

総合論文

膜による固相抽出の設計と微量成分分析への応用

田口 茂^{®*}, 笠原 一世^{*}, 波多 宣子^{*}

(1995年2月8日受付)

メンブランフィルターを用いる微量成分の固相抽出-定量法を提案した。水中の疎水的な成分に対して強い親和力を持つ素材から成るフィルターでは、試料を沪過するだけでそれらの成分を捕集することができる。この方法では、まず、目的成分を疎水性のイオンに変換する。次いで、疎水性の強い対イオンを添加して直ちに吸引沪過する。目的物は疎水性のイオン会合体として捕集される。フィルターの素材としては、硝酸セルロース、ポリエーテルスルホン、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)が優れている。捕集物を少量の有機溶媒に溶出したり、フィルターごと溶解して高い濃縮率を得ることができる。濃縮後は吸光度法や原子吸光法、ICP-AESなどによって測定する。フィルター上でそのまま反射吸光度法で測定することも可能である。この論文では、捕集と定量に及ぼす幾つかの要因、例えば、捕集するときの化学形、フィルターの素材や孔径、溶媒の選択について述べた。ついで、この方法を用いる微量成分の濃縮、定量の代表的な例を述べた。この方法の優れた点として、操作の簡便・迅速性、高い濃縮率が得られること、定量精度が高いことなどを挙げることができる。最後に、化学成分の水/フィルター相間の分配挙動を調べ、イオン対の固相抽出定数を測定した結果を示した。抽出定数の大きさから、フィルター素材の捕集能を評価し、化学種の分配挙動を溶媒抽出の場合と比較することができた。硝酸セルロースはイオン対の抽出に非常に有効であるが、この理由は、イオン対のプラスの荷電部分とマイナスに分極したニトロ基の酸素との相互作用の結果と考えた。溶媒抽出におけるメチレン基1個当たりの抽出定数の対数への寄与は、0.6であるのに対して、固相抽出では約0.4であった。

1 緒 言

フィルターは本来沪過によって、その孔径よりも大きい粒子を機械的に捕そくする目的で用いられる。フィルターを用いる沪過による物質の分離は、分析化学の分野では重量分析法の一つとして昔から行われている。そこでは、対象とする成分は比較的高濃度のことが多かった。著者らは溶媒可溶性のフィルターを用いる微量成分の濃縮、定量法を提案した^{1,2)}。その捕集においては単純な機械的な捕そく機構よりも、フィルター素材の化学的な特性が非常に重要な働きをしていることを見いだした。その後同じ原理によって、微量成分を沪過によって捕集し、濃縮、定量する方法が他の研究者達によって多数提案された。この手法の基礎的なことがらや応用の一部については解説や総説、著書においてすでに述べた^{3)~7)}。このような展開の背景には、種々の新しい素材の精密沪過膜の開発がある。精密沪過膜は通称メンブランフィルターとも呼ばれている。メンブランフィルターはセルロースのみから成る従来の沪紙とは違って、

セルロースの誘導体である硝酸セルロースや酢酸セルロース、合成高分子であるポリエーテルスルホンやポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリアミドなどいろいろな素材によって作られている。これらのフィルターは非常に薄いにもかかわらず機械的には丈夫であり、なんと言っても孔径のばらつきが小さいのが特徴である。又、化学的にみると、これらの素材の中には水に溶解している疎水性の成分に対して強い親和性を持ち、沪過の操作によってフィルターを通過しているごく短時間に、その成分を速やかに捕集するものがある。分離の操作そのものは吸引沪過なので、従来からある手法となんら変わらないように見えるが、捕集に関与している最も重要な機構は吸着や吸収であり、機械的な捕そくは二次的な要素である。本来沪過による分離では、機械的な捕そく以外の機構で粒子以外の成分が捕集されるのは好ましくないのであるが、新しい手法では、むしろ、粒子の捕集に伴う目詰まりは操作の迅速さの点から好まれない。最近、このような化学的な親和力を利用した沪過捕集を chemofiltration と呼んでいる研究者もいるが⁸⁾、この言葉はまだ定着していない。著者は、フィルターを利用したこのような機構による捕集を固相抽出の一つとと

* 富山大学理学部: 930 富山県富山市五福 3190

らえている。固相抽出の固相がカラムではなく、約 150 μm の厚さのディスク状になったと考えればよい。又、最近では従来からカラム固相抽出で用いられている、オクタデシル基を結合させたシリカゲルを PTFE の網目構造に取り込んでフィルター状にして、微量成分の濃縮に利用している報告もある⁹⁾。しかし、後で述べるように、このような特別なフィルターを用いなくても、ごくありふれた素材のフィルターでも、微量成分の濃縮定量のかなりの目的を達することができる。

固相を用いる濃縮分離の操作では、まず、目的成分を定量的に捕そくしなければならない。フィルター上の目的成分をそのまま測定する場合は、この段階だけで目的を達したことになる。しかし、多くの場合、捕集物を溶出して溶媒中に集めたほうが、様々な測定法を選択できるので好都合である。このとき溶出に多量の溶媒が必要になつては高い濃縮効果は得られない。一方、メンブランフィルターの素材の中には、ごく少量の有機溶媒や強酸に速やかに溶解するものがある。フィルターに捕集後、目的成分をフィルターごと少量の溶媒に溶解すれば、溶出の操作なしで目的成分を高度に濃縮することができる。微量成分の濃縮、定量法におけるメンブランフィルターの使い方は主に次の二通りに分けられる。

(1) 硝酸セルロースやポリエーテルスルホン、PTFE 製のメンブランフィルターは、疎水性のイオン会合体に對して強い親和性を示すので、目的成分をイオン会合体に変換して吸着や吸収によって捕集することができる。この場合、フィルターの素材が捕集性を決める本質的な要素となる。

(2) 目的成分をイオン性の化合物に変えた後、イオン交換樹脂の微粒子に捕そくし、沪過によって樹脂ごと分離、定量する高感度な方法が提案されている¹⁰⁾。この方法ではフィルターの素材は本質的な要素とはならない。

この論文では著者らが数年来行っている、(1)の場合、つまり、メンブランフィルター素材の持つ吸着や吸収力を生かした微量成分の濃縮定量法の開発と、フィルターによる化学成分の捕集挙動に関する平衡論的な研究の成果を報告する。

2 メンブランフィルターによる固相抽出の概要と特長

2・1 操作の概要

メンブランフィルターを用いる濃縮・定量法の操作の概略を Fig. 1 に示す。以下、それぞれのステップについて簡単に説明する。

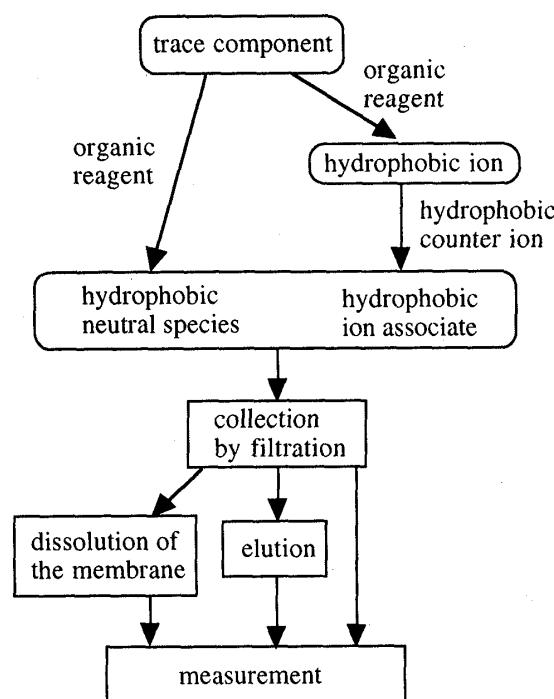


Fig. 1 Schematic representation of the membrane technique for trace analysis

[ステップ 1] 水中の目的成分をフィルターに捕集されやすい疎水性の化学種に変換する。この場合、どのような化学種に変換するかは捕集性を左右する非常に重要なポイントである。直接無荷電成分に変えたり、イオン性の成分にいったん変換後、対イオンを添加して疎水性のイオン会合体に変える方法がとられる。

[ステップ 2] 吸引沪過によって、溶液をフィルターに通し、捕集する。このとき、捕集後の処理に対応してフィルターの素材を選ぶ。フィルターごと溶媒に溶解する場合には硝酸セルロースやポリエーテルスルホンを選び、捕集物のみを溶出させる場合には再生セルロースや PTFE などの耐溶媒性の素材が選ばれる。

[ステップ 3] 目的物をフィルターごと溶媒に溶解したり、溶媒で目的物のみを溶出させる。なんら処理なしで直接測定する場合もある。

[ステップ 4] 吸光光度法、原子吸光法、ICP-AES、光反射吸光度法など様々な方法で測定する。

2・2 フィルターによる濃縮法の特徴

ここでは、フィルターによる濃縮法の中で、著者らが興味を持っている可溶性フィルターを用いる方法について優れた点を、とくに溶媒抽出との比較から述べ、更に問題点と解決法を述べる。もちろん、この中にはフィル

ターによる濃縮法全般に共通した内容が含まれる。

【優れた点】

(a) 操作が簡便, 迅速である。

多くの場合, 1 l の試料溶液を沪過して, 目的成分をメンブランフィルターに捕集するのに 10 分間を要しない。

(b) 捕集には吸引沪過装置があればよい。

(c) 任意の濃縮率が得られる。

溶媒抽出では水/溶媒の相互溶解のために高い濃縮を行なうことは困難である。フィルターによる濃縮法では, 試料の採取量と最終的に溶解する有機溶媒の体積比を設定して, 任意の濃縮倍率を得ることができる。

(d) 定量精度がよい。

溶媒抽出では分液漏斗の扱いに慣れる必要があるが, 可溶性フィルター法では熟練の必要がない。又, 溶媒抽出では, 温度によって溶媒が水に溶ける量が変化するので高い濃縮精度を得ることは難しいが, 可溶性フィルター法ではこのような心配はない。試料の量と濃縮液の量を精密に設定して, 精度の高い濃縮ができる。

