

協同効果を利用した金属イオンのキレート抽出と 液膜によるイオン認識に関する研究

学位論文内容の要旨

金属イオンの抽出分離法であるキレート抽出及び協同抽出の応用分野を拡大し、金属イオンの新たな検出技術の確立を図るため、2つの異なるアプローチから研究を行った。第1は、これらの抽出系の潜在的機能を生かし新たな方向での発展を目指し、液膜イオンセンサー (ISEs) の液膜系に応用した場合のイオン認識機能について検討した。第2は、従来の分離濃縮法としての能力をさらに発揮させるため、協同抽出を利用した金属イオンの予備濃縮法について検討した。

液膜 ISEs の電位の発生は、液膜/溶液界面において、親水性の対イオンを溶液中に残したまま目的イオンのみが透過選択的に膜中に取り込まれ、電荷分離が達成されることに基づいている。キレート抽出は、水相における電気中性の金属キレート錯体の生成とその有機相中への分配に基づくため、通常の酸性キレート試薬を含む液膜では、金属イオンに対する電位応答は起こりえない。しかし、キレート試薬の疎水性が十分に高く、溶液中よりも液/液界面における錯形成が支配的となる抽出系を液膜に応用した場合には、金属イオンに対する電位応答が期待される。8-キノリノール (HOx)、フェニルヒドロキサム酸、ジチゾン、1-(2-ピリジルアゾ)-2-ナフトールなど通常の酸性キレート試薬と、それらに長鎖アルキル基を導入して疎水性を高めたキレート試薬とを感応物質として用いた液膜の金属イオンに対する電位応答を比較、検討した。同時に、それらの試薬の膜溶媒/水間の分配係数 K_D を実測した。その結果、 K_D 値が $10^{3.2}$ 以上の疎水性の高いキレート試薬であれば、金属イオンに対する電位応答が得られることが明らかとなった。例えば、HOx ($\log K_D=1.78$) を含む液膜は金属イオンに対し電位応答を示さないが、それに長鎖アルキル基を導入した5-オクチルオキシメチル-8-キノリノール (HO8Q) を含む液膜はコバルト(II)、亜鉛(II)、ニッケル(II)及びカドミウム(II)に応答を示した。各キレート試薬を含む液膜の、金属イオンについての選択係数の序列とそれらの錯生成定数の序列が一致したことから、キレート抽出系に基づく液膜 ISEs の電位応答には、キレート試薬と金属イオンとの錯形成が関与していると示唆された。電位-pH 曲線から、疎水性の高いキレート試薬の陰イオンが液膜/溶液界面に吸着し、金属イオンを透過選択的に膜中に取り込むチャージドキャリアとして機能すると考えられた。これに基づき、膜電位の発生モデルを提案した。各キレート試薬の液膜から溶液への溶出量の測定結果、界面張力の測定結果、脂溶性の陽イオン性添加剤を液膜に加えた際の電位応答挙動などのデータから、提案したモデルが妥当なものであることが強く支持された。

次に、協同抽出系を応用した液膜の金属イオンに対する電位応答について検討した。協同抽出で最もよく用いられるキレート試薬、テノイルトリフルオロアセトン (Htta) 及びベンゾイルトリフルオロアセトン (Hbfa) を含む液膜は、金属イオンに対し電位応答を示さない。Htta 及び Hbfa の K_D (膜溶媒/水) 値は、それぞれ $10^{1.5}$ 及び $10^{1.7}$ と実測され、こ

の値からは、前述のように電位応答が得られなくとも当然である。しかし、これらの液膜系に、協同抽出において synergist (付加錯体形成剤) として用いられる中性配位子、ピリジン (py)、4,4'-ジオクチル-2,2'-ビピリジル (C8bpy) 及びリン酸トリブチルを添加した場合には、金属イオンに対する電位応答が生じた。例えば、Htta のみを含む液膜及び py のみを含む液膜系では金属イオンに対し電位応答を示さないが、Htta 及び py の両者を含む液膜系はニッケル(II)、コバルト(II)、亜鉛(II)及びカドミウム(II)に応答を示した。検討したすべての系について、キレート試薬単独の場合は金属イオンに対する電位応答は得られないが、付加錯体形成剤の共存により電位応答が生起することを明らかにした。膜溶媒を抽出溶媒として用い、溶媒抽出を行ったところ、すべての系において協同効果が認められた。Htta の陰イオン tta^- が液膜/溶液界面に吸着していると考え、py 及び C8bpy が共存した場合の膜電位発生モデルを提案した。膜電位の発生にはキレート試薬と付加錯体形成剤の共存が必須であるが、py の場合には溶液中での金属-py 錯体の生成が、C8bpy の場合には液膜/溶液界面での混合配位子錯体の生成が膜電位の発生に寄与すると推定した。

