50P と 50PE へ保持させた際に、水相中に残存する py 濃度の経時変化を図 2 に示す。50PE は水との馴染みが悪く浮いてしまうため、全体を高速で攪拌することによって ODS シリカと水を強制的に接触させた。水相中の py 濃度が一定値に達するのに要した時間は、50PE で 15 分、50P で 5 分であった。50PE の場合の方が、変化量が少ないにもかかわらず、平衡に達するのに長い時間を必要とした。これは 50PE の疎水性が高いことと符合している[9-15]。

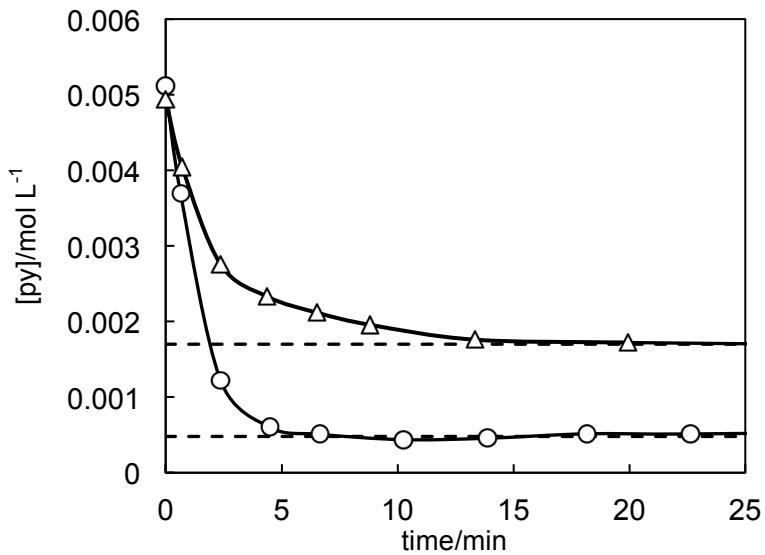


図 2 各 ODS シリカへ py を保持させた際の水相中の py 濃度変化

初濃度: $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; 水相体積: 10 mL; ODS シリカ質量: 1 g; ODS シリカ: 50P (○), 50PE (△).

一連の化合物の各種 ODS シリカへの保持に関する吸着等温線を作成し、代表的なものを図 3 に、残りを図 4-7 に示す。また、解析によって得られた分配定数 $K_d (\text{kg}^{-1} \text{ L})$ 、吸着定数 $K_{ad} (\text{mol}^{-1} \text{ L})$ 、飽和吸着量 $A_{max} (\text{mol kg}^{-1})$ を表 2 に示す。これらの定数を用いて計算した保持量を示す実線((15)式)は、いずれの系でも実測値を良く再現している。bz の場合、50S へは保持されないのに対して、50P へは分配のみによって保持された。一方、py の場合、50S へは吸着によってのみ保持されるのに対して、50P には分配と吸着によって保持された。また、いろいろな条件で py を保持した 50P を瀘別後、再び水と共に振とうして水相への逆抽出を行った。水相に戻った py 濃度に対して、ODS 相に残存する py の濃度を算出して図 8 に示した。これらのデータは、実線で示す上記の吸着等温線(図 2(e))とほぼ一致している。逆抽出の結果は吸着等温線よりも若干上方に位置しているが、これは評価のための操作過程で微量の ODS シリカが損失したことによる。一方、吸着で保持された py は不可逆的に固定され、分配で保持された py だけが再分配すると仮定した計算曲線(破線)からは有意に離れていた。したがって、HPLC のタイムスケールではピーク消失やテーリングなどの現象として吸脱着反応の不可逆性が見られるが[3-6]、固相抽出のタイムスケールでは吸脱着反応は可逆であった。50PE への保持機構は、いずれの化合物でも 50P と同じで

あったが、保持量はかなり低下した。50P, 50PE 以外の ODS シリカでも、非極性化合物は分配によってのみ、極性化合物は吸着と分配によって保持された(表 2)。

図 1 で示した先の報告[18,19]では、ODS シリカへの化合物の保持を吸着として捉え、比較的低濃度(Hacac: $\sim 0.04 \text{ mol L}^{-1}$, phen: $\sim 0.006 \text{ mol L}^{-1}$)での保持挙動について、Hacac では仕込み濃度の変化に伴う保持挙動の変化を Freundlich 型の多層吸着とし、phen ではまだ飽和に達していない吸着等温線を Langmuir 型の単層吸着としている。本研究では、ODS シリカへの化合物の保持挙動を高濃度領域まで拡張して調査することで、ODS 相への分配とシラノール基への吸着の 2 つの相互作用が保持に寄与することを明らかにした。

表 2 の保持パラメータに対して、ODS シリカの細孔径の影響は見られなかった。よって以降は保持パラメータに対する ODS 修飾密度 SD_{ODS} の影響について検討し、修飾方法によるパラメータの違いを比較した。

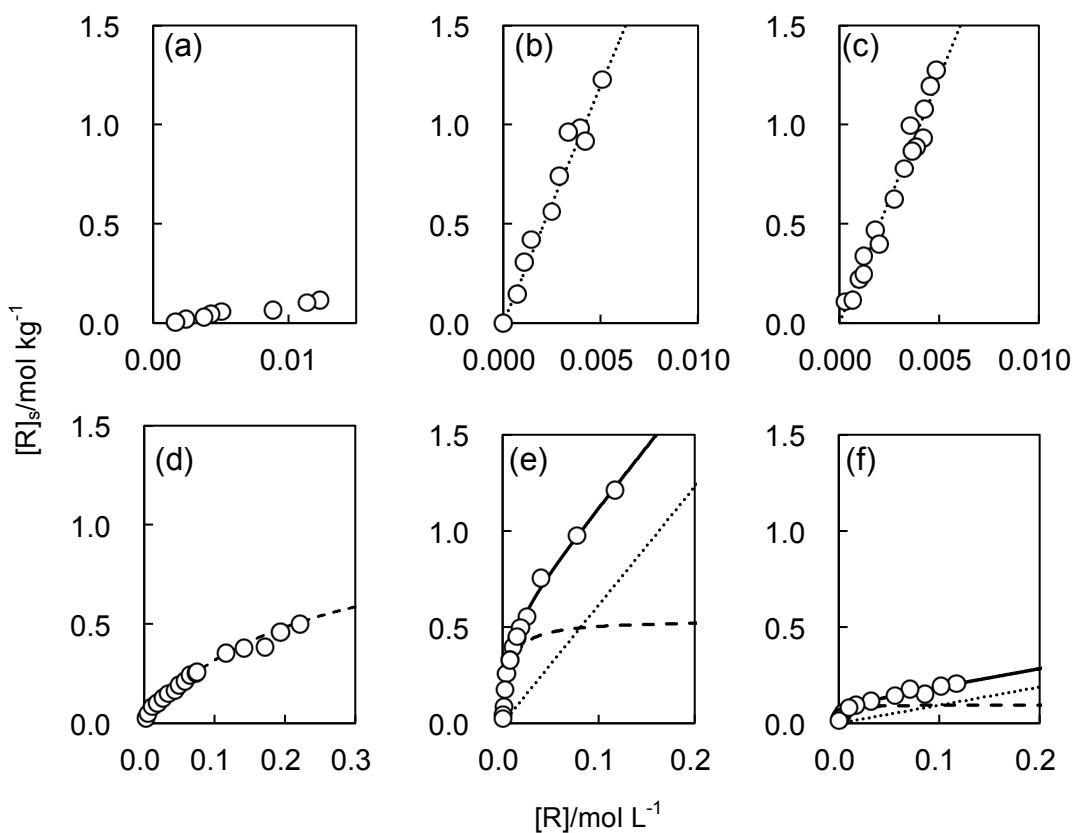


図 3 bz (a,b,c)および py (d,e,f)の 50S (a,d), 50P (b,e), 50PE (c,f)への吸着等温線
実線: 分配+吸着((15)式); 点線: 分配((13)式), 破線: Langmuir 吸着((14)式).

