

NMRを用いる新規な不足当量同位体希釈分析法による  
環境有機物質の絶対定量

(研究課題番号 18550066)

平成18～19年度科学研究費補助金 (基盤研究(C))

研究成果報告書

平成20年5月

研究代表者 井村久則  
(金沢大学理工研究域物質化学系教授)

金沢大学附属図書館



1300-05178-7

NMRを用いる新規な不足当量同位体希釈分析法による  
環境有機物質の絶対定量

(研究課題番号 18550066)

平成18～19年度科学研究費補助金 (基盤研究(C))

研究成果報告書

金沢大学附属図書館



1300-05178-7

平成20年5月

研究代表者 井村久則  
(金沢大学理工研究域物質化学系教授)

著 者 寄 贈

## はしがき

近年、国際的な環境保全、貿易、食の安全に関わる分析値の質の保証が重要な課題となっており、様々な無機・有機物質に対しSIトレーサビリティが証明された信頼性の高い分析法が必要となっている。現在、トレーサビリティの最上位に位置付けられる基準分析法として、重量分析、滴定、電量分析、同位体希釈質量分析(IDMS)が知られている。これらの分析法は検量線も比較標準も使用せずに物質質量(モル)を決定できる絶対定量法であるが、対象は主に元素や無機化合物、有機金属、一部の有機化合物であり、種類の多い有機物質への適用は必ずしも容易ではない。しかし、ダイオキシン、環境ホルモン、残留農薬問題に見られるように、微量有機化合物の定量が益々重要になってきており、生体・環境関連の有機化合物を対象とする絶対定量法、並びにそれを用いた標準物質の開発が必要である。

定量目的成分に対し不足当量の反応試薬を用いてその一部を分離し、そこに含まれる同位体を検出することによって定量する方法は不足当量分析法として知られる。当初は放射性同位体希釈法や放射化分析法と組み合わせられていたが、著者らは不足当量分離とIDMSを組み合わせた不足当量同位体希釈質量分析法、さらに、多核NMRと組み合わせた不足当量同位体希釈NMR分析法を開発した。さらに、リチウムの定量において、不足当量試薬による化学分離も必要としないシグナル分離に基づいた新しい不足当量同位体希釈NMR分析法を開発した。このように、これまで放射性同位体あるいは安定同位体とそれらの検出法を組み合わせた様々な不足当量法が開発されてきたが、有機化合物の定量法は研究されてこなかった。

NMRでは試薬と結合した目的成分の同位体は、その化学交換がNMRタイムスケール内で十分に遅い場合には、元の成分とは異なる化学シフトを示すはずであり、前述の不足当量シグナル分離によって絶対定量できる。一方、化学交換が速い場合、例えばルイス塩基性を有する有機化合物(L)はルイス酸性の常磁性ランタニド錯体に錯形成し、Lのプロトン化学シフトは著しく変化するが、一般にランタニド付加錯体とLとの交換が速いため、NMRシグナルは融合し一つのシグナルを与える。この場合、ランタニドにより誘起されるLの化学シフト変化は、付加錯体中のLのモル分率の関数になるはずであり、新規な不足当量法の開発が期待される。

本研究では、生体・環境関連の含酸素有機化合物としてフタル酸ジ(2-エチルヘキシル)(DEHP)、ジメチルスルホキシド(DMSO)、ポリエチレングリコール400ジメチルエーテル(PEG)、ポリオキシエチレン(10)オクチルフェニルエーテル(TX100)を取り上げ、ルイス酸性の高いヘキサフルオロアセチルアセトン錯体(Ln(hfa)<sub>3</sub>)との付加錯体生成反応を溶媒抽出法とNMR法により研究した。抽出平衡解析により付加錯体の組成とそれぞれの付加錯体生成定数を決定した。

NMR法では、化学シフト変化を解析することによって生成定数を決定するとともに、付加錯体生成時の化学シフト値を求めた。以上の知見に基づき、含酸素有機化合物に対して不足当量のLn(hfa)<sub>3</sub>を用い、化学シフトを用いたNMRによる新規な絶対定量法を開発した。DMSO溶液をモデル試料としEu(hfa)<sub>3</sub>による不足当量錯形成の最適条件について検討し、定量法の精度・正確さについて評価した。<sup>1</sup>H-NMR測定の一連の繰り返し精度は0.01%と極めて良好であり、検量線なしで精度良く正確に定量できることを示した。

