

ノ ー ト

表面修飾シリカゲルにおける重金属イオンの分配・放出過程の解析

近間 克己^{*1}, 中島 淳一², 松尾 美那², 中谷 清治³

1 緒 言

表面が化学修飾された多孔性微粒子は、様々な物質の固相抽出・分離において有用である。金属配位子となる官能基やオクタデシルシリル基で表面修飾されたシリカゲルは、微量金属の定量や有機分子などの分離分析に利用されている^{1)~3)}。例えば無機塩濃度が高く、微量金属の定量分析が難しい試料において、目的微量元素の分析の前処理法として、表面修飾された多孔性微粒子を用いた例が報告されている^{4)~7)}。これら表面修飾された多孔性微粒子は、官能基により特定の金属や有機物を分配でき、分離液のpH値を変化させることによって、目的成分を放出できるため、分離分析には欠かすことのできない媒体である。しかしながら、それら多孔性微粒子における溶質の分配・放出過程はまだ不明な点も多く、直接測定した例は少ない^{8)~10)}。高分子微粒子における溶質の分配過程を共焦点蛍光顕微鏡を用いて測定した例があるが、速度論的な詳細な議論はできていない⁹⁾。特に金属の分配・放出に関しては、一般的には粒子内拡散が律速になると考えられているが、官能基との間の静電的相互作用や配位による錯生成も考慮する必要がある。しかしながらその動的挙動の直接測定は難しく、ほとんど報告例がない。それらの動的な知見は、メカニズムの解明のみならず、分離媒体としての固体微粒子設計の面からも重要である。

本論文では、表面修飾シリカゲルにおける金属の分配・放出過程を直接測定し、そのメカニズムについて明らかにした。表面修飾シリカゲルにはトリアミンまたはチオールで修飾されたシリカゲルを用いた。重金属であるAu(III)とCu(II)の単一表面修飾シリカゲル微粒子における分配・放出過程について、マイクロキャピラリー操作・顕微吸収法を用いて測定した。顕微吸収法から求めた分配平衡時の吸光度の金属濃度及び微粒子サイズ依存性と、走査型

電子顕微鏡-エネルギー分散型X線分光法(SEM-EDS)から求めた断面分析による金属分布から、金属の分配挙動を明らかにした。さらに微粒子細孔中における溶質の拡散や細孔壁での錯生成・解離過程などの観点からAu(III)、Cu(II)の分配・放出速度について議論した。

2 実 験

球状の表面修飾シリカゲルとしてQuadraSil™-TA(Q-TA, Reaxa製)及びQuadraSil™-MP(Q-MP, Reaxa製)を用いた。重金属としてHAuCl₄(東京化成工業製, EP grade)とCuSO₄·5H₂O(Koso Chemical Co., Ltd製, GR gradeまたは和光純薬工業製, SP grade)をそのまま用いた。

金属の分配過程の単一微粒子測定はマイクロキャピラリー操作・顕微吸収法を用いて行った¹⁰⁾。表面修飾シリカゲルは、あらかじめ0.01 M KCl水溶液中に1日浸漬させて用いた。光学顕微鏡(オリンパス製, IX-70)下で、マイクロキャピラリーマニピュレーション(ナリシゲ製, MN-151, MMW-200/IM-16)により、単一表面修飾シリカゲル粒子(直径20~60 μm)をAuCl₄⁻{水相中のAu(III)濃度([Au(III)]_w)=5×10⁻⁵~1×10⁻³ M}またはCu²⁺{水相中のCu(II)濃度([Cu(II)]_w)=1×10⁻³~5×10⁻³ M}を含む2 mLの0.01 M KCl水溶液(少量の塩酸を用いてpH=6に調整)に添加した。今の系では、粒子はセルの底に沈み動かなかった。対物レンズで単一微粒子の中心にプローブ光を導入し、透過した光をコンデンサレンズで集光したのち、光ファイバーを通じてマルチチャンネル光検出器(浜松ホトニクス製, PMA11, C7473-36)で光強度測定を行った。参照光として粒子近傍の溶液中における光強度を用い、吸収スペクトルとした。また放出過程の単一微粒子測定は、分配平衡に達した単一微粒子を重金属の入っていない0.01 M KCl(pH=6)または0.01 M HCl(pH=2)の水溶液(2 mL)にマイクロキャピラリーマニピュレーションにより添加して行った。分配・放出速度測定の間ゼロは、試料溶液に単一微粒子を添加した時点とした。試料溶液2 mLに単一の微粒子のみ添加して測定するため、測定前後のpHはほとんど変化しなかった。

