

# カラム分離/溶媒抽出フローインジェクション分析法 によるナトリウムとカリウムの吸光光度法

本水 昌二<sup>®</sup>, 米田 直生\*, 岩知道 正\*\*

(1988年6月18日受理)

シリカゲルカラムによる  $\text{Na}^+$  と  $\text{K}^+$  の分離及びクラウン錯体の陰イオン染料とのイオン会合体の溶媒抽出を組み込んだ FIA による吸光光度法を検討した。内径 1mm, 長さ 20cm の PTFE チューブに 100~200 メッシュのシリカゲルを詰めたカラムを用いた。溶離液として,  $5 \times 10^{-3} \text{M}$  ベンゾ-18-クラウン-6 及び,  $10^{-2} \text{M}$  酢酸リチウムを含む水溶液を用いた。分析イオンを含む溶出液は試薬溶液 ( $5 \times 10^{-4} \text{M}$  の 4'-ジエチルアミノ-2,5-ジクロロアゾベンゼン-4-スルホン酸イオン,  $5 \times 10^{-3} \text{M}$  のベンゾ-18-クラウン-6,  $10^{-3} \text{M}$  の EDTA 及び  $3 \times 10^{-3} \text{M}$  の水酸化リチウムを含む) と混合され, T 字型セグメンターで抽出溶媒 (ベンゼン+クロロベンゼン=1+1) と合流し, 抽出コイル中で抽出が行われた。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, 有機相は分離され,  $8 \mu\text{l}$  のフローセルで 450 nm の吸光度が測定された。  $1 \times 10^{-4} \text{M} \sim 2 \times 10^{-3} \text{M}$  の  $\text{Na}^+$ ,  $5 \times 10^{-6} \text{M} \sim 1 \times 10^{-4} \text{M}$  の  $\text{K}^+$  に対して, 検量線は直線となった。

## 1 緒 言

アルカリ金属イオンは錯形成能が非常に低いいため錯形成に基づく発色反応はほとんど見当たらず,  $\text{Li}^+$  に対してわずかに発色試薬が知られているのみである。アルカリ金属イオンは, そのままで有機溶媒に抽出することは一般に困難であるが, 非常にかさ高い陰イオン, 例えばヘキシル(ヘキサニトロジフェニルアミン)<sup>1)-3)</sup>, テトラフェニルホウ酸イオン<sup>4)-6)</sup>などを用いて誘電率の高いニトロベンゼンなどに抽出することは可能であるが抽出率は悪い。しかし, アルカリ金属イオンと比較的錯形成能の高いクラウン化合物により, 疎水性にすることにより, 抽出性を大幅に改善することができる。更に光吸収又は発蛍光性を示す対陰イオンを用いれば抽出/吸光度又は蛍光光度定量も可能である。このような対陰イオンとしては, ピクリン酸イオン<sup>7)</sup>, ヘキシルイオン<sup>8)</sup>, アニリノナフタレンスルホン酸イオン<sup>9)</sup>, プロモクレゾールグリーン<sup>10)</sup>, アゾベンゼンスルホン酸系イオン<sup>11)12)</sup>などが用いられる。著者らは既にアゾベンゼンスルホン酸系陰イオンに属するトロペオリン OO 及びエチルオレンジのジクロロ誘導体<sup>13)14)</sup>を用いる  $\text{K}^+$  イオンの抽出/FIA 法について報告した。既報<sup>14)</sup>では  $\text{K}^+$  の選択的定

量法を目的とし,  $\text{K}^+$  の 20 倍程度存在する  $\text{Na}^+$  の影響も誤差数パーセント以下にすることが可能となった。

一方, 試料によっては,  $\text{Na}^+$  と  $\text{K}^+$  の同時定量が要求されることも多い。そこで, 本研究では,  $\text{Na}^+$  と  $\text{K}^+$  をカラム分離した後, 抽出/吸光度定量することを主眼として検討した。分離カラムとして, シリカゲルカラムを用い, 溶離液にクラウン化合物を添加することにより, 良好な分離が可能となった。以下, これらの結果について報告する。

## 2 実 験

### 2.1 試 薬

$\text{Na}^+$  及び  $\text{K}^+$  標準液:  $110^\circ\text{C}$ , 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  $10^{-2} \text{M}$  溶液を調製した。適宜正確に希釈して検量線用標準液を調製した。