## 研究組織

研究代表者	井村久則 (金沢大学大学院自然科学研究科教授) (平成20年4月より金沢大学理工研究域 物質化学系教授)
研究分担者	大橋弘三郎 (茨城大学理学部教授)
研究分担者	大橋 朗 (茨城大学理学部講師)

## 交付決定額 (配分額)

	直接経費	間接経費	合 計
平成18年度	2,100 千円	0 千円	2,100 千円
平成19年度	1,300 千円	390 千円	1,690 千円
総 計	3,400 千円	390 千円	3,790 千円

## 研究発表

### (1) 雑誌論文

1. Synergistic Extraction of Aluminium(III) and Gallium(III) with 8-Quinolinol and 3,5-Bis(trifluoro- methyl)phenol into heptane  
A. Ohashi, C. Ebihara, H. Imura, K. Ohashi, *Solv. Extr. Res. Devel. Jpn*, **13**, 147-154 (2006).
2.  $k_0$ 法を用いる中性子放射化分析法の信頼性評価と環境エアロゾル試料への適用  
宮田賢, 丹治輝, 井村久則\*, 松江秀明, 米沢仲四郎, *分化*, **55**, 689-699 (2006).
3. Association of Tris(pentane-2,4-dionato)chromium(III) with Modifiers of Hydrogen-bond Donor in Supercritical Carbon Dioxide  
A. Ohashi, H. Hoshino, H. Imura, K. Ohashi, *Anal. Sci.*, **22**, 1399-1401 (2006).
4. Absolute Determination Method for Trace Quantities of Enantiomer of Glufosinate by  $\gamma$ -Cyclodextrin Modified Capillary Zone Electrophoresis Combined with Solid-phase Extraction and On-capillary Concentration  
T. Asami, H. Imura, *Anal. Sci.*, **22**, 1489-1493 (2006).
5. Enhancement of the Extraction of Lanthanide(III) with 2-Thenoyltrifluoroacetone in the Presence of Foreign Metal(III) Ions: Coextraction of light lanthanide(III) with  $Al^{3+}$ ,  $Sc^{3+}$ , and  $Fe^{3+}$   
N. Kameta, H. Imura\* and K. Ohashi, *Solv. Extr. Res. Devel., Jpn*, **14**, 97-104 (2007).
6. Cloud Point Extraction Equilibrium of Lanthanum(III), Europium(III) and Lutetium(III) Using Di(2-ethylhexyl)phosphoric Acid and Triton X-100  
A. Ohashi, T. Hashimoto, H. Imura, K. Ohashi, *Talanta*, **73**, 893-898 (2007).
7. 浮遊粒子状物質の組成把握及び発生源推定—新しい元素分析手法を用いた解析—  
岡田和則, 井村久則, 野口高明, 長谷川博, 北和之, 茨城県霞ヶ浦環境科学センター年報, 第2号2006, 130-137 (2007).
8. Hydration Effect on the Liquid-Liquid Distribution of Tris(8-quinolinolato)-Aluminium(III), -Gallium(III) and -Indium(III)  
H. Imura, T. Ozawa, A. Ohashi and K. Ohashi, *Solv. Extr. Res. Devel., Jpn*, in press.

### (2) 学会発表

1. 二三の新規な長鎖アルキル8-キノリノール誘導体によるガリウム(III)の固相抽出  
大橋 朗, 羽鳥奈穂子, 井村久則, 大橋弘三郎, 第67回分析化学討論会, 秋田大学(秋田市), 1002B, 2006.5.13-5.14 (Oral).