断面分析は、1 mM AuCl₄⁻を含む0.01 M KCl(pH=6)

* E-mail: chikamak@nissanchem.co.jp

¹ 日産化学工業株式会社機能性材料事業部: 101-0054 東京都千代田区神田錦町 3-7-1

² 日産化学工業株式会社物質科学研究所物質解析研究部: 274-8507 千葉県船橋市坪井西 2-10-1

³ 筑波大学数理解析系化学域: 305-8571 茨城県つくば市天王台 1-1-1

水溶液に Q-TA または Q-MP を入れて分配平衡とし、濾過して減圧乾燥後に、エポキシ樹脂に埋め込んでからウルトラミクロトームで断面出しを行い、SEM-EDS (SEM: JEOL, JSM7400F; EDS: Oxford, INCA) で行った。

表面修飾シリカゲルの細孔直径 (d_p) と細孔容積 (V_p) は自動比表面積/細孔分布測定装置 (BEL Japan, Inc., BELSORP-mini) によりガス吸着 BET 法で測定した。

3 結果と考察

単一 Q-TA 粒子に Cu(II) を分配させた際の吸収スペクトルの時間変化を Fig. 1 に示す。Cu(II)/Q-MP 系では十分な着色が観測されず、吸収スペクトル測定はできなかった。Au(III) 系では 400~750 nm で吸収は観測されたが、この範囲にピークはなかった。分配過程では時間とともに吸光

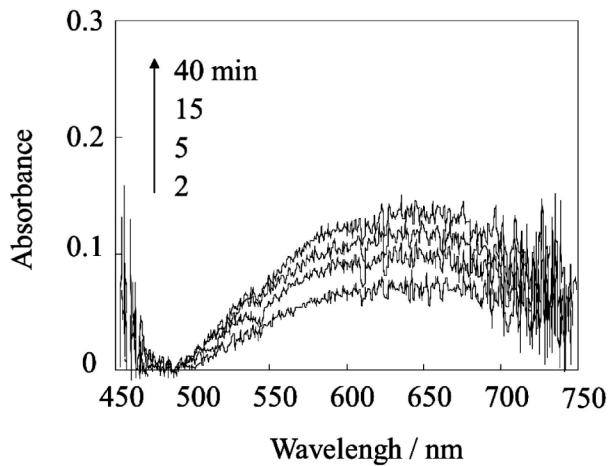


Fig. 1 Time dependence of the absorption spectrum of Cu(II) ($[Cu(II)]_w = 1$ mM at pH=6) in a single Q-TA microparticle ($r = 21$ μm)

度は増加し一定値に達した。速度論及び平衡論的解析には、Cu(II)/Q-TA 系ではピーク波長近傍 (± 5 nm) の吸光度の平均値を、Au(III) 系では 410 nm (± 1 nm) における吸光度の平均値を用いた。分配平衡時における吸光度の粒子半径 (r) 依存性をプロットすると、Au(III)/Q-TA 及び Cu(II)/Q-TA 系では吸光度は r に正比例したが、Au(III)/Q-MP 系では r を変化させても吸光度は一定であった (Fig. 2)。溶質が粒子内部まで均一に分布していると、 $2r$ を光路長としたランベルトの法則に従って、吸光度と r は正比例関係となる。Au(III)/Q-TA と Cu(II)/Q-TA 系では、Au 及び Cu は粒子内部まで存在しているものと考えられる。Au(III)/Q-MP 系では、Au が粒子表面層のみに存在しているため吸光度が r に依存しないものと予想される¹¹⁾。