染料陰イオン溶液: エチルオレンジのジクロロ誘導体, すなわち 4'-ジエチルアミノ-2,5-ジクロロアゾベンゼン-4-スルホン酸 ( $\text{Cl}_2\text{-EO}$  と略記) は既報<sup>14)</sup>の方法で合成したものをを用いた。  $\text{Cl}_2\text{-EO}$  にほぼ等モルの水酸化リチウムを加えて中和した後, 水で希釈して用いた。

クラウン-エーテル化合物: ベンゾ-18-クラウン-6 (B18C6 と略記) は既報<sup>12)</sup>の方法で合成したものをを用いた。

$\text{Ca}^{2+}$  及び  $\text{Mg}^{2+}$  のマスク剤: EDTA (2Li 塩) を用いた。

\* 岡山大学理学部: 700 岡山県岡山市津島中 3-1-1

\*\* 岡山大学教養部: 700 岡山県岡山市津島中 2-1-1

試薬溶液:  $5 \times 10^{-4}$  M  $\text{Cl}_2\text{-EO}$ ,  $5 \times 10^{-3}$  M B18C6,  $10^{-3}$  M EDTA (2Li 塩) 及び  $3 \times 10^{-3}$  M LiOH を含む溶液を用いた。

溶離液:  $10^{-2}$  M 酢酸リチウムと  $5 \times 10^{-3}$  M B18C6 を含む溶液を用いた。

キャリアー液: 蒸留水を用いた。

抽出溶媒: ベンゼンとクロロベンゼンの混合溶媒(1+1)を用いた。

その他の試薬はすべて特級品を使用した。

2.2 装置

抽出 FIA の概略流れ図を Fig. 1 に示す。各コネクタ類の接続チューブ, 反応コイル, 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。ポンプはサスキ工業製ダブルプランジャー型ポンプ (DM2M-1016) を 2 台用いた。キャリアー液, 溶離液及び抽出溶媒の流量は 0.8 ml/min とした。シリカゲルカラムは市販のシリカゲル (和光純薬工業, Wakogel C-200) を内径 1 mm, 長さ 20 cm の PTFE チューブに詰めて作製した。セグメンターには既報<sup>13)14)</sup>と同じ T 字型コネクタを用いた。相分離器には孔径 0.8  $\mu\text{m}$  の PTFE 膜 (住友電工製) を用い既報<sup>13)14)</sup>と同様自作のものを用いた。吸光度は 8  $\mu\text{l}$  のフローセルを取り付けた相馬光学製波長可変 FIA 検出器 S-3250 型により波長 450 nm で測定し, 東亜電波製記録計 FBR-251A により記録した。

3 結果及び考察

3.1 抽出溶媒の検討

一般にイオン会合体の抽出性の良いジクロロエタンなどをを用いると, リチウムも多量に抽出され, 試薬から試

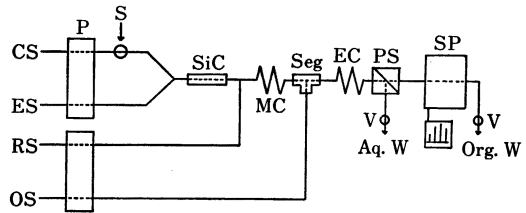


Fig. 1 Schematic diagram of the FIA system

CS : carrier (distilled water); ES : eluent ( $\text{CH}_3\text{COOLi} + \text{benzo-18-crown-6}$ ); RS : reagent solution ( $\text{Cl}_2\text{-EO} + \text{benzo-18-crown-6} + \text{EDTA} + \text{LiOH}$ ); OS : extracting solvent (benzene + chlorobenzene = 1+1); P : double-plunger pump ( $0.8 \text{ ml min}^{-1}$ ); S : sample injection ( $100 \mu\text{l}$ ); SiC : silica gel column (100~200 mesh; 1 mm i. d.  $\times$  20 cm); MC : mixing coil (0.5 mm i. d.  $\times$  1 m); Seg : segmenter (T-shape); EC : extraction coil (0.5 mm i. d.  $\times$  1 m); PS : phase separator; SP : spectrophotometric detector (450 nm); V : needle valve; R : recorder; Aq. W : aqueous phase waste; Org. W : organic phase waste