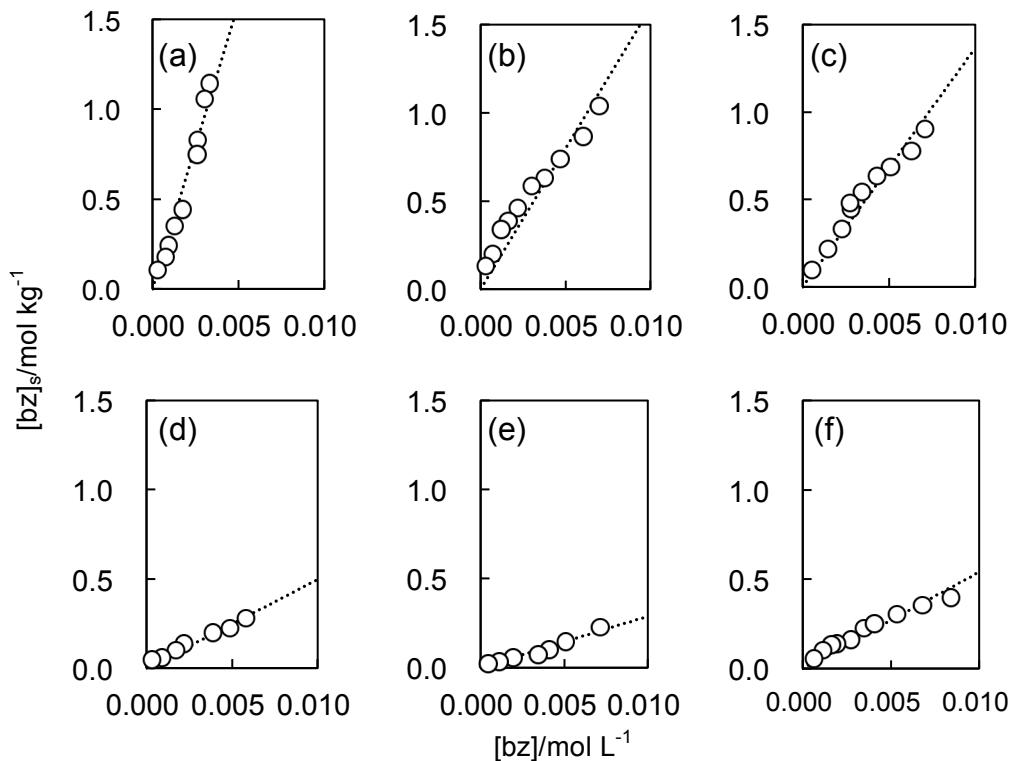


図4 水相から各ODSシリカへのbzの保持

ODSシリカ:(a) 50M, (b) 75P, (c) 100P, (d) 150P, (e) 300P, (f) 300M. 点線: 分配((13)式).

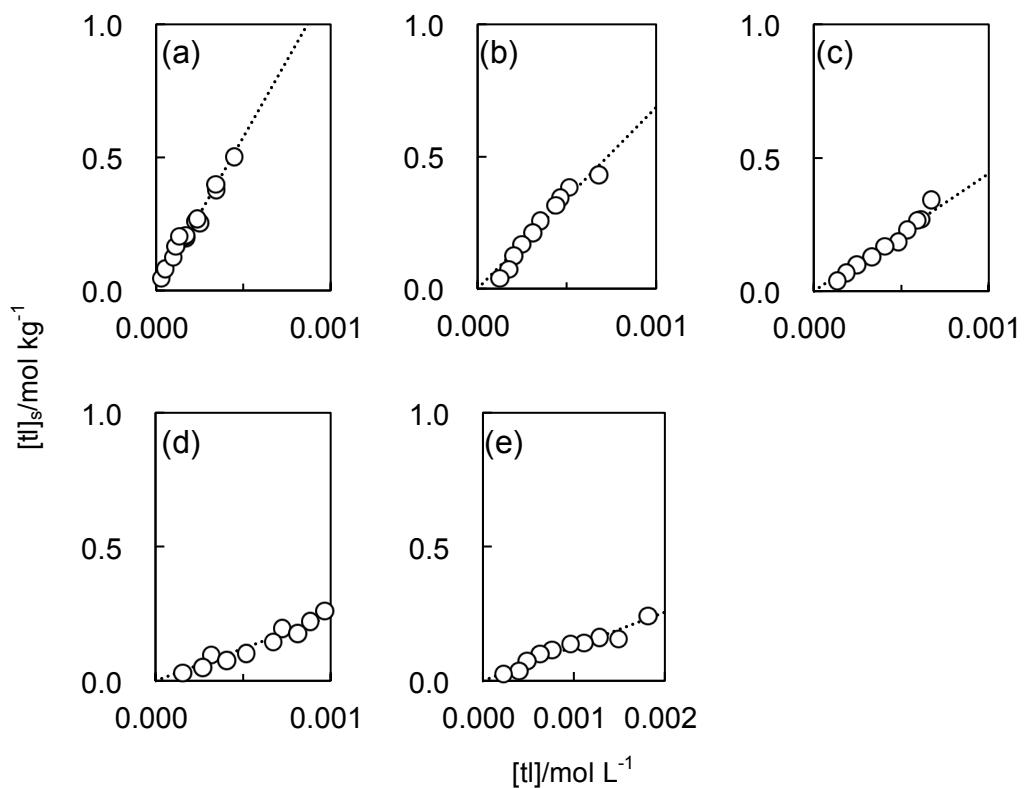


図5 水相から各ODSシリカへのtlの保持

ODSシリカ:(a) 50P, (b) 75P, (c) 100P, (d) 150P, (e) 300P. 点線: 分配((13)式).

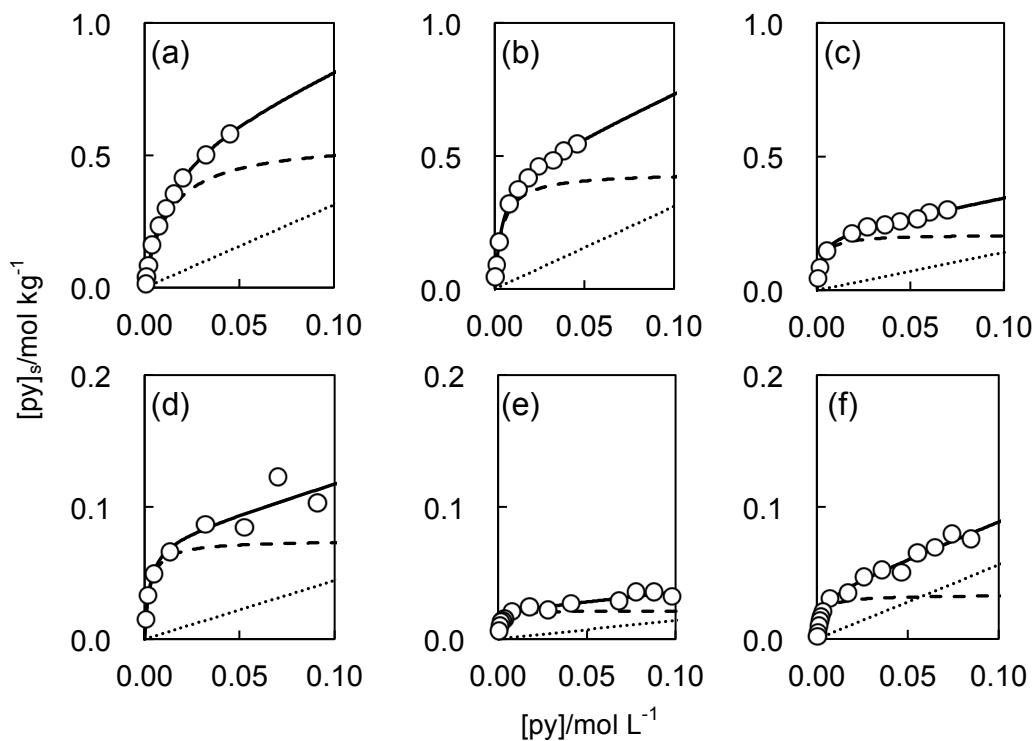


図 6 水相から各 ODS シリカへの py の保持

ODS シリカ: (a) 50M, (b) 75P, (c) 100P, (d) 150P, (e) 300P, (f) 300M. 実線: 分配+吸着((15)式); 点線: 分配((13)式), 破線: Langmuir 吸着((14)式).