さらに、ジチゾン (H_2Dz) 及びトリブチルホスフィンオキシド (TBPO) による協同効果を利用したコバルト(II)及びカドミウム(II)の予備濃縮法について検討した。それぞれの金属イオンについて協同抽出平衡の解析を行い、コバルト(II)及びカドミウム(II)は、それぞれ付加錯体 $\text{Co}(\text{HDz})_2\text{TBPO}$ 及び $\text{Cd}(\text{HDz})_2\text{TBPO}$ として四塩化炭素中に抽出されることを明らかにした。また、付加錯体生成定数 β 値は、コバルト(II)について $10^{8.7}$ 、カドミウム(II)については $10^{8.9}$ と求められた。溶媒抽出を予備濃縮法として利用する場合、水相と有機相との体積比を大きくしても定量的な抽出が要求される。2相の体積比を100倍大きくした場合にも同じ抽出率を得るためには、分配比が100倍増加する必要がある。上記の β 値から、ジチゾン単独で抽出を行った場合と比べ、TBPO 濃度を 0.1 M とした場合の金属イオンの分配比はコバルト(II)で約500倍、カドミウム(II)では約800倍上昇することになり、水相と有機相の体積比を100とした場合でも、それらの定量的な抽出が可能と考えられた。2相の体積比を100として抽出の検討を行い、コバルト(II)及びカドミウム(II)の予備濃縮法をそれぞれ確立した。確立した予備濃縮法を、河川水中のコバルト(II)及びカドミウム(II)の定量に応用し、好結果を得た。本研究で確立した方法は、操作も簡便であり、天然水中の ng~サブ $\mu\text{g/L}$ レベルのコバルト(II)及びカドミウム(II)の予備濃縮に十分適用しうることを明らかにした。

以上、キレート抽出系を液膜 ISEs に応用した場合、通常のカレート試薬で電位応答を得ることは難しいが、アルキル基の導入などで試薬の疎水性をコントロールすることにより電位応答が生じ、液膜のイオン認識素子として利用できることが明らかとなった。さらに、協同抽出系を液膜 ISEs に応用した場合には、疎水性がそれほど高くないキレート試薬であっても、synergist の共存により電位応答が生じ、液膜のイオン認識機能が発現することが明らかとなった。液膜 ISEs の認識素子としての利用は、キレート抽出及び協同抽出の新たな活用分野を拓くものである。また、逆に液膜系の電位応答挙動を解析することは、キレート抽出や協同抽出における界面機構を解釈するうえで有用と思われる。一方、 H_2Dz -TBPO 協同抽出系が、環境水中のコバルト(II)及びカドミウム(II)の実用的な予備濃縮法として十分に適用できることが明らかとなった。金属イオンの予備濃縮は、付加錯体生成定数が大きい協同抽出系であれば、その利点を十分に発揮できる領域である。本研究で得られた成果に基づき、今後、キレート抽出及び協同抽出を応用した新たな液膜 ISEs の開発や予備濃縮法の発展が期待される。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 中 村 博
副 査 教 授 田 中 俊 逸
副 査 教 授 嶋 津 克 明
副 査 教 授 喜多村 昇 (大学院理学研究科)
副 査 教 授 梅 澤 喜 夫 (東京大学大学院理学系
研究科)
副 査 教 授 片 岡 正 光 (小樽商科大学商学部)

学 位 論 文 題 名

協同効果を利用した金属イオンのキレート抽出と 液膜によるイオン認識に関する研究

本論文は、古くから知られている金属イオンの抽出分離法であるキレート抽出及び協同抽出の応用分野を拡大し、金属イオンの新たな検出技術の確立を図るため、2つの異なるアプローチから研究を行ったものである。第1は、これらの抽出系の潜在的機能を生かし新たな方向での発展を目指し、液膜イオンセンサー (ISEs) の液膜系に応用した場合のイオン認識機能について検討している。第2は、従来の分離濃縮法としての能力をさらに発揮させるため、協同抽出を利用した金属イオンの予備濃縮法について検討したものである。