験液の吸光度が大きくなり, ベースラインの不安定性の原因となる。又抽出性の悪いトルエン, 四塩化炭素などではイオン会合体はほとんど抽出されず, 実用的ではない。そこでベンゼンとクロロベンゼンの混合溶媒を用いることとし, 混合比を変えて検討した。結果を Fig. 2 に示す。これらのピークは  $10^{-3}$  M  $\text{Na}^+$  と  $10^{-4}$  M  $\text{K}^+$

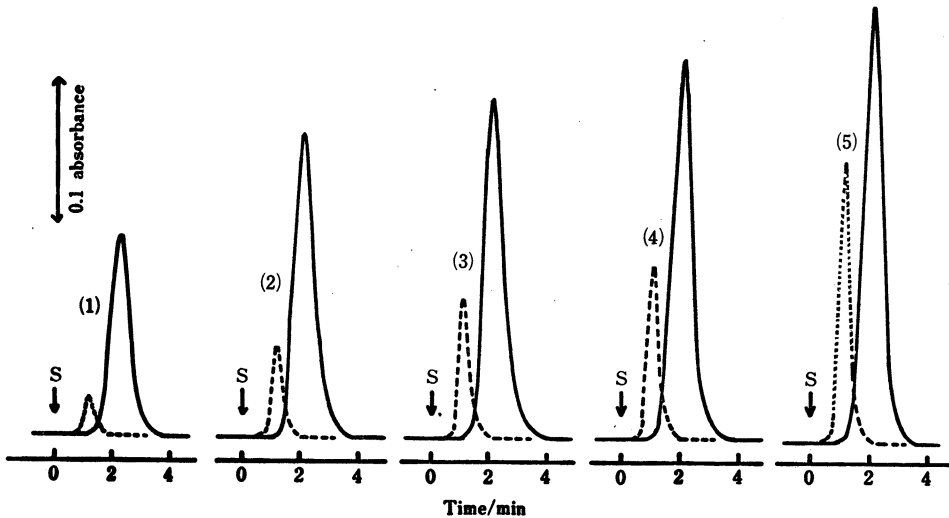


Fig. 2 Effect of extraction solvent on peak shape

B : benzene; Cl-B : chlorobenzene; Solid line :  $1 \times 10^{-4}$  M  $\text{K}^+$ ; Dotted line :  $1 \times 10^{-3}$  M  $\text{Na}^+$ ; Mixture : (1) B, (2) B+Cl-B=2+1, (3) B+Cl-B=1+1, (4) B+Cl-B=1+2, (5) Cl-B

溶液を別々に注入し、記録したピークを重ね合わせたものである。予想されるようにクロロベンゼンの含有量が多くなるにつれて、ピークは高くなる。ピークの高くなる割合は  $\text{Na}^+$  のほうが大きい。抽出率は  $\text{K}^+$  の 10 分の 1 以下であり、抽出性は悪い。しかし、実用的な面から考えれば、血清、河川水、海水など普通の試料中の  $\text{Na}^+$  濃度は  $\text{K}^+$  の約 10 倍程度であるので、妥当な感度と言える。ベースラインの安定性を考慮し、ベンゼン+クロロベンゼン=1+1 を用いることとした。

### 3.2 試薬溶液 (RS) 中のベンゾ-18-クラウン-6 の濃度の影響

有機相へのクラウン錯体の抽出率の順序はジベンゾ-18-クラウン-6>ベンゾ-18-クラウン-6>18-クラウン-6 となるが、ジベンゾ-18-クラウン-6 は水に溶けにくい。そのため本研究の目的には適さない。そこで、本研究ではベンゾ-18-クラウン-6 (B18C6) を用いることとした。Fig. 3 に示すように試薬溶液中の B18C6 の濃度を増すにつれて、 $\text{Na}^+$  及び  $\text{K}^+$  のピークは高くなり、 $\text{Na}^+$  のピークの上昇は大きい。しかし、B18C6 が高濃度になると、

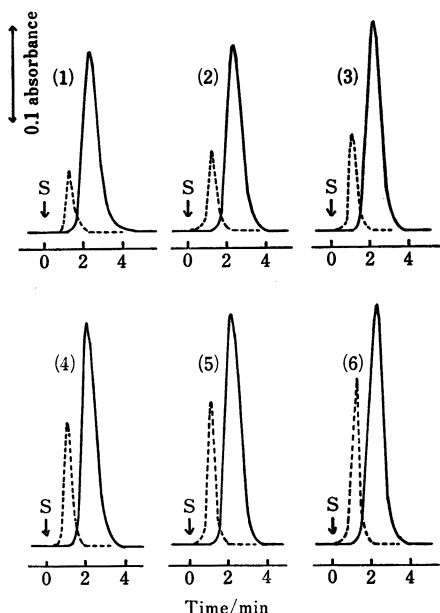


Fig. 3 Effect of amounts of benzo-18-crown-6 (B18C6) in a reagent solution on peak shape

