

助成番号 0606

海水に溶存する重金属の存在状態に関する研究

高橋 (田中) 美穂

東京海洋大学海洋科学部

概要 海水に溶存する金属イオンの溶存状態を明らかにするためには、金属イオンの溶存状態の解析方法も含めて明らかにする必要がある。海洋における金属イオンは、これまで濾過などによって分別されて決められており、溶存鉄などは天然に存在する有機物と錯形成しているといわれているが、実際の金属イオン濃度は非常に低い。この濃度レベルでは、これまでは、溶存状態を直接観測する手法はなく、加水分解に基づいた平衡計算から溶存状態を推測していた。

海洋において、アルミニウムイオンに関しては、 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3^0$ などが溶存しているといわれているが、この結果は、溶存形態について溶液計算から求めたものである。金属イオンを直接的に溶存状態にまで踏み込んで研究するためには、どのような手法があるかを検討する必要がある。そこで、本研究では、検出部を質量分析計にして、対象となる元素と試料形態に適したイオン化方法を考察して、できるだけ感度の高い溶存解析系を構築し、得られた溶存状態を逐次検討した。イオン化部にエレクトロスプレー部を使用した質量分析計、ESI-MS を用いて、得られたアルミニウムの化学種の同定を行い、その結果をこれまでに報告されている ^{27}Al -NMR による結果と比較検討した。その結果、1 mmol/L 程度まで濃度の下がったアルミニウム水溶液では、塩化物イオン、硝酸イオンの塩であっても、 $[\text{Al}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ (m/z 97) が主な化学種であり、様々な化学種について ^{27}Al -NMR で得られた結果と ESI-MS によって得られたアルミニウム化学種は非常によく一致した。海水においてはアルミニウムの濃度が nmol レベルと、非常に低い一方で、塩化物イオンは mol オーダーと非常に高い状態にある。塩化物イオンのアルミニウムイオンに対する結合力の低さ(ルイス塩基としての弱さ)、また、mmol/L における挙動から、アルミニウムイオンは $[\text{Al}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ に代表される水酸基と結合した1量体が主であると推定される。さらに、ESI-MS によって鉄、マンガンなどの金属イオンの溶解挙動を明らかにし、海水中の溶存化学種を明らかにしていく必要がある。

また、海水における重金属は、有機物の陰イオンと錯体を形成していると報告されてきたが、シリカは、カルシウムと結合し、1量体を形成していることを観測できた。ストロンチウムイオンの方が結合が強いこと、また、ストロンチウム濃度がカルシウムイオンに比べて低いので直接観測はできなかったが、ストロンチウムイオンもシリカと結合して安定な錯体を形成していると考えられる。したがって、金属イオンと錯形成をする陰イオンとしてシリカも考えられる。

1. 研究目的

海水中に溶存する金属イオン、とくに、鉄、マンガン、アルミニウムイオンなどの溶存状態はこれまであまりわかっておらず、加水分解などの計算などから推定されてきた。したがって、海水に溶存する金属イオンの溶存状態を明らかにするためには、金属イオンの溶存状態の解析方法も含めて明らかにする必要がある。海洋における金属イオンは、これまで濾過などによって分別されて決められており、溶存鉄(Fe)、銅(Cu)、亜鉛(Zn)、カドミウム(Cd)などは天然に存在する有機物と錯形成しているといわれている¹⁾。その金属イオン濃度は、Fe で 0.2-2.5 nmol kg⁻¹、Cu で 0.5-6 nmol kg⁻¹、Zn で 0.05-9 nmol kg⁻¹、Cd では

0.001-1.1 nmol kg⁻¹と報告されている。このような濃度レベルでは、これまでは、溶存状態を直接観測する手法はなく、加水分解に基づいた平衡計算から溶存状態を推測していた。また、実際に錯形成する有機物はなにか、といったレベルの情報も明らかになっていない。

例えば、海洋におけるアルミニウムイオンに関しては、 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3^0$ などが溶存しているといわれている²⁾。しかし、この結果は、溶存形態について溶液計算から求めたものである。金属イオンを直接的に溶存状態にまで踏み込んで研究するためには、どのような手法があるかを検討する必要がある。ひとつの答えとしては、NMR が観測できる金属イオンであれば、濃度が低い場合でも、測定

において積算を重ねて、統計を稼いで解決する方法であろう。しかし、実際には、NMR によって測定可能な元素濃度は、珪素で、0.1 mol/L オーダーであり、アルミニウムイオンの場合にも 0.1 mol/L オーダーであるから、実際の濃度との 10^7 にも及ぶ差を克服することはきわめて困難である。

そこで、本研究では、もう一つの方法として、検出部を質量分析計にして、対象となる元素と試料形態に適したイオン化方法を考察して、できるだけ感度の高い溶存解析系を構築し、得られた溶存状態を逐次検討していくこととした。すなわち、さまざまな質量分析計によって溶存状態をよりよく測定できる機器を選定し、その条件を考察した。また、アルカリ金属の場合には、海水の中でシリカと錯形成をしていることもわかってきたので、この二点について報告を行う。特に前者を重点にして、報告を行う。

金属のイオン化と検出部としての質量分析計が必要となる。そこでさまざまな質量分析計を用いた結果、Electrospray ionization mass spectrometry (ESI-MS) によって得られたアルミニウムの溶存状態の結果を ^{27}Al -NMR の結果と比較することにした。アルミニウムに関しては、質量分析計として、ESI-MS を用いて海水の金属イオンの溶存状態について検討することを本研究の研究目的とした。金属イオンのイオン化には溶存状態を反映できるような方法はこれまでに報告されていなかった。というよりも天然に存在する水に含まれる金属イオンの状態分析を主眼として、測定する試みがなされていなかった。金属のイオン化として ESI による方法を、金属イオンの検出部としては、質量分析計を用いることで、海水レベルでの金属の溶存状態の測定方法の確立を試みる。申請者の事前の研究において、鉄、マンガン、アルミニウムイオンが ESI-MS によってイオン化されることは確認してあった。この研究の場合、ESI-MS によって得られた結果が、実際の溶存状態と判断してよいのかどうかが一番の問題となる。さらにこの ESI-MS による金属の溶存状態の研究において、海水中に含まれる「塩」の存在が大きな問題がある。この塩、特にナトリウムイオンと塩化物イオンに関しては、ESI におけるイオン化の機構に影響を与える。したがって、実際には金属イオンの濃度を十分に下げた上で、溶液化学的な計算も考慮に入れ、実際の海水ではどのように金属が溶けているかを明らかにしていくことを本研究の目的とする。本申請研究の目的として、金属イオンの特性に従って、塩化物イオン、加水分解との競争反応を視野に入れて海水中の