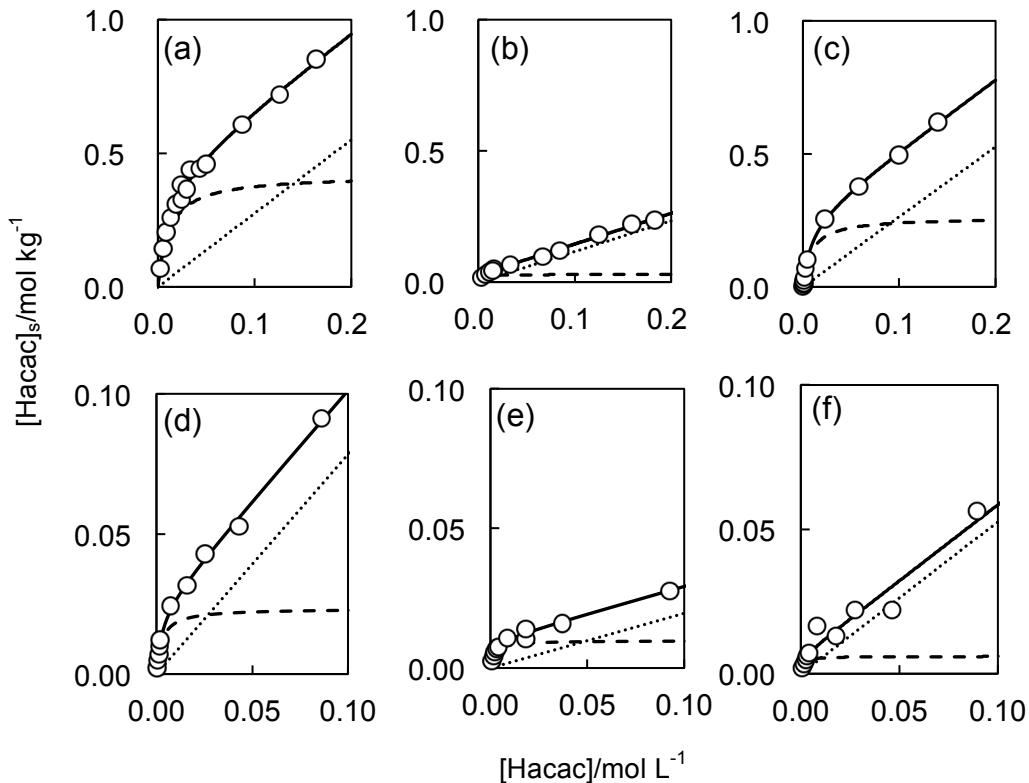


図 7 水相から各 ODS シリカへの Hacac の保持

ODS シリカ: (a) 50P, (b) 50PE, (c) 75P, (d) 150P, (e) 300P, (f) 300M. 実線: 分配+吸着((15)式); 点線: 分配((13)式), 破線: Langmuir 吸着((14)式).

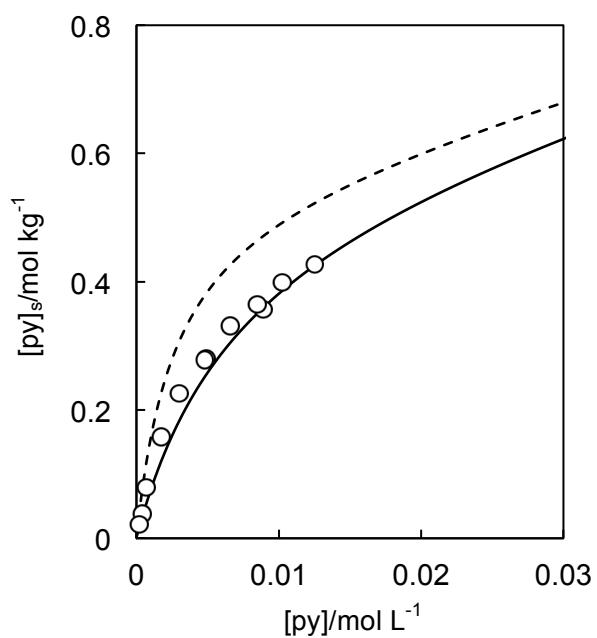


図 8 50P から水相への py の逆抽出

実線: 図 2(e)の吸着等温線; 破線: 吸着が不可逆であると仮定した際の理論曲線.

表2 水相から各ODSシリカへの有機化合物の保持パラメータ

Abbreviation	Reagents										
	bz		tl		py		Hacac				
$\log K_d$	$\log K_d'$	$\log K_d$	$\log K_d'$	$\log K_d$	$\log K_d'$	A_{\max}	$\log K_{ad}$	$\log K_d$	$\log K_d'$	A_{\max}	$\log K_{ad}$
50S	n.s.	n.s.	n.m.	n.m.	-	-	1.02(1)	0.66(2)	n.m.	n.m.	n.m.
50P	2.38(4)	3.16(4)	3.06(3)	3.84(3)	0.79(2)	1.57(2)	0.54(2)	2.17(6)	0.44(1)	1.22(1)	0.42(3)
75P	2.20(5)	2.82(5)	2.83(3)	3.45(3)	0.49(7)	1.11(7)	0.44(1)	2.40(3)	0.42(1)	1.04(1)	0.26(1)
100P	2.14(2)	2.83(2)	2.64(1)	3.33(1)	0.15(3)	0.84(3)	0.21(1)	2.60(3)	n.m.	n.m.	n.m.
150P	1.70(5)	2.49(5)	2.38(3)	3.17(3)	-0.3(1)	0.4(1)	0.07(1)	2.59(1)	-0.11(1)	0.68(1)	0.02(0)
300P	1.46(5)	2.39(5)	2.11(3)	3.04(3)	-0.85(5)	0.08(5)	0.02(0)	2.89(4)	-0.71(2)	0.22(2)	0.01(0)
50M	2.50(2)	3.17(2)	n.m.	n.m.	0.50(5)	1.17(5)	0.56(2)	1.90(5)	n.m.	n.m.	n.m.
300M	1.73(1)	2.87(1)	n.m.	n.m.	-0.25(3)	0.89(3)	0.03(0)	2.58(2)	-0.28(3)	0.86(3)	0.01(0)
50PE	2.39(2)	3.20(2)	n.m.	n.m.	-0.03(5)	0.78(5)	0.10(1)	2.41(2)	0.07(1)	0.88(1)	0.03(1)
								2.61(7)			

K_d : 分配定数 /kg⁻¹ L; A_{\max} : 飽和吸着量/mol kg⁻¹; K_{ad} : 吸着定数/mol⁻¹ L; カッコ内は最終桁の誤差を示す。

n.s.: negligibly small, n.m.: not measured.

4-3-2.1 ポリメリック修飾 ODS シリカの表面密度の影響

図 9 に示すように、ODS 基の表面密度の増加と共に、いずれの有機化合物の $\log K_d'$ も直線的に減少した。近似線は概ね平行で、tl と bz の切片の値の差(0.64)は、両化合物の水-ヘキサン間の分配定数の差($\Delta \log K_{d,\text{ow}} = 2.97 - 2.24 = 0.73$)と同程度であり、ODS シリカの ODS 部分は通常の有機溶媒と同様の性質を示した。したがって、表面密度の増加に伴う分配定数の低下は、序論で述べたような ODS 基の増加とシラノール基の減少によって細孔内部の疎水性が増加して水溶液で濡れ難くなり、実際に分配相として機能する ODS の割合(以下、利用率)が減少したために、分配定数の値が見かけ上小さくなつたと考えられる[7-9]。仮に py の 50P への保持で 100 %の ODS が機能していると仮定すると、300P では 3 %の ODS しか分配に利用されていないことになる。実際に、HPLC 用ポンプで 80 kgf cm^{-2} に加圧して 300P を py 溶液とともに振とうすると、平衡状態の水相の py 濃度が 0.08 mol L^{-1} の時に、300P への保持量が $0.267 \text{ mol kg}^{-1}$ と、常圧での保持量($0.033 \text{ mol kg}^{-1}$)よりも 8 倍程度大きくなつた。よつて、密に ODS 基を導入した ODS シリカは常圧では殆ど濡れておらず、水相からの分配や吸着が起こらないと考えられる。

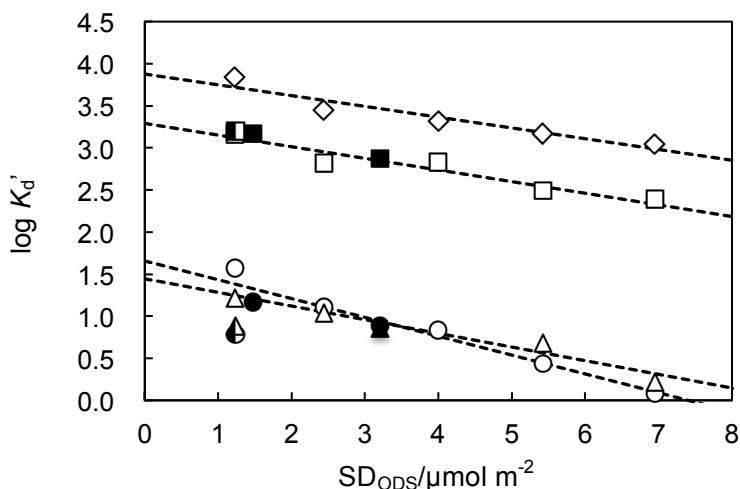


図 9 有機化合物の $\log K_d'$ と ODS 密度の関係

有機化合物: bz (□), tl (◇), py (○), Hacac (△). Closed: 50M and 300M; half closed: 50PE, open: the others.