Solid line:  $1 \times 10^{-4}$  M  $\text{K}^+$ ; Dotted line:  $1 \times 10^{-8}$  M  $\text{Na}^+$ ; B18C6/M: (1) none, (2)  $10^{-8}$ , (3)  $3 \times 10^{-8}$ , (4)  $5 \times 10^{-8}$ , (5)  $7 \times 10^{-8}$ , (6)  $10^{-2}$

$\text{Li}^+$  の抽出により試薬から試験値が大きくなりベースラインが不安定となる。更に相分離器による有機相、水相の分離が悪くなる。これは PTFE 膜に B18C6 が吸着し、エーテル酸素の親水性のために有機相の通過が阻害されるものと思われる。本研究では相分離と感度を考慮して  $5 \times 10^{-3}$  M を用いることとした。

### 3.3 溶離液組成

Smith ら<sup>15)16)</sup>はシリカゲルカラムを HPLC に用いて金属イオンの分離を行った。アルカリ金属イオンの分離には酢酸リチウム ( $2 \times 10^{-3}$  M) 溶液を溶離液として用いることにより  $\text{Na}^+$  と  $\text{K}^+$  の分離に成功している<sup>15)</sup>。本研究でも酢酸リチウム溶液を用いて検討した。内径 1 mm の PTFE チューブにシリカゲルを詰めたカラムを用い、最長 40 cm のものまで検討したが、 $\text{Na}^+$  と  $\text{K}^+$  を分離することはできなかった。そこで、溶離液に B18C6 を加えて検討したところ、良好な分離を得た。長さ 20 cm のカラムを用いたときの結果を Fig. 4 に示す。B18C6 濃度の増加と共に  $\text{Na}^+$  と  $\text{K}^+$  の分離は良好になるが、 $\text{K}^+$  の溶出時間が長く、ピークが幅広くなる。その結果ピーク高さは低下する。更に、B18C6 の増大により試薬から試験値が大きくなりベースラインの不安定化を招く。一方、 $\text{Na}^+$  の溶出時間は、B18C6 濃度の増加によってもほとんど変化せず、クラウン濃度の増加により抽出性が増し、ピークは高くなる。本研究では  $\text{Na}^+$  と  $\text{K}^+$  の最高ピーク位置において、お互いに影響を与えない  $5 \times 10^{-3}$  M を用いることとした。

溶離液の pH を 8 以上にすると、シリカゲル表面の  $\text{H}^+$  がより多く解離するため、分離は良好となる。しかし、シリカゲルが徐々に溶け出し、カラムは詰まり、カラム圧は高くなる。例えば 20 cm 長のカラムでは約 12 気圧であるが長期間使用したもの又はアルカリ性の溶離液を流すと 20 気圧を超え、ベースラインは安定しない。更に、溶出したシリカゲルのために、PTFE 膜の相分離能が急速に低下し、全く有機相を分離しなくなる。なお、本研究で用いた溶離液の pH は約 7 となっているが、長期間使用している間にシリカゲルが少しずつ溶出し、圧が増してくる。このため、圧が 17 気圧程度になると新しく詰め替えることとした。

### 3.4 シリカゲルカラム長の影響

Fig. 5 にカラム長 10, 20 及び 30 cm のものについて  $\text{Na}^+$  と  $\text{K}^+$  の分離を調べた結果を示す。10 cm ではピークは高いが両者の分離は不十分である。又、30 cm では両者の分離は非常に良好であるが、ピークは幅

