技術報告

陽イオン交換カラム分離/溶媒抽出法を用いるナトリウム及びカリウムイオンのフローインジェクション吸光光度法

吉田耕,本水昌二®*

(1990年12月22日受理)

 Na^+ , K^+ の溶媒抽出/吸光光度定量を FIA により行った。両イオンの分離は低交換容量の陽イオン交換樹脂カラムにより行った。イオン交換樹脂は内径 2.5 mm,長さ 12 mm の樹脂製カラムに充てんして用いた。流れ系はキャリヤー,溶離液,抽出液の 3 流路を用い,試料はキャリヤーに注入した。キャリヤーは溶離液と合流し,カラムで Na^+ と K^+ は分離された。溶離液には 4×10^{-4} M EDTA·3Li を使用した。分析イオンを含む溶出液は,陰イオン交換膜チューブでアルカリ性となり,T字型セグメンターで有機相と合流し,抽出コイル内で Na^+ , K^+ の抽出が行われた。有機相はイオン会合体形成用の染料陰イオン TBPE(テトラブロモフェノールフタレインエチルエステル)とクラウン化合物を含むベンゼン,クロロベンゼン(1+1)の混合溶媒である。ポリテトラフルオロエチレン膜を備えた相分離器により分離された有機相の吸光度は 615 nm で測定された。 5×10^{-4} M 以下の Na^+ , 8×10^{-5} M 以下の K^+ に対して検量線は直線関係を示した。又本法による分析速度は毎時 12 試料であった。

1 緒 言

一般に Na+, K+ をそのままの形でイオン会合体と して有機溶媒へ抽出することは困難であるが, クラウン 化合物錯体とし、更に疎水性の大きい陰イオンを用いる ことにより抽出は可能となる. 又疎水性陰イオンに染料 イオンを用いると吸光光度定量も可能である. 染料陰イ オンについては従来様々なものが検討されている が1)~8). 著者らは高感度化が期待されるトリフェニル メタン系陰イオン染料 TBPE (テトラブロモフェノール フタレインエチルエステル)を用いて Na^+ , K^+ を同 時定量する FIA を以前に報告した⁹⁾¹⁰⁾. 既報¹⁰⁾ではシ リカゲルカラム (内径 1 mm, 長さ 20 cm) を使用し, 又溶離液にはクラウン化合物を含んだ酢酸リチウム水溶 液を用いることにより Na^+ と K^+ を分離した. シリカ ゲルカラムの分離特性は良好であるが、シリカゲルカラ ムの劣化が一つの問題であり、又 Na^+ 、 K^+ のカラム 分離にはクラウン化合物を必要とした.

本研究ではカラムの安定性と作製の容易さ、 Na^+ 、 K^+ の分離性能の向上を目的として、シリカゲルカラム

の代わりにイオンクロマトグラフィー用の低交換容量の陽イオン交換樹脂を用い、小容量のカラムによる分離の可能性について検討した。その結果、溶離液にクラウン化合物を用いることなく、EDTA·3Li 塩(アルカリ土類金属イオンのマスキング剤)のみで Na^+ 、 K^+ の良好な分離が可能であることが分かった。以下、これらの結果について報告する。

2 実 験

2・1 試 薬

 Na^+ 及び K^+ 標準液: $110^{\circ}C$, 1 時間乾燥した特級 NaCl 及び KCl を必要量はかり取り、水に溶かし、それぞれ 0.1 M 溶液を調製した。検量用標準液はこの溶液を適宜、正確に希釈して調製した。

染料陰イオン溶液:テトラブロモフェノールフタレインエチルエステルカリウム塩(TBPB·K,和光純薬工業製)のエタノール溶液を貯蔵液として調製した。この溶液を水で希釈し、希塩酸を加え溶液を酸性とした後、クロロベンゼンに TBPE·H として抽出した。この溶液(黄色)を、適宜希釈して用いた。

クラウンエーテル化合物: ジシクロヘキサノ-18-クラウン-6 (DC18C6, Aldrich 製), 18-クラウン-6 (18C6, 日

^{*} 岡山大学理学部化学科: 700 岡山県岡山市津島中 3-1-1

本曹達製),又既報 11 の方法で合成したベンゾ-18-クラウン-6 (B18C6),ジベンゾ-18-クラウン-6 (DB18C6) をそれぞれベンゼンに溶かし, 5×10^{-2} M 溶液を調製した 1 0.