(e) 作業環境がよい。

試料の量が多くても, フィルターを溶解する溶媒は 5 cm³ 以下で十分である。このため, 使用後の溶媒の処理が容易である。又, 溶媒抽出で用いられる溶媒の多くは毒性の点から厳しい水質基準が設けられているが¹¹⁾, 可溶性フィルター法で用いられる溶媒は毒性が低いので, 作業環境がよく, この点は問題とならない。

(f) 試料採取現場での濃縮が容易である。

吸引沪過装置さえ持って行けば, 現場での捕集ができる。例えば, 野外で鉄(II)を定量したい場合, 鉄(II)をバソフェナントロリンジスルホン酸との錯体として, 現場でフィルターに捕集しておけば, 2 週間後に, フィルターを溶解して吸光度を測定しても $\mu\text{g dm}^{-3}$ レベルの鉄(II)を精度よく定量できる¹²⁾。

(g) 吸光光度法の場合, 溶媒効果によって感度が向上することがある。例えば, アンモニアをインドチモール法で濃縮定量するときに, 有機溶媒中で, 感度は水相の場合と比べて 3 倍向上する¹³⁾。

(h) 有機相の液性を変えることができる。

最終的にフィルターと捕集物を溶解する溶媒は水とよく混じるものを選んでいる。このために, 濃縮液に酸あるいはアルカリを加えて, 液性を変え, 捕集物を適当な化学形に変えることができる。例えば, 亜硝酸の吸光光度定量において, 最終的な濃縮液に酸を加えて, 捕集物をモル吸光係数が塩基型に比べて 2 倍も大きな酸型に変えて, 高感度で定量することができる¹⁴⁾。溶媒抽出

では水と混じらない溶媒を用いるのでこのような操作は難しい。

【欠点と対策】

(a) フィルターの吸着容量が小さいので, 他に吸着される成分が多量にあるときには, 目的成分の捕集が不完全になることがある。この欠点を克服するためには, 吸着容量の大きい素材を開発することがいちばん有効であるが, 沪過前に目的の微量成分のみを疎水的な成分に変換できれば解決できる。

(b) 懸濁した試料では目詰まりが起こり, 沪過速度が著しく遅くなることがある。この場合, 試料をあらかじめ孔径の少し大きいフィルターで沪過しておくとよい。

このように, メンブランフィルターを用いる濃縮法には幾つかの欠点もあるが, 固相抽出法の特長である迅速性, 簡便性が更に大幅に改善されており, それらの欠点を補って余りある。

3 メンブランフィルターによる濃縮, 定量を成功させるためのキーポイント

フィルター捕集法において, 目的物質を定量的に捕集し, 精度よく測定を行うために必要なことがらを, これまでの著者らの経験, 及び他の研究者の報告をもとにまとめた。ここではあくまで実用的な観点からの記述にとどめ, 定量的な取り扱いについては 5 節で述べる。

3・1 捕集するときの化学形, 対イオンの選択

この方法では, まず, 目的成分を疎水性の無荷電の化合物, あるいは疎水性のイオンに変える必要がある。無荷電の形でフィルターに効率よく捕集されるなら非常に都合がよいが, 沈殿を形成せずに, しかも, フィルターに捕集されやすい形に変えることは難しい。疎水性のイオンに変えて, 沪過直前に対イオンを加えてイオン会合体として捕集する方法が最も広く採用されている。この場合, 目的物をそれほど疎水性のイオンに変えることができなくても, 対イオンとして疎水性の大きなものを選択することによって目的を達することができる。イオン会合体の生成は非常に速いので, 対イオンは沪過の直前に添加する。添加してから沪過までの時間が長いとき, 対イオンと過剰の試薬イオンとのイオン会合体が凝集して沈殿を生成し, 沪過時の目詰まりの原因となることがある。

Fig. 2 にはヒ素をモリブデンイエロー陰イオンに変換後, 陽イオン界面活性剤とのイオン会合体としてフィルターに捕集し, フィルターごと硫酸に溶解して ICP-AES 定量するときの, 界面活性剤の大きさとヒ素の捕

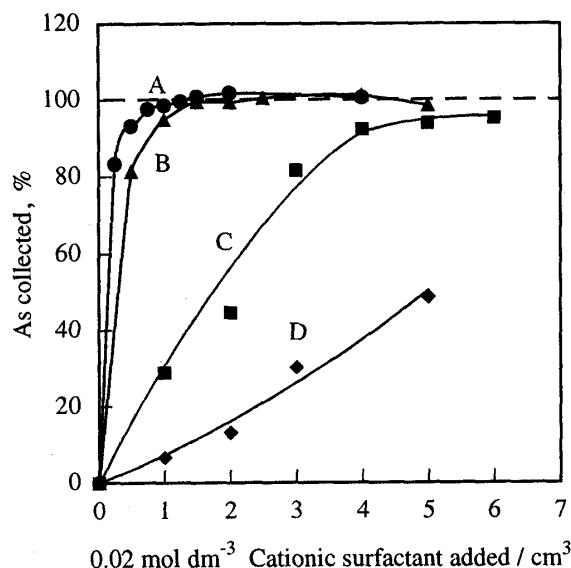


Fig. 2 Effect of different surfactants on the collection of arsenic (from ref. 15 with permission)

A: tetrapentylammonium bromide; B: tetraphenylphosphonium chloride; C: decyltrimethylammonium bromide; D: tetrabutylammonium bromide

集の様子を示した¹⁵⁾。明らかに、炭素鎖が短い、つまり疎水性の小さい陽イオン界面活性剤の場合、多量に加えても捕集は不完全である。これに対して、疎水性の大きいテトラフェニルホスホニウムイオンやテトラペンチルアンモニウムイオンでは少量の添加で定量的な回収を与えていた。

イオン会合体として捕集する際の捕集性のよいイオンの性状については、イオン対の溶媒抽出の知識が非常に優れた道しるべとなる¹⁶⁾¹⁷⁾。但し、5節で述べるように溶媒抽出の知識がそのまま当てはまるわけではない。

3・2 フィルターの素材、孔径、沪過速度

同じ孔径のフィルターであっても、フィルターの素材によって溶質の捕集性がかなり異なる。捕集能の定量的な評価を行った結果については5節で述べる。フィルターごと目的物質を溶媒に溶解するか、捕集物のみを溶媒に溶出するか、によってフィルター素材の選択が異なる。

フィルターの孔径の捕集への影響は、捕集される化学種の種類や濃度、試料量によって非常に異なる。ヒ素のモリブデンイエローを陽イオン界面活性剤とのイオン会合体として捕集するとき、試料量、濃度を変えて孔径の影響を調べた結果をFig. 3に示した¹⁵⁾。ヒ素の濃度が高く、従って、少ない試料量のとき、5 μmというかな

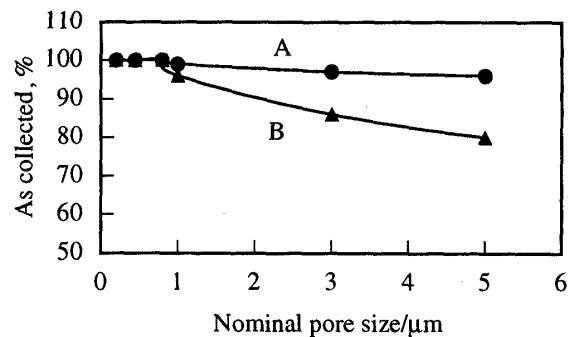


Fig. 3 Effect of pore size on the collection of arsenomolybdate at different arsenic levels (from ref. 15 with permission)

Arsenic in original sample: A, 0.5 mg dm⁻³ in 100 cm³ sample solution; B, 0.012 mg dm⁻³ in 500 cm³ sample solution

り大きい孔径のフィルターで沪過しても、モリブデンイエローはほぼ定量的に捕集されている。濃度が低く、試料を多量に用いた場合、0.8 μm以上の孔径では捕集率が減少する。一般に孔径の小さいフィルターを用いたほうが捕集性はよい。

孔径が小さいほど、沪過時に溶質がフィルター素材と接する機会が多いことがまず考えられる。又、孔径が小さいほど沪過速度が小さいので、フィルター素材中に滞在する時間が長くなり、素材と接する機会が多くなることも考えられる。しかし、溶質とフィルター素材との親和性が大きいときには、孔径がかなり大きくても、定量的に捕集されることがある。

3・3 フィルターの洗浄

無色あるいはモル吸光係数の小さい目的イオンを有色の対イオンとのイオン会合体として捕集するとき、目的成分イオン以外の成分がイオン会合体を生成して、メンブランフィルターに捕集されることがある。この目的成分以外によるイオン会合体が、有機溶媒に溶解しきれずに沈殿として残ったり、試薬空試験値を大きくするなどの妨害を与えることがある。このようなときフィルター捕集後の洗浄操作が有効なことがある。リン-モリブデンイエローを $[\text{Co}(\text{5-Cl-PADAP})_2]^+$ (構造は5節参照)とのイオン会合体として捕集する場合は、水洗によって目的以外のイオン会合体は除去されるが、目的のイオン会合体は完全に残るので、洗浄は有効かつ不可欠な操作になる¹⁸⁾。