一方、水相からポリメリック ODS シリカへの保持における py と Hacac の飽和吸着量および吸着定数の対数値に対する表面密度の影響を図 10 に示す。いずれの化合物の場合でも、表面密度の増大に伴って吸着サイトであるシラノール基が減るために、飽和吸着量 A_{\max} は減少した。また、SDw をシラノール基の密度と仮定すると、シラノール基に対する飽和吸着量の割合は最大で 30% 程度であり、この吸着が単層吸着であることを支持する。対して、シラノール基と有機化合物の官能基との間の水素結合の強さ自体は ODS 密度の増加に無関係または立体的な要因を考慮すればむしろ不利と予想されるにも拘らず、 $\log K_{\text{ad}}$ は増加した。これは、ODS 表面密度が増加するに連れて有機化合物の有機骨格部分と ODS との疎水性相互作用が強まることを示している。図 10(a)には 50S の結果も横軸 0 として示してある。飽和吸着量は最大である一方、吸着定数は小さく、飽和吸着に達するには ODS シリカの場合と比較して 20 - 200 倍の高い濃度が必要となる。

実際の保持量の表面濃度に対する依存性は、3 つのパラメータそれぞれに依存するために複雑であるが、今回検討した範囲内では ODS 密度が $1 \mu\text{mol m}^{-2}$ 程度の 50P が最大となった。

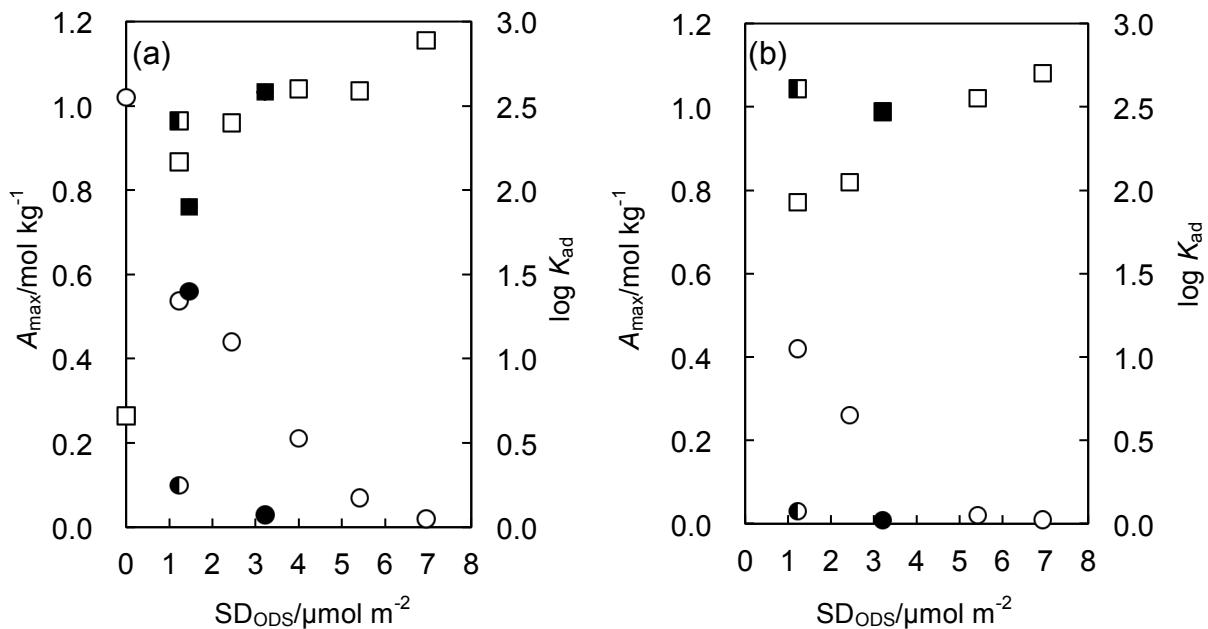


図 10 py(a) と Hacac(b) の A_{\max} または $\log K_{\text{ad}}$ と ODS 修飾密度の関係

A_{\max} (○); $\log K_{\text{ad}}$ (□). Closed: 50M and 300M; half closed: 50PE, open: the others.

4-3-2-2 モノメリック修飾 ODS シリカとエンドキャップ処理 ODS シリカ

図 9 および 10 中に、モノメリック修飾した ODS シリカの結果を塗りつぶしのマークで、エンドキャップ処理した ODS シリカの結果を半塗りのマークで示した。なお、エンドキャップ処理 ODS シリカについてのデータも、横軸には ODS 表面密度を取った。分配定数については、モノメリック修飾 ODS シリカもポリメリック修飾 ODS シリカの場合の関係によく一致し、修飾方法には依らないことが明らかとなった。一方、飽和吸着量は、低密度(50M)ではポリメリックの場合と同程度であったが、高密度(300M)では相関関係よりも少なかった。ポリメリック修飾では連

鎖反応のために、ODS 基の導入の際に必ずしもシラノール基が消費する必要がなく残存するのに 対して、モノメリック修飾では直接的にシラノール基が減少するためと説明される。吸着定数は ポリメリックの場合の ODS 密度との関係に概ね一致した。

50PE への K_d' は 50P への値と比べて、py で 1/7 程度であった。これは、EC 処理によって、ODS の利用率が減少するためである。仮に、横軸に TMS の修飾を加えた場合、アルキル基の修飾量 $SD_{\text{alkyl}} = SD_{\text{TMS}} + SD_{\text{ODS}} = 3.17 \text{ mmol m}^{-2}$ となる。この時、50PE における py, Hacac の $\log K_d'$ は近似直線に近づいた。アルキル鎖の短い TMS でも利用率の減少が観測されたことから、細孔内の濡れ性の低下には、シラノール基の減少による親水性の低下の寄与が大きいと考えられる。吸着項に関して、50PE での A_{\max} ならびに $\log K_{\text{ad}}$ の値を 50P での値と比較すると、 A_{\max} は py の場合には 1/5、Hacac の場合には 1/14 に低下した。対して、 $\log K_{\text{ad}}$ は 50P よりも大きくなっており、TMS 基を導入した場合でも ODS 基を密に修飾した場合と同様の効果が観測された。

4-3-2.3 他の極性有機化合物の保持

他の極性化合物(lu, bpy, chd, chx, pt, dca)の 50P への吸着等温線を図 11 に、その保持パラメータを表 3 に示す。

lu では py と比較して、いずれの定数も大きくなつた。メチル基によって疎水性および塩基性が増加したためと考えられ、オルト位への置換基導入による立体的な妨害はないと考えられる(表 3)。bpy は py より疎水性が高く、分配定数は大きくなつた。飽和吸着量は同程度であるのに対して、吸着定数は py と比べて約 10 倍大きくなつた。このため、2 つの窒素原子が 1 つのシラノールと相互作用して、強く保持されていると考えられる。

含酸素化合物の吸着定数では、ケトン類(pt, chx)の方が対応するジケトン類(Hacac, chd)よりも大きくなつた。カルボニル基の電子吸引性によって、ジケトン類では互いの酸素原子の電子密度を低下させたためと考えられる。電子吸引基である Cl 基を導入した dca では酸素原子の電子密度がさらに低下したために、吸着項は無視できるほど小さくなつた(表 3)。

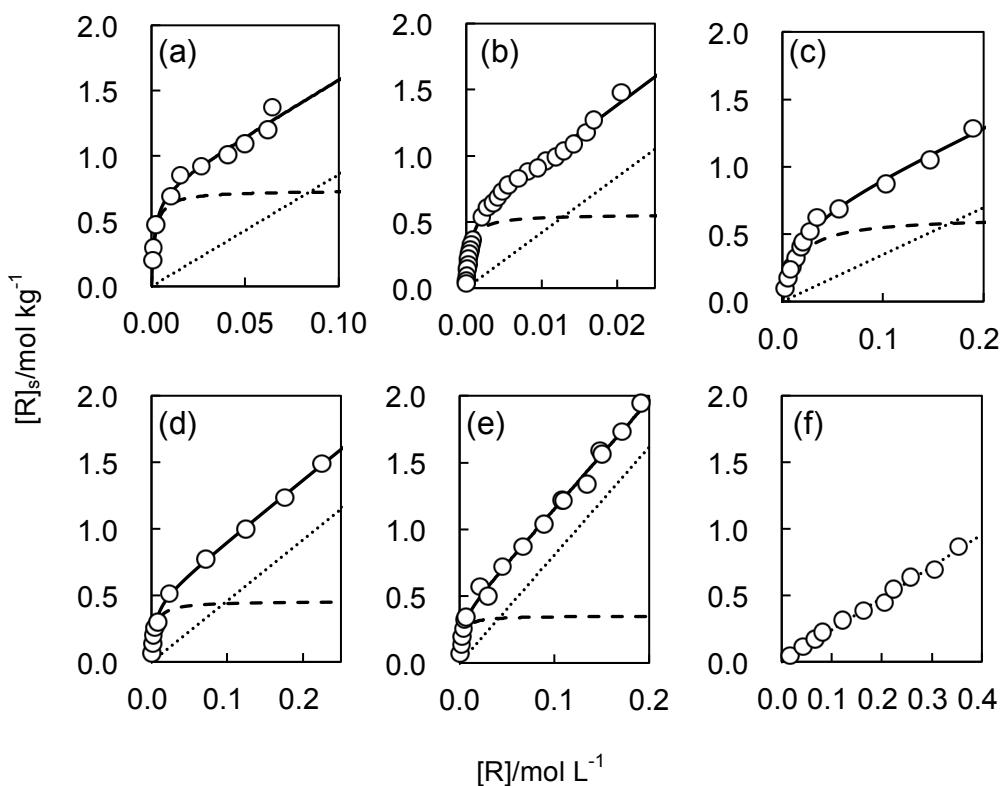


図 11 水相から 50P への他の極性有機化合物の保持

有機化合物: (a) lu, (b) bpy, (c) chd, (d) chx, (e) pt, (f) dca. 実線: 分配 + 吸着((15)式); 点線: 分配((13)式), 破線: Langmuir 吸着((14)式).

