

# ヘテロポリオキソモリブデン酸錯体生成に基づく キャピラリー電気泳動分析

## *Capillary Electrophoretic Analysis Based on the Formation of Heteropolyoxomolybdates*

中島 陽一\*

Yoichi Nakashima

(2001年7月16日 受理)

The capillary electrophoretic analysis (CE) has been widely used for ion analysis and/or separation due to high separation efficiencies and simple equipment in recent years. Despite many advantages, CE methods have the low sensitivity due to the limitation of the apparatus.

The formation of heteropolyoxomolybdates has been applied to the spectrophotometric and voltammetric determination of various hetero-ions such as P(V) and Si(IV). In view of the high molecular absorptivity of polyoxomolybdates, the sensitivity of CE determination can be expected to be improved through the complex-formation. The author has demonstrated that heteropolyoxomolybdates of various structure-types including the Anderson type complex are easily formed at very low concentrations of Mo(VI) and various hetero-ions, and the polyoxomolybdates formed are kinetically stable in aqueous solution. It is also found that some polyoxomolybdates being unstable in aqueous solution can be stabilized by the presence of water-miscible organic solvents like CH<sub>3</sub>CN as auxiliary solvents.

On the basis of these findings, the complex-formation of heteropolyoxomolybdates was successfully applied to the oxidation-state analysis of a mixture of Cr(III) and Cr(VI), and of I(V) and I(VII). The simultaneous determination of Ga(III) and Al(III) was also possible because the migration peaks due to the Anderson complexes based on these oxo-anions were well separated. Finally, the sensitive determination method of P(V) has been developed.

キーワード：スペシエーション，キャピラリー電気泳動，ヘテロポリオキソモリブデート錯体，  
環境分析

### 1. はじめに

#### (1) スペシエーション

環境中に存在する溶存イオン種は，アコ錯体だけでなく，種々の有機，無機錯体，あるいはコロイド状態などの形態として存在する。さらに，ある場合では，複数の酸化状態をとることが知られている。このようなイオンの存在形態に応じて，生態系へ与える影響や

自然界の循環過程での挙動が異なることが指摘されて久しい。近年，以上のような観点から，イオン種の存在形態別の分離，定量ならびに環境中における分布を研究することや，それら個々の化学的性質を研究することが重要視されている。このような，状態別の化学的研究は，スペシエーションと呼ばれ，環境化学，微生物学，医学など様々な分野で注目されている<sup>1) -3)</sup>。

#### (2) キャピラリー電気泳動法

分離分析手法の一つであるキャピラリー電気泳動法(CE)は1981年，J.W. JorgensonとK.D. Lukacsによ

\* 評価技術部 環境化学グループ

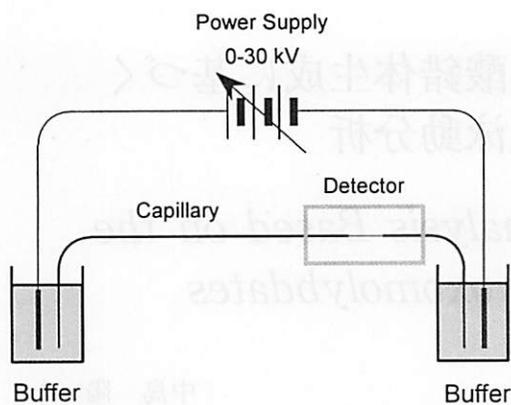


図 1 キャピラリー電気泳動装置の概略図  
Schematic representation of capillary electrophoresis.

って最初に報告された<sup>4)</sup>。本分析法では、簡便かつ高分離能が得られるため、急速にその応用範囲が広がり、また現在ではイオンクロマトグラフィー同様、多くの研究機関、企業などでイオン分析に用いられている。さらに、この手法を用い、スペシエーション的研究を行った例も数多くある<sup>5)</sup>。イオンクロマトグラフィーとは異なり、CE法では分離のためにカラムを必要としない。このため、同一キャピラリーで陰、陽イオンの分析が可能である。さらに、多種多様な測定条件が選択できるため、一般的なイオンに限らず、様々な分析が行える。