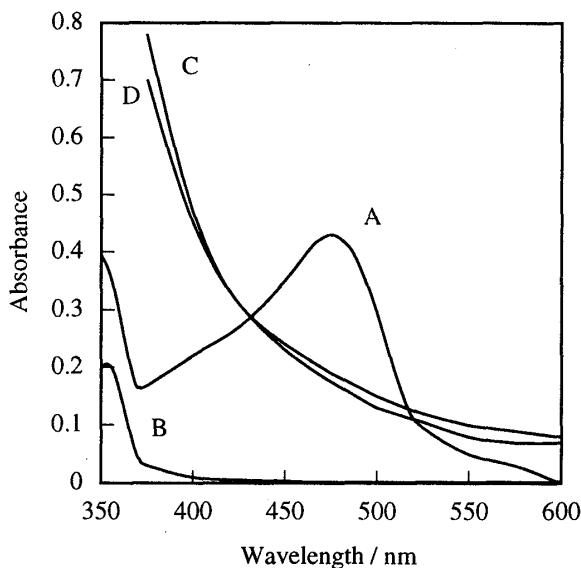


Fig. 4 Absorption spectra of Cu-Bathocuproine complex in organic solvent and reagent blank (from ref. 19 with permission)

A: 10 µg of Cu in 2-methoxyethanol; B: reagent blank in 2-methoxyethanol; C: reagent blank in DMSO; D: reagent blank in DMF. Volume of organic solvent: 5 cm³

3・4 可溶性フィルター法における溶媒の選択と測定法

溶媒は、まず、フィルターを速やかに溶解するものでなければならぬ。又、汎過直後のフィルターは水で湿っているので、水とよく混じる溶媒でなければならぬ。有機溶媒としてはジメチルホルムアミド (DMF), ジメチルスルホキシド (DMSO), 2-メトキシエタノールなどがよく用いられる。アセトンは溶解力は強いが揮発性なので、用いられない。銅(II) バソクプロイン錯体を硝酸セルロース製のメンブランフィルターに捕集して DMF や DMSO に溶解したとき試薬空試験値が非常に高くなつた¹⁹⁾。この様子を Fig. 4 に示す。この原因是これらの溶媒の中で、緩衝溶液の成分である酢酸と硝酸セルロースが反応して、黄色の化合物を作るためと分かった。溶媒として 2-メトキシエタノールを用いたところ、硝酸セルロースを用いて酢酸イオンが共存しても、このような現象はみられなくなった。

又、後述のアンモニアの吸光光度定量のときのように、溶媒効果によって有機溶媒中でモル吸光係数が増大して感度が向上することもある。溶媒として濃硫酸を用いることができる。セルロース系のフィルターは少量の温濃硫酸中で、速やかに分解する。水で少し希釈して粘

度を下げれば、原子吸光法や ICP-AES など種々の測定法を採用できる。

このほかには、フィルターのサイズの選び方、溶解後の溶媒中で錯体を安定化させる方法など、捕集する物質によって工夫しなければならない点は多岐にわたる。これらは各自の創意、工夫によって解決しなければならない。

4 メンブランフィルター捕集に利用される化学反応と微量成分分析への応用

これまでに報告されたフィルターを用いる濃縮-定量法を、捕集されるものの化学形から分類すると以下のようになる。

(1) ヘテロポリ酸イオンの生成

(2) 無荷電あるいは荷電キレートの生成

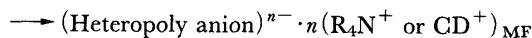
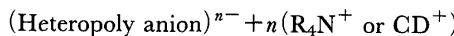
(3) 色素イオンの生成

4・1 ヘテロポリ酸イオンの生成を利用する微量リン、ヒ素、ケイ素の定量

著者らが開発したメンブランフィルターを用いる濃縮-定量法の中で、最も成功したもの一つは、リンをモリブデンブルーとして捕集し、フィルターごと溶媒に溶解する吸光光度法である。

リン、ヒ素、ケイ素はモリブデン酸と黄色の多価ヘテロポリ酸イオン (以下モリブデンイエロー) を形成する。又、還元剤の存在下では青色のヘテロポリ酸イオン (以下モリブデンブルー) を形成する。これらのヘテロポリ酸イオンは適当な対イオンの共存下で純溶媒あるいは混合溶媒に抽出されるので、微量リン、ケイ素、ヒ素の溶媒抽出-吸光光度定量に応用されている。

フィルター捕集においてもこれらのヘテロポリ酸イオンを適当な対イオンの存在下で、定量的に捕集することができる。



ここで、 R_4N^+ は第四級アンモニウムイオン、 CD^+ は陽イオン色素、MF はフィルター相を表す。

4・1・1 可溶性フィルターを用いる吸光光度法¹⁾²⁾²⁰⁾²¹⁾ モリブデンブルーの生成を利用する場合には対イオンとして、無色の陽イオン界面活性剤が使われる。モリブデンブルーのモル吸光係数はあまり大きくなが、試薬空試験値が小さい点で優れている。又、種々の長さのアルキル鎖を持つ陽イオン界面活性剤が市販されているので、目的に合致した対イオンを選ぶこと

ができる。目的物をモリブデンイエローとして捕集するときには、対イオンとしてモル吸光係数の大きい、トリフェニルメタン系の陽イオン色素^{22)~25)}やコバルト(III)錯陽イオン¹⁸⁾を用いる方法が提案されている。このとき、モリブデンイエロー 1 モルに対して 4 モルの対イオンが会合して捕集されるので、定量感度は非常に高くなる。リンの定量と全く同じ方法でケイ素やヒ素を定量できる。試料の採取量と最後に溶解する溶媒の比を変えることによって、濃縮率を広範囲に変えることができる。この方法では 50 cm^3 の試料から 5 cm^3 の溶媒に濃縮して $\mu\text{g dm}^{-3}$ レベルのリンを定量することができた。色素イオンを対イオンとして用いれば、更に約 5 倍感度が向上する。モリブデンブルーが生成すれば、汎過からフィルターの溶解までは十数分である。フィルターを溶解するときには、溶媒を先にビーカーにとっておくことが、溶解を速やかにするコツである。河川水、水道水中のリンの定量、超純水中のケイ素の定量に応用することができた。

4・1・2 反射吸光度法への応用²⁶⁾ フィルター上に捕集されたモリブデンブルーの着色は大変強いので、溶媒に溶解せずにそのまま吸光度を測定すれば感度は非常に高い。 50 cm^3 の試料を用い、生成したモリブデンブルーをフィルター上に直径 13 mm の円形で捕集して反射吸光度を測定した。検量線は Fig. 5 のように高濃度ではやや湾曲するが、 $\mu\text{g dm}^{-3}$ 以下のリンでも精度よく定量できる。操作が簡単、迅速で高感度であり、有機溶媒を必要としないなどの優れた点がある。同じ原理で、測定装置を用いず、リンを目視分析できることが報告されている²⁷⁾。目視法はフィルター捕集を利用した簡便な定量法として、今後、種々の微量成分の分析にも発展することが期待できる。

4・1・3 酸可溶性メンプランフィルターを用いるヒ素の ICP-AES¹⁵⁾ セルロースを素材とするフィルターは、温濃硫酸に速やかに溶解する。無機酸の溶液として濃縮できれば、様々な測定法を採用できるので都合がよい。 500 cm^3 中のヒ素をモリブデンイエローとした後、テトラペンチルアンモニウムイオンを対イオンとして硝酸セルロース製のメンプランフィルターに捕集することができる。 0.4 cm^3 の温濃硫酸にフィルターごと溶解し、水で 2 cm^3 として ICP-AES で測定する。この方法で鉱泉水中の $\mu\text{g dm}^{-3}$ レベルのヒ素を精度よく定量することができた。

4・2 キレート生成を利用する微量金属の定量

溶媒抽出では、キレート試薬を有機溶媒に溶解させて

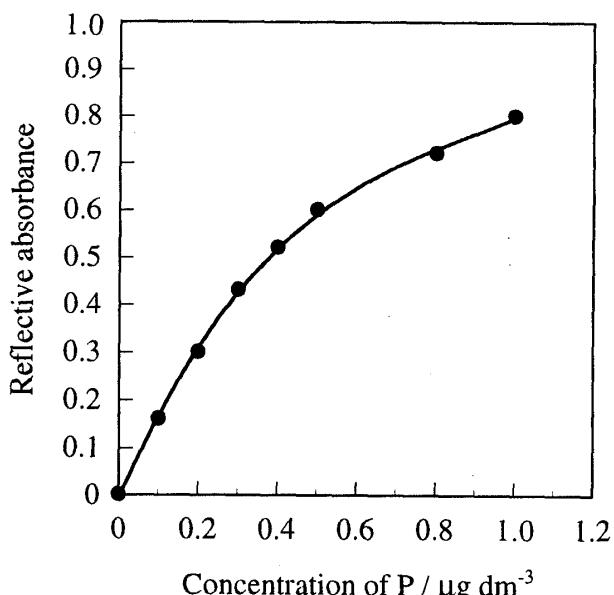


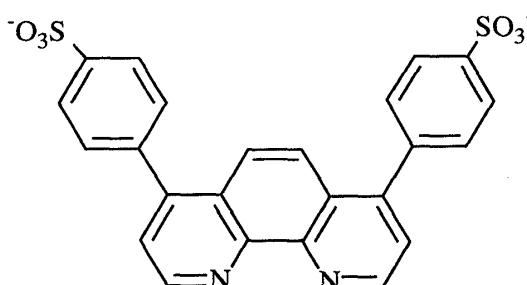
Fig. 5 Calibration curve for P by reflective spectrophotometry (from ref. 26. with permission)

Sample volume: 50 cm^3 ; Filtration area: 133 mm^2

おいて抽出することができる。しかし、フィルターによる捕集では、試薬は水に溶解した状態で用いられる。従って、水への溶解性の大きいイオン性のキレート試薬が好んで用いられる。又、生成するキレートが沈殿の場合、汎過速度が小さくなるため好まれない。イオン性のキレートが扱いやすい。最終的に、捕集は対イオンの添加によって、イオン会合体として行われることが多い。

以下、代表的な三つの応用例を紹介する。

4・2・1 可溶性フィルターを用いたパソフェナントロリンスルホン酸による鉄(II)の吸光光度定量¹²⁾ 鉄(II)はパソフェナントロリンスルホン酸イオン(以下 BPS²⁻ と略記, Scheme 1)と 1:3 の結合比の赤色の錯イオンを形成する。発色は鉄(II)に選択的であり、