SEM-EDS を用いて分配した Au の微粒子内分布を調べた。Au(III)/Q-MP と Au(III)/Q-TA 系における断面元素分布を Fig. 3 に示す (白い部分に各元素が多く存在する)。Q-TA では粒子全体に Au が検出されており、Au が粒子内部まで存在していることが分かった (Fig. 3a)。Q-MP では Au は表面層のみに存在していることが分かった (Fig. 3b)。分配前における Q-TA や Q-MP からは Au は検出されなかった。Q-MP ではチオール由来の S が粒子内に均一に存在していることから、チオール基は粒子における細孔壁に均一に修飾されていると考えられる。つまり Q-MP の化学修飾が球状粒子の表面層のみではなく、Au が表面層だけに存在していると考えられる。チオール基を有する化合物により還元され Au 微粒子が生成すると報告されているので¹²⁾、表面層で Au が析出し、粒子内部への Au(III) の移動が阻害されているものと考えられる。これらの結果は顕微吸光分析による吸光度の r 依存性の結果と対応していた。

Q-TA 系の金属イオンの分配・放出速度を Fig. 4 に示す。

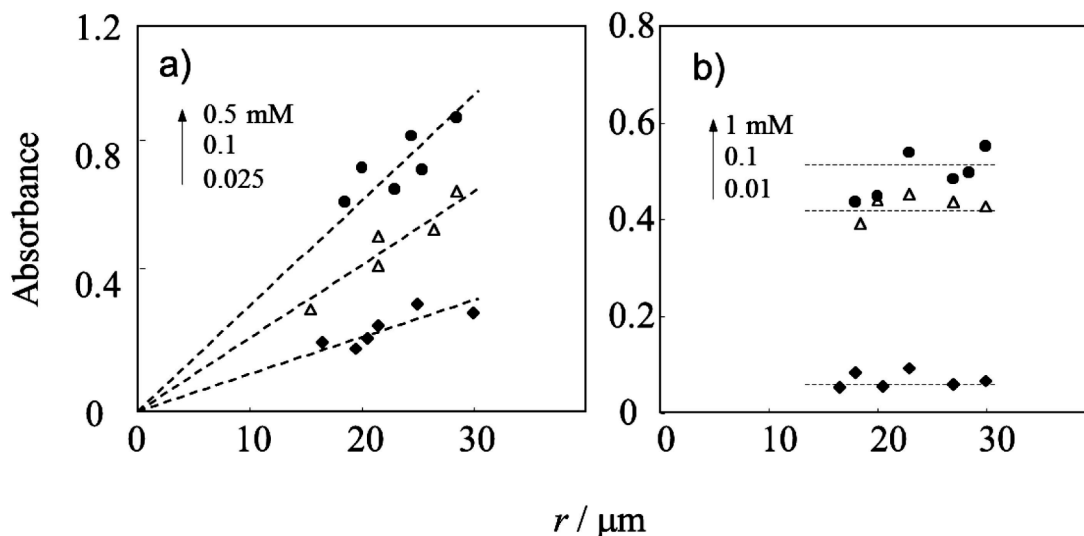


Fig. 2 Particle-radius dependence of the absorbance of Au(III) in single (a) Q-TA or (b) Q-MP microparticles for various $[Au(III)]_w$ (pH=6) at the distribution equilibrium