表3 水相から50Pへの他の極性有機化合物の保持パラメータ

Reagent	$\log K_d$	$\log K_d'$	A_{\max}	$\log K_{ad}$	pK_a [35]
py	0.79(2)	1.57(2)	0.54(2)	2.17(6)	5.24
lu	0.93(2)	1.71(2)	0.74(2)	2.76(5)	6.93
bpy	1.62(1)	2.40(1)	0.56(1)	3.30(1)	4.43
Reagent	$\log K_d$	$\log K_d'$	A_{\max}	$\log K_{ad}$	Charge (O) ^a
Hacac	0.44(1)	1.22(1)	0.42(3)	1.93(2)	-0.553
pt	0.91(1)	1.69(1)	0.35(3)	2.61(1)	-0.564
dca	0.48(2)	1.26(2)	n.s.	n.s.	-0.479
chx	0.66(1)	1.44(1)	0.46(1)	2.38(2)	-0.554
chd	0.54(2)	1.32(2)	0.63(3)	1.83(2)	-0.515

カッコ内は最終桁の誤差を示す。 n.s.: negligibly small

^a Calculated by Gaussian 09[36]; job type: optimization; method: ground state, HF, default spin; basic set: 3-21G.

4-3-4 トルエン相から ODS シリカへの H₂Clbbpen の保持挙動

N,N'-di(4-chlorophenol-2-ylmethyl)-*N,N'*-di(pyridine-2-ylmethyl)ethane-1,2-diamine (H₂L)の中性 pH の水相への溶解は確認できず、この試薬は水に対する溶解度が極めて低いことがわかった。この点は、実際に固相抽出を行う際に試薬が水相側へ溶出しにくい点で有利である一方、ODS シリカに予め保持させるために水溶液を用いた場合、極めて多量の溶液を用いる必要がある。これを避けるために、試薬を比較的良く溶解するトルエン（溶解度 0.05 mol L⁻¹ 程度）を用いて保持させることとした。

50P と市販品である Chromatorex C18 MB100-75/200 (100PE, CC_i: 0.173)を H₂L のトルエン溶液に浸漬させて振とうし、トルエン相の濃度変化を追跡したところ、50P では、浸漬後 1 時間で既にかなり減少し、それ以降は変化しなかったのに対して、100PE では有意な変化が観測されなかつた(図 12)。よって、トルエンから ODS シリカへこの試薬を保持させる場合、残存シラノールとの水素結合が重要な役割を果たしていると考えられる。

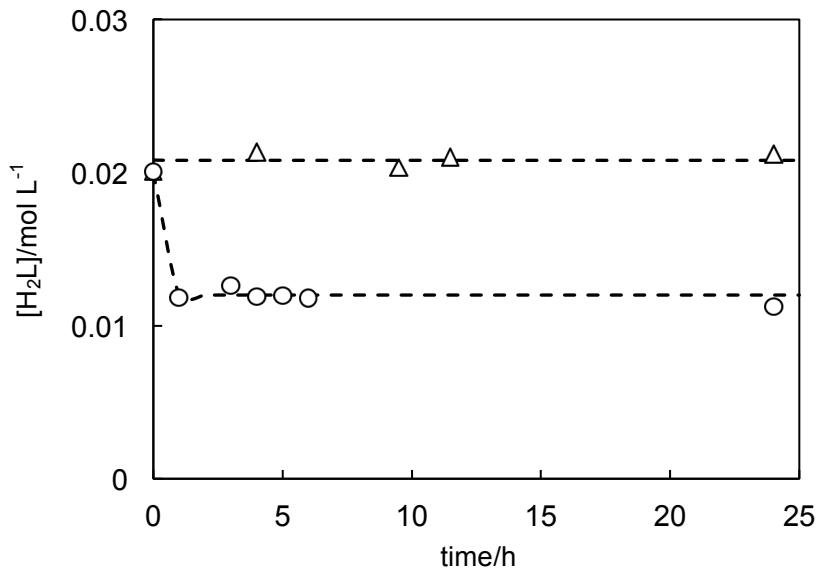


図 12 各 ODS シリカへ H₂L を保持させた際のトルエン相中の H₂L 濃度変化

初濃度: 0.02 mol L⁻¹; 水相体積: 10 mL; ODS シリカ質量: 1 g; ODS シリカ: 50P (○), 100PE (△).

そこで、さまざまな H₂L 濃度のトルエン溶液と振とうし、試薬の吸着量とトルエン相中の初濃度 C_{H2L}(mol L⁻¹)との関係を図 13(a)に示した。0.01 mol L⁻¹ を境に勾配が大きく変化しており、これ以下の濃度では保持の効率が高いことが分かる。図 13(b)に示す吸着等温線も、比較的低濃度で急に増加するのに対して、高濃度では緩やかに増加し続けた。そこで(15)式を用いて 3 つのパラメータを最適化し、各保持パラメータを表 4 に示した。この値を用いた計算曲線は実測値をよく再現しており、液相がトルエンの場合でも試薬の保持に吸着と分配の 2 つが独立に寄与することが明らかとなった。図 13(b)中にはそれぞれの寄与も示してあるが、吸着による寄与は遊離濃度が 0.005 mol L⁻¹ (本実験条件下では初濃度 0.001 mol L⁻¹) で既に飽和し、それより高濃度では K_dを

反映してトルエン相と同程度の試薬が ODS シリカに分配することで保持量が増加している。

100PE の場合には、エンドキャップ処理によってシラノールがほとんど存在しないために吸着項の寄与が無視できるほど小さく、具体的な定数の決定は行っていないが、分配による保持のみでは図 12 のように水相中の H_2L 濃度に有意な変化が見られなかったと考えられる。

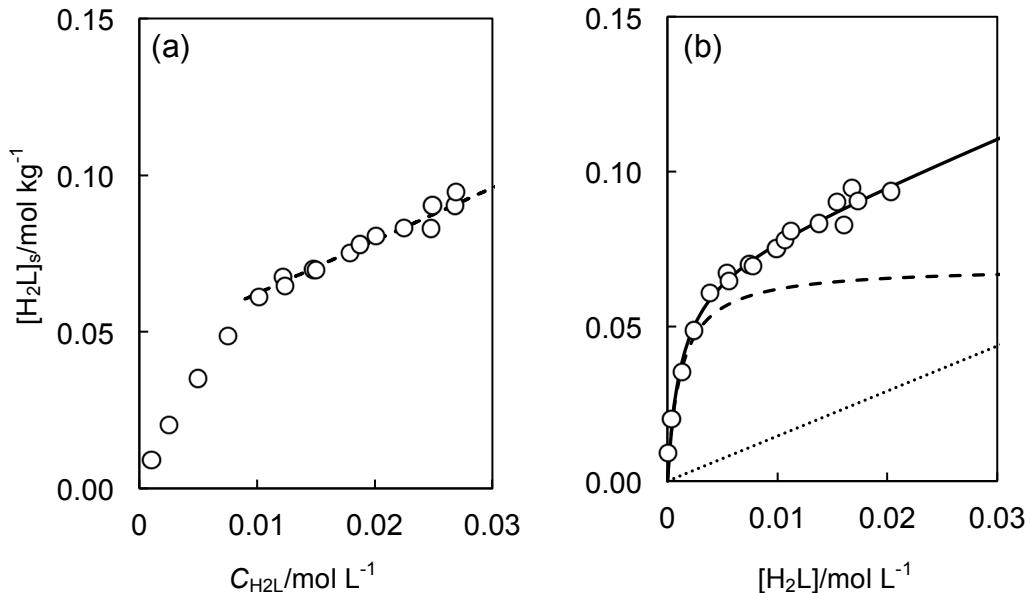


図 13 トルエン相から 50P への H_2L の保持

(a) $[\text{H}_2\text{L}]$ vs $C_{\text{H}_2\text{L}}$; (b) H_2L の吸着等温線.