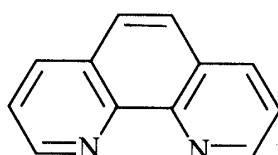


Scheme 1 BPS²⁻

錯体は-4価である。



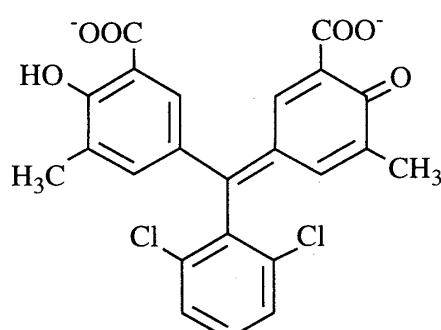
この錯陰イオンはベンジルジメチルテトラデシルアノニウムイオン(ゼフィラミンイオン, Zeph⁺)の存在下で硝酸セルロース製のメンブランフィルターに定量的に捕集される。フィルターごと少量のDMFに溶解して540 nmにおける吸光度を測定することによって $\mu\text{g dm}^{-3}$ レベルの鉄(II)を定量できる。 mg dm^{-3} レベルの鉄(III)が共存しても妨害しない。地下水及び火山地帯を源とする河川水中の鉄(II)と鉄(III)の分別定量に応用することができた。水に溶解して、鉄(II)と選択的に反応する試薬として、*o*-フェナントロリン(phenと略記, Scheme 2)が有名である。鉄(II)-phen錯体は



Scheme 2 phen

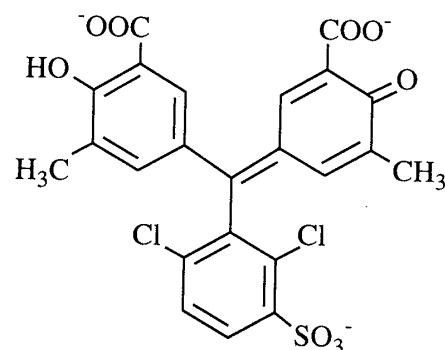
$[\text{Fe}(\text{II})(\text{phen})_3]^{2+}$ と表され、+2の荷電を持つので、陰イオン界面活性剤の存在下でイオン会合体としてフィルターに捕集される。しかし、この錯イオンはDMF中で速やかに退色するので吸光光度法には応用できないことが分かった。

4・2・2 PTFE膜を用いたアルミニウムの濃縮、黒鉛炉原子吸光定量²⁸⁾²⁹⁾ 多孔性PTFE膜を用いて、疎水性のイオン会合体を沪過によって捕集できる。PTFEは酸や有機溶媒に対して安定なので、溶出液として用いることのできる溶媒の選択範囲が広い。そのため、溶出後、種々の方法で測定ができる。水中のアルミニウムをクロムアズロールB(CABと略記, Scheme 3)と反応



Scheme 3 CAB

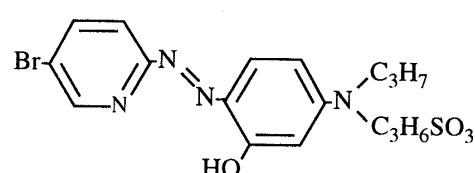
させ錯陰イオンを形成させる。ゼフィラミンを加え、溶液をPTFE製メンブランフィルターに通すとイオン会合体を定量的に捕集することができる。このとき、CABと類似のCAS(Scheme 4)を用いると、完全には



Scheme 4 CAS

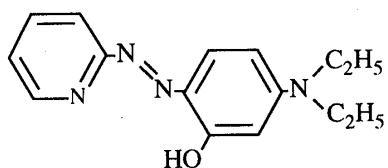
捕集することができない。これは、CASがCABに比べてスルホン酸基を1個多く持つために、生成する1:2あるいは1:3(Al: CAS)錯体も負電荷が大きく、より親水性となり、疎水的な相互作用によるイオン会合体の生成が進みにくくなったり、イオン会合体のPTFEへの分配が小さくなつたためと考えられる。この方法では過剰のゼフィラミンの添加は、過剰CAB陰イオンとのイオン会合体の沈殿を作り、沪過時に目詰まりの原因となるので注意を要する。イオン会合体を捕集したPTFE製メンブランフィルターをエタノールとDMFの混合溶媒5cm³に浸し、軽く揺すると捕集物は容易に溶出する。その濃縮液中のアルミニウムを黒鉛炉原子吸光法で測定する。20倍の濃縮で飲料水中の $\mu\text{g dm}^{-3}$ レベルのアルミニウムを定量することができた。PTFE製メンブランフィルターは安価ではないが、5~6回の繰り返し使用が可能なので価格は欠点とはならない。沪過に際しては、そのままでは水をはじいて通さないので、エタノールを一度通してから使う。

4・2・3 重金属の一括濃縮後ICP-AES定量 5-Br-PAPS⁻はScheme 5に示すようにスルホン酸基を



Scheme 5 5-Br-PAPS⁻

持つ、水に可溶性のキレート試薬であり、又、種々の重金属と錯陰イオンを形成する。中性からアルカリ性で鉄(III)、銅(II)、カドミウム(II)、マンガン(II)、亜鉛(II)、ニッケル(II)と-1あるいは-2価の錯陰イオンを形成し、ゼフィラミンの存在下でイオン会合体として硝酸セルロース製のメンブランフィルターに定量的に捕集される。フィルターを 2 mol dm^{-3} の硝酸に浸すと、捕集物は速やかに溶出される。50倍の濃縮によって $\mu\text{g dm}^{-3}$ レベルのこれらの金属を同時に ICP-AES によって定量することができる。重金属の一括濃縮のためのキレート試薬として、まず、PADAP (Scheme 6)



Scheme 6 PADAP

を試みた。PADAP は比較的水に溶解し、二価の重金属とは無荷電の錯体を形成する。しかし、この錯体は、硝酸セルロース製のメンブランフィルターには定量的には捕集されなかった。おそらくは、無荷電でありながら疎水性が不十分であったためと考えられる。これに対して

$[\text{M(II)}(5\text{-Br-PAPS})_2]^{2-} \cdot 2\text{Zeph}^+$ (M は金属) は疎水性の大きいイオン会合体なので、硝酸セルロース製のメンブランフィルターによる捕集が定量的に進んだと考えられる。

4・3 色素イオンの生成を利用する無機イオンの定量

アンモニウムイオン¹³⁾やシアノ化物イオン³⁰⁾、亜硝酸イオン¹⁴⁾³¹⁾などは水溶液中の反応によって、色素イオンに変えることができ、吸光光度定量法として応用されている。生成したこれらの色素イオンを適当な対イオンの共存下で、メンブランフィルターに捕集することができるので、フィルターごと有機溶媒に溶解して吸光光度定量できる。

4・3・1 可溶性フィルターを用いる亜硝酸イオンの吸光光度定量 Fig. 6 の経路 A に示したように、亜硝酸イオンを含む試料水を酸性にして、4-アミノベンゼンスルホン酸を加え、ジアゾニウム塩を生成させ、次に 1-ナフチルアミンを加えると、カップリング反応が起こり 4-(4-アミノ-1-ナフチルアゾ)ベンゼンスルホン酸が生成する。この陰イオンはゼフィラミンとのイオン会合体としてメンブランフィルターに捕集される。フィルターごと捕集物を 2-メトキシエタノールに溶解して吸光度を測定する¹⁴⁾。水相中で同様のアゾ色素の生成について、ジアゾニウム塩の生成及びカップリングのため

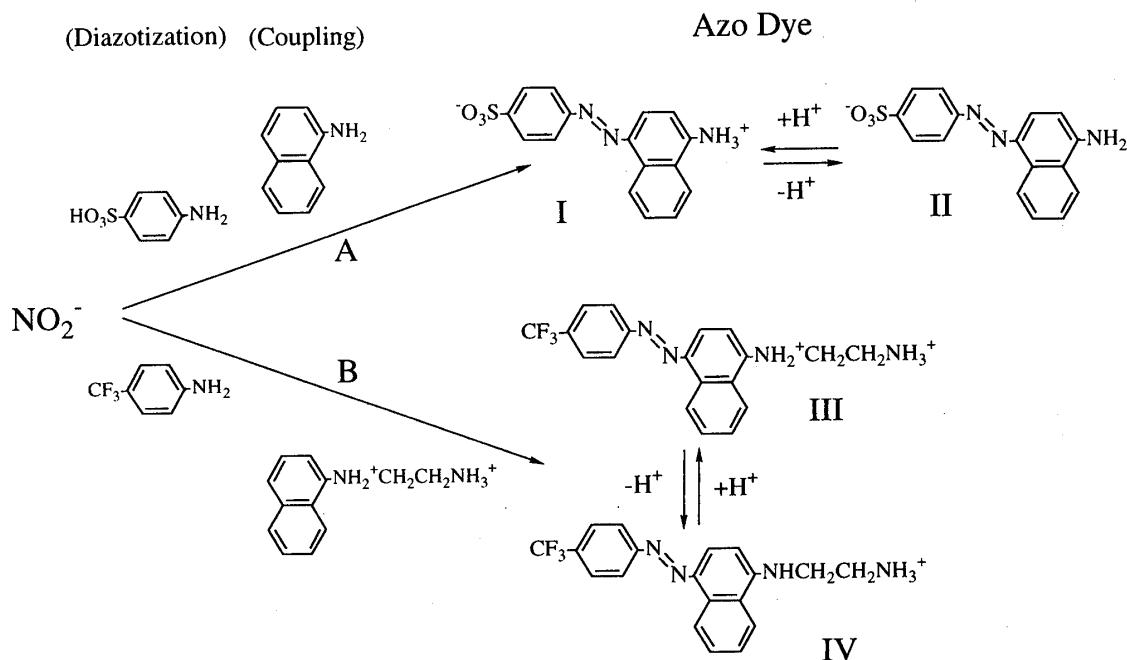


Fig. 6 Azo dyes from nitrite

の試薬の組み合わせは多数報告されている。メンプランフィルターに捕集するためには最終的なアゾ色素イオンはできるだけ疎水性が高いほうがよい。アミノベンゼンスルホン酸と 1-ナフチルアミンの組み合わせの場合、生成するアゾ色素は酸性溶液では双性イオン (Fig. 6, I) となり、メンプランフィルターには捕集されない。しかし、中性からアルカリ性では陰イオン型になる (Fig. 6, II) ので、陽イオン界面活性剤を対イオンとしてメンプランフィルターに捕集できる。フィルターを溶解した 2-メトキシエタノール溶液に塩酸を加えれば、感度のよい、酸型で吸光度を測定することができる。これに対して、Fig. 6 の B の経路のように、4-トリフルオロメチルアニリンと N-(1-ナフチル)エチレンジアミンの組み合わせでは、酸性で +2 あるいは +1 の電荷を持つアゾ色素が生成し (Fig. 6, III, IV)，陰イオン界面活性剤を添加することによって捕集することができる。この場合もフィルターを溶解した 2-メトキシエタノール溶液に塩酸を加え、感度の高い酸型で吸光度を測定することができる³¹⁾。両法とも地下水や河川水中の亜硝酸イオンの定量に応用することができた。