抽出溶媒: TBPE·H クロロベンゼン溶液とクラウン 化合物を含むベンゼン溶液を用い、TBPE·H とクラウン化合物を含む (ベンゼン+クロロベンゼン) の混合溶媒 (混合比 1+1) を調製した、

溶離液: エチレンジアミン四酢酸三リチウム塩 (EDTA·3Li) 4×10^{-4} M を含む溶液を用いた.

キャリヤー液:蒸留水を用いた.

2.2 装置

抽出/FIA の流れ図を Fig. 1 に示す。各コネクター類の接続チューブ,抽出コイルなどには内径 0.5 mm のポリテトラフルオロエチレン(PTFE)チューブを用いた。ポンプにはサヌキ工業製(DM2M-1016)ダブルプランジャー型ポンプを用い,キャリヤー液,溶離液及び抽出溶媒の流量は 0.8 ml/min とした。カラムは樹脂製(ポリクロロトリフルオロエチレン:ダイキン工業,ダイフロン)の自作品を用いた。その構造を Fig. 2 に示す。内径及び長さの異なるカラムにイオン交換樹脂を詰めて使用した。陽イオン交換樹脂には TOSOH IC-カチオンを用いた。陰イオン交換膜チューブには 1 mのDionex CFS1-2 を用い,0.1 M LiOH に浸して用いた。セグメンターは既報⁽²⁾と同じ T 型コネクターを用い

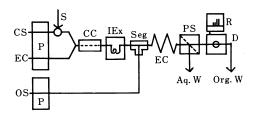


Fig. 1 Flow diagram for the determination of sodium and potassium ions

CS: carrier solution (H_2O); ES: eluent solution ($4\times10^{-4}\,\mathrm{M}$ EDTA·3Li); OS: extraction solvent (chlorobenzene+benzene= $1+1;3\times10^{-4}\,\mathrm{M}$ TBPE·H + crown ether) P: double-plunger micro pumps; S: sample injection (sample volume $20\,\mu\mathrm{l}$); CC: cation-exchanger column ($2.5\,\mathrm{mm}\,\mathrm{i.d.}\times12\,\mathrm{mm}$); I.Ex: anion exchanger membrane tubing ($1\,\mathrm{m}$) kept in $0.1\,\mathrm{M}$ LiOH; Seg: segmentor; EC: extraction coil ($0.5\,\mathrm{mm}\,\mathrm{i.d.}\times2\,\mathrm{m}$); PS: phase separator; D: detector ($615\,\mathrm{nm}$); Aq.W: aqueous phase waste; Org.W: organic phase waste

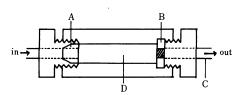


Fig. 2 Cation-exchanger column

A: PTFE ferrule; B: filter (pore size 2 µm); C: PTFE tubing (o.d. 1.6 mm, i.d. 0.5 mm); D: cation exchanger (TOSOH IC cation); Column was composed of poly(chlorotrifluoroethylene).

た. 相分離器には幅 2 mm,最大深さ 2 mm の斜行した 溝をもつ樹脂製のものを用い,孔径 $0.8 \text{ }\mu\text{m}$ の PTFE 膜 (住友電工製)を挟み用いた $^{12)}$.吸光度は相馬光学波長 可変可視 FIA 検出器 S-3250 型 (光路長 10 mm,容量 $8 \mu\text{l}$)により波長 615 nm で測定した。ピークの記録は 東亜電波工業製記録計 FBR-251A を用いて行った。

3 結果及び考察

3・1 溶離液の検討

Pietrizyk ら¹³⁾¹⁴⁾, Iwachido ら¹⁵⁾¹⁶⁾は高速液体クロマ トグラフィーにおいて酢酸リチウムを溶離液として用い ることによりシリカゲルカラムでアルカリ金属イオンの 分離を行っている. 著者らはクラウン化合物と酢酸リチ ウムを含む溶離液を用い比較的粒度の大きい(100~200 メッシュ)シリカゲルのカラム(内径 1 mm, 長さ 20 cm) でも Na^+ と K^+ が良好に分離されることを見い だした、本研究ではシリカゲルに比べ安定で、分離能が 良好と考えられる、イオンクロマト用低交換容量の陽イ オン交換樹脂を用いて Na^+ と K^+ の分離について検討 を行った. Fig. 2 に示すようなカラム(内径 2.5 mm, 長さ 12 mm) を用い、 10^{-3} M 酢酸リチウムを溶離液と して用いても Na^+ , K^+ の分離は不十分である. 次に 既報¹⁰⁾のシリカゲルカラムで用いた溶離液(5×10⁻³ M 18C6, 10^{-3} M CH₃COOLi) を用いたところ, Na⁺ と K⁺ の分離は十分に行われ、むしろ溶出に時間がかかり すぎ、約6分間を要した. 更に共存イオン(主にアル カリ土類金属イオン)の影響が大きく河川水などの実試 料の定量には適さない.そこでマスキング効果も考慮し エチレンジアミン四酢酸三リチウム塩(EDTA·3Li)を 溶離液として用いた. その結果, 4×10⁻³ M の EDTA·3Li を使用することにより、クラウン化合物を 溶離液に加えることなく、 Na^+ と K^+ を十分に分離す ることが可能となった. フローシグナルの例を Fig. 3