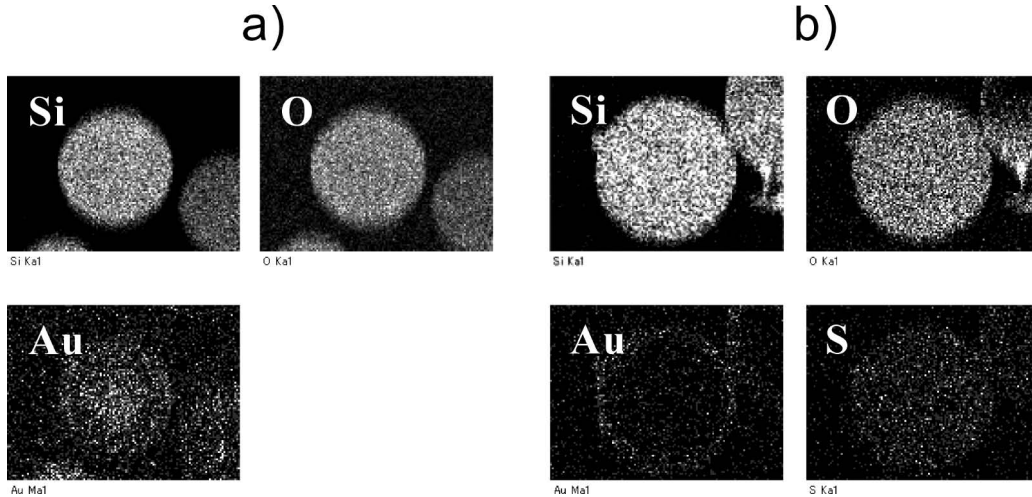


Fig. 3 Cross-sectional distribution of Si, O, Au or S for (a) Q-TA or (b) Q-MP at the distribution equilibrium of Au(III) ($[Au(III)]_w = 1 \text{ mM}$ at $\text{pH} = 6$)

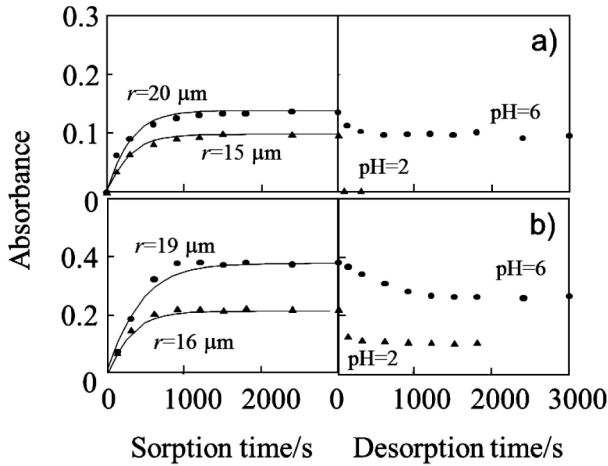


Fig. 4 Time dependencies of the absorbance of (a) Cu(II) or (b) Au(III) in single Q-TA microparticles for distribution ($[Cu(II)]_w = 3 \text{ mM}$, $[Au(III)]_w = 0.05 \text{ mM}$ at $\text{pH} = 6$) and release ($[Cu(II)]_w = [Au(III)]_w = 0$ at $\text{pH} = 6$ or 2) processes

The solid curves represent the simulations of absorbance using D_p of (a) $1.4 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ for $r = 20 \mu\text{m}$, $1.0 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ for $r = 15 \mu\text{m}$; (b) $1.0 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ for $r = 19 \mu\text{m}$, $1.0 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ for $r = 16 \mu\text{m}$.