溶存状態の検討を行う。

2. アルミニウムイオンの溶存化学種の分析(実験 I)と結果

2.1 実験方法

特級の塩化アルミニウム六水和物 ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (関東化学(株))をミリQ水で溶かし、0.02, 0.1, 0.2, 1, 2, 10, 20, 100 mMの塩化アルミニウム水溶液を調製した。試料溶液のpHをTable 1に示した。これらの試料溶液をESI-MS (SHIMADZU LCMS-2010A)を用いて測定し、マススペクトルを得た。Fig. 1に LCMS-2010A のシステムを示す。

Table 1 Concentrations and pHs of AlCl_3 solutions

Concentration (mM)	pH
0.02	6.45
0.1	4.66
0.2	4.42
1	4.14
2	4.11
10	3.71
20	3.52
100	3.06

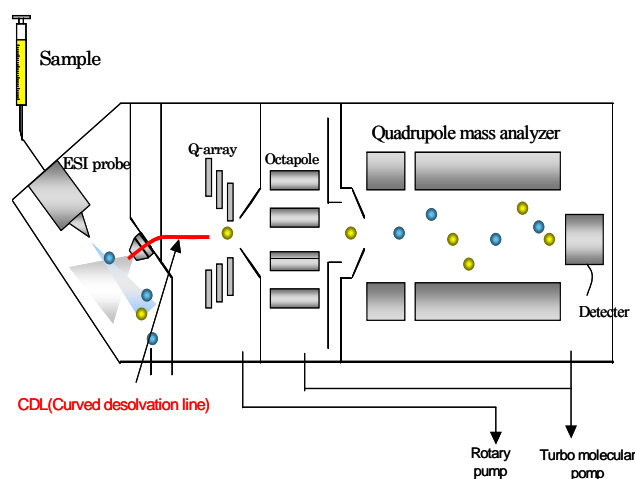


Fig. 1 LCMS-2010A のシステム図

この機器はESI-MSの前に高速液体クロマトグラフィー (HPLC) 部を備えているが、本研究ではHPLC部(カラム)を介さずに、単純なESI-MSとして用いた。ESI-MSでは試料導入法として二つの方法がある。試料のみを直接シリンジポンプで導入させる方法(インフュージョン法)と、HPLCのように移動相へ試料を導入し、それをESIプローブに導

く方法(フローインジェクション法)である。本実験では、今後ESI-MSと適切な分離手法を組み合わせることを考慮して、主にフローインジェクション法を用いた。移動相にはミリQ水を用いた。後述するように、アルミニウムイオンに配位した塩化物イオンの数を決定するために、部分的にインフュージョン法を用いた。その他の機器条件をTable 2に示す。

Table 2 Operating conditions of LCMS-2010A

Sample volume	5 μ L
Mobile phase	water
Q-array RF lens	150 V
Interface voltage(neg. : pos.)	-3.50 kV : +4.50 kV
Heatblock temperature	200°C
Nebulize gas flow-rate	1.50 L/min
CDL voltage	20 V
Q Array RF	125 V (at m/z 168)
Mass range	m/z 10-2000

2. 2 結果と考察

2. 2. 1 正・負イオンモードにおいて観察されたマスペクトル

質量分析計は試料の正イオンを正イオンモード、負イオンを負イオンモードで検出した。正イオンモードにおいて検出されたイオンの強度(総イオン強度)は負イオンモードにおける強度の約 10 倍の強度を示した。これは、主に試料の噴霧(ネブライジング)の効率が、両モードにお

いて異なることに由来する。このことから、塩化アルミニウム水溶液の溶存化学種を検討するうえでは主に正イオンモードに着目すればよいことがわかった。

2. 2. 2 正イオンモード

10 mmol/L における陽イオンマスペクトルを Fig. 2 に示す。 m/z 500 を越えるような高質量域にはほとんど信号はみられなかった。Table 3 に同定したピークを示す。二価以上のアルミニウム錯体は観察されなかった。0.2~20 mmol/L までの濃度におけるマスペクトルに変化はほとんどなく、濃度による依存性はあまり見られなかった。1 量体のほかに、2 量体、3 量体、4 量体、そして 5 量体までの化学種が観察された。全ての濃度において、塩化物イオンが配位したアルミニウム化学種は観察されなかった。この濃度範囲において、最も高い強度をもつ化学種は $[\text{Al}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ (m/z 97)であった。そして、1量体の水酸化物がすべての濃度において支配的であった。

2. 2. 3 負イオンモード

負イオンモードにおける 10 mM, AlCl_3 水溶液のマスペクトルを Fig. 3 に示した。このモードでは、S/N が小さかったため、すべてのピークを帰属することはできなかった。1 mmol/L から 20 mmol/L までのマスペクトルで得られた結果では、ほぼ様なスペクトルが観察された。1 量体の他に、2量体、3量体、4量体、そして5量体までの化学種を帰属することができた(Table 4)。0.1 mmol/L まで濃度を低くすると多量体のピーク強度が次第に小さくなり、1量体の化学種が支配的になった。塩化物イオン($^{35}\text{Cl}^-$, $^{37}\text{Cl}^-$)の

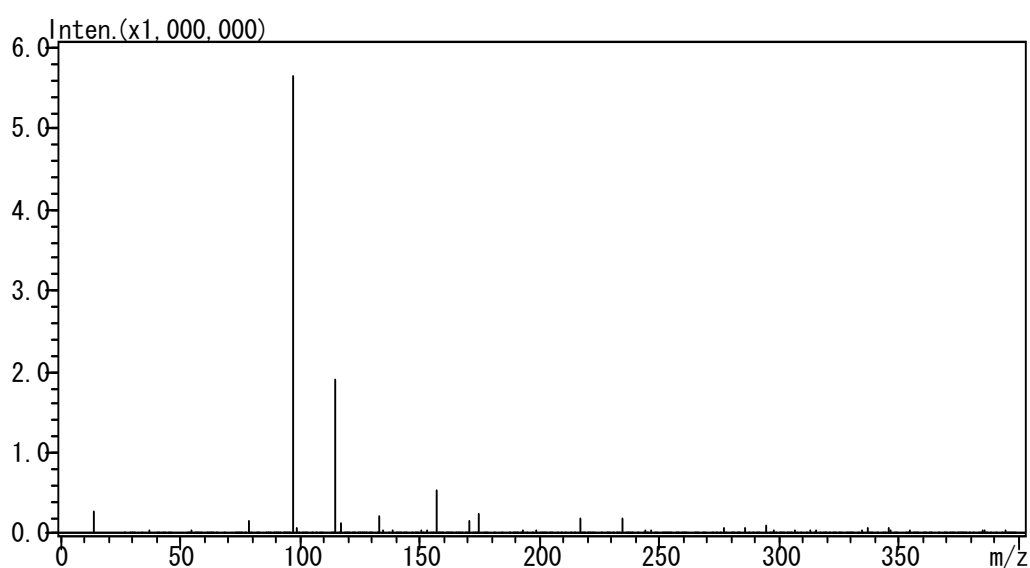


Fig. 2 10 mmol/L におけるマスペクトル(正イオンモード)