CE測定装置(図1)は直流高圧電源(0~30kV)、紫外可視検出器、泳動液のバイアル、電極および溶融シリカキャピラリー(内径20~100 $\mu$ m、長さ30~200cm)だけで構成され、非常に単純である。市販装置の多くは、これに加えてオートサンプラーとフォトダイオードアレイ検出器(多波長の光を同時に検出できる半導体検出器)を備えており、自動測定および泳動してきた物質の紫外可視吸収スペクトルをオンラインで測定することが可能である。CE測定装置のほとんどは、その構成上の制約から溶融シリカキャピラリー自身に光を透過させ、吸光度を測定している。そのため、光路長は溶融シリカキャピラリーの内径で制限される。このことがCEの欠点の一つである検出感度の低さにつながっている。

### (3) ポリオキソメタレート錯体

ポリオキソメタレート錯体とは、金属原子(Mo(VI), W(VI), V(V), Nb(V)など)に酸素原子が六配位および四配位した $MO_6$ 八面体や $MO_4$ 四面体が基本単位となり、これが頂点や稜を共有することで構築

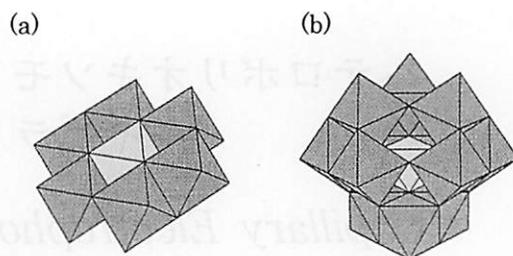


図 2 (a) Anderson 型および(b) Keggin 型構造  
正八面体(a, b), 正四面体(b)の頂点に酸素原子,  
中心に Mo もしくはヘテロ原子が存在する。  
The (a) Anderson and Keggin(b) Structure.

される、大きさが10~50 $\text{\AA}$ 、分子量が数千にもおよぶ金属酸化物である。本研究で用いた錯体種の構造を図2に示す。この種の錯体は、各種の均一および不均一触媒、顔料、表面処理剤など広い分野で用いられている<sup>6) 7)</sup>。

モリブデン酸は酸性条件下でリン酸、ケイ酸などの酸素酸イオンと選択的に錯形成し、脱水縮合錯体すなわちヘテロポリオキシモリブデート錯体を生成することが知られている。古くから現在に至るまで、この反応は各種酸素酸の高感度かつ簡便な定量法として吸光度分析に応用されている。このようにヘテロポリオキシモリブデート錯体の生成反応は分離分析化学的な観点からも有用なものと考えられる。しかし、その平衡は複雑でありかつ系に存在する溶存種が多岐にわたるため、系に存在する多くの錯体種から目的とする錯体のみを検出するには、種々の前処理が必要であった。したがって、一般的な分析化学的应用は上記の吸光度定量法しかなかった。また、上記のようなスペシエーション的研究もリン酸および亜リン酸の同時比色定量<sup>8)</sup>、V(IV)およびV(V)の電気化学的定量<sup>9)</sup>など一部の例に限られていた。

### (4) 本研究の目的と意義

CE法では、同様の分離分析法である高速液体クロマトグラフィー(HPLC)などとは異なり、測定系との相互作用が小さいため、溶存平衡の研究にも応用されている。したがって、これをヘテロポリオキシモリブデート錯体の生成反応の検討に用いれば、より詳細な溶存種の研究が可能になるものと考えられる。さらに、ヘテロポリオキシモリブデート錯体は大きな吸光度を持つため、本錯形成反応をCEへ応用すれば通常の分析法に比べより高感度な定量分析が期待される。以上のような点に鑑み、本研究ではヘテロポリオキシモリブデート錯体の生成反応を詳細に検討し、分離分析法

に有用な錯形成反応系を見いだした。また、この反応をCE分析へ応用することにより、分離分析化学的な研究を行い、ヘテロポリオキソメタレート錯体がスペシエーションの研究に有用であることを示した。

## 2. 実験

大塚電子(株)製 CAPI-3200Q型キャピラリー電気泳動装置を用いて測定を行った。キャピラリーには内径75 $\mu$ m, 全長62.2cmの溶融シリカ管を用いた。泳動ピーク測定と同時にフォトダイオードアレイによるスペクトルの測定を行い、ポリオキソモリブデート錯体の同定も併せて行った。印加電圧は検出器側の電極を基準として表記した。