分配・放出速度は、細孔内での溶質の拡散、細孔壁での吸着・錯生成、バルク溶液相と微粒子表面間の拡散などに依存すると考えられる。微粒子への分配では、しばしば微粒子細孔内拡散が律速になるので、実際に得られた吸光度の時間依存性を粒子内拡散方程式(式(1))を用いてシミュレーションした⁸⁾¹⁰⁾。

$$\frac{\partial C_p(r,t)}{\partial t} = D_p \left[\frac{\partial^2 C_p(r,t)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_p(r,t)}{\partial r} \right] \quad (1)$$

ここで $C_p(r,t)$ は微粒子内における金属濃度であり、 D_p は粒子内拡散係数である。もっとも良好に実測値を再現した D_p 値によるシミュレーション結果を Fig. 4 に実線で示す。微粒子細孔内拡散を仮定して求めた D_p は、 r に依存せず実験誤差内で同程度であった。

多孔質媒体中における細孔内拡散には、細孔内溶液中の拡散(ポア拡散)と細孔壁に沿った拡散(表面拡散)の二つの過程が考えられている。これらの過程を考慮したポア-表面拡散モデルでは D_p は式(2)で表される¹³⁾¹⁴⁾。

$$D_p = \frac{D_b H}{\tau_b(1+R)} + \frac{D_s R}{\tau_s(1+R)} \quad (2)$$

ここで、 D_b は水溶液中の拡散係数である。Cu(II)/C(I)のサイクリックボルタモグラムの掃引速度依存性から Cu(II)の D_b は $7.3 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ と求めた。Au(III)/Au(0)のサイクリックボルタモグラムは不可逆であったが、ピーク還元電流の掃引速度依存性から Au(III)の D_b は近似的に $3.3 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ と見積もった。 D_s は表面拡散係数、 τ_b と τ_s はそれぞれポア拡散と表面拡散に対する屈曲率である。 H は細孔直径 d_p (Q-TA: 5.9 nm) と吸着質直径 a ($AuCl_4^-$: 0.576 nm, Cu^{2+} : 0.174 nm) に依存した立体障害のパラメーター ($H = (1 - a/d_p)^2 [1 - 2.10(a/d_p) + 2.09(a/d_p)^3 - 0.95(a/d_p)^5]$) であり¹⁵⁾、 $AuCl_4^-$ 、 Cu^{2+} に対してそれぞれ H の値は 0.65, 0.89 である。 R は分配比であり、多粒子系での粒子への金属イオン分配量から見積もった。金属イオンを含む 0.01 M KCl 水溶液 20 mL に Q-TA を 0.01 ~ 0.02 g 添加し、分配平衡時の水相中の金属イオン濃度 (C_w) から Q-TA への分配量を求めた。Q-TA の細孔容積 $0.70 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ と細孔がない場合の固体の密度 (2.2 g cm^{-3})¹⁴⁾ より見積もった見かけの微粒子密度 (0.86 g cm^{-3}) から、粒子中の

Table 1 Distribution ratio (pH = 6) and D_{pore} calculated from the pore diffusion model

metal	R	$D_{\text{pore}}/\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$
Au(III)	2900	0.4×10^{-9}
Cu(II)	350	1.4×10^{-8}

金属イオン濃度 (C_s) を決定し, 多孔率 ε_p (0.68)¹⁴⁾ を用いて $R = C_s/(\varepsilon_p C_w)$ を求めた (Table 1). 式(2) では右辺の第1項がポア拡散, 第2項が表面拡散の寄与を表す. ここでは表面拡散は非常に遅いと仮定し, 近似的にポア拡散項のみから $\tau_b = 2$ ¹⁴⁾ として, ポア拡散係数 $D_{\text{pore}} (= D_b H / \{\tau_b (1 + R)\})$ の値を計算した (Table 1).

