

速 報

8-キノリノール-ジエチルジチオカルバミン酸系を用いる微量アルミニウムの逆相分配高速液体クロマトグラフィー

星 野 仁[®], 四ツ柳隆夫*

(1980 年 7 月 9 日受理)

金属キレートの高速液体クロマトグラフィーは多成分金属イオンの迅速同時分析法として近年多くの研究が行われており¹⁾, 特に金属キレート抽出系を基礎とする逆相分配クロマトグラフィーは化学結合型充てん剤の進歩とも相まって更に発展が期待されている。

著者らは, 抽出分離試薬として広く利用されている 8-キノリノール (オキシノと略記) を取り上げ, その金属キレートの逆相分配高速液体クロマトグラフ分離を系統的に研究した。その結果, 鋭いピークを形成して溶出するのは検討した 11 種類の金属イオン中, アルミニウム (III) 及びバナジウム (V) イオンだけであることを明らかにし, それに基づいて微量アルミニウムの極めて選択的かつ迅速な定量法を開発したので報告する。

分析装置としては柳本 L-2000 型液体クロマトグラフ装置 (M-215 型分光検出器付き) 及び Reodyne 7120 型 (0.1 cm³ ループ付き) サンプルインジェクターを用いた。カラムは柳本 Yanapak ODS (dp 10 μm, 4 mm × 250 mm) を使用した。移動相として, 0.01 mol kg⁻¹ の酢酸ナトリウムを含む 72 wt % メタノール-水混合溶媒を用い, 流量は 1 cm³ min⁻¹ とした。

アルミニウム, (0.05~0.6) μmol を含む酸性水溶液 (pH 2~4) 20 g 以下をビーカーに採り, マスキング剤として 10⁻² mol kg⁻¹ ジエチルジチオカルバミン酸 (DDTC) ナトリウム溶液 (4 wt % Triton X-100) 1 cm³, 10⁻² mol kg⁻¹ オキシノ溶液 (10 wt % Triton X-100) 1 cm³ 及び 1 mol kg⁻¹ 酢酸ナトリウム溶液 1 cm³ を加えて pH 7.0 ± 0.5 とする。全量を 25.00 g とした後, その 0.1 cm³ を注入する。

以上の操作に従って作成したクロマトグラムの 1 例を

* 東北大学工学部応用化学科: 宮城県仙台市荒巻字青葉

Fig. 1 に示す。ここでは接液部 (SUS 316 ステンレススチール) からの金属汚染の影響を除く目的で EDTA (10⁻⁴ mol kg⁻¹) を移動相中に添加してある。本法においては, 亜鉛, カドミウム, 鉄, クロム及びアルカリ土類金属イオンはほとんどピークとして溶出せず, オキシノキレートとしてアルミニウム (III), DDTC キレートとしてバナジウム (V), コバルト (II), ニッケル (II) 及び銅 (II) イオンを極めて選択的に分離できる。特に, 2.00 × 10⁻⁶ mol kg⁻¹ のアルミニウムに対して少なくとも 50 倍モルの鉄 (III) イオンは全く影響を与えない。又, 注入試料溶液を Triton X-100 の曇点 (約 75 °C) において約 2 分間加熱することにより, バナジウム (V)-DDTC キレートのピークはほとんど消失する。従って, バナジウムが多量に共存しても接近して溶出するアルミニウム (III)-オキシノキレートの定量を妨害しない。一方, 本法における最大の障害は, 接液部からの金属