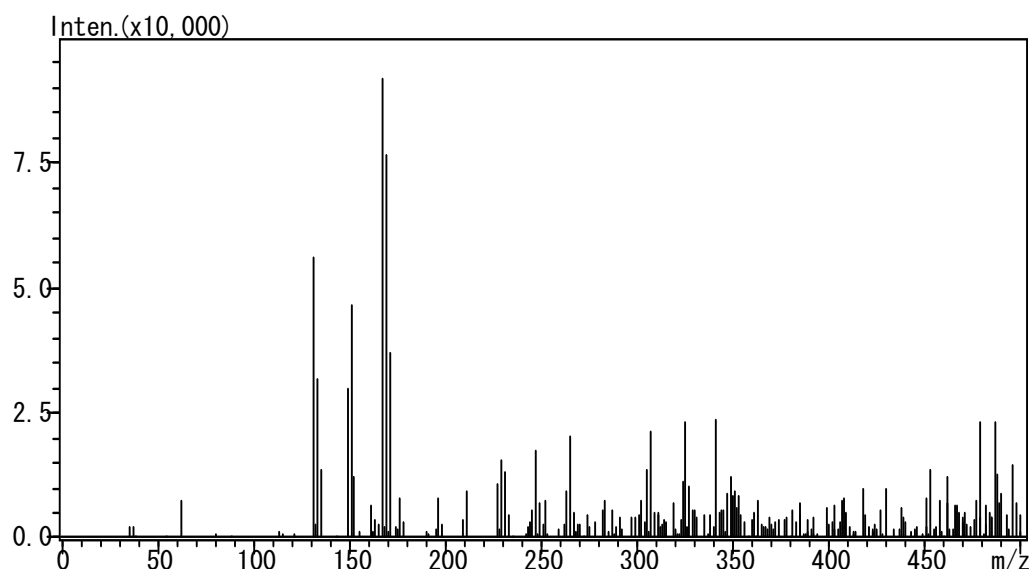


Fig. 3 10 mmol/L におけるマスペクトル(負イオンモード)

Table 4 Mass table of AlCl₃ solutions in negative ion mode

	<i>m/z</i>	complex
monomer ^a	131	[Al(OH) ₂ Cl ₂] ⁻
	149	[Al(OH)Cl ₃] ⁻
	167	[AlCl ₄] ⁻
dimer ^a	227	[Al ₂ HO ₂ Cl ₄] ⁻
	245	[Al ₂ OC _l ₅] ⁻ and [Al ₂ H ₃ O ₃ Cl ₄] ⁻
	263	[Al ₂ H ₂ O ₂ Cl ₅] ⁻
	281	[Al ₂ HOCl ₆] ⁻
trimer ^b	287	[Al ₃ H _{14-3n} O _{12-2n} Cl _n] ⁻
	305	[Al ₃ H _{16-3n} O _{13-2n} Cl _n] ⁻
	323	[Al ₃ H _{18-3n} O _{14-2n} Cl _n] ⁻
	341	[Al ₃ H _{20-3n} O _{15-2n} Cl _n] ⁻
tetramer ^b	311	[Al ₄ H _{11-3n} O _{12-2n} Cl _n] ⁻
	329	[Al ₄ H _{13-3n} O _{13-2n} Cl _n] ⁻
	347	[Al ₄ H _{15-3n} O _{14-2n} Cl _n] ⁻
	365	[Al ₄ H _{17-3n} O _{15-2n} Cl _n] ⁻
	383	[Al ₄ H _{19-3n} O _{16-2n} Cl _n] ⁻

^a the number of Cl was determined by infusion analysis

^b the number of Cl could not be strictly determined

同位体比に由来するピークが観察されたため、このモードにおいては、アルミニウムイオンは塩化物イオンと結合していることがわかった。厳密に決定するために、インフュージョン法を用い、塩化物イオンの数を決定した(2. 2. 4に後述)。したがって、*m/z* 131,149,167 にみられるシグナルは、それぞれ [Al(OH)₂³⁵Cl₂]⁻, [Al(OH)³⁵Cl₃]⁻ そして [Al³⁵Cl₄]⁻ に起因することがわかった。このように、正イオンモードにおいては塩化物イオンと錯形成したアルミニウム

錯体は観察されなかったのに対して、負イオンモードにおいてははっきりと確認することができた。

2. 2. 4 同定されたアルミニウム化学種の構造の決定

Sarpola らの報告^{3,4)}と同様に、本研究において同定された全てのアルミニウム錯体は [Al_xO_y(OH)_zCl_u(H₂O)_n]⁻ で表すことができる。*m/z* による構造決定(分子式決定)の他に、化学的な考察によって、アルミニウム化学種の構造を考察する必要がある。AlCl₃ 溶液を正イオンモードで測定したとき、*m/z* 157 のピークは、[Al₂O₆H₇]⁺ と同定される。このアルミニウム化学種では (a) [Al₂(OH)₅(H₂O)]⁺, (b) [Al₂O(OH)₃(H₂O)₂]⁺ and (c) [Al₂O₂(OH)(H₂O)₃]⁺ のような3種類の構造が考えられる。これらの構造を Fig. 4 に示した。Fig. 4-(a)は、二つのアルミニウム1量体が静電的な力で会合した構造である。一方、Fig. 4-(b), 4-(c)は、酸素原子を介した架橋構造である。静電的な力による会合構造よりも、架橋構造はより安定であると考えられる。これらの構造の考察⁵⁻⁷⁾は、アルミニウム多量体の形成及び、アルミニウムの凝析を考えるうえで非常に重要である。

m/z 18 ごとのピーク群は、通常、一連の水分子の存在を示す。しかし、塩化アルミニウム水溶液の場合では、*m/z* 18 の間隔を示すピーク群の帰属には曖昧さが残る。水酸化物イオン(OH⁻: *m/z* 17)と塩化物イオン(³⁵Cl⁻: *m/z* 35)における*m/z*の差も18であるため、*m/z* 18の間隔が、水分子の配位によるのか配位子の交換反応によるものなのか判断できない。