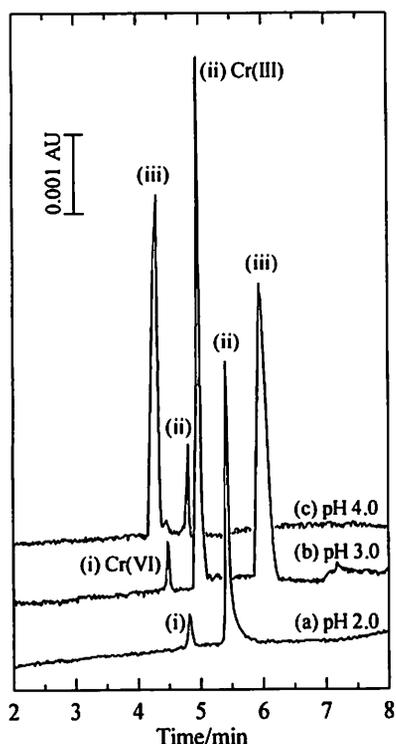


図3 Cr(III), Cr(VI)の同時分析

Electropherograms for a test solution containing  $5 \times 10^{-5}$  M Cr(VI),  $5 \times 10^{-5}$  M Cr(III),  $1 \times 10^{-3}$  M Mo(VI) and 0.1 M monochloroacetate buffer (pH 2.0). Applied voltage:  $-20.0$  kV.

pH values of the migration buffer (0.1 M monochloroacetate): (a) 2.0; (b) 3.0; (c) 4.0.

(i) Cr(VI); (ii) Cr(III); (iii) Mo(VI).

## 3. 結果と考察

### (1) Cr(VI)およびCr(III)の同時定量<sup>10)</sup>

環境科学的に重要度の高い、Cr(III)およびCr(VI)の同時定量に関する研究は、古くから試みられてきた。特に近年、キャピラリー電気泳動を用いる方法がいくつか報告されているが、いずれも試料の前処理に複雑な操作を必要としたり、反応の完結に時間を要するなどの欠点があった<sup>11) -13)</sup>。

一方、酸性水溶液中、高濃度のMo(VI)とCr(III)とを混合するとAnderson型の錯陰イオン $[\text{CrMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6]^{3-}$ が生成することはよく知られている。本研究において、この錯形成反応を詳細に検討した結果、室温、希薄条件下でも速やかに錯形成することを見いだした。しかし、Mo(VI)とCr(VI)とは反応しなかった。この錯形成反応をCEへ適用し、Cr(III), Cr(VI)の同時定量することを試みた(図3)。このような希薄溶液での錯形成反応はMo(VI)の妨害が少なく分析に優位に働く。また、この分析ではCr(III)は錯陰イオン $[\text{CrMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6]^{3-}$ として、Cr(VI)は酸素酸 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ として溶液中に存在する。詳しい検討の結果、図3の(b)のように両者の高感度かつ簡便な同時分析法として確立することができた。

### (2) I(V)およびI(VII)の同時定量<sup>14)</sup>

Mo(VI)とI(VII)との錯形成挙動について検討を行った。その結果、Cr(III)同様、I(VII)も室温下、希薄溶液においてAnderson型の錯体を容易に生成することがわかった。このI(VII)の錯形成反応およびCE分析についてさらに詳しい研究を行った。本錯形成反応を用いれば直接I(VII)を分析する場合に比べ約10倍程度の感度向上が見られた。さらに、本方法ではI(V)との同時分析が可能であり、その挙動を図4に示す。

### (3) サンプルスタッキング法

ヘテロポリオキソメタレート錯体生成に基づくCEのさらなる高感度化を目指し、サンプルスタッキング法について検討を行った。サンプルスタッキング法はCEにおける、オンライン濃縮法の一つであり、近年多くの研究がなされている。この手法をポリオキソメタレート錯体生成に基づくCEに適用した。その結果、電気泳動移動度の違いを利用した過渡的な等速電気泳動の手法により、Cr(III)の定量感度の向上、Si(IV)の $\alpha$ -、 $\beta$ -Keggin型異性体の相互分離などが可能であった。また、サンプルゾーンと泳動溶液との導電率の差を利用したスタッキングの手法によっても両者が可能であった。これらの手法によりCr(III)錯体のピ