pH=6における分配過程の実測値から得られた D_p (Fig. 4b) と D_{pore} (Table 1) を比較すると, Au(III) ではほぼ同程度である. Q-TA系ではトリアミンはプロトン化して正電荷の吸着サイトを有し, 負電荷をもつ AuCl_4^- が吸着すると報告されている³⁾. カチオン性色素/シリカゲル系では, 解離したシラノール基の負電荷を有する吸着サイトにカチオン性色素が静電的相互作用で吸着するが, この系の分配過程における表面拡散係数は, 非常に小さくほぼゼロ ($\ll 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) と報告されている¹⁴⁾. 静電的相互作用で吸着する Au(III)/Q-TA系においても, 表面拡散係数は大きくても $10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 程度と予想される. そのため今回の系の分配過程は, 拡散モデルから見積もった値と同程度になったものと考えられる. Cu(II) の分配過程における実測値 D_p (Fig. 4a) は, 計算値 D_{pore} (Table 1) より一桁小さくなった. 表面拡散の寄与を含めると理論から求める計算値 D_p はさらに大きくなる可能性があり実測値と外れることから, 細孔内拡散は律速でないと考えられる. また, バルク水相から粒子表面への Cu^{2+} の拡散が律速となる場合の見かけの速度定数 $k_{\text{obs}} (= 3D_b/(r^2 R))$ は $r = 20 \mu\text{m}$ で 0.016 s^{-1} となり¹⁶⁾, 実測の吸光度の立ち上がり (Fig. 4a) と比較して非常に大きく, Cu^{2+} の水相中の拡散も律速段階とならない. Q-TA系では Cu^{2+} とトリアミンが錯生成すると報告されているので, 今の pH=6 での Cu(II)/Q-TA 系の分配速度はこの錯生成速度を観測しているものと予想される³⁾.

Q-TA系での pH=6 での放出は, Cu(II), Au(III) ともに分配過程と比較して非常に遅かった (Fig. 4). 水相の体積は単一微粒子の体積と比較して非常に大きいので, $R = 300 \sim 3000$ では平衡時に粒子中の金属の吸光度はほぼゼロとなるはずであるが, 観測している時間領域でほとんど変化しない成分も含まれていた. Cu(II) では錯体の解離反応が遅いことに起因するのかもしれない. Cu(II) を pH=6 で分配させたのちに pH=2 で放出させると, pH=2 では錯生成しにくい³⁾, 速やかに粒子から放出されたもの

と予想している (Fig. 4). Au(III) では Cl^- とのアニオン交換で正電荷をもつ吸着サイトから AuCl_4^- は放出されると考えられる. pH=6 での放出時に 1000 秒程度で減衰する 40 % 程度の成分は分配過程に観測される立ち上がり成分と同程度の時間領域で進行するので, 細孔内拡散が律速と考えられる. 一方, 60 % 程度の遅い成分の放出速度は細孔内拡散よりも遅いので, AuCl_4^- として分配後, Au(III) の化学形態や吸着状態が変化している可能性がある.

4 結 言

表面修飾シリカゲル Q-TA と Q-MP における Au(III) と Cu(II) の分配・放出挙動の速度論的解析を行った. マイクロキャピラリー操作・顕微吸収法を用いて単一微粒子測定を行い, その時間, 濃度, サイズ, pH 依存性から分配・放出機構について考察した. Au(III)/Q-TA系における粒子内拡散係数は, 実測値と理論から求めた計算値が同程度であったことから, 細孔内拡散が律速段階であると考えられた. Cu(II)/Q-TA系では粒子内拡散係数の実測値が計算値に比べて 1/10 程度となることから, 律速段階は細孔内拡散ではないことが予想された. 細孔表面の官能基の種類と電荷, 金属の形態によって, 分配・放出過程の律速段階が異なることを明らかにした.