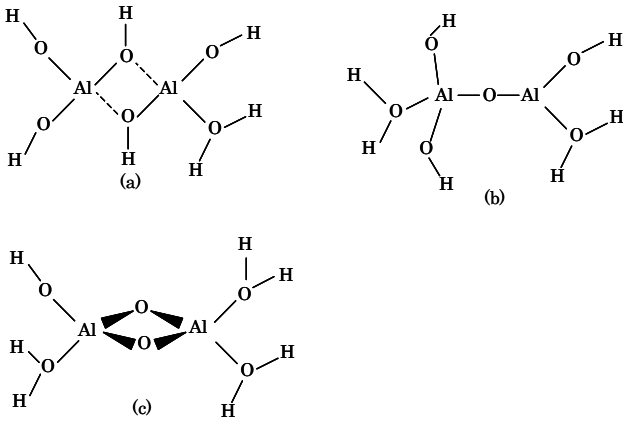


Fig. 4 アルミニウム化学種の構造例

本研究では、塩化物イオンは負イオンモードにおいてのみ観察された。アルミニウム錯体に結合している塩化物イオンの数は、塩化物イオンに由来するピークの数とその同位体比によって決定することが出来る。しかし、フローイ

ンジェクション法を用いて得られたマススペクトルにおける、塩化アルミニウム錯体の同位体分布は、同位体比計算によって予期される値と一致しなかった (Fig. 2)。Fig. 5-(a) に負イオンモードにおける 1 mM, AlCl_3 溶液のマススペクトルを示した。この測定では、長い積算時間と遅いスキャン速度を得るために、インフュージョン法を用いることによって、良好な質量分解能を得ることが出来た。Fig. 5-(b) は各アルミニウム化学種における、同位体分布の計算値である。これらの結果から、マススペクトル中における塩化物イオンの同位体分布は、計算値と非常によく一致を見せていた。そして、アルミニウム錯体に結合している塩化物イオンの数をこのスペクトルから決定することができた。その結果、負イオンモードにおける m/z 18 ごとの間隔は OH^- (m/z 17) と Cl^- (m/z 35) の交換反応であり、陰イオンのアルミニウム錯体には水は配位しないことがわかった。1 量体に加えて、2量体の塩化物イオンの数も、インフュージョン法で決定することができた。

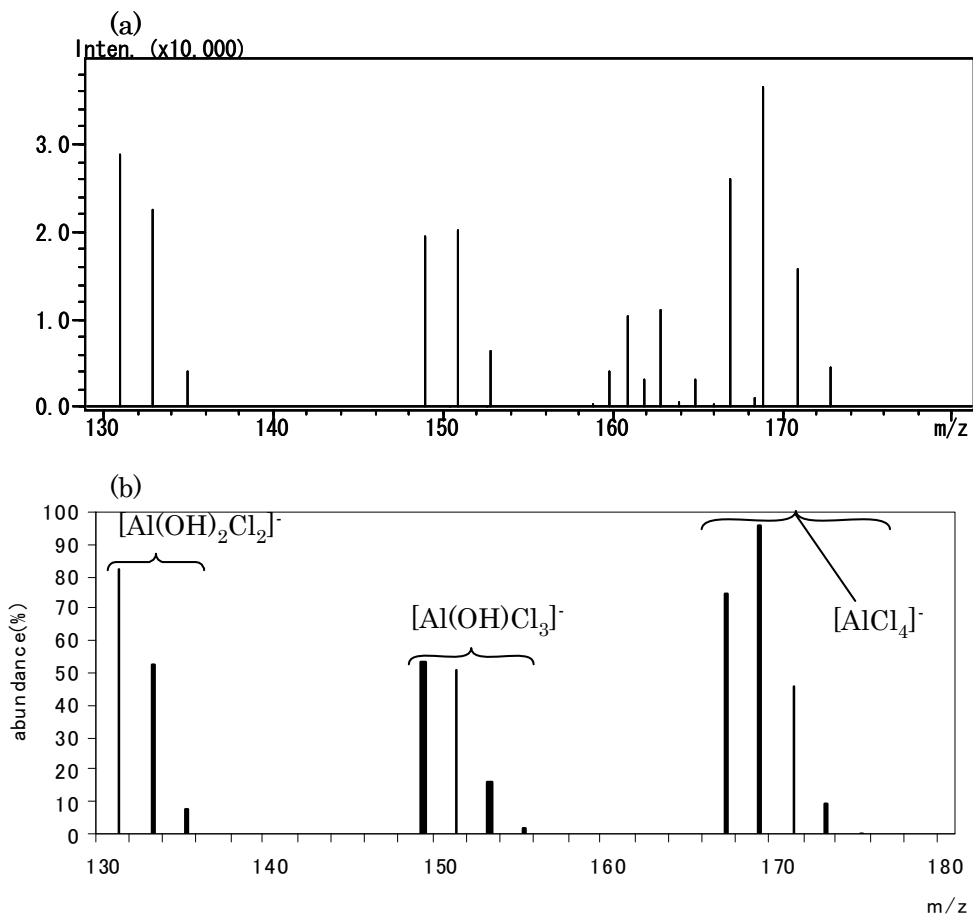


Fig. 5 負イオンモードにおける 1 mM, AlCl_3 溶液のマススペクトル(a)および塩化物イオンの同位体分布の計算値(b)

2.3 結論

ESI-MSを用いたアルミニウムの加水分解に関する二つの報告の不一致を検証するために、0.02 mM から 100 mM までの濃度の AlCl_3 水溶液を ESI-Q-MS で測定し、溶液中のアルミニウムの化学状態を考察した。本研究の実験条件下では、アルミニウム化学種は $[\text{Al}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ として主に観察された。この結果は、核磁気共鳴法を用いた報告と非常に良い一致をみせた。このことは ESI-Q-MS を用いて、溶液中のアルミニウム化学種の決定ができることを示している。一方で、ESI-Q-MS 測定において溶液中のアルミニウム化学種の化学状態を部分的に変え得る反応が観察された。第一に、アルミニウム化学種の電荷が変わりうることが確認された。第二に、溶液中において陽イオンとして存在しているアルミニウム錯体を負イオンモードで観測した場合には、アルミニウム錯体に陰イオン(この場合塩化物イオン)が付加することがわかった。

以上のことを Journal of Mass spectrometry にて報告した¹¹⁾。

3. アルミニウムイオンと共存する陰イオンとの相互作用 (実験Ⅱ)