4・3・2 ガラス纖維フィルターによる捕集を利用したアンモニアの定量¹³⁾ インドチモールの生成を利用するアンモニアの吸光光度法が知られている。インドチモールは陰イオンであり (Scheme 7)，ゼフィラミンの存在下でイオン会合体としてガラス纖維フィルターに捕集し、DMF に捕集物を溶出させて吸光度を測定する。この方法では、インドチモールが有機溶媒中で水中の約 3 倍のモル吸光係数を持つので、わずか 5 倍の濃縮で 15 倍の感度の向上を得ることができる (Fig. 7)。この場合、ガラス纖維製の代わりに硝酸セルロース製のフィルターを用いると、DMF 溶液中でインドチモールの発色は急速に退色する。

以上、メンプランフィルターによる濃縮、定量法の代表的な例を述べたが、他の研究者による応用例も含めて、詳細は総説³⁵⁾や文献³²⁾³³⁾を参照していただきたい。明らかに、イオン会合体として捕集されることが多いの

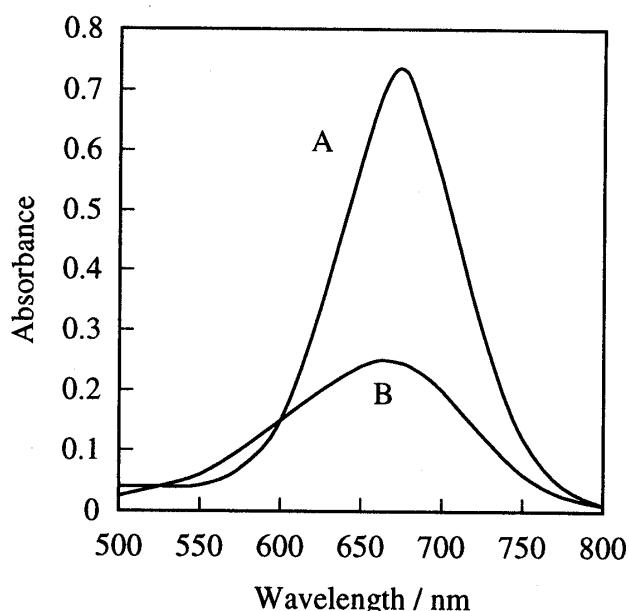


Fig. 7 Absorption spectra of indothymol in different solvents (from ref. 13 with permission)
A: in DMF; B: in water. Concentration of indothymol: equivalent to 0.32 mg dm^{-3} of ammonia-N

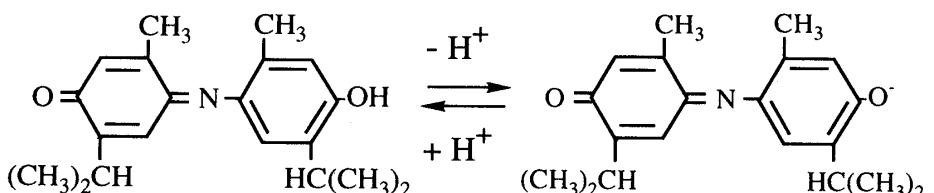
で、試薬、対イオンの選択にはイオン対の溶媒抽出の知識が役に立つ¹⁶⁾¹⁷⁾。測定法も選択の範囲が広いので、これからも応用範囲は拡大するものと思われる。

5 分配挙動の取り扱い、素材の評価、溶媒抽出との比較

膜/水間の化学種の分配挙動を定量的に扱った報告は少ない³⁴⁾³⁵⁾。ここでは、著者らが最近扱ったイオン対の分配について述べる。

5・1 メンプランフィルターによる捕集の機構

化学種のメンプランフィルターへの捕集機構については Fig. 8 に示したような機構が考えられる。以下、簡単に説明する。



Scheme 7 Indothymol

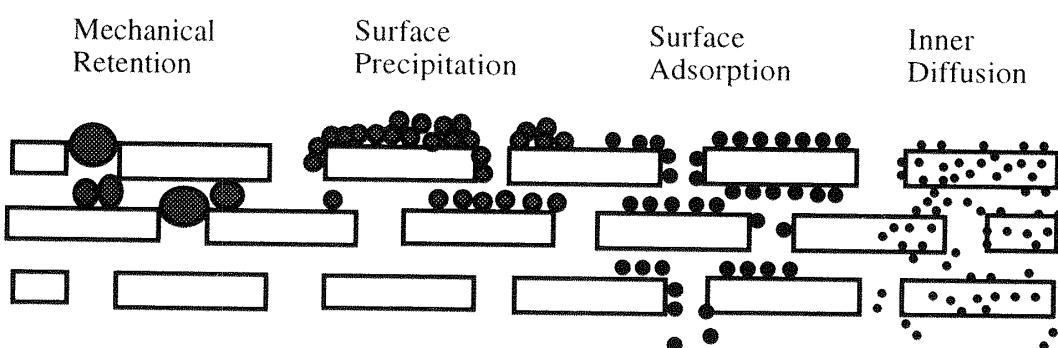


Fig. 8 Schematic representation of the mechanism of retention

(1) 機械的な捕集

フィルターの孔径よりも大きい粒子が捕そくされる。微量成分の捕集では、微量成分そのものが沈殿を作つて捕集されることはあまりないと思われるが、過剰の試薬あるいは他成分との共沈で捕集される場合はこれは重要な機構と考えられる。しかしこの場合、汎過の進行とともにいわゆる目詰まりが起こり、汎過のスピードが遅くなることは免れない。迅速な分離、濃縮のためにはこのような機構による捕集はできるだけ避けるようにしたい。

(2) 表面沈殿生成

リンやケイ素をモリブデン酸とのヘテロポリ酸イオンとして疎水性陽イオンとのイオン会合体として捕集する場合、汎過前の溶液中には沈殿は認められないが、フィルターの表面には沈殿物として捕集されている。このときのフィルター表面の様子を電子顕微鏡で観察した結果が報告されている¹⁸⁾。おそらくは、フィルターの素材が不均一核として沈殿の生成を促したものと考えられる。このような機構では、フィルター素材と捕集される物との親和性が、捕集挙動を大きく左右するものと考えられる。この場合、目的成分の濃度が高くても、次に述べる吸着などでみられるような、汎過途中での目的成分の漏れは起こらない。しかし、汎過の進行とともに孔径がしだいに小さくなるので、汎過速度は小さくなる。濃度が低いときには汎過速度は問題にはならない。

(3) 表面吸着

多くの場合この機構が最も深く関与していると思われる。溶解している成分がフィルター素材の活性点（親和力の高い点、吸着点）と相互作用をして捕そくされると考えられる。従つて、目的成分の量が多くて吸着点が飽和に達すれば、目的物はフィルターから漏れてくる。微量成分のみの捕集ではこの点は問題にならない。しかし、目的物以外の成分がフィルター素材の活性点と相互

作用をする場合、競争が起こり、場合によっては目的成分の捕集率は低下する。フィルター素材の選択と、捕集の目的成分の化学形をどのようにするかが非常に重要である。

(4) 内部拡散（溶解）

表面に吸着した成分が、時間の経過とともにフィルター素材の組織内部まで拡散（溶解）することが考えられる。この場合も溶解が飽和に達すれば、捕集物はフィルターから漏れてくることになる。フィルター素材と捕集成分の親和力が捕集性に影響を与えると考えられる。

これらの機構は捕集物の濃度によっていざれか、あるいは幾つかが同時に起こっていると考えられる。濃度がかなり低い場合、(4)あるいは(3)の機構が、又濃度が高くなるにつれて(2)あるいは(1)の機構が主として起こると考えられる。

5・2 分配挙動の解析、フィルターの捕集能の評価³⁶⁾³⁷⁾

前節で述べたように、この分離・濃縮法では目的成分とフィルター素材の親和性が非常に重要である。フィルター素材と化学成分の親和性を定量的に表し、フィルターの捕集能や化学成分の捕集されやすさを定量的に評価できれば、目的成分をどんな化学種に変換すればよいか、又対イオンの選択、フィルター素材を決める上で非常に都合がよい。

ではどのような取り扱いをして捕集挙動をまとめ、どのような数値で評価すればよいのであろうか。微量成分の捕集では(2)～(4)の機構が重要であることを既に述べた。(3)の機構については、Langmuir あるいは Freundlich 型の吸着等温式で整理することが可能と思われる。しかし、これまでの応用例でみてきたように、この方法では目的イオンを無電荷のイオン会合体として捕集することが多いこと、又対イオンが疎水性であるほど捕集性