トルエン相からの H_2L の吸着に対する窒素原子の寄与について、異なる数($n = 1\sim 3$)の窒素を含む一連の化合物について吸着等温線を作成して検討した(図 14 (a-d))。全ての化合物の吸着等温線が吸着と分配の寄与を示したので、(15)式に基づいてパラメータを最適化した(表 4)。これらの化合物の $\log K_d$ は 0.6~1.0 の値を示し、ODS 相の試薬濃度[R]ODS とトルエン相の試薬濃度[R]_{tolene} の比は 4~10 となった。一方、 $\log K_{ad}$ は 1.9~2.1 の値を示し、窒素原子数が 1~3 の範囲では大きな違いはなかった。よってこれらの化合物のトルエン相からの吸着には、窒素原子数によらず、1 つの窒素原子が吸着に寄与していると考えられる。一方で、 A_{max} は化合物の構造が複雑になるに従って、減少する傾向が見られた。含有する窒素原子が 1 つである py と qu を比較すると、py に対して qu では A_{max} が半分に減少しており、ベンゾ基による立体的な障害によってシラノール基との相互作用が妨害されると考えられる。他の含窒素化合物についても複数の窒素が相互作用することはなく、むしろ立体的な制約により飽和吸着量の減少を引き起こしている。

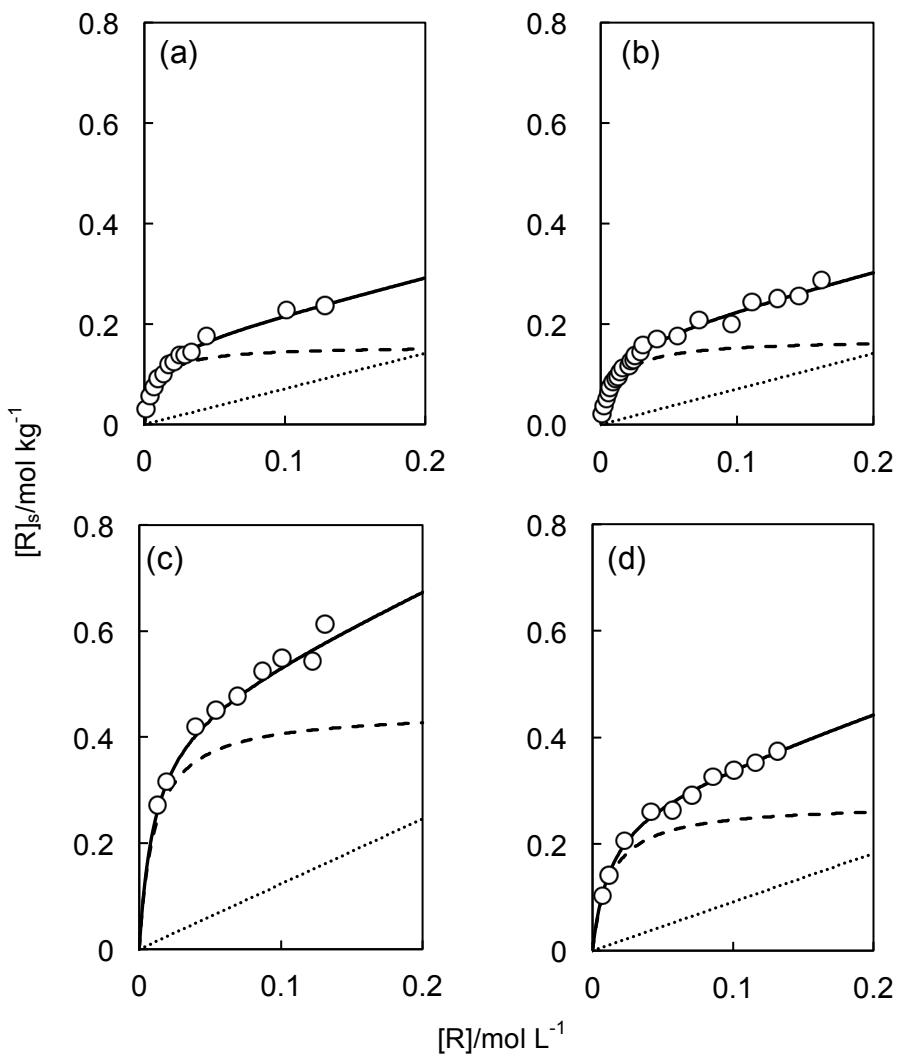


図14 異なる数の窒素を有する有機化合物の50Pへの保持

(a) tpy, (b) bpy, (c) py, (d) qu.

表4 トルエン相から50Pへの含窒素化合物の保持パラメータ

	n	$\log K_d$	$\log K_d'$	A_{\max}	$\log K_{ad}$
H ₂ L	4	0.18(1)	0.96(1)	0.07(1)	3.0(1)
tpy	3	-0.15(4)	0.63(4)	0.16(1)	2.08(5)
bpy	2	-0.15(5)	0.63(5)	0.17(1)	1.9(1)
py	1	0.09(5)	0.86(5)	0.45(1)	1.97(5)
qu	1	-0.04(5)	0.74(5)	0.28(1)	1.9(1)

カッコ内は最終桁の誤差を示す。

トルエン相から 50P へ保持させた py と bpy の保持パラメータ(表 4)と水相から 50P へ保持させた際の保持パラメータ(表 3)と比較すると、全ての値が水相から保持させた場合よりも小さくなつた。特に bpy の吸着定数は水から保持させた時には py の吸着定数よりも大きく、2 つの窒素原子の寄与が見られるのに対して、トルエンから保持させると py との差は見られなかつた。これは溶媒であるトルエンが ODS 相に対して親和性が高いために ODS 相へ分配し、溶質との競争が起きていたためと説明できる。

これに対して H_2L では $\log K_{ad}$ の値が 2.92 と他の含窒素化合物に比べて 10 倍程度大きい。 H_2L は窒素原子の他にドナーとしての寄与が考えられるフェノールを自身の骨格に含んでいるが、フェノールの 50P への保持は無視できるほど小さいため、 H_2L 中のフェノールは吸着に寄与しないと考えられる。よって、含窒素化合物と異なつて脂肪族の窒素を含むこと、および複数の窒素原子を吸着に利用していることが理由として考えられる。これに対して、 A_{max} の減少は、一つの化合物で複数のサイトと相互作用すること、および上で述べた立体的な制約やトルエンとの競争が考えられる。

4-3-5 $H_2Clbbpen$ 担持 ODS シリカを用いた二価遷移金属イオンの固相抽出

二価遷移金属イオン(Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+})の 50P への抽出率% E と pH の関係を図 15 に示す。全ての金属イオンがある pH 以上で 100% 抽出された。一方で、抽出曲線の形状は金属イオンの種類によって異なり、 Mn^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} の場合には急であるのに対して、 Ni^{2+} , Cu^{2+} の場合は比較的緩やかであった。用いたイオン強度調整剤は異なる(SPE: Na_2SO_4 , LLE: $NaClO_4$ or $NaNO_3$)が、これらの挙動は先に報告されている溶媒抽出の場合と実質的に同じであり(図 16, [29])、この試薬の場合でも ODS 相が有機相と同じ機能を示したことから、その代替物になりうることが明らかになつた。

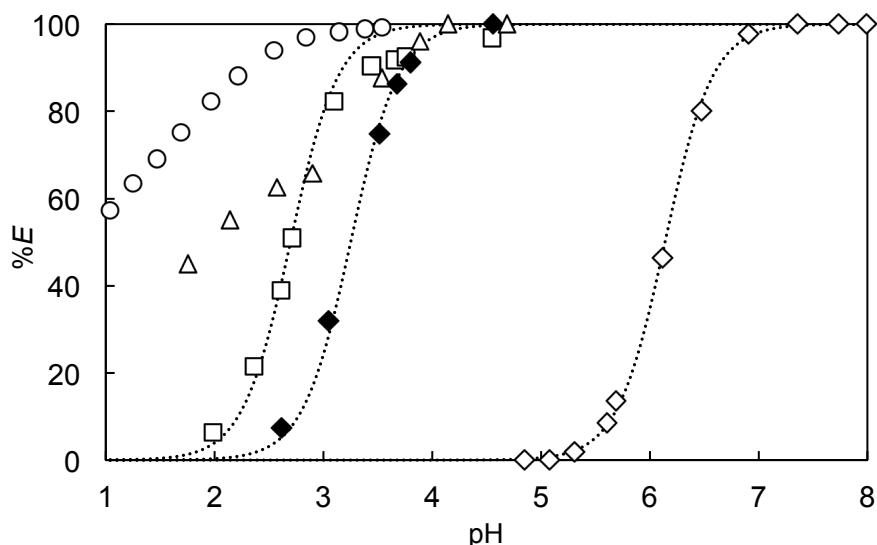


図 15 H_2L 担持 50P による二価遷移金属イオンの固相抽出

金属イオン: Mn^{2+} (\diamond), Co^{2+} (\square), Ni^{2+} (\triangle), Cu^{2+} (\circ), Zn^{2+} (\blacklozenge). 点線: 抽出曲線(24)式

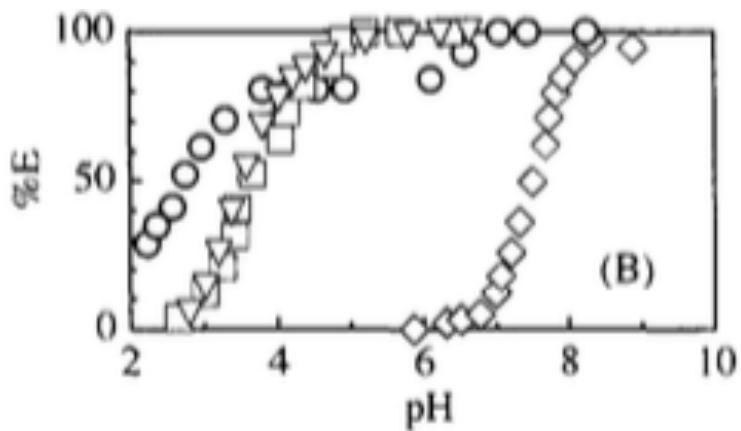


図 16 H_2L による二価遷移金属イオンの溶媒抽出[29]

金属イオン: Mn^{2+} (◇), Ni^{2+} (○), Cu^{2+} (□), Zn^{2+} (▽)

水相: $[\text{M}^{2+}] = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; NaClO_4 or $\text{NaNO}_3 = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$; buffer.