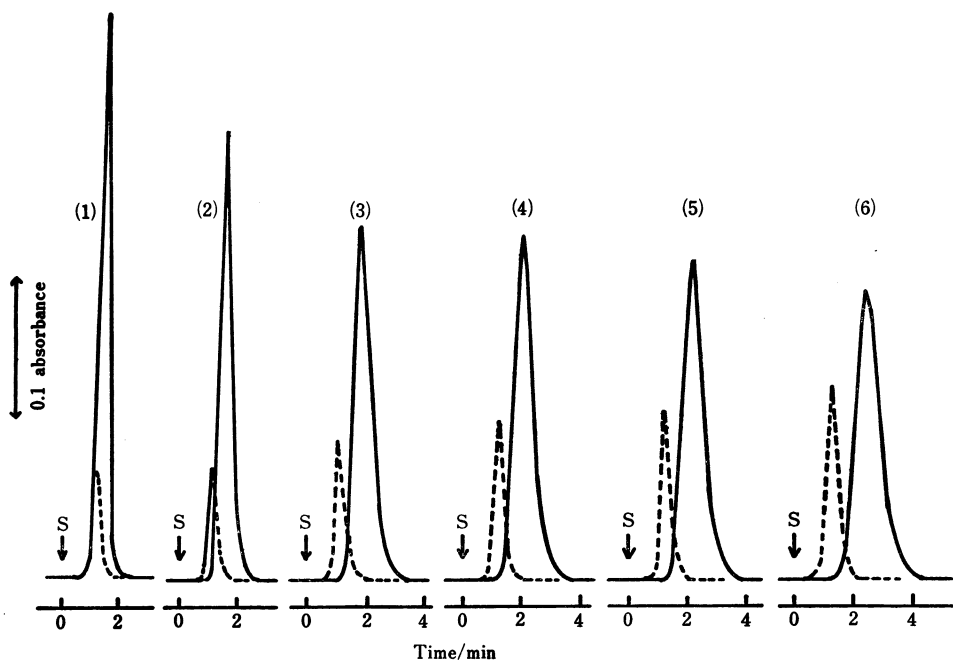


Fig. 4 Effect of amounts of benzo-18-crown-6 (B18C6) in an eluent on peak shape

Solid line :  $1 \times 10^{-4}$  M  $K^+$ ; Dotted line :  $1 \times 10^{-8}$  M  $Na^+$ ; B18C6/M : (1) none, (2)  $10^{-8}$ , (3)  $3 \times 10^{-8}$ , (4)  $5 \times 10^{-8}$ , (5)  $7 \times 10^{-8}$ , (6)  $10^{-2}$

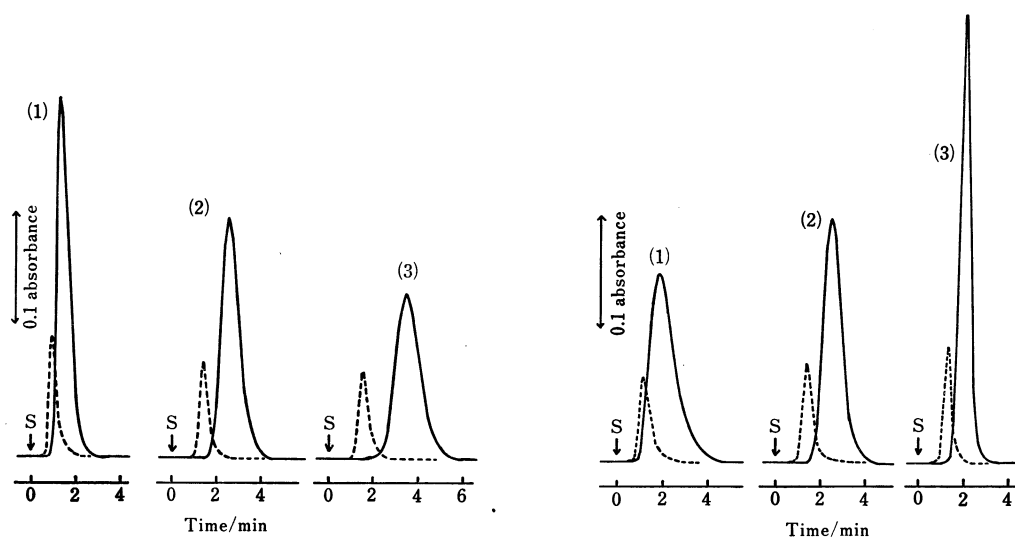


Fig. 5 Effect of column length on peak shape

Solid line :  $1 \times 10^{-4}$  M  $K^+$ ; Dotted line :  $1 \times 10^{-8}$  M  $Na^+$ ; Column bore : 1 mm; Length/cm : (1) 10, (2) 20, (3) 30