3.1 実験方法

0.1, 1, 10 mM の AlCl_3 (関東化学(株):特級)水溶液, 0.05, 0.5, 5 mM の $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (関東化学(株):特級)水溶液および 0.1, 1, 10 mM の $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (関東化学(株):特級)水溶液を作成し、これらの試料を ESI-MS (SHIMADZU LCMS-2010A)によって測定した。その他の実験条件は実験Ⅰと同一にした。

3.2 結果と考察

3.2.1 正イオンモード

1 mM の AlCl_3 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, 0.5 mM の $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 水溶液の正イオンモードにおけるマスペクトルを Fig. 6 に示す。全てのマスペクトルにおいて、 $[\text{Al}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ (m/z 97)のピークが優勢であった。よってアルミニウムイオンの加水分解が著しく進行していることがわかった。

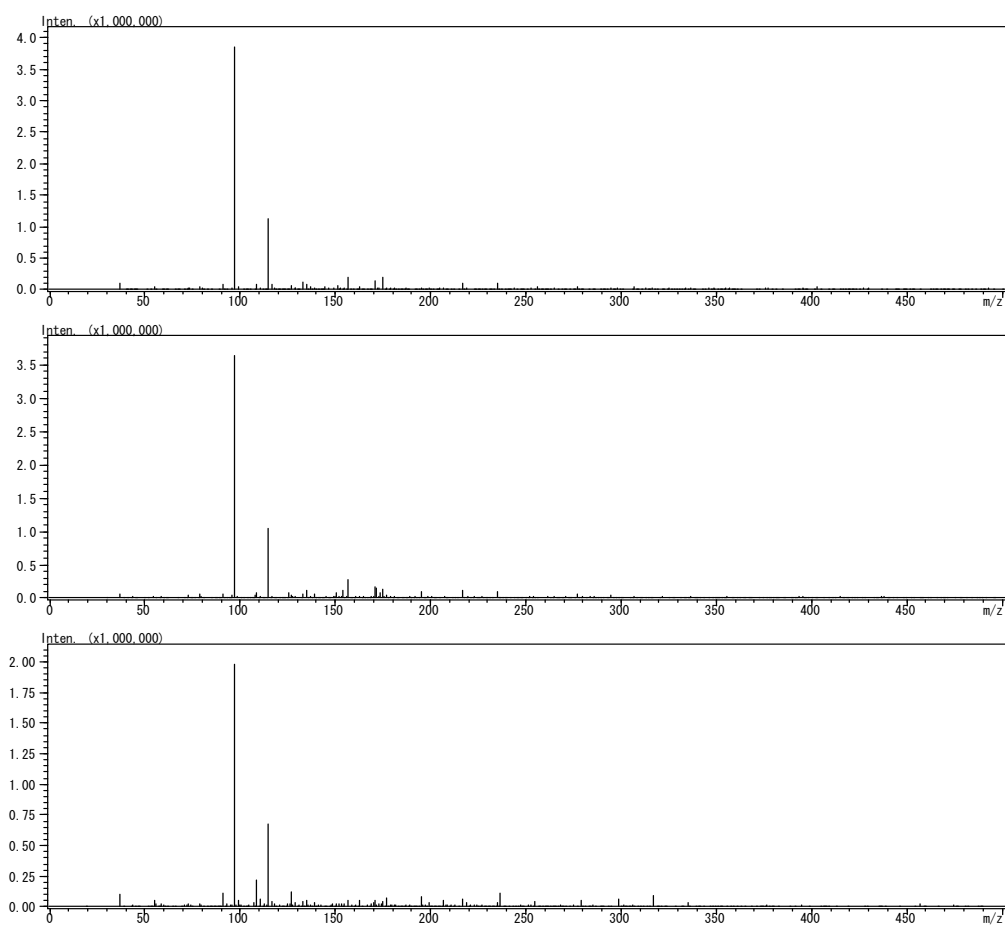


Fig. 6 1 mM の AlCl_3 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, 0.5 mM の $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, 水溶液の正イオンモードにおけるマスペクトル

AlCl_3 水溶液については、塩化物イオンに由来する同位体分布が観察できなかったため、 Al-Cl 錯体は水溶液中に存在しないと判断した。

Table 5 Identified aluminum species in $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ solution in positive ion mode

	<i>m/z</i>	complex	
hydroxide	monomer	97 $[\text{Al}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^+$	
		115 $[\text{Al}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_3]^+$	
		133 $[\text{Al}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$	
		157 $[\text{Al}_2\text{O}_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_3]^+$	
	dimer	175 $[\text{Al}_2\text{O}_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_4]^+$	
		217 $[\text{Al}_3\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_4]^+$	
	trimer	235 $[\text{Al}_3\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_5]^+$	
		277 $[\text{Al}_4\text{O}_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_2]^+$	
	nitrate	monomer	151 $[\text{Al}(\text{NO}_3)_2]^+$
			169 $[\text{Al}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]^+$
dimer		337 $[\text{Al}_2(\text{OH})(\text{NO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})]^+$	
		445 $[\text{Al}_2(\text{OH})(\text{NO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_7]^+$	
trimer		154 $[\text{Al}_3\text{O}_2(\text{OH})(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$	
		172 $[\text{Al}_3\text{O}_2(\text{OH})(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$	
tetramer	322 $[\text{Al}_4\text{O}_3(\text{OH})_4(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2]^+$		

Table 6 Identified aluminum species for $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ solutions in positive ion mode

	<i>m/z</i>	complex
hydroxide	monomer	97 $[\text{Al}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^+$
		115 $[\text{Al}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_3]^+$
		133 $[\text{Al}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$
		157 $[\text{Al}_2\text{O}_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_3]^+$
	dimer	175 $[\text{Al}_2\text{O}_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_4]^+$
		217 $[\text{Al}_3\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_4]^+$
	monomer	177 $[\text{Al}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_3]^+$
		195 $[\text{Al}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_4]^+$
	sulfate	219 $[\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]^+$
		237 $[\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_3]^+$
dimer		299 $[\text{Al}_2(\text{OH})(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^+$
		317 $[\text{Al}_2(\text{OH})(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_3]^+$
335 $[\text{Al}_2(\text{OH})(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$		
trimer		457 $[\text{Al}_3\text{O}(\text{SO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_4]^+$

$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液については、アルミニウムイオンに硝酸イオンが配位した1量体 ($[\text{Al}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ $n=0,1$ m/z 151, 167) が観察された。単量体においては水酸化物イオンと硝酸イオンが同時に配位した $[\text{Al}(\text{OH})(\text{NO}_3)]^+$ のような錯体は観察されなかった。1量体の他に、4量体までの多量体が観察された。Table 5 に正イオンモードで同定されたアルミニウム化学種を示す。