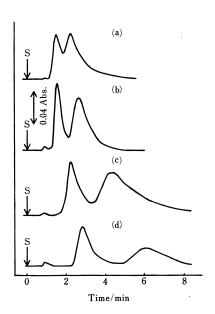


Fig. 3 Effect of column length on peak separation Sample $(20 \ \mu\text{l}): 1\times 10^{-4} \ \text{M}$ Na⁺ and $2\times 10^{-5} \ \text{M}$ K⁺; column length (i.d. 2.5 mm): (a) 8 mm (b) 12 mm (c) 20 mm (d) 30 mm

の (b) に示す.

3・2 陽イオン交換カラム容積の検討

以前使用したシリカゲル (粒度 $100\sim200$ メッシュ) に比較し、粒子の細かいイオンクロマトグラフィー用陽イオン交換樹脂は高圧 (約 $30\,kg/cm^2$ 以上) になるため、PTFE チューブをカラム容器として使用することはできない。そのため樹脂製のカラムを自作した(Fig. 2)。カラムは内径 $1.5\,mm$, $2.5\,mm$, $3.0\,mm$, 長さは $8\,mm$, $10\,mm$, $12\,mm$, $20\,mm$, $30\,mm$ を作製した。カラムの出口にはカラムフィルター(孔径 $2\,\mu m$)を取り付け、内部の陽イオン交換樹脂を保持した。

カラム長について検討した結果の例を Fig. 3 に示す. 内径 2.5 mm のもので長さ 8 mm, 12 mm, 20 mm, 30 mm について検討を行ったが,8 mm では十分な分離を行うことができなかった.20 mm,30 mm を使用すると分離に時間がかかるうえ,カラムの圧力が高くなりジョイント接続部などより漏れが発生し好ましくない.よって適度に Na^+ と K^+ の分離が行われ,圧力のあまり上がらない 12 mm を使用することとして,カラム内径を 1.5 mm, 2.5 mm, 3.0 mm について検討を行った.結果を Fig. 4 に示す.カラム内径 1.5 mm は

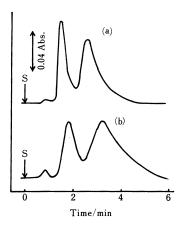


Fig. 4 Effect of column diameter on peak shape Sample $(20 \mu l): 1 \times 10^{-4} \text{ M} \text{ Na}^+$ and $2 \times 10^{-5} \text{ M} \text{ K}^+$; column inner diameter (length: 12 mm): (a) 2.5 mm (b) 3.0 mm

カラム圧が高く漏れを生じ測定することができなかった。 $3 \, \mathrm{mm}$ では保持時間が増加し、更に分散が大きくピーク高さは低くなっている。圧力とサンプルの分散との関係から内径は $2.5 \, \mathrm{mm}$ と決定した。

3・3 クラウン化合物の比較

 Na^+ 及び K^+ をイオン会合抽出するためのクラウン 化合物について検討を行った。クラウン化合物には 18-クラウン-6 系の 18C6、B18C6、DB18C6、DC18C6 を抽出溶媒に溶かして用いた。その結果を Fig. 5 に示す。 2×10^{-3} M の 18C6、B18C6 及び DB18C6 を用いた場合、 Na^+ の抽出がほとんど行われず、同時定量には適さない。DC18C6 を使用した場合には、他のクラウン化合物を使用した場合と比較し Na^+ の抽出性もはるかに向上し、更に K^+ の抽出も良くなっている。

DC18C6 の濃度を増していくと Na^+ と K^+ のピークは徐々に高くなるが,溶離液に含まれる Li^+ も抽出され,バックグラウンドの吸光度が大きくなり,そのためベースラインは不安定となる.本研究では感度とバックグラウンドの安定性を考慮し 2×10^{-3} M DC18C6 を用いることとした.