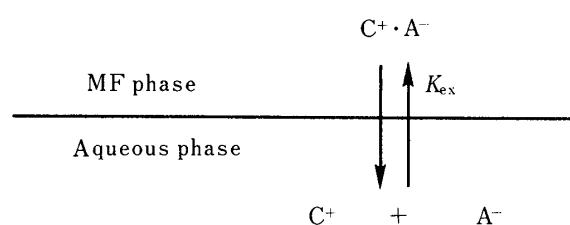
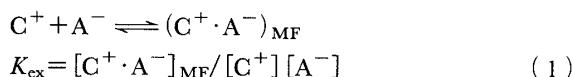


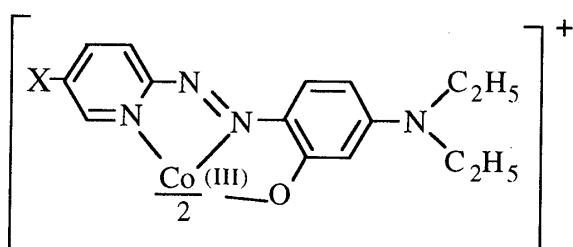
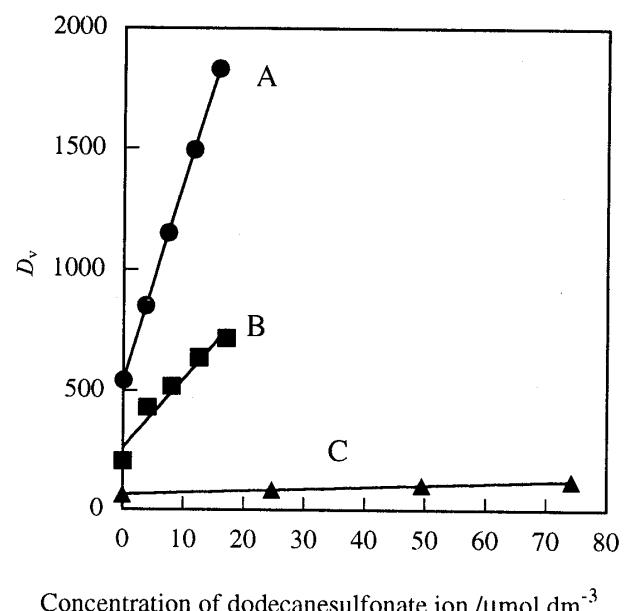
Fig. 9 Distribution of ion pair

がよいなど捕集挙動がイオン対の溶媒抽出と類似していることから、著者らはイオン対溶媒抽出のモデルつまり(4)のモデルで捕集挙動を解析することをまず提案した。以下、(4)のモデルによる捕集挙動の解析、素材の捕集能、溶質の捕集されやすさを評価する方法について述べる。(2)の機構に基づく捕集挙動の研究は今後の課題と思われる。

5・2・1 溶媒抽出モデル このモデルではフィルターの素材は溶媒のような均一相とみなされ、フィルターに捕そくされた成分はフィルターの素材に均一に溶解(分散)していると考える。そしてイオン対の溶媒抽出のように、イオン対の水相/フィルター素材間の分配平衡定数を測定し、その値の大きさから捕集性を評価した。すなわち、Fig. 9 で示すように陽イオン C^+ と陰イオン A^- がイオン対 $C^+ \cdot A^-$ として水/フィルター間に分配する平衡を考えた。分配の大きさを、次に定義するイオン対の抽出定数 K_{ex} の大きさで評価した。



フィルター相における濃度は素材の実体積(素材を水に浸したときの排除体積から計算した)当たりのイオン対の量(モル)で表した。イオン会合系としては $[Co(PADAP)_2]^+$ あるいは $[Co(5-Cl-PADAP)_2]^+$ (Scheme 8) と対イオンとして種々の炭素鎖の長さの異なるアル

Scheme 8 The structure of $[Co(PADAP)_2]^+$ ($X=H$) and $[Co(5-Cl-PADAP)_2]^+$ ($X=Cl$)Fig. 10 Distribution ratio (D_v) for $[Co(5-Cl-PADAP)_2]^+$ as a function of the equilibrium concentration of dodecanesulfonate ion / $\mu\text{mol dm}^{-3}$

A: cellulose nitrate; B: polyethersulfone; C: cellulose acetate

キルスルホン酸イオンを選んだ。

5・2・2 抽出定数の測定 実験ではコバルト錯イオンと対イオンを含む溶液に種々の素材のメンプランフィルターを入れ、分配平衡に達するまで溶液を振り混ぜた。多くの場合、平衡に達するには 15 時間以上かかる。平衡到達後に溶液及びフィルター相のコバルト錯体の濃度を吸光光度法によって測定した。両相における濃度から、次に示す分配比 D を求めた。

$$D = \text{メンプランフィルター相における錯イオンの全濃度} / \text{水相における錯イオンの全濃度}$$

例えば、コバルト錯陽イオン (C^+) を対イオン (A^-) とのイオン対 ($C^+ \cdot A^-$) として抽出する場合、

$$D = [C^+ \cdot A^-]_{MF} / [C^+] \text{ となる。}$$

これと式(1)より、 $D = K_{ex} [A^-]$ となる。つまり、平衡後の対イオンの濃度に対して、コバルト錯陽イオンの分配比をプロットすれば、その傾きから K_{ex} を求めることができる。例として、Fig. 10 に種々の素材のフィルターについて、 $[Co(5-Cl-PADAP)_2]^+$ とドデカンスルホン酸イオンの系における D と $[A^-]$ の関係を示した。良好な直線関係が得られ、傾きから K_{ex} を求めることができた。なお、 D_v の v はフィルター相における

イオン対の濃度を素材の体積当たりのイオン対の量（モル）で表したことを示す。他の多くの場合においてもこのような良好な直線関係が得られ、 K_{ex} を求めることができた。なお、Fig. 10 から分かるように、直線は原点を通らず、対イオンの濃度がゼロでも錯イオンの分配が起こっている。これは、イオン強度調整剤として加えた食塩の成分とのイオン会合体の分配、あるいはフィルター素材の陰、陽荷電点へのイオン交換による吸着などが考えられる。

5・2・3 K_{ex} 値と分配挙動の解析

(1) 素材と抽出能、アルキル基の影響、溶媒抽出との比較 種々の素材のメンブランフィルターについて、 $[\text{Co}(\text{PADAP})_2]^+$ と炭素鎖の長さの異なるアルキルスルホン酸との組み合わせで K_{ex} を求めた。アルキル基の炭素数と $\log K_{\text{ex}}$ の関係を Fig. 11 に示した。これから分かるように、硝酸セルロース、ポリエーテルスルホン、酢酸セルロース、再生セルロースいずれの場合も炭素鎖が長くなるほど抽出されやすくなることが分かる。そして、各素材の捕集能は、硝酸セルロース > ポリエーテルスルホン > 酢酸セルロース > 再生セルロースの順であり、 $(-\text{CH}_2-)$ 1 個当たりの $\log K_{\text{ex}}$ の増分はいずれの素材においても、0.4 である。同じ組み合わせのイオン会合系についてベンゼンによる溶媒抽出の結果も Fig. 11 に示した。この場合の $(-\text{CH}_2-)$ 1 個当たりの $\log K_{\text{ex}}$ の増分は 0.6 である。明らかに溶媒抽出のほうが疎水性基の影響が強くでることが分かる。このような傾向は他の抽出系においても同様に観察される¹⁶⁾¹⁷⁾。又、図をみて分かるようにこれらのメンブランフィルターの素材の抽出能はいずれもベンゼンよりも見掛け上強いことが分かる。

(2) メンブランフィルターの孔径の影響と抽出モデル フィルターに分配した成分が、その素材の中で均一であるという溶媒抽出モデルが正しいとすれば、空げき率が同程度で同じ素材のフィルターでは、孔径が変わっても抽出定数は変わらないはずである。孔径の異なる硝酸セルロース製のフィルターについて $\log K_{\text{ex}}$ を測定した結果が Fig. 12(a) である。孔径が小さいほど $\log K_{\text{ex}}$ は大きくなっている。つまり、溶媒抽出モデルは実際とは少し異なることが分かる。そこで、それぞれのフィルターの表面積を B.E.T. 法で測定し、分配したイオン対の濃度を単位表面積当たりのイオン対の量（モル）で表して、解析を行ったところ、Fig. 12(b) のようになった。明らかに、孔径の影響は非常に小さい。このことから、分配したイオン対はフィルター素材中で内部にまで均一に分散しているのではなく、ごく表面に集まっ

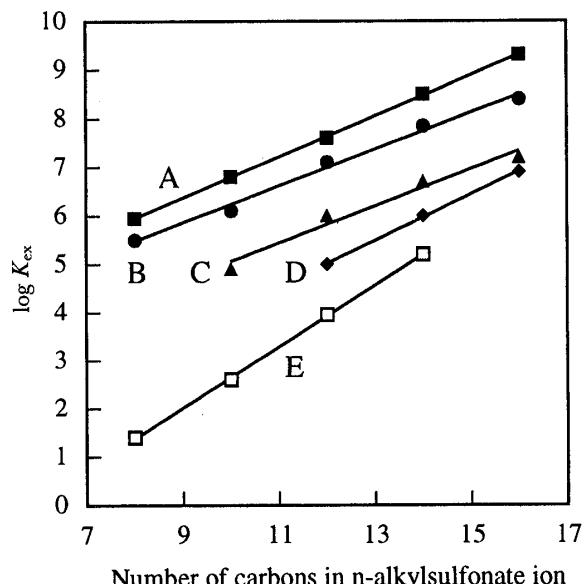


Fig. 11 Plots of $\log K_{\text{ex}}$ against the number of carbons in the alkylsulfonate (from ref. 36 with permission)

Counter ion: $[\text{Co}(\text{PADAP})_2]^+$; A, cellulose nitrate; B, polyethersulfone; C, regenerated cellulose; D, cellulose acetate; E, benzene

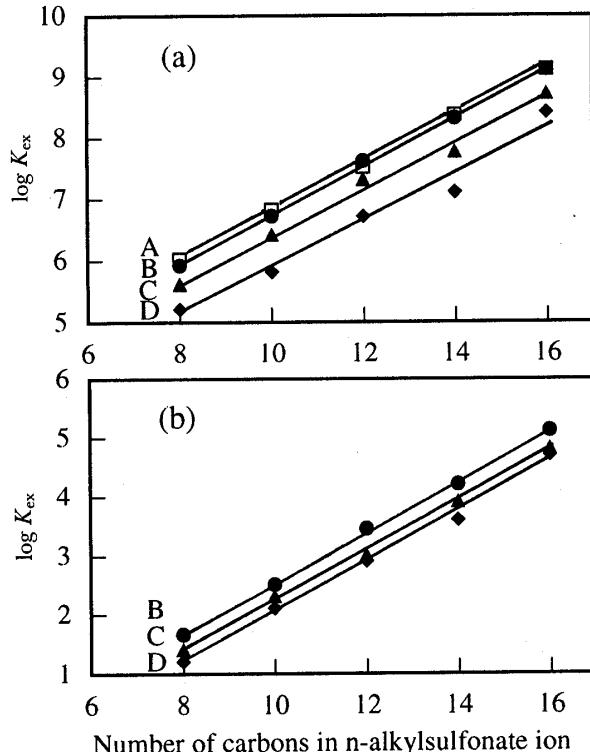


Fig. 12 Dependency of $\log K_{\text{ex}}$ and $\log K_{\text{ex}'}$ on the pore size of the MF (from ref. 36 with permission)

The concentration of the ion pair in the MF is expressed. (a) in mol dm^{-3} and (b) in mol m^{-2} . Pore size: A, 0.20; B, 0.45; C, 0.80; D, 5.0 μm

ていると考えるほうが合理的である。つまり、表面吸着モデルが実際に近いと言える。

(3) イオンの電荷の大きさと分配挙動 一般にイオン対の溶媒抽出では、電荷が小さく、しかもその電荷ができるだけイオン全体に分布している、つまり水和されにくい疎水性の大きいイオンが抽出されやすいことが知られている。しかし、メンブランフィルターによる捕集では、ヘテロポリ酸のように -4 あるいは -5 値といった電荷の大きい、酸素原子を多数持っている水和されやすいイオンがやすやすと捕集されている。フィルターによるイオンの捕集に対して電荷の大きさやその分布、つまり疎水性の大きさや分配挙動はどのように影響を与えるのだろうか? このような疑問を解決するために、分子全体の構造は変わらないが電荷が変化する単純な有機の化学種の分配挙動を調べた。PADAP は酸解離のため下に示したように、pH によって電荷が $+2, +1, 0, -1$ と変化するので、pH を変えて電荷の異なるイオン会合系と無荷電系における抽出挙動を調べることができる。



(a) 溶媒抽出との比較

PADAP のメンブランフィルターによる固相抽出とクロロベンゼンによる溶媒抽出を、ドデシル硫酸イオン (DS^-) 共存下で pH を変えて比較した結果を Fig. 13 に示す。クロロベンゼンと硝酸セルロースを比較すると、無荷電体（中性付近の化学種）に対する抽出能ではクロロベンゼンのほうがやや大きいが、酸性溶液からのイオン対の抽出では、逆に硝酸セルロースのほうが大きいことが分かる。

(b) 固相の比較

硝酸セルロース、PTFE、酢酸セルロース、再生セルロースについて、 DS^- 共存下で、pH を変えて PADAP の分配を調べた結果を Fig. 14 に示す。図中縦軸 D_s の s はイオン対のフィルター相における濃度を、B.E.T. 法による単位表面積当たりのイオン対の量 (モル) (mol m^{-2}) で表した分配比であることを示す。無電荷の PADAP に対しては、PTFE や酢酸セルロースは硝酸セルロースよりも強い親和性を示す。しかし、イオン会合体とりわけ $1:2$ の結合比のイオン会合体 ($\text{H}_3\text{PADAP}^{2+} \cdot 2\text{DS}^-$) に対しては硝酸セルロースは PTFE や酢酸セルロースよりも強い親和性を持つことが分かる。この結果からも硝酸セルロースはイオン会合体

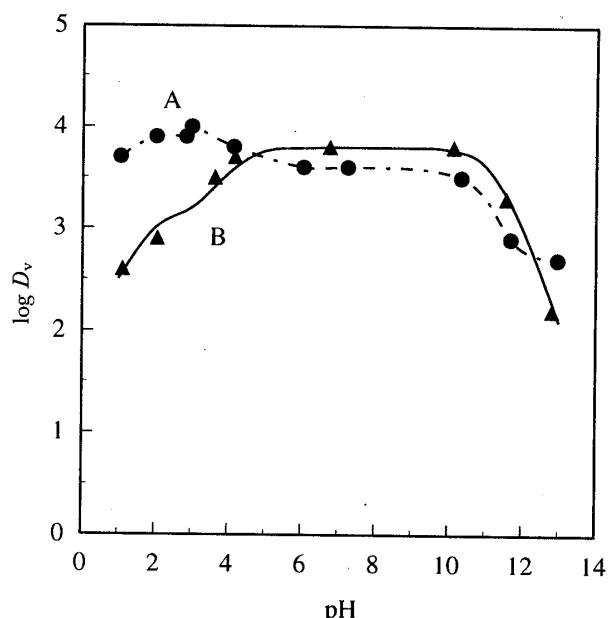


Fig. 13 Comparison of the extraction with cellulosenitrate MF and chlorobenzene (from ref. 37 with permission)

Electrolytes: $5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}^+ \text{DS}^- + 0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl}$; A: experimental plots for cellulosenitrate MF; B: experimental plots for chlorobenzene

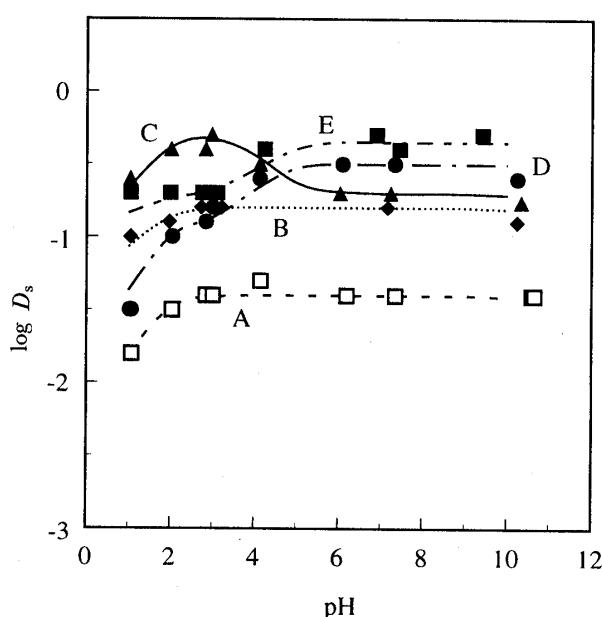


Fig. 14 Distribution of PADAP for various MFs (from ref. 37 with permission)

Electrolytes: $5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}^+ \text{DS}^- + 0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl}$; A: polyethersulfone; B: regenerated cellulose; C: cellulose nitrate; D: cellulose acetate; E: PTFE

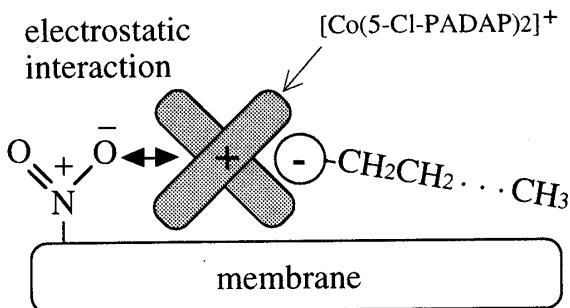


Fig. 15 Schematic representation of the interaction between cellulose nitrate and ion pair

の抽出媒体として非常に強力であることが分かる。

(4) 素材の形状と分配挙動 それでは、水中の溶質を捕集するためには、素材はフィルター状、つまり多孔性膜であることが必要な条件なのだろうか？ これについては、綿状（纖維がつながっている状態）、パルプ状（纖維が切れている状態）のセルロースにニトロ基を導入して、硝酸セルロースを合成し、フィルター状のものとの捕集力の違いを、ニトロ基の置換度も考慮して比較した。その結果、上の三つの形状のものでは表面積当たりの濃度で表した抽出定数にはほとんど差はみられなかった。つまり、溶質の捕集には素材の形状は関係しないことが分かった。

(5) 硝酸セルロースがイオン会合体に対して強い親和性を持つ理由 硝酸セルロースのこのような性質は、次のような理由によると考えた。Fig. 15 に示したように、ニトロ基の酸素原子はマイナスに分極している。一方会合体は、全体としては電荷はゼロであるがプラスとマイナスの電荷の中心部分が一致することはないので、会合体は分極した一つの分子のようにみることができよう。硝酸セルロースのマイナスを帯びた部位と会合体のプラスを帯びた部位が静電気的な相互作用を行うと考えられる。つまり、イオン会合体の固相への抽出性は会合体と固相表面との疎水的な相互作用に加えて静電気的な相互作用が重要な役割を果たしていると言える。イオン対の溶媒抽出においてニトロベンゼンが強い抽出能を持つことが知られており、硝酸セルロースによるイオン会合体の固相抽出においてもニトロ基の作用が強く現れているのは興味深い。これに対して、PTFE や酢酸セルロースの溶質に対する親和力の主たるものは、疎水的な相互作用であり、静電気的な相互作用の寄与は非常に小さいと考えられる。従って、このような固相はむしろ無極性の分子の捕集に優れていると考えられる。

5・3 分配平衡論と済過による捕集挙動の整合性と今後の課題

さて、これまで溶質が水相とフィルター相間に分配平衡に達した時点での議論を行ってきた。しかし、振り混ぜによって分配平衡に達するためには多くの場合、十数時間をする。これに対して、実際の分析操作では溶液がフィルター層を通過するのはほんの瞬間である。従って、平衡論的な知見が実際の分離操作とかけ離れているように思われる。しかし、これまでの研究では、例えばフィルター素材の捕集能の違いや、アルキル基の長さの効果など、平衡論的な結果と応用面での現象とは定性的には非常によく対応しているので、このような平衡論での取り扱いは有用な情報を与えてくれる。もちろん、平衡論だけでは不十分である。例えば、亜硝酸を Fig. 6 の B の方法で発色させて捕集するとき、対イオンの添加後約 10 分間放置して済過した場合、捕集は完全であるが、添加後直ちに急速に済過した場合には捕集率は低かった³¹⁾。このような現象を理解するためには、会合体の生成やその分配についての速度論的な考察が必要と思われる。多価イオンの捕集については十分理解できない点がある。例えば、-4 価のヘテロポリ酸イオンは適当な陽イオン界面活性剤の存在下で容易にフィルターに捕集される。これに対して、アルミニウムの CAB 錯体は -6 あるいは -4 価であるが、疎水性の大きい対イオンの存在でも捕集されない。電荷の分布の様子やイオンの立体構造などとも関係があると考えられるが、今後の研究課題の一つである。

この研究は後藤克己教授（現富山大学名誉教授）の下で行われたものであり、先生の御指導に対して感謝の意を表したい。この研究は多くの大学院生、学部生の協力の下で行われた。感謝の意を表する。又、本稿における幾つかの図について原著からの転載許可をくださいました、Elsevier Science Ltd., The Royal Society of Chemistry, Springer-Verlag 及び日本水処理技術研究会に感謝申し上げる。最後に本稿を書く機会を与えて下さった本誌前編集委員長二瓶好正教授に心より御礼申し上げる。

文 献

- 1) 田口 茂, 糸岡栄幸, 後藤克己: 分析化学 (Bunseki Kagaku), **33**, 453 (1984).
- 2) S. Taguchi, E. Ito-oka, K. Masuyama, I. Kasahara, K. Goto: *Talanta*, **32**, 391 (1985).
- 3) 田口 茂, 後藤克己: ぶんせき (Bunseki), **1989**, 524.
- 4) S. Taguchi, K. Goto: "Preconcentration Techniques for Trace Elements", Edited by Z. B. Alfassi, C. M. Wai, (1992), (CRC Press, Boca Raton).
- 5) K. Goto, S. Taguchi: *Anal. Sci.*, **9**, 1 (1993).
- 6) 後藤克己, 田口 茂, 笠原一世, 波多宣子: 水処理技術, **33**, 203 (1992).

- 7) 後藤克己, 田口 茂, 笠原一世, 波多宣子: 水処理技術, **33**, 355 (1992).
- 8) S. Savvin, A. Mikhailova, V. Kuzunetov: Proc. Inter. Trace Analysis Symp. '94, Hakodate, Sapporo, p. 135 (1994).
- 9) D. F. Hagen, C. G. Markell, G. A. Schmitt, D. D. Blevins: *Anal. Chim. Acta*, **236**, 157 (1990).
- 10) K. Ohzeki, T. Sakuma, T. Kambara: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **53**, 2878 (1980).
- 11) 環境庁告示第 16 号, “水質汚濁に関する環境基準について”, 1993 年 3 月 8 日.
- 12) 田口 茂, 夏 敏, 柴田 恵, 波多宣子, 笠原一世, 後藤克己: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **43**, 97 (1994).
- 13) N. Hata, K. Teraguchi, M. Yamaguchi, I. Kasahara, S. Taguchi, K. Goto: *Mikrochim. Acta*, **106**, 101 (1992).
- 14) 波多宣子, 路 慶英, 谷 学新, 笠原一世, 田口 茂, 後藤克己: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **43**, 461 (1994).
- 15) N. Hata, I. Kasahara, S. Taguchi, K. Goto: *Analyst (London)*, **114**, 1255 (1989).
- 16) 笠原一世, 大垣順久, 松井薰子, 加納和仁, 田口 茂, 後藤克己: 日本化学会誌, 894 (1986).
- 17) 木本昌二: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **38**, 147 (1989).
- 18) M. Taga, M. Kan: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **62**, 1482 (1989).
- 19) I. Kasahara, T. Ogawa, N. Hata, S. Taguchi, K. Goto, M. Ohta, K. Ohzeki: *Water Res.*, **23**, 933 (1989).
- 20) I. Kasahara, R. Terai, Y. Murai, N. Hata, S. Taguchi, K. Goto: *Anal. Chem.*, **59**, 787 (1987).
- 21) 田口 茂, 富沢庫司朗, 加藤 忠, 波多宣子, 笠原一世, 後藤克己: 水処理技術, **33**, 3 (1992).
- 22) 松原チヨ, 高橋正嘉, 高村喜代子: 薬学雑誌, **105**, 1155 (1985).
- 23) M. Kan, T. Nasu, M. Taga: *Anal. Sci.*, **5**, 707 (1989).
- 24) S. Motomizu, M. Ohshima, T. Ikegami: *Analyst (London)*, **114**, 1679 (1989).
- 25) 松原チヨ, 山本泰孝, 小高 学, 高村喜代子: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **36**, 189 (1987).
- 26) 田口 茂, 波多宣子, 島田 香, 菓子由恵, 小宮山 敏夫, 笠原一世, 後藤克己: 水処理技術, **27**, 739 (1986).
- 27) J. Shida, H. Takahashi, Y. Sakamoto: *Talanta*, **41**, 143 (1994).
- 28) S. Taguchi, K. Tomizawa, S. Hiyoshi, N. Hata, I. Kasahara, K. Goto: *Anal. Sci.*, **7** (supplement), 91 (1991).
- 29) 田口 茂, 日吉真一郎, 富沢庫司朗, 波多宣子, 笠原一世, 後藤克己: 工業用水, No. 421, 26 (1993).
- 30) 笠原一世, 鈴田 武, 波多宣子, 田口 茂, 後藤克己: 第 54 回分析化学討論会要旨集, p. 197 (1993).
- 31) 波多宣子, 山口京子, 松井政幸, 笠原一世, 田口 茂, 後藤克己: 工業用水, No. 433, 2 (1994).
- 32) 伊藤純一, 小俣雅嗣, 藤吉直明: 日本化学会誌, 715 (1993).
- 33) 志田惇一, 堀内千恵, 辻川喜保: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **42**, 569 (1993).
- 34) T. Hayashita, M. Takagi: *Talanta*, **32**, 399 (1985).
- 35) T. Hayashita, M. Hamada, M. Takagi: *Chem. Lett.*, **1985**, 829.
- 36) S. Taguchi, T. Inaba, M. Nishio, N. Hata, I. Kasahara, K. Goto: *Analyst (London)*, **114**, 489 (1989).
- 37) S. Taguchi, K. Nakayama, N. Hata, I. Kasahara, K. Goto: *Analyst (London)*, **119**, 135 (1994).



Membrane filters for solid-phase extraction and determination of trace elements (Accounts). Shigeru TAGUCHI, Issei KASAHARA and Noriko HATA (Faculty of Science, Toyama University, 3190, Gofuku, Toyama-shi, Toyama 930)

Membrane filters were proposed as media for solid-phase extraction and determination of trace elements in water. The membrane filter of material with a strong affinity for hydrophobic species in water is useful to retain the species by filtration. The component to be determined is converted into a hydrophobic ion with an appropriate organic reagent. The ion is collected on the membrane filter made of cellulose nitrate, polyethersulfone or polytetrafluoroethylene as an ion associate in the presence of hydrophobic counter ions having the opposite charge to the converted ion. The collection is performed very quickly by filtration under suction with an aspirator. The ion associate collected on the filter is eluted or dissolved together with the membrane in a small amount of organic solvent. The species in the concentrated solution is determined by several instrumental methods, such as, spectrophotometry, ICP-AES and AAS. Reflective spectrophotometry is also useful to determine the species retained on the filter without elution or dissolution. Various factors which affect the collection and determination, such as, the chemical form

of the species to be retained, materials and pore size of the membrane, solvent for elution or dissolution of the species retained on the filter, are described in a general survey of the technique. Some typical applications of the technique to trace analysis in environmental waters are summarized. The most attractive features of this technique are the simplicity and rapidity of the procedure, an easily attainable high concentration factor and determination with high-precision. The potential of this technique for trace analysis is described. The distributions of some ion pairs between membrane and water phases are also studied. An ion-pair solid-phase extraction constant was proposed to evaluate the extraction power of the materials of the membrane filter, and extractability of some chemical species. The extraction constant was defined as: $K_{\text{ex}} = [C^+ \cdot A^-]_{\text{MF}} / ([C^+] [A^-])$, where, $[C^+ \cdot A^-]_{\text{MF}}$ is the concentration of the ion pair in the membrane filter phase expressed by the mole numbers per unit volume (dm^3) or B.E.T. surface area (m^2) of the membrane, and $[C^+]$, $[A^-]$ are the concentrations of cation and anion in the aqueous phase. It is clear that the cellulose nitrate membrane filter is the most powerful of all the filters tested for the extraction of the ion pairs. It is highly probable that an electrostatic interaction between the polarized nitro-group and the ion pair plays an important role in the extraction. The contribution of each additional methylene group ($-\text{CH}_2^-$) to the value of $\log K_{\text{ex}}$ for solid-phase extraction was determined to be about 0.4; the value for solvent extraction is 0.6.

(Received February 8, 1995)

Keyword phrases

solid-phase extraction; membrane filter; trace analysis; preconcentration.