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ についても同様に、アルミニウムイオンに硫酸イオンが配位した1量体、 ($[\text{Al}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ $n=3,4$ m/z 177, 195) が観察された。Table 6 に正イオンモードで同定されたアルミニウム化学種を示す。

3. 2. 2 アルミニウムイオンと各陰イオン(配位子)との相互作用

$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液では、アルミニウムイオンと配位子 (NO_3^- , SO_4^{2-}) が錯形成した錯体 (Al-ligand と呼ぶ) が観察された。正イオンモードにおけるアルミニウムイオンと各陰イオン (NO_3^- , SO_4^{2-}) の相互反応を定量的に考察するため、全アルミニウム化学種における Al-ligand の割合を以下のように定義した。

$$\text{Al-ligand (\%)} = I(\text{Al-ligand}) / I(\text{Al}_T) \times 100 \quad (8)$$

ここで、 $I(\text{Al-ligand})$ は Al-ligand と同定されたピークの総強度、 $I(\text{Al}_T)$ はアルミニウム化学種と同定された全てのピークの総強度を表す。溶液中に存在している化学種を「全て」かつ、「化学種の存在量に比例したピーク強度で」検出していると仮定すれば、上式よりアルミニウム化学種中の Al-ligand の割合を求めることができる。Table 7 に各試料における Al-ligand の割合を示す。この表から、アルミニウムイオンと各陰イオンとの結合の強さは、 $\text{Al-SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$ であることがわかった。この結果は、溶液中のアルミニウム化学種の溶存状態を反映しているのかを考察した。アルミニウムイオンが各陰イオン(配位子)と錯形成するとき、共有電子対を受け取るアルミニウムイオンはルイス酸と定義できるので、陰イオンの配位子はルイス塩基とみなされる。アルミニウムイオンは硬い酸とされているから、硬い塩基ほどアルミニウムイオンとの結合は安定なはずである。塩基の硬さを定量的に表す尺度として、配位子の塩基性定数 (H) がある⁸⁾。Table 7 に示した塩基性定数からルイス塩基としての硬さは、 $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$ であり⁸⁾、ESI-MS によって得られた結果と良い一致を見せた。

Table 7 The relative abundance of Al-ligand and basicity scale (H)

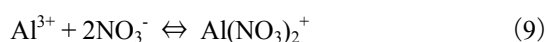
	Al-ligand (%)			basicity scale (H) ^b
	0.1 mM	1 mM	10 mM	
Al ₂ (SO ₄) ₃	11.8	16.6	19.0	3.71
Al(NO ₃) ₃	8.4	5.7	11.0	0.32
AlCl ₃	N.D. ^a	N.D. ^a	N.D. ^a	-5.3

^a not detected ^b ref. 8

3. 2. 3 配位子の濃度変化についての考察

アルミニウムイオンと配位子の錯形成が濃度でどのように変化するかについて考察した。ESI-MS によって得られたマススペクトルからは、どの試料も主な化学種は1量体であったので、ここでは主な化学種である1量体に限って考察を進める。

Al(NO₃)₃ 水溶液の場合、単量体のアルミニウム錯体については[Al(OH)₂(H₂O)]⁺と[Al(NO₃)₃]⁺が観察された。実験Iにおいて、[Al(OH)₂(H₂O)]⁺はAl³⁺由来であると考えられた。この二つの化学種について溶液中では以下のような平衡反応が成り立っていると考えられる。



であり、錯形成定数を K とすると

$$K = \frac{[\text{Al}(\text{NO}_3)_2^+]}{[\text{Al}^{3+}][\text{NO}_3^-]^2} \quad (10)$$

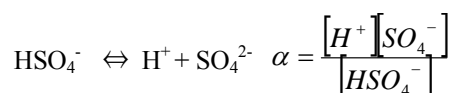
の関係がある。ここで括弧 [] は化学種の溶液中での濃度を表している。

式(10)を変形することにより、Al³⁺と Al(NO₃)₂⁺の比は

$$\frac{[\text{Al}(\text{NO}_3)_2^+]}{[\text{Al}^{3+}]} = K[\text{NO}_3^-]^2 \quad (11)$$

で表される。錯形成定数 K は一定であるから、式(11)は二つの化学種の比が、アルミニウムの濃度に依存せず、溶液中の配位子の濃度に相関して増えることを示している。アルミニウムイオンと硫酸イオンの錯形成においても同様に考えることができる。

まず、硫酸イオンは溶液中で



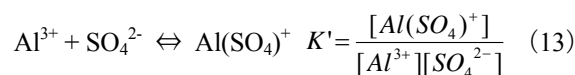
$$(\alpha = 10^{-1.99}) \quad (12)$$

の平衡状態にある⁹⁾。ここで、本実験における試料の pH を Table 8 に示す。硫酸アルミニウム水溶液の pH 範囲は 3.47 から 4.65 である。この pH 範囲においては、硫酸イオンは溶液中でほとんど(98%以上)硫酸イオン(SO₄²⁻)の形で存在していることが平衡計算によりわかる。

Table 8 Values of pH of aluminum solutions

sample	concentration (mM)	pH
AlCl ₃	0.1	4.66
	1	4.14
	10	3.71
Al(NO ₃) ₃	0.1	4.46
	1	4.06
	10	3.57
Al ₂ (SO ₄) ₃	0.05	4.65
	0.5	4.00
	5	3.47

したがって、アルミニウムイオンと硫酸イオン(SO₄²⁻)との錯形成は



で表され、Al³⁺と Al(SO₄)⁺の比は

$$\frac{[\text{Al}(\text{SO}_4)^+]}{[\text{Al}^{3+}]} = K'[\text{SO}_4] \quad (14)$$

で与えられる。式(14)も、硫酸アルミニウム錯体の割合が配位子濃度が高くなるにつれて増加することを示している。

配位子濃度が増加することによる1量体の Al-ligand の増加を、ESI-MS による結果が反映しているかを考察する。ESI-MS では、Al³⁺を[Al(OH)₂(H₂O)]⁺として、Al(NO₃)₂⁺を[Al(NO₃)(H₂O)_n]⁺として同定しているため、二つの化学種の濃度比を以下に示すようにピークの強度比で代用することができる。

$$\frac{[\text{Al}(\text{NO}_3)_2^+]}{[\text{Al}^{3+}]} = \frac{I([\text{Al}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_n]^+)}{I([\text{Al}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_n]^+)} \quad (15)$$