有機相: $[\text{H}_2\text{L}] = 0.01 \text{ mol L}^{-1}$

(24)式を用いて Mn^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} の抽出曲線に対してフィッティングを行って K_{ex} を最適化したところ、実験結果を良好に再現できた($\log K_{\text{ex}}$: -2.6(1) (Co^{2+}); -3.74(5) (Zn^{2+}); -9.52(4) (Mn^{2+})）。したがって、これらの金属イオンは式(3)に従って中性錯体として固相へ抽出されることがわかった。試薬濃度が $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ での液液抽出(LLE)の場合と比較すると固相抽出ではODS中の濃度がおよそ 0.08 mol kg^{-1} と一桁ほど高いために抽出曲線は全体に1程度低pH側にシフトしているが(pH_{1/2}: Zn^{2+} の場合、固相抽出で3.3, 液液抽出で4.4; Mn^{2+} の場合、固相抽出で6.1, 液液抽出で7.0) これらの金属イオンの半抽出pHの差は、固相抽出で2.8、溶媒抽出で2.6と実質的に同じであることなどから、選択性も変化していない。実際に母体シリカを除いたODS(16.7%)とクロロホルム[29]に含まれる H_2L 濃度はそれぞれ、 $[\text{H}_2\text{L}]_{\text{SPE}} = 0.479 \text{ mol kg}^{-1}$ と $[\text{H}_2\text{L}]_{\text{LLE}} = 0.0068 \text{ mol kg}^{-1}$ であり、抽出定数が等しいと仮定すると(26)式より、半抽出pHの差 $\Delta \text{pH}_{1/2}$ は0.92と実際のpHシフトと同程度であり、実質的なODS相はかなり濃厚な有機相と同等であることがわかった。

$$\Delta \text{pH}_{1/2} = \frac{1}{2} \log \frac{[\text{H}_2\text{L}]_{\text{SPE}}}{[\text{H}_2\text{L}]_{\text{LLE}}} \quad (26)$$

一方、 Ni^{2+} , Cu^{2+} のように酸素原子より窒素原子の配位を好む比較的やわらかい金属イオンの溶媒抽出では、窒素原子による強い配位による歪のために一つのフェノールが配位できず陽イオン性の錯体となり、溶液中に存在する陰イオンが対イオンとなって抽出が起こる。これらの金属イオンの場合、用いる支持電解質の種類によって抽出性が著しく変化することが報告されている[29]。本系では、イオン強度の調整に用いている Na_2SO_4 由来の HSO_4^- あるいは緩衝液として用いた $\text{ClCH}_2\text{COO}^-$ が対イオンと考えられるが、目的から外れるのでこれ以上の平衡解析などは行わな

かった。

4-4 まとめ

常圧でのバッチ操作による有機化合物の固相抽出法の媒体として、多様な ODS シリカの性能を評価した。非極性化合物は分配のみによって保持されたのに対して、極性化合物の場合は残存シラノール基への吸着も寄与しており、固相抽出法のタイムスケールでは保持は可逆であった。モノメリック修飾かポリメリック修飾かによって程度の差はあるものの、ODS の表面密度が増加するに連れて、シラノール基は減少するが、これに伴って細孔内の濡れ性が低下して実際に機能する ODS 相の利用率が減少するために、分配定数の値は減少した。飽和吸着量も減少する一方で、有機骨格との疎水性相互作用が強まるために、吸着定数は増加した。総合すると、通常常圧で用いる SPE では ODS 密度の増加に伴う ODS 利用率の低下が顕著に表れるために、ある程度シラノール基の残っている ODS シリカの方が、吸脱着が比較的迅速かつ可逆で、コンディショニング無しに高い ODS 利用率を確保でき、更に吸着の寄与によって保持量が増加する点で優れていることが明らかとなつた。

また、脂溶性のキレート試薬をトルエンから ODS シリカへ保持させる場合には、トルエンが溶質と競争するために分配定数はかなり小さくなり、その影響を受けて吸着定数も小さくなるが、含窒素化合物は水から保持させた場合と同様に単純な分配に加えて、シラノール基への吸着によって保持される。シラノール基との相互作用によって、比較的低濃度のトルエン溶液からでも、高濃度の ODS 相を得ることができた。二価六座のキレート試薬を担持した ODS シリカによる二価遷移金属イオンの SPE では、ODS シリカは有機相の代替物として機能し、抽出系の選択性は同等であった。

4-5 参考文献

- [1] J. J. Kirkland, *J. Chromatogr. A* **1060** (2004) 9.
- [2] L. C. Sander, K. A. Lippa, S. A. Wise, *Anal. Bioanal. Chem.* **382** (2005) 646.
- [3] J. Nawrocki, *J. Chromatogr. A* **779** (1997) 29.
- [4] D.V. McCalley, *J. Sep. Sci.* **26** (2003) 187.
- [5] H. Engelhardt, C. Blay, J. Saar, *Chromatographia* **62** (2005) S19.
- [6] S. Bocian, B. Buszewski, *J. Sep. Sci.* **35** (2012) 1191.
- [7] L. R. Snyder, J. W. Dolan, D. H. Marchand, P. W. Carr, *Adv. Chromatogr.* **50** (2012) 297.
- [8] A. Ciogli, P. Simone, C. Villani, F. Gasparrini, A. Laganà, D. Capitani, N. Marchetti, L. Pasti, A. Massi, A. Cavazzini, *Chem. Eur. J.* **20** (2014) 8138.
- [9] Z. Li, S. C. Rutan, S. Dong, *Anal. Chem.* **68** (1996) 124.
- [10] N. Nagae, T. Enami, *Bunseki Kagaku* **49** (2000) 887.
- [11] N. Nagae, T. Enami, S. Doshi, *LC/GC* **20** (2002) 964.
- [12] B. A. Bidlingmeyer, A. D. Broske, *J. Chromatogr. Sci.* **42** (2004) 100.
- [13] T. H. Walter, P. Iraneta, M. Capparella, *J. Chromatogr. A* **1075** (2005) 177.
- [14] M. R. Euerby, P. Petersson, *J. Chromatogr. A* **1088** (2005) 1.
- [15] A. Cavazzini, N. Marchetti, L. Pasti, R. Greco, F. Dondi, A. Laganà, A. Ciogli, F. Gasparrini, *Anal. Chem.* **85** (2013) 19.
- [16] M-C. Hennion, *J. Chromatogr. A* **856** (1999) 3.
- [17] B. Ya. Spivakov, G. I. Malofeeva, O. M. Petrukhin, *Anal. Sci.* **22** (2006) 503.
- [18] M. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **58** (1985) 2056.
- [19] M. Kato, S. Kudo, T. Hattori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **71** (1998) 149.
- [20] B. A Moyer, “*Ion Exchange and Solvent Extraction*”, **2013**, Vol. 21, CRC Press, New York.
- [21] N. Hirayama, Mdeguchi, T. Honjo, *Solv. Extr. Res. Dev. Jpn.* **13** (2006) 83.
- [22] K. Shimojo, H. Okamura, N. Hirayama, S. Umetani, H. Imura, H. Naganawa, *Dalton Trans.* **25** (2009) 4850.
- [23] H. Okamura, A. Ikebe-Ohno, T. Saito, N. Aoyagi, H. Naganawa, N. Hirayama, S. Umetani, H. Imura, K. Shimojo, *Anal. Chem.* **81** (2012) 9332.
- [24] M. Sakato, N. Hirayama, *Anal. Sci.* **30** (2014) 783.
- [25] R. Sepúlveda, J. Romero, J. Sánchez, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **89** (2014) 899.
- [26] M. Iiyama, S. Oshima, H. Kokusen, M. Sekine, S. Tsurubou, Y. Komatsu, *Anal. Sci.* **20** (2004) 1463.
- [27] M. Iiyama, H. Kokusen, S. Tsurubou, *J. Ion Exch.* **18** (2007) 440.
- [28] K. Kubono, N. Hirayama, Y. Matsuoka, H. Kokusen, *Anal. Sci.* **12** (1996) 133.
- [29] N. Hirayama, N. Ichitani, K. Kubono, Y. Matsuoka, H. Kokusen, T. Honjo, *Talanta* **44** (1997) 2019.
- [30] H. Kokusen, K. Kubono, N. Hirayama, Y. Komatsu, *J. Ion Exchange* **14** (2003) 377.