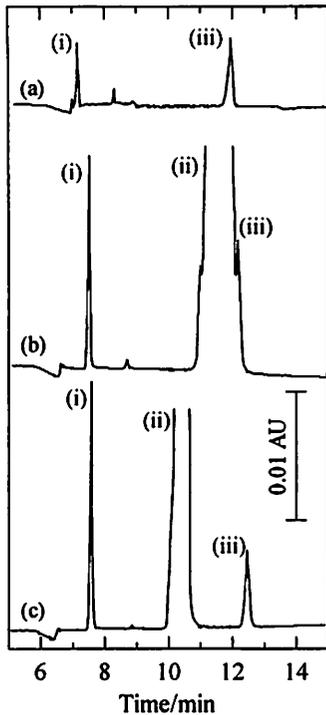


図4 I(V), I(VII)の同時分析

Electropherograms for a test solution containing  $1 \times 10^{-4}$  M I(VII),  $1 \times 10^{-3}$  M I(V),  $1 \times 10^{-2}$  M Mo(VI) and  $5 \times 10^{-2}$  M malonate buffer (the buffer pH was adjusted to be the same as the migration buffer). Applied voltage:  $-15$  kV.

pH values of the migration buffer ( $5 \times 10^{-2}$  M malonate buffer): (a) 2.5; (b) 3.5; (c) 4.0.

(i) I(VII); (ii) Mo(VI); (iii) I(V).

ーク高は3~5倍にもなった。また、Si(IV)の $\alpha$ -、 $\beta$ -Keggin型異性体の変換挙動をCE法により検討することが可能であった。

#### (4) Al(III)およびGa(III)の同時定量

Al(III)およびGa(III)は同族元素であり、その性質はきわめて似ている。そのため両者の分離分析は困難である。この点をふまえ、Cr(III)同様、Anderson型錯体を生成するAl(III)およびGa(III)のCEによる同時定量について研究した。室温下、Al(III)は水溶液中では $[AlMo_6O_{24}H_6]^{3-}$ の生成がきわめて遅かったが、試料溶液にアセトニトリルを添加することにより瞬時に錯形成することがわかった。一方Ga(III)は水もしくは水-アセトニトリル混合溶媒中の双方で容易にAnderson型錯体を生成した。Al(III)およびGa(III)は通常の色分析もしくは蛍光光度法では

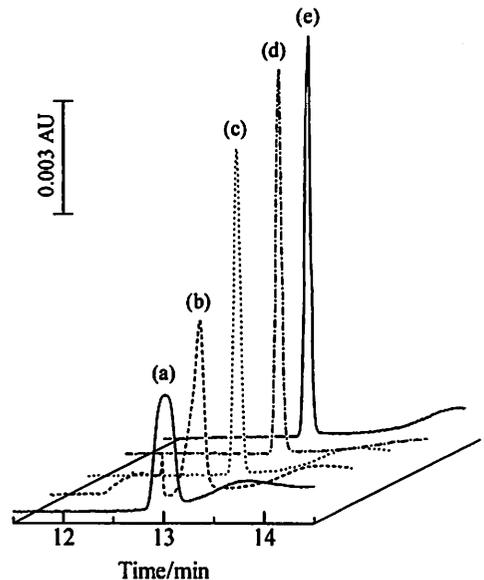


図5 P(V)分析時のスタッキング効果

Electropherograms for a  $1 \times 10^{-3}$  M Mo(VI)- $5 \times 10^{-5}$  M P(V)-60%(v/v)  $CH_3CN$  system containing 0.050 M of (a) HCl, (b)  $CF_3SO_3H$ , (c)  $H_2SO_4$ , (d)  $CH_3SO_3H$  or (e)  $p$ - $C_6H_3(CH_3)_2-2-SO_3H$ .

The migration electrolyte: 0.050 M HCl-60%(v/v)  $CH_3CN$ . Applied voltage:  $-8.5$  kV.