ここで、 $I([\text{Al}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]^+)$ は、ESI-MS によって測定された、 $[\text{Al}(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^+$ のピーク強度、 $I([\text{Al}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})]^+)$ は $[\text{Al}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})]^+$ のピーク強度である。硫酸イオンにおいても同様である。

同様に Fig. 7 に $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液における、化学種の比と濃度の関係を示す。この図より、試料の濃度が高くなると(つまり、配位子の濃度が高くなると)、1, 10 mM の濃度では硝酸アルミニウム錯体の比が大きくなるのがわかるが、低濃度における誤差が大きい。この誤差はピーク強度が低くなり S/N が低くなることに由来する。Fig. 8 に $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 水溶液における化学種の比と濃度の関係を示す。この試料溶液では、濃度と硫酸アルミニウム錯体の相関関係がみられた。

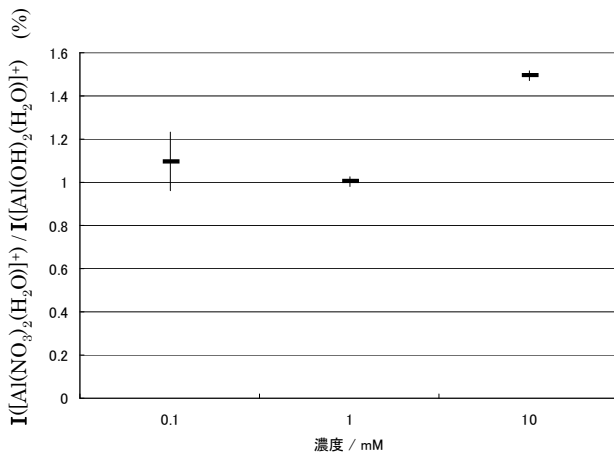


Fig. 7 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液における化学種の比と濃度の関係

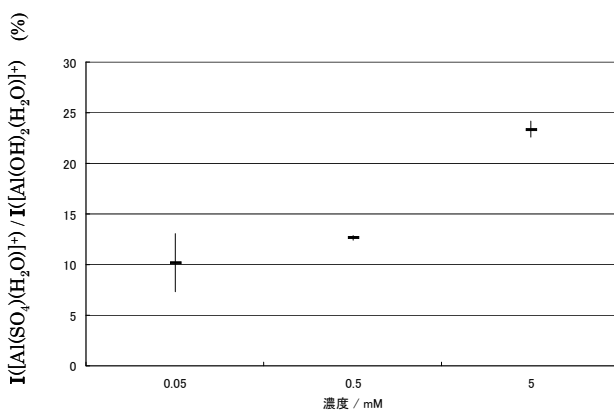


Fig. 8 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 水溶液における化学種の比と濃度の関係

3. 2. 4 海水中におけるアルミニウムイオンの存在形態についての考察

実験 I において、最も高い濃度 (100 mM) の AlCl_3 試料

を測定した場合においても、正イオンモードにおいて、アルミニウムイオンと塩化物イオンが錯形成した化学種は観察されなかった。つまり、溶液中にフリーな塩化物イオンが $100 \times 3 = 300$ mM 存在しているにもかかわらず、アルミニウムイオンは塩化物イオンと錯形成しないことを意味している。ここで、海水中における塩化物イオンの濃度は約 560 mM である(アルミニウムの濃度は一般的に nM オーダーである)。本研究と海水中の塩化物イオンの濃度は $560 / 300 \approx 1.9$ 倍の違いがある。式(11)と同様に $[\text{AlCl}_2]^+$ の形成を仮定すると、以下の式が得られる。

$$\frac{[\text{AlCl}_2^+]}{[\text{Al}^{3+}]} = K[\text{Cl}]^2$$

つまりアルミニウムイオンと塩化物イオンの錯形成のみを仮定すると、 $[\text{AlCl}_2]^+$ 錯体の存在比はアルミニウムの濃度に依存せず、塩化物イオンの濃度は二乗に比例することがわかる。よって、理論的には 100 mM 溶液における塩化アルミニウム錯体よりも $1.9^2 \approx 3.5$ 倍、海水中の方が塩化アルミニウム錯体の濃度比が高いことになる。100 mM の塩化アルミニウム溶液中において、塩化アルミニウム錯体はほとんど観察されなかったのであるから、海水中においてその約 3.5 倍、塩化アルミニウム錯体の比が増えたとしても、アルミニウムイオンの大部分は塩化物イオンと錯形成していないと考えられる。同様の考察は、 $[\text{AlCl}]^+$ 、 $[\text{Al}(\text{OH})\text{Cl}]^+$ にもあてはまる。このことは、海水中に存在するアルミニウムイオンは塩化物イオンと錯形成していないというこれまでの報告と矛盾しない¹⁾。もちろん、海水中では系はもっと複雑であり共存する陰イオンや pH などのパラメータ等を考慮にいれなければならないが、ESI-MS によって得られた結果からアルミニウムイオンの海水中での挙動を予想することができた。

4. カルシウムやストロンチウムの錯形成

カルシウム (Ca) やストロンチウムイオン (Sr) はアルカリ土類金属であり、本来であれば、海水中で完全に解離した状態で存在していると考えられていた。たとえば、Ca の場合には、91%がフリーのイオン、残り 9%は硫酸イオン、炭酸イオンもしくは炭酸水素イオンと言われている¹⁾。しかし、溶液の中ではシリカと Ca や Sr とは非常に強い結合をして、錯形成していることが田中ら¹¹⁾の研究で報告された。シリカの濃度は海洋では栄養塩型の濃度分布をし、表面海水の 10 $\mu\text{mol/L}$ 程度から深海部の 200 $\mu\text{mol/L}$ 程度まで

海水の深さに応じて高くなっていることが報告されている²⁾。Ca (10 mmol/L)やSr (90 μmol/L)は海水ではその濃度がほぼ一定である。Caとシリカの錯形成はFAB-MSによって測定されており、確認した(Fig. 9)。しかし、Srの場合にはその濃度が低く、シリカとの結合が海水のレベルでは確認できなかった。しかし、海水におけるシリカとの錯形成において、CaとSrは非常によく似た挙動を示すので、Ca、Srともに海水中で、その一部は少なくともシリカと錯形成して安定に存在していると考えられる。このように海水中で陽イオンと錯形成をしている陰イオンの存在した結果の報告は初めてである。