- [31] S. Oshima, N. Hirayama, H. Kokusen, *J. Ion Exch.* **18** (2007) 360.
- [32] A. Walcarius, L. Mercier, *J. Mater. Chem.* **20** (2010) 4478.
- [33] A. Neves, S. M. D. Erthal, I. Vencato, A. S. Ceccato, Y. P. Mascarenhas, O. R. Nascimento, M. Hörner, A. A. Batista, *Inorg. Chem.* **31** (1992) 4749.
- [34] U. D. Neue, “*HPLC Columns: Theory, Thechnology and Practice*”, **1997**, WILEY.
- [35] R. M. Smith, A. E. Martell, “*CRITICAL STABILITY CONSTANTS vol. 6: Second Supplement*”, **1989**, PLENUM PUBLISH CORPORATION.
- [36] Gaussian 09, Revision B.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2010.

第5章 今後の展望

5-1 簡便な手法によるビス- β -ジケトン抽出剤の開発

第2章ではエステル交換反応を用いて、新規ビス- β -ジケトン抽出剤 H₂hdfob を合成した。この抽出剤は二価遷移金属イオンの溶媒抽出において、Cu²⁺を選択的に抽出した。一方で、10~20 %の pH に依存しない抽出も観測された。これは H₂hdfob がプロトン解離に不利な試薬あるためと考えられる(pK_a: 5.04)。また今回用いたエステル交換反応では、有機骨格にエステル結合を持つため、酸や塩基に対して弱く、抽出剤の加水分解が予想される。

このような問題を回避することを目的として、ケトン類とジエステルとの縮合反応を利用したビス- β -ジケトン抽出剤の合成を提案する。この合成法では先のエステル交換反応と同様に末端の置換基を選択が可能で、且つアルキル鎖長を変えることで金属イオンのイオン半径に対する選択性の発現も期待できる。また、有機骨格にエステル結合のような分解し易い結合を持たないので、酸や塩基に強い。既に acetophenone と diethyl sebacate の縮合反応に NaH を塩基として用いることで新規ビス- β -ジケトン化合物の合成に成功している。これを抽出剤とする希土類金属イオンの溶媒抽出において、抽出は pH に依存することを確認している。今後はこのビス- β -ジケトン化合物について、置換基やアルキル鎖長の違いが抽出に及ぼす影響について検討を行う。

5-2 環境中の微量成分の濃縮に対する非エンドキャップ ODS シリカの性能評価

第4章では、バッチ法によって極性有機化合物の ODS シリカへの保持は単純な分配と残存シラノール基への吸着の 2 つの作用によることを明らかにし、常圧で用いる固相抽出では、あえてシラノールを残した ODS シリカが有用であることを提案した。この ODS シリカであれば、コンディショニングを行わないので有機溶媒との競争を回避できる上に、濡れ性が高く細孔内から水が抜けることがないので、通液途中で保持能が低下することがないという利点が期待できる。

この知見を踏まえて、今後は実試料への応用研究を展開していく。具体的には、環境や人体に与える影響が問題とされている残留農薬や医薬品を対象として、実際に SPE のカートリッジとして用いて試料を通液した際の ODS シリカへの保持能の変化や、化合物の濃縮効率を評価する。

5-3 金属錯体の ODS シリカへの保持挙動の評価

H₂Clbbpen による二価遷移金属イオンの固相抽出は溶媒抽出と同様の挙動を示したことから、金属錯体の保持は ODS 相への単純な分配によると考えられる。一方で、中性錯体の Co(acac)₃ を 50P へ保持させた際に、分配だけでなくシラノールへの吸着も寄与することを発見している。また、カチオン錯体である Fe(bpy)₃²⁺ を 50P へ保持させた際には 1 ~ 2 個のプロトンの解離を確認しており、金属錯体でもシラノールとの相互作用が考えられる。これらの金属錯体に関して、シラノール基への吸着や、イオン交換を考慮して保持の詳細を検討する。

測定装置一覧

(1) 第 2 章

- NMR: JEOL, JEOL-ECX400P (400 MHz).
- FT-IR: JASSO, FT/ IR 4100.
- pH メーター: Thermo, ELP-037.
- ICP 発光分光分析装置: セイコー電子工業, SPS1700, R, V, VR.
- MALDI-TOF-MS: Bruker Daltonics, Autoflex 3 smart beam.

(2) 第 3 章

- FT-IR: JASSO, FT/IR 460 Plus.
- 元素分析装置: Elementar, Vario EL cube.
- HPLC ポンプ: JASSO, PU-980.
- カラムオーブン: JASSO, CO-965.
- 電気伝導度検出器: 昭和電工, Shodex CD-5.
- レコーダー: システムインスツルメンツ, Chromatocorder 21J.
- イオン交換カラム: 昭和電工, Shodex IC NI-424.
- 電位差計: DKK, IOL-40.
- 参照電極: DKK, 4400 型.
- ガラス電極: TOA DKK, GST-5311C.
- pH メーター: TOA, HM-30S.

(3) 第 4 章

- 元素分析装置: Elementar Vario, EL cube.
- 微量水分測定装置: 三菱化学, CA-100.
- 紫外可視分光光度計: Shimadzu, UV-1800.
- HPLC ポンプ: Shimadzu, LC-6A.
- 原子吸光光度計: HITACHI, Z-2310.

著者発表論文一覧

第 2 章

“Liquid-Liquid extraction of divalent transition metal ion with a novel bis- β -ketoester extraction reagent” Satoshi Ohmuro, Hiromasa Kishi, Nobutoshi Yoshihara, Hisao Kokusen, *Talanta* **128** (2014) 102.

第 3 章

“Perchlorate Selectivity of Anion Exchange Resins as Evaluated Using Ion-Selective Electrodes” Kenji Yamamoto, Shin’ya Mitsuda, Naomi Otake, Natsuki Murashige, Satoshi Ohmuro, Akio Yuchi, *Anal. Sci.*, in press.

第 4 章

“Enhanced Retention of Chelating Reagent in Octadecylsilyl Silica Phase by Interaction with Residual Silanol Group in Solid Phase Extraction of Divalent Metal Ions” Satoshi Ohmuro, Kan Fujii, Takashi Yasui, Kazutake Takada, Akio Yuchi, Hisao Kokusen, *Anal. Sci.* **32** (2016) 343.

“Effects of Residual Silanol in Solid Phase Extraction of Organic Compounds to ODS Silica” Satoshi Ohmuro, Ryo Ishizaki, Masashi Tsukamoto, Shizuka Nasu, Takashi Yasui, Kazutake Takada, Akio Yuchi, under submission.

参考論文

“Synthesis of a Metal Ion Adsorption from Banana Fibers and Its Adsorption Properties for Rare Metal Ions” Tetsuto Kajiyama, Shohei Sakai, Jun Inoue, Toru Yoshino, Satoshi Ohmuro, Kensuke Arai, Hisao Kokusen, *J. Ion Exchange* **27** (2016) 57.

謝辞

本学位論文は東京学芸大学大学院教育学研究科修士課程理科教育専攻および名古屋工業大学大学院工学研究科博士後期課程物質工学専攻にて行ったものである。研究を行うにあたり、終始ご指導ご鞭撻を賜りました東京学芸大学大学院教育学研究科理科教育専攻 國仙久雄教授ならびに名古屋工业大学大学院工学研究科物質工学専攻 湯地昭夫教授に厚く御礼申し上げます。また、日々のご教授と適切なご助言を頂いた名古屋工业大学 高田主岳准教授、安井孝志准教授、前田友梨助教、安全管理室職員小澤忠夫さんに深く感謝いたします。

新規抽出試薬の合成と同定ならびに錯体の質量分析にご助力いただきました東京学芸大学 吉原伸敏准教授、ODSシリカのご提供とご意見を頂きました富士シリシア化学株式会社クロマトゲル事業部 山腰富雄部長、ODSシリカの表面積の算出においてご助力い頂きました名古屋工业大学 川崎晋司教授、石井陽祐助教、TOF-SIMSによるODSシリカの表面分析にご助力頂きました名古屋工业大学 宮川鈴衣奈助教に感謝の意を表します。更に、共に研究に参画していただいた大学院生 石崎理くん、塚本将史くん、那須静香さん、卒業生 藤井寛くんにお礼申し上げます。

本論文の作成に際し、ご助言賜りました名古屋工业大学 大谷肇教授、北川晋也准教授に深く感謝申し上げます。