3・4 TBPE 濃度の影響

対陰イオンとなる抽出溶媒中の TBPE の濃度を変えてバックグラウンドのノイズとピーク高さについて検討を行った. 低濃度の Na^+ と K^+ を注入し、その場合の

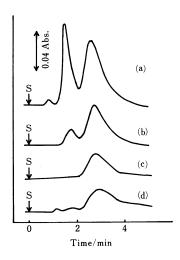


Fig. 5 Effect of crown ethers on peak shape Sample $(20 \,\mu): 1 \times 10^{-4} \, M \, \text{Na}^+$ and $2 \times 10^{-5} \, M \, \text{K}^+$; Crown ethers: $2 \times 10^{-3} \, M$; (a) DC18C6, (b) DB18C6, (c) B18C6, (d) 18C6

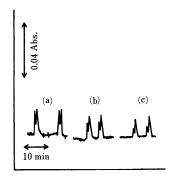


Fig. 6 Effect of amounts of TBPE on peak shape and background noise Sample $(20 \mu l): 5\times 10^{-5} \text{ M} \text{ Na}^+$ and $1\times 10^{-5} \text{ M} \text{ K}^+$; TBPE (a) $3\times 10^{-4} \text{ M}$; (b) $2\times 10^{-4} \text{ M}$; (c)

ピークとバックグラウンドシグナルを求めた結果の一部を Fig. 6 に示す. TBPE 濃度を低くするにつれて、バックグラウンドのノイズは減少する. しかしながら Na^+ のピーク高さも減少し Na^+ , K^+ の同時定量には適さなくなる. よって TBPE 濃度は比較的両方のピークが高くノイズの小さい 3×10^{-4} M とした.

3 • 5 共存イオンの影響

 $1 \times 10^{-4} \, \text{M}$

河川水中に通常含まれ、Na+, K+ の測定に影響する

Table 1 Effect of foreign ions on the determination of sodium and potassium ions

Ion	Added as	Conc./ M	Recovery, %	
			Na ⁺	Κ ⁺
None			100	100
Ca ²⁺	$CaCl_2$	3×10^{-4}	102	97
	_	4×10^{-4}	102	102
		5×10^{-4}	102	103
Mg^{2+}	$MgCl_2$	3×10^{-4}	101	104
Mg^{2+} Fe^{3+}	$Fe(NH_4)(SO_4)_2$	1×10^{-5}	102	103
NH_4^+	NH₄Cl	1×10^{-5}	103	98

 $Na^{+}:10^{-4} M; K^{+}:2\times10^{-5} M$

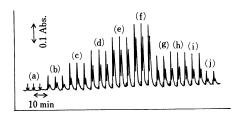


Fig. 7 Flow signals for calibration graph and samples

(a) none; (b) 1×10^{-4} M Na⁺, 1×10^{-5} M K⁺; (c) 2×10^{-4} M Na⁺ 2×10^{-5} M K⁺; (d) 3×10^{-4} M Na⁺, 4×10^{-5} M K⁺; (e) 4×10^{-4} M Na⁺, 6×10^{-5} M K⁺; (f) 5×10^{-4} M Na⁺, 8×10^{-5} M K⁺; (g) tap water; (h) Zasu river; (i) Asahi river; (j) Iya river

と思われるイオン $(NH_4^+, Fe^{3+}, Ca^{2+}, Mg^{2+})$ について検討を行った。これらのイオンの Na^+, K^+ のピーク高さに対する影響を Table I に示す。この結果から通常の河川水に含まれる程度の共存イオンの影響はほぼ無視できると思われる。

3·6 河川水中の Na+, K+ の定量

Fig. 1 に示す流れ系に NaCl と KCl を含む水溶液を $20\,\mu$ l 注入した場合のフローシグナルの例を Fig. 7 に示す. 検量線は Na $^+$ $5 \times 10^{-4}\,\mathrm{M}$ 以下,K $^+$ $8 \times 10^{-5}\,\mathrm{M}$ 以下の範囲で直線関係を示している.又本法による分析速度は毎時 12 試料であった.河川水中の Na $^+$,K $^+$ を本法で定量した結果を Table 2 に示す.