最後に

これまで海洋における金属イオンは加水分解した水酸基もしくは塩化物イオンが一部入った化学種が主であると報告されてきた。

しかし、マンガンのようにこれまでは塩化物イオンが主で錯イオンを形成しているとされてきた化学種²⁾も1 mmol/Lの溶液であっても塩化物を形成していないことがわかり、アルミニウムも加水分解の進んだ化学種が主に海洋で存在していることがわかった。

また、海洋における金属イオンはこれまで有機物が多いとされてきたが、シリカなどもアルカリ土類金属を始めその存在が確認されているので、考慮する必要がある。

参考文献

- 1) 藤永太一郎監修, 海と湖の化学 微量元素で探る, p51-53 京都大学学術出版会, (2005).
- 2) Bruland K.W. (eds; Riley, JP and Chester, R) Chemical Oceanography, vol 8, 172-173, Academic Press (1983).
- 3) Sarpola A, Hietapelto V, Jalonen J, Jokela J, Laitinen RS. *J. Mass Spectrom.* 2004; **39**: 423.
- 4) Sarpola A, Hietapelto V, Jalonen J, Jokela J, Laitinen RS, Rämö J. *J. Mass Spectrom.* 2004; **39**: 1209.
- 5) Saukkoriipi J, Sillanpää A, Laasonen K. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2005; **7**: 3785
- 6) Sillanpää AJ, Päivärinta JT, Hotokka MJ, Rosenholm JB, Laasonen KE. *J. Phys. Chem. A.* 2001; **105**: 10111
- 7) Desai SR, Wu H, Rohlfing CM, Wang LS. *J. Chem. Phys.* 1997; **106**(4), **22**: 1309.
- 8) 大瀧仁志・田中元治. 船橋重信:“溶液反応の化学”, 107, 学会出版センター(1997).
- 9) 長島弘三・富田功:“分析化学”, p.329, 裳華房 (2002)
- 10) Tanaka, M. and Takahashi, K. *J Mass Spectrom.* 2002; **37**:623.
- 11) Urabe, T., Tanaka, M., Kumakura S., Tsugoshi, T., *J Mass Spectrom.* 2007; **42**:591.

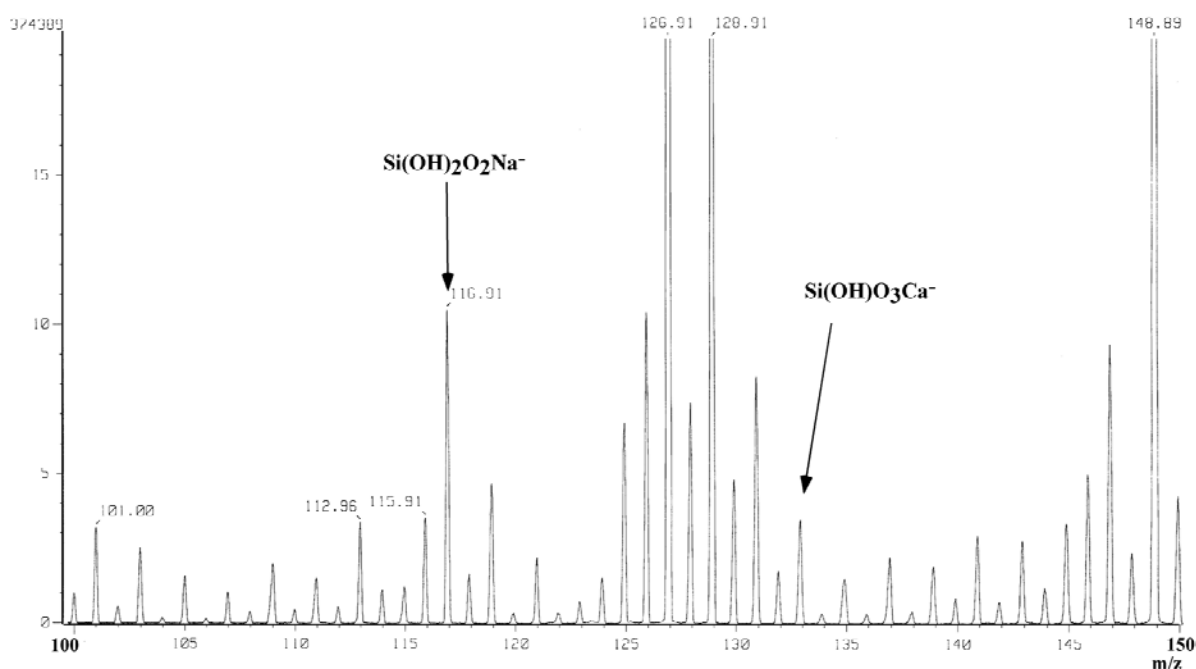


Fig. 9 海水(東京湾 St7)のFAB-MSによる質量スペクトルの例。シリカとCaやNaの錯形成が観測される。

No. 0606

The Dissolution State of Heavy Metal in Seawater

Miho Tanaka Takahashi

Tokyo University of Science and Technology

Summary

The elucidation of the dissolution state of metal ion has been very important problem, however, the concentrations of the metal ions are too low to detect the dissolution state in solution *as they were*. Recent research reveals that the complicated species of the metal ions exist in seawater as the dissolution state. This study deals with the speciation of metals, especially, aluminum speciation in solution. Aluminum species have been detected by ^{27}Al -NMR and their species in the solution have been surveyed. However, the concentration of aluminum needed for ^{27}Al -NMR is so high that the aluminum species in environmental solutions, such as seawater and river water, could not be detected. Therefore, for the detection of aluminum species, electrospray mass spectrometry (ESI-MS) was used as the method with high sensitivity. In some concentration of aluminumchloride (AlCl_3) solution, the aluminum species observed by ESI-MS were in good agreement with those by ^{27}Al -NMR. In AlCl_3 solution, main aluminum species in solution is $[\text{Al}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^+$. In the case of seawater with high concentration of chloride, this species $[\text{Al}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ has been estimated to exist as main species. Because chloride ion is low Lewis base, the bonding of aluminum and chloride is so weak while the concentration of chloride is very high and that of aluminum is very low in seawater. It should be expected that further studies on the speciation for other various metals, such as iron, manganese, and so on, give us great information on the chemistry of seawater.

In seawater, calcium and strontium ions have been considered to be separated as free ion, however, silica species could make complexes with calcium and strontium ions in aqueous solution. In seawater, the concentration of calcium ion is so high, the complex of silica with calcium was directly observed from fast-atom-bombardment mass spectrometry (FAB-MS). As the concentration of strontium is very low, $90\ \mu\text{mol/L}$, the complex of silica with strontium could not be observed in mass spectra. However, silica could be main anion species in seawater as well as organic anions.