2. 4-イソプロピルトロポロンによる多核希土類金属錯体の抽出平衡と質量スペクトル  
井村久則, 海老澤三千恵, 大橋 朗, 大橋弘三郎, 野呂純二, 石垣知紀, 第23回希土類討論会, 学術総合センター(東京), 2C-06, 2006.5.30-5.31 (Oral).
3. キャピラリー電気泳動によるアルキルフェノール異性体の分離に対するシクロデキストリンの効果  
押野武史, 浅見貴幸, 井村久則, 大橋 朗, 大橋弘三郎, 日本分析化学会第55年会, 大阪大学(豊中市), F3028, 2006.9.20-9.22 (Oral).
4. キャピラリー電気泳動と蛍光分光及びNMRによるダンシル含リンアミノ酸とシクロデキストリンの包接平衡の解明  
浅見貴幸, 井村久則, 大橋 朗, 大橋弘三郎, 日本分析化学会第55年会, 大阪大学(豊中市), F3007, 2006.9.20-9.22 (Oral).
5. 超臨界二酸化炭素/水間における種々の8-キノリノール誘導体の分配挙動—正則溶液論に基づく考察—  
大橋 朗, 大和宏司, 井村久則, 大橋弘三郎, 日本分析化学会第55年会, 大阪大学(豊中市), P1095, 2006.9.20-9.22 (Poster).
6. 超臨界二酸化炭素—水系におけるガリウム(III)の8-キノリノールによる抽出に及ぼす3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェノールの協同効果  
福田和幸, 大橋 朗, 井村久則, 大橋弘三郎, 第25回溶媒抽出討論会, 金沢工業大学(野々市町), P-20, 2006.11.3-11.4 (Poster).
7. マイクロ二相流によるコバルト(III)錯体の分配定数の測定  
松尾美那, 井村久則, 大橋 朗, 大橋弘三郎, 第25回溶媒抽出討論会, 金沢工業大学(野々市町), B-7, 2006.11.3-11.4 (Oral).
8. 1-プロパノール/水/クロロホルム混合系における $\beta$ -ジケトンによる希土類イオンの抽出挙動  
大橋 朗, 橋本拓磨, 佐飛 督, 井村久則, 大橋弘三郎  
日本化学会第87春季年会, 関西大学(吹田市), 1PC-057, 2007.3.25 (Poster)
9. 銅(II)、2,2'-ビピリジル及びキラルセクターとして $\gamma$ -シクロデキストリンを用いるキャピラリー電気泳動によるロイシルロイシンのキラル分離  
浅見貴幸, 井村久則, 大橋 朗, 大橋弘三郎  
日本化学会第87春季年会, 関西大学(吹田市), 2L3-41, 2007.3.26 (Oral)
10. 疎水性ピリジリアゾ配位子とパラジウム(II)の液液界面における錯生成および微結晶生成  
大橋 朗, 君成田隆房, 井村久則, 大橋弘三郎  
第68回分析化学討論会, 宇都宮大学(宇都宮市), P2095, 2007.5.20 (Poster)

11. マイクロ二相流による金属錯体の分配速度と分配定数の同時測定  
井村久則, 松尾美那, 大橋 朗, 大橋弘三郎  
第68回分析化学討論会, 宇都宮大学(宇都宮市), P2081, 2007.5.20 (Poster)
12.  $\beta$ -ケトエノール型抽出剤におけるドナー元素転換の効果  
平澤衣里, 平山直紀, 會澤宣一, 井村久則  
第26回分析化学中部夏期セミナー, インテック大山(富山市), P-03, 2007.9.9 (Poster)
13. 環化錯形成能を有するマスキング剤としてのイミノオキシム型配位子  
渡邊怜子, 平山直紀, 井村久則  
第26回分析化学中部夏期セミナー, インテック大山(富山市), P-02, 2007.9.9 (Poster)
14. イオン液体三相抽出系における金属イオン分離のメカニズム  
細川円香, 平山直紀, 井村久則  
第26回分析化学中部夏期セミナー, インテック大山(富山市), P-01, 2007.9.9 (Poster)
15. イミダゾリウム構造を有する親イオン液体性キレート抽出試薬の開発  
森田圭介, 平山直紀, 井村久則  
日本分析化学会第56年会, 徳島大学(徳島市), E1026, 2007.9.19 (Oral)
16. イオン液体キレート抽出系における溶媒カチオン化学種の効果  
木谷径治, 平山直紀, 井村久則  
日本分析化学会第56年会, 徳島大学(徳島市), E1025, 2007.9.19 (Oral)
17. ランタニド(III)-含フッ素 $\beta$ -ジケトンキレートと含酸素有機化合物の相互作用  
佐々木圭太, 井村久則, 大橋 朗, 大橋弘三郎  
日本分析化学会第56年会, 徳島大学(徳島市), I1012, 2007.9.19 (Oral)
18. 次亜塩素酸ナトリウム水溶液によるカテキンの呈色反応とその緑茶葉簡易分析への応用  
吉野由理, 平山直紀, 井村久則, 松本 健  
日本分析化学会第56年会, 徳島大学(徳島市), P2064, 2007.9.20 (Poster)
19. 臭素化した長鎖アルキル基を有する8-キノリノール誘導体によるモリブデン(VI)の抽出挙動  
藤峯江里, 大橋 朗, 井村久則, 大橋弘三郎  
日本分析化学会第56年会, 徳島大学(徳島市), E2002, 2007.9.20 (Oral)
20. アンモニウム塩を融剤として用いる金属ルテニウムの酸化融解法  
石山仁大, 平山直紀, 井村久則, 松本 健  
日本分析化学会第56年会, 徳島大学(徳島市), A3020, 2007.9.21 (Oral)