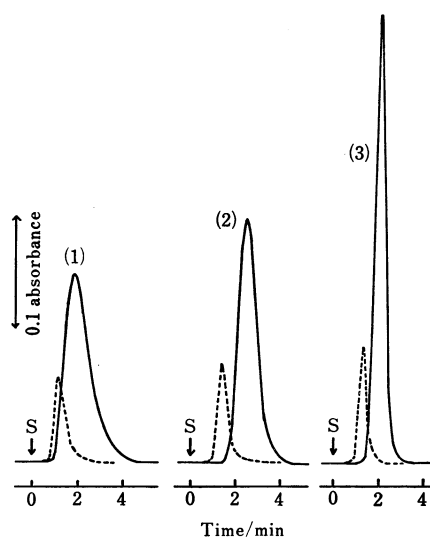


Fig. 6 Effect of silica gel size

Solid line :  $1 \times 10^{-4}$  M  $K^+$ ; Dotted line :  $1 \times 10^{-8}$  M  $Na^+$ ; Silica gel : Wako gel; Column : 1 mm i.d.  $\times$  20 cm; (1) C-100 (40~100 mesh); (2) C-200 (100~200 mesh); (3) C-300 (200~300 mesh)

広で、低くなる。更に溶出時間も長くなる。そこで最高ピーク高さのところではお互いに影響を与えない 20 cm 長のものを用いることとした。

### 3.5 シリカゲルの粒径の影響

市販のシリカゲル (Wakogel) の C-100 (40~100 メッシュ), C-200 (100~200 メッシュ), C-300 (200~300 メッシュ) を用いて内径 1 mm, 長さ 20 cm のカラムを作製し, 粒径の影響を調べた。結果を Fig. 6 に示す。C-100 では  $\text{Na}^+$  と  $\text{K}^+$  の分離は十分ではない。又ピークは幅広く、低い。これは粒径が大きいために間げきが多くカラム中での分散が大きくなるためである。C-300 では両者の分離は良好で、ピーク幅も小さく、ピークは高い。これは C-100 とは逆に、粒径が小さいため、間げきが少なく分散が小さいためである。分離とピーク形状から考えると C-300 が好ましいが、カラム圧は非常に高くなり、最初から 20 気圧を超えてしまう。そのため、ベースラインが不安定となり、あまり実用的とは言えない。そこで、中間の性質を示す C-200 を用いることとした。

### 3.6 検量線

Fig. 1 に示す流れ系に NaCl と KCl を含む水溶液 100  $\mu\text{l}$  を注入して検量線を作成した。FIA シグナルの

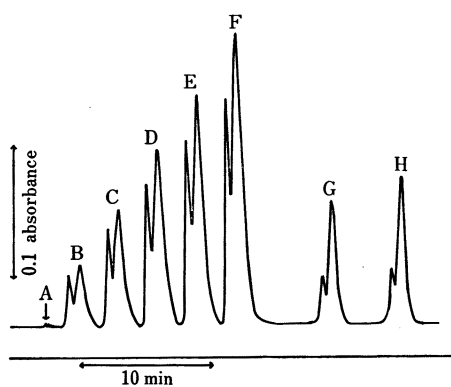


Fig. 7 Flow signals for calibration graph and samples

(A) none; (B)  $4 \times 10^{-4} \text{ M Na}^+ + 2 \times 10^{-5} \text{ M K}^+$ ; (C)  $8 \times 10^{-4} \text{ M Na}^+ + 4 \times 10^{-5} \text{ M K}^+$ ; (D)  $12 \times 10^{-4} \text{ M Na}^+ + 6 \times 10^{-5} \text{ M K}^+$ ; (E)  $16 \times 10^{-4} \text{ M Na}^+ + 8 \times 10^{-5} \text{ M K}^+$ ; (F)  $20 \times 10^{-4} \text{ M Na}^+ + 10 \times 10^{-5} \text{ M K}^+$ ; (G) and (H) river water samples (Takahashi River); they were sampled at different places on June 26, 1987, and were injected after filtration with 0.45  $\mu\text{m}$  membrane filter.

