

金属酸化物による無機陰イオンの固相抽出

[研究代表者] 手嶋紀雄 (工学部応用化学科)

[共同研究者] 村上博哉 (工学部応用化学科)

研究成果の概要

本研究では、流れ分析法によるオンライン自動前処理能を備えたイオン分析への応用を目指し、無機陰イオンに対する金属酸化物の固相抽出 (Solid-Phase Extraction、SPE) 特性について検討した。多孔質のチタニア及びアルミナをそれぞれ SPE カートリッジに充填し、無機陰イオンの SPE に適用した。SPE 特性は次のように評価した。すなわち、試料負荷時に SPE カートリッジを通過した溶液中のイオン濃度及びアルカリ性溶液により溶出した溶出液中のイオン濃度をイオンクロマトグラフィーで測定した。リン酸イオンとフッ化物イオンを除く他の無機陰イオンは、金属酸化物のイオン排除効果により金属酸化物にほとんど吸着しなかった。一方、リン酸イオンは約 90 %、フッ化物イオンは約 50 % 吸着した。これは金属酸化物表面の水酸基が脱離し、金属イオンがルイス酸、リン酸イオンがルイス塩基として作用する錯体形成による吸着であると考えられる。これらの金属酸化物に強く保持されたリン酸イオンを回収するために、アルカリ溶液を溶離液として用いたが、完全に回収することはできなかった。今後の検討が必要であるが、これらの金属酸化物を用いたカラムスイッチング法と濃縮カラム法を組み合わせることにより、微量無機陰イオンの定量への応用が期待される。

なお、本研究の成果は学術性を考慮して分析化学誌 ((公社)日本分析化学会発行) に投稿したものである。ここではその一部について紹介する。

研究分野: 分析化学、環境化学

キーワード: 金属酸化物、固相抽出、無機陰イオン、有機酸

1. 研究開始当初の背景

イオンクロマトグラフィー (IC) は、水試料中のイオンの定量法として種々の水質関連公定試験法に採用されている。しかし、試料中における定量対象成分毎の濃度差が大きい場合は、微量イオンの定量が困難となる。試料中の高濃度イオンが分離平衡を乱して保持時間の変動やピーク形状の変形を引き起こしてしまうからである。特に、塩化物イオン (Cl^-) や硫酸イオン (SO_4^{2-}) は一般的な水試料中に高濃度で存在し、他の測定対象イオンとは 100~10000 倍もの濃度差となることもある。またランタン-アリザリンコンプレキソン (La-ALC) 吸光光度法をフローインジェクション分析に導入したフ

ッ化物イオン (F^-) の定量法においても Cl^- や SO_4^{2-} が負の妨害を示すことが知られている。

一方、無機イオンの選択的捕捉に有用な固相抽出剤が報告されている。代表的なものはチタニアやジルコニア等の金属酸化物である。多くの金属酸化物はイオン交換体としてイオンを捕捉可能であると同時に、特定の無機イオンに対して特異的な吸着特性を示す。例えばジルコニアはルイス酸・ルイス塩基反応に基づきリン酸イオン (PO_4^{3-}) に対して高い親和性を示し、その結果 PO_4^{3-} を強固に吸着させる。これはジルコニア表面の水酸基が脱離し、ジルコニウムがルイス酸、 PO_4^{3-} がルイス塩基として作用する錯形成反応であると考えられる。しかし

吸着力が極めて高いため、アルカリによって脱離させることは不可能であった。つまり特定の物質の吸着・脱着を行う固相抽出剤としては不向きである。

2. 研究の目的

このような背景から著者らは、他の金属酸化物を検討するべきと考え、固相抽出に好適な多孔質金属酸化物について探索したところ、多孔質球状のチタニアおよびアルミナ(試作品)を入手することができた。本研究では、入手したチタニアおよびアルミナが有する無機陰イオンに対する捕捉特性について SPE により調査した。

3. 研究の方法

SPE カートリッジは、純水 5 mL、0.1 mol L⁻¹ H₂SO₄ 2 mL、純水 5 mL、0.1 mol L⁻¹ NaOH 2 mL、純水 5 mL の順で通液してコンディショニングを行った。無機陰イオンとして F⁻、Cl⁻、亜硝酸イオン (NO₂⁻)、臭化物イオン (Br⁻)、硝酸イオン (NO₃⁻)、PO₄³⁻、SO₄²⁻の各 10 mg L⁻¹ 溶液 0.5 mL を通液速度約 0.5 mL L⁻¹ で SPE カートリッジに負荷し、試料負荷時の通過液、および純水 2.5 mL による洗浄液をそれぞれ採取して、採取溶液中の無機陰イオン量を IC で測定した。