液膜 ISEs の電位の発生は、液膜/溶液界面において、親水性の対イオンを溶液中に残したまま目的イオンのみが透過選択的に膜中に取り込まれ、電荷分離が達成されることに基づいている。キレート抽出は、水相における電気中性の金属キレート錯体の生成とその有機相中への分配に基づくため、通常の酸性キレート試薬を含む液膜では、金属イオンに対する電位応答は起こりえないことになる。しかし、キレート試薬の疎水性が十分に高く、溶液中よりも液/液界面における錯形成が支配的となる抽出系を液膜に応用した場合には、金属イオンに対する電位応答が期待される。実際、8-キノリノール (HOx)、フェニルヒドロキサム酸、ジチゾン、1-(2-ピリジルアゾ)-2-ナフトールなど通常の酸性キレート試薬と、それらに長鎖アルキル基を導入して疎水性を高めたキレート試薬とを感応物質として用いた液膜の金属イオンに対する電位応答を比較、検討した結果、分配係数 K_D 値が $10^{3.2}$ 以上の疎水性の高いキレート試薬であれば、金属イオンに対する電位応答が得られることを明らかにした。例えば、HOx ($\log K_D=1.78$) を含む液膜は金属イオンに対し電位応答を示さないが、それに長鎖アルキル基を導入した 5-オクチルオキシメチル-8-キノリノール (HO8Q) を含む液膜はコバルト(II)、亜鉛(II)、ニッケル(II)及びカドミウム(II)に応答を示した。各キレート試薬を含む液膜の、金属イオンについての選択係数の序列とそれらの錯生成定数の序列が一致したことから、キレート抽出系に基づく液膜 ISEs の電位応答には、キレート試薬と金属イオンとの錯形成が関与していると示唆された。これらに基

づき、膜電位の発生モデルを提案している。

次に、協同抽出系を応用した液膜の金属イオンに対する電位応答について検討している。協同抽出で最もよく用いられるキレート試薬、テノイルトリフルオロアセトン (Htta) 及びベンゾイルトリフルオロアセトン (Hbfa) を含む液膜は、金属イオンに対し電位応答を示さない。Htta 及び Hbfa の K_D (膜溶媒/水) 値は、それぞれ $10^{1.5}$ 及び $10^{1.7}$ と実測され、この値からは、前述のように電位応答が得られなくとも当然である。しかし、これらの液膜系に、協同抽出において synergist (付加錯体形成剤) として用いられる中性配位子、ピリジン (py)、4,4'-ジオクチル-2,2'-ビピリジル (C8bpy) 及びリン酸トリブチルを添加した場合には、金属イオンに対する電位応答が生じた。例えば、Htta のみを含む液膜及び py のみを含む液膜系では金属イオンに対し電位応答を示さないが、Htta 及び py の両者を含む液膜系はニッケル(II)、コバルト(II)、亜鉛(II)及びカドミウム(II)に応答を示した。検討したすべての系について、キレート試薬単独の場合は金属イオンに対する電位応答は得られないが、付加錯体形成剤の共存により電位応答が生起することを明らかにした。膜溶媒を抽出溶媒として用い、溶媒抽出を行ったところ、すべての系において協同効果が認められた。Htta の陰イオン tta^- が液膜/溶液界面に吸着していると考え、py 及び C8bpy が共存した場合の膜電位発生モデルを提案した。膜電位の発生にはキレート試薬と付加錯体形成剤の共存が必須であるが、py の場合には溶液中での金属-py 錯体の生成が、C8bpy の場合には液膜/溶液界面での混合配位子錯体の生成が膜電位の発生に寄与すると推定した。

以上、キレート抽出系を液膜 ISEs に応用した場合、通常のキレート試薬で電位応答を得ることは難しいが、アルキル基の導入などで試薬の疎水性をコントロールすることにより電位応答が生起し、液膜のイオン認識素子として利用できることが明らかとなった。さらに、協同抽出系を液膜 ISEs に応用した場合には、疎水性がそれほど高くないキレート試薬であっても、synergist の共存により電位応答が生起し、液膜のイオン認識機能が発現することが明らかとなった。液膜 ISEs の認識素子としての利用は、キレート抽出及び協同抽出の新たな活用分野を拓くものである。また、逆に液膜系の電位応答挙動を解析することは、キレート抽出や協同抽出における界面機構を解釈するうえで有用と考えられる。

審査委員一同は、以上の研究成果とこれまでの研究業績を高く評価し、また研究者として誠実で熱心であることから、申請者が博士(地球環境科学)の学位を受けるのに十分な資格を有するものと判定した。