一例を Fig. 7 に示す。  $\text{Na}^+$  は  $1 \times 10^{-4} \text{ M} \sim 2 \times 10^{-3} \text{ M}$ ,  $\text{K}^+$  は  $5 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-4} \text{ M}$  の範囲でピーク高さ及びピーク面積による検量線は直線性を示す。河川水 2 種のフローシグナルも同時に示すが、この検量線の範囲で定量可能なことが分かる。

### 文 献

- 1) S. Motomizu, K. Tōei, T. Iwachido : *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **42**, 1006 (1969).
- 2) M. Kyrs, M. Pivonková, P. Selucky : *Anal. Chim. Acta*, **43**, 132 (1968).
- 3) T. Iwachido, K. Tōei : *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **37**, 1276 (1969).
- 4) 春山 愼二, 芦 沢 峻 : 分析化学, **14**, 120 (1965).
- 5) T. Sekine, D. Dyrssen : *Anal. Chim. Acta*, **45**, 433 (1969).
- 6) 関根達也, 小松 優 : 分析化学, **24**, 94 (1975).
- 7) A. Sadakane, T. Iwachido, K. Tōei : *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **48**, 60 (1975).
- 8) M. Jawaid, F. Ingman : *Talanta*, **25**, 91 (1978).
- 9) 喜納兼勇, 白石勝彦, 石橋信彦 : 分析化学, **27**, 291 (1978).
- 10) H. Sumiyoshi, K. Nakahara, K. Ueno : *Talanta*, **24**, 763 (1977).
- 11) A. Yu. Nazarenko, I. V. Pyatnitskii, T. A. Stolyarchuk : *Zh. Anal. Khim.*, **36**, 1719 (1981).
- 12) 岩知道 正, 田尻政直, 桐榮恭二 : 分析化学, **34**, 579 (1981).
- 13) T. Iwachido, M. Onoda, S. Motomizu : *Anal. Sci.*, **2**, 493 (1986).
- 14) S. Motomizu, M. Onoda, M. Oshima, T. Iwachido : *Analyst (London)*, **113**, 743 (1988).
- 15) R. L. Smith, D. J. Pietrzyk : *Anal. Chem.*, **56**, 610 (1984).
- 16) D. J. Pietrzyk, D. M. Brown : *Anal. Chem.*, **58**, 2554 (1986).

☆

**Spectrophotometric determination of sodium and potassium by FIA coupled with separation on a silica column and solvent extraction.** Shoji MOTOMIZU, Naomi YONEDA\* and Tadashi IWACHIDO\*\* (\*Department of Chemistry, Faculty of Science, Okayama University, 3-1-1, Tsushima-naka, Okayama-shi, Okayama 700; \*\*College of Liberal Arts, Okayama University, 2-1-1, Tsushima-naka, Okayama-shi, Okayama 700)

Sodium and potassium ions were spectrophotometrically determined by solvent extraction flow injection incorporated with a silica gel column. The ion association complexes which formed between alkali metal-crown ether complexes and an 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 a poly(tetrafluoroethylene) porous membrane (pore size: 0.8  $\mu\text{m}$ ). Sodium and potassium were separated on a silica gel column (1 mm i.d.  $\times$  20 cm; 100~200 mesh silica gel). Four streams, a carrier, an eluent, a reagent solution and an extraction solvent, were propelled at the flow

rate of  $0.8 \text{ ml min}^{-1}$ . The carrier was distilled water. The eluent contained  $10^{-2} \text{ M}$  lithium acetate and  $5 \times 10^{-3} \text{ M}$  benzo-18-crown-6 (B18C6), and the reagent solution consisted of  $5 \times 10^{-4} \text{ M}$  4-diethylamino-2, 5-dichloroazobenzene-4-sulfonate,  $5 \times 10^{-3} \text{ M}$  B18C6,  $10^{-3} \text{ M}$  EDTA (dilithium salt) and  $3 \times 10^{-3} \text{ M}$  lithium hydroxide. The extraction solvent was a mixture of benzene and chlorobenzene (1+1). The absorbance was continuously measured at 450 nm with a  $8 \mu\text{l}$  flow cell (path length : 10 mm). Calibration curves for sodium and potassium were linear in the range from

$1 \times 10^{-4} \text{ M}$  to  $2 \times 10^{-3} \text{ M}$  and from  $5 \times 10^{-6} \text{ M}$  to  $1 \times 10^{-4} \text{ M}$ , respectively. The sampling rate was about 20 samples per hour.

(Received June 18, 1988)

**Keyword phrases**

solvent extraction/FIA; silica-gel column separation; sodium and potassium determination; benzo-18-crown-6; 4'-diethylaminophenyl-2, 5-dichloroazobenzene-4-sulfonate ion as counter ion.

---