また、SPE カートリッジ内に捕捉されたイオンを溶出させるため、純水 2.5 mL による洗浄後に、0.1 mol L⁻¹ Na₂CO₃、0.1 mol L⁻¹ NaOH の順に各 2.5 mL 通液した。これらの溶出液も採取し、純水で 10 倍希釈した後、溶液中の無機陰イオン量を IC で測定した。

4. 研究成果

SPE カートリッジ通過液を IC に導入しクロマトグラムを得た。その結果、チタニア、アルミナ共に、PO₄³⁻の大幅な減少が観察された。これは PO₄³⁻が SPE カートリッジに捕捉されたことを意味する。このクロマトグラムから各イオンの通過率を求めた結果を図 1 に示す。既に述べたように、PO₄³⁻の通過率はチタニア、アルミナ共に非常に低い。つまり SPE カートリッジに PO₄³⁻が吸着され、通過液には余り存在しないことを意味する。チタニアにおける通過率は PO₄³⁻を除き 95%以上、アルミナでの通過率は PO₄³⁻及び F⁻を除き 88%以上であった。すなわち PO₄³⁻や F⁻を除く他の陰イオンは SPE カートリ

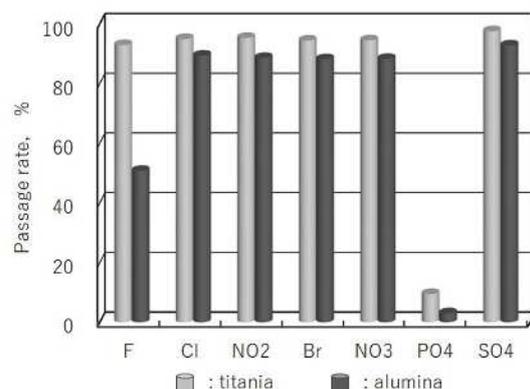


図1 固相抽出カートリッジからの各種無機陰イオンの透過率 (棒グラフが低い方がカートリッジへの捕捉が強い)

ッジに余り捕捉されずに通過していることが明らかとなった。F⁻についてチタニアとアルミナを比較すると、アルミナは F⁻を 50%程度通過させる、逆に言えば 50%程度捕捉することがわかる。よって PO₄³⁻だけでなく F⁻の分画の可能性がある。これは La-ACL 吸光光度法に基づく FIA 法にとって有効利用できる現象である。

PO₄³⁻がチタニアおよびアルミナに強く吸着することが判明したが、IC や FIA におけるカラムスイッチング法に適用するには捕捉されたイオンを完全に溶出させて再生させる条件を見出さねばならない。そこで、図 1 の試験を行った後のチタニア及びアルミナの SPE カートリッジに、0.1 mol L⁻¹ Na₂CO₃ 及び 0.1 mol L⁻¹ NaOH の順に各 2.5 mL 通液し、溶出液を採取して IC により PO₄³⁻濃度を測定した。その結果、チタニア、アルミナ共に PO₄³⁻を 100%溶出させることはできなかったが、アルミナのほうが PO₄³⁻の脱離性が良いことが判明した。現在、定量的な脱離条件について検討している。

5. 本研究に関する発表

- (1) 小熊幸一、上原伸夫、保倉明子、谷合哲行、林英男編著、“これからの環境分析化学入門 改訂第 2 版”、手嶋紀雄分担執筆、“第 5 章 生活環境の分析”、講談社サイエンティフィック (2023)。
- (2) 【招待講演】手嶋 紀雄、“産業を支える流れ分析技術”、第 83 回分析化学討論会、富山大学、2023 年。
- (3) 高島雅久、林万祐菜、村上博哉、井上嘉則、手嶋紀雄、“りん酸イオン及びグリホサートに対するアルミナの固相抽出特性と SIA 法による固相抽出の自動化”、第 40 回分析化学中部夏期セミナー、岐阜県大垣市山村体験宿泊施設『奥養老』、2023 年。