同時分析が困難であるが、CE分析では、一方が他方の10倍量存在してもその定量には妨害とならなかった。また、CE法において一般的な分析法であるインダイレクトUV法と比べほぼ10倍の感度向上が見られた。

#### (5) P(V)の高感度定量<sup>15)</sup>

ヘテロポリオキソメタレート錯体生成反応のさらなる応用を図るため、有機溶媒中での電気泳動分析について研究した。Mo(VI)とP(V)との反応により生成する錯陰イオン $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$ は水溶液中では不安定であるが、系に有機溶媒を添加すると安定化されることがわかった。このことにより、有機溶媒を泳動溶液とした、CE分析が可能であった。また、Mo(VI)とP(V)との脱水縮合反応に用いる酸の種類を変化させることによりCE分析中に一時的な等速電気泳動状態が生じ、 $p$ -キシレンスルホン酸を用いた場合、ピーク高さを3倍以上にすることができた(図5(e))。また、今回確立した分析法を河川水に適用した結果を表1に示す。このように今回得られた結果は、イオンクロマトグラフィー法(IC)および吸光光度法(COL)によ

表 1 P(V)分析時における吸光光度法, イオンクロマトグラフィー法, CE法の比較  
A comparison of the results obtained with COL, IC and CE method

Methods	Concentration range/M	Detection limits/M	River water	
			Found/ppm	RSD <sup>a</sup> , %
CE	$5 \times 10^{-7} - 5 \times 10^{-5}$	$1 \times 10^{-7}$	1.39±0.08	2.0
Indirect UV-CE <sup>b</sup>	$5 \times 10^{-6} - 5 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-6}$	1.32±0.23	5.9
IC	$5 \times 10^{-6} - 1 \times 10^{-3}$	$1 \times 10^{-6}$	1.22±0.18	4.9
COL <sup>c</sup>	$5 \times 10^{-7} - 5 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-7}$	1.33±0.02	0.5

a. Values obtained in 5 measurements.

b. Migration buffer; 3 mM K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>-0.2 mM TTAB-10 mM borate (pH 8.5). Applied voltage; -15.0 kV.

c. Path length; 25 mm.

って得られた値とよく一致し, 本分析法が実分析へも応用が可能であることを示すことができた.

#### 4. 終わりに

本研究ではヘテロポリオキソモリブデート錯体の生成反応のCE分析法への応用を研究し, 溶存する種々の錯体種の分離分析が可能であることを示した. このことにより, 様々なスペシエーション的研究が可能となる. 特にヘテロポリオキソモリブデート生成平衡を解析する際, 問題であった目的錯体種検出時の, 他の錯体種の妨害が回避できる. このため, ヘテロポリオキソモリブデートの分離分析化学への応用範囲が広がることが期待される.

#### 参考文献

- 1) M. Bernhardt, F.E. Brinkman, P.J. Sadler (Eds.), "The importance of Chemical 'Speciation' in Environmental Processes", Springer-Verlag, Berlin (1986).
- 2) E. Nieboer, *Analyst*, 117, 550 (1992).
- 3) M.G. van den Berg, *Anal. Chim. Acta*, 284, 461 (1994).
- 4) J.W. Jorgenson, K.D. Lukacs, *Anal. Chem.*, 53, 1298 (1981)
- 5) D.R. Baker, "Capillary Electrophoresis", John Wiley & Sons, Inc., New York (1995)
- 6) M.T. Pope, "Heteropoly and Isopoly Oxometalates", Springer-Verlag, Berlin (1983)
- 7) D.E. Katsoulis, *Chem. Rev.*, 98, 359 (1998)
- 8) S. Himeno, T. Ueda, H. Niiya, I. Iwai, T. Hori, *Anal. Sci.*, 13, 369 (1997)
- 9) S. Himeno, K. Kusuyama, M. Hashimoto, N. Ishio, *Anal. Sci.*, 14, 681 (1998)
- 10) S. Himeno, Y. Nakashima, K. Sano, *Anal. Sci.*, 14, 369 (1998)
- 11) G.Y. Jung, Y.S. Kim, H.B. Lim, *Anal. Sci.*, 13, 463 (1997)
- 12) A.R. Timerbaev, O.P. Semenova, W. Buchberger, G.K. Bonn, *J. Analyt. Chem.*, 354, 414 (1996)
- 13) S. Pozdniakova, A. Padaruskas, *Analyst*, 123, 1497 (1998)
- 14) Y. Nakashima, H. Shen, K. Kusuyama, S. Himeno, *Anal. Sci.*, 15, 725 (1999)
- 15) Y. Nakashima, T. Goto, I. Kitazumi, S. Himeno, *Electrophoresis*, in press.