文 献

- 1) I. M. El-Nahhal, B. A. El-Shetary, K. A. R. Salib, N. M. El-Ashgar, A. M. El-Hashash: *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **177**, 741 (2002).
- 2) I. M. El-Nahhal, N. M. El-Ashgar: *J. Organometallic Chem.*, **692**, 2861 (2007).
- 3) J. Nakajima, M. Ohno, K. Chikama, T. Seki, K. Oguma: *Talanta*, **79**, 1050 (2009).
- 4) Y. B. Qu: *Analyst*, **121**, 139 (1996).
- 5) R. R. Barefoot, J. C. Van Loon: *Talanta*, **49**, 1 (1999).
- 6) B. Mokhodoeva, G. V. Myasoedova, I. V. Kubrakova: *J. Anal. Chem.*, **62**, 607 (2007).
- 7) G. V. Myasoedova, O. B. Mokhodoeva, I. V. Kubrakova: *Anal. Sci.*, **23**, 1031 (2007).
- 8) K. Chikama, H. Kakizaki, K. Nakatani: *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **315**, 250 (2008).
- 9) H.-B. Kim, M. Hayashi, K. Nakatani, N. Kitamura, K. Sasaki, J. Hotta, H. Masuhara: *Anal. Chem.*, **68**, 409 (1996).
- 10) K. Nakatani, T. Sekine: *Langmuir*, **16**, 9256 (2000).
- 11) N. Kitamura, M. Hayashi, H.-B. Kim, K. Nakatani: *Anal. Sci.*, **12**, 49 (1996).
- 12) M. Nishi, T. Nakanishi, Y. Shimotsuma, K. Miura, K. Hirao: *J. Ceramic Soc. Jpn.*, **115**, 944 (2007).
- 13) J. Li, F. F. Cantwell: *J. Chromatogr. A*, **726**, 37 (1996).
- 14) T. Sekine, K. Nakatani: *Chem. Lett.*, **33**, 600 (2004).
- 15) W. M. Deen: *AIChE J.*, **33**, 1409 (1987).
- 16) K. Nakatani, M. Wakabayashi, K. Chikama, N. Kitamura: *J. Phys. Chem.*, **100**, 6749 (1996).

Analyses of the Distribution and Release Processes of Heavy Metal Ions in Surface-modified Silica Gel Systems

Katsumi CHIKAMA^{*1}, Junichi NAKAJIMA², Mina MATSUO² and Kiyoharu NAKATANI³

* E-mail : chikamak@nissanchem.co.jp

¹ Performance Materials Department, Nissan Chemical Industries, LTD., Kowa Hitotsubashi Building, 3-7-1, Kanda-Nishiki-cho, Chiyoda-Ku, Tokyo 101-0054

² Analysis Research Department, Chemical Research Laboratories, Nissan Chemical Industries, LTD., 2-20-1, Tsuboi-nishi, Funabashi-shi, Chiba 274-8507

³ Division of Chemistry, Faculty of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba, 1-1-1, Tennoudai, Tsukuba-shi, Ibaraki 305-8571

(Received November 27, 2015; Accepted January 27, 2016)

Distribution and release processes of heavy-metal ions between spherical surface-modified silica gel microparticles and water were analyzed by microcapillary manipulation and absorption microspectroscopy. Silica gel modified with triamine (QuadraSil-TA, Q-TA) or thiol groups (QuadraSil-MP, Q-MP) was used as a surface-modified silica gel. A single microparticle was injected into an aqueous HAuCl_4 or CuSO_4 solution containing 0.01 M KCl (pH = 6), and the distribution rate of the metal ion from water into the microparticle was measured. The rate of release of Au(III) or Cu(II) from Q-TA into water (pH = 6) was much smaller than that of the distribution of the metal. The microparticle radius dependence of the absorbance of the metal in the microparticle and distribution of the metal by cross-sectional SEM-EDS analysis at the distribution equilibrium indicate that Au(III) and Cu(II) distribute into the microparticle interior for Q-TA, while Au(III) distributes at the outer layer in the spherical microparticle for Q-MP. The distribution processes were analyzed as the intraparticle diffusion, and the diffusion coefficient (D_p) observed in the present systems was compared with that calculated from the theoretical pore and surface diffusion model. We consider that the rate-determining step of the distribution of Au(III) in the Q-TA (pore diameter = 5.9 nm) system is the intraparticle diffusion of AuCl_4^- . On the other hand, the distribution of Cu(II) into Q-TA was much slower than the intraparticle diffusion.

Keywords: surface-modified silica gel; distribution; release; kinetics; heavy metal ion; microspectroscopy.