本 FIA では、陽イオン交換樹脂カラムを使用することにより、以前のシリカゲルカラムよりも短いカラムで分離することが可能となった。又溶離液にはクラウン化

Table 2 Determination of sodium and potassium in river and tap waters

Sample	$Na^{+}(10^{-4} M)$	$K^+(10^{-5} M)$	
Asahi River ^{a)}	2.50 ± 0.02	2.71 ± 0.01	
Zasu Riverb)	2.65 ± 0.01	3.20 ± 0.05	
Tap water ^{c)}	2.40 ± 0.01	2.75 ± 0.08	

Sampled on a) December 8 th, 1990 at Okayama-shi, b) December 8 th, 1990 near Okayama University and c) December 8 th, 1990 at Department of Chemistry, Faculty of Science, Okayama University.

合物 を使用せず EDTA·3Li のみで分離できる. EDTA·3Li は Ca^{2+} , Mg^{2+} のマスキング剤としても作用し好都合である. 本法は試料注入量を少なくし, 高希釈状態又は, あらかじめ希釈した試料溶液を用いれば血清などへの応用も可能と思われる.

文 献

- T. Iwachido, M. Kimura, K. Tôei: Chem. Lett., 1976, 1101.
- A. Sadakane, T. Iwachido, K. Tôei: Bull. Chem. Soc. Jpn., 48, 60 (1975).

- H. Sumiyoshi, K. Nakahara, K. Ueno: *Talanta*, 42, 763 (1977).
- 4) 岩知道正, 田尻政直, 桐栄恭二: 分析化学, **34**, 579 (1985).
- A. Yu. Nazarenko, I. V. Pyatnitskii, T. A. Stolyarchuk: Zh. Anal. Khim., 36, 1719 (1981).
- T. Iwachido, M. Onoda, S. Motomizu: Anal. Sci., 2, 493 (1986).
- S. Motomizu, M. Onoda, M. Oshima, T. Iwachido: *Analyst* (London), **113**, 743 (1988).
- 8) 本水昌二, 米田直生, 岩知道正: 分析化学, **34**, 579 (1985).
- S. Motomizu, M. Onoda: Anal. Chim. Acta, 214, 289 (1988).
- 10) 吉田 耕, 本水昌二: J. Flow Inject. Anal., 7, 130 (1990).
- C. J. Pedersen: J. Am. Chem. Soc., 89, 7019 (1967).
- 12) S. Motomizu, M. Oshima: Analyst (London), 112, 295 (1987).
- 13) R. L. Smith, D. J. Pietrzyk: Anal. Chem., 56, 610 (1984).
- 14) D. J. Pietrzyk, D. M. Brown: Anal. Chem., 58, 2554 (1986).
- T. Iwachido, K. Ishimaru, S. Motomizu: Anal. Sci., 4, 81 (1988).
- 16) T. Iwachido, T. Ikeda, M. Zenki: Anal. Sci., 6, 593 (1990).



Spectrophotometric determination of sodium and potassium by FIA after separation on a cation exchanger column and solvent extraction. Ko Yoshida and Shoji Motomizu (Department of Chemistry, Faculty of Science, Okayama University, 3-1-1, Tsushima-naka, Okayama-shi, Okayama 700)

Sodium and potassium ions were spectrophotometrically determined by a solvent extraction/flow injection method incorporated with a cation exchanger column. The ion association complexes which formed between alkali metal-crown ether complexes and anionic dye were extracted into an organic phase, and the absorbance of the organic phase was measured after the phase separation by a phase separator with poly(tetrafluoroethylene) porous membrane. The manifold was composed of three streams: 1. a carrier stream, 2. an eluent stream, and 3. an extraction solvent stream. The eluent contained 4×10⁻³ M EDTA·3Li. The extraction solvent (1+1 mixture of benzene and chlorobenzene) contained $3\times10^{-3}\,\mathrm{M}$ tetrabromophenolphthalein ethyl ester and $2\times10^{-3}\,\mathrm{M}$ M dicyclohexano-18-crown-6. Sodium and potassium ions were separated on a cation exchanger column (2.5 mm i.d.×12 mm). The eluent was made alkaline (pH 10) by passing through the anion exchanger membrane tubing which was kept in a 0.1 M LiOH solution. The absorbance of the organic phase was measured at 615 nm. Calibration graphs were linear up to 5×10^{-4} M for Na⁺ and 8×10^{-5} M for K⁺, respectively. The sample throughput was 12 h⁻¹. The procedure was applicable to river and tap water samples.

(Received December 22, 1990)

Keyword phrases

sodium and potassium determination; spectrophotometry; solvent extraction/flow injection analysis; cation exchanger column; dicyclohexano-18-crown-6; tetrabromophenol-phthalein ethyl ester.