21. 8-キノリノール誘導体担持樹脂によるモリブデン(VI)の固相抽出のための基礎検討  
大橋 朗, 藤峯江里, 羽鳥奈穂子, 井村久則, 金 幸夫, 大橋弘三郎  
第26回溶媒抽出討論会, 北九州国際会議場(北九州市), O-15, 2007.11.9 (Oral)
22. 窒素を配位原子とする $\beta$ -ケトエノール類似抽出剤の利用可能性  
平澤衣里, 平山直紀, 會澤宣一, 井村久則  
第26回溶媒抽出討論会, 北九州国際会議場(北九州市), P-06, 2007.11.8 (Poster)
23. ジオクチルジチオカルバミン酸による銅(II)の抽出挙動と長鎖アルキル基の効果  
萩原拓生, 井村久則, 平山直紀, 大橋 朗, 大橋弘三郎  
第26回溶媒抽出討論会, 北九州国際会議場(北九州市), O-13, 2007.11.8 (Oral)
24. 水-THF-イオン液体分相系における金属イオンの分配挙動  
肥後卓豪, 平山直紀, 井村久則  
平成19年度日本化学会近畿支部北陸地区講演会と研究発表会, 金沢大学(金沢市), C19, 2007.11.10 (Poster)
25. イオン液体キレート抽出系におけるイオン液体化学構造の効果  
木谷径治, 平山直紀, 井村久則  
平成19年度日本化学会近畿支部北陸地区講演会と研究発表会, 金沢大学(金沢市), C18, 2007.11.10 (Poster)
26. ランタニド(III)- $\beta$ -ジケトンキレートと含酸素有機物質の付加錯体生成に関する抽出及びNMR研究  
佐々木圭太, 井村久則, 大橋 朗, 大橋弘三郎  
平成19年度日本化学会近畿支部北陸地区講演会と研究発表会, 金沢大学(金沢市), C09, 2007.11.10 (Poster)
27. Novel isotope dilution analysis for lithium by substoichiometry using NMR  
H. Imura, Y. Ito, A. Ohashi, K. Ohashi  
International Symposium on Metallomics 2007, Nagoya Congress Center (Nagoya, Japan), 2007.11.28-12.1 (Poster)

### (3) 図書

1. 第5版実験化学講座, 20-1分析化学, 3分離分析, 3.1溶媒抽出, 3.1.2抽出試薬・金属抽出, 日本化学会編, 丸善, 2007年1月, (執筆部分, pp.85-97)



## 研究成果目次

1. Synergistic Extraction of Aluminium(III) and Gallium(III) with 8-Quinolinol and 3,5-Bis(trifluoromethyl)phenol into heptane --- 1
2.  $k_0$ 法を用いる中性子放射化分析法の信頼性評価と環境エアロゾル試料への適用 --- 11
3. Association of Tris(pentane-2,4-dionato)chromium(III) with Modifiers of Hydrogen-bond Donor in Supercritical Carbon Dioxide --- 23
4. Absolute Determination Method for Trace Quantities of Enantiomer of Glufosinate by  $\gamma$ -Cyclodextrin Modified Capillary Zone Electrophoresis Combined with Solid-phase Extraction and On-capillary Concentration --- 27
5. Enhancement of the Extraction of Lanthanide(III) with 2-Thenoyltrifluoroacetone in the Presence of Foreign Metal(III) Ions: Coextraction of light lanthanide(III) with  $Al^{3+}$ ,  $Sc^{3+}$ , and  $Fe^{3+}$  --- 33
6. Cloud Point Extraction Equilibrium of Lanthanum(III), Europium(III) and Lutetium(III) Using Di(2-ethylhexyl)phosphoric Acid and Triton X-100 --- 43
7. 浮遊粒子状物質の組成把握及び発生源推定—新しい元素分析手法を用いた解析— --- 49
8. ランタニド(III)キレートを用いる含酸素有機化合物の不足当量NMR定量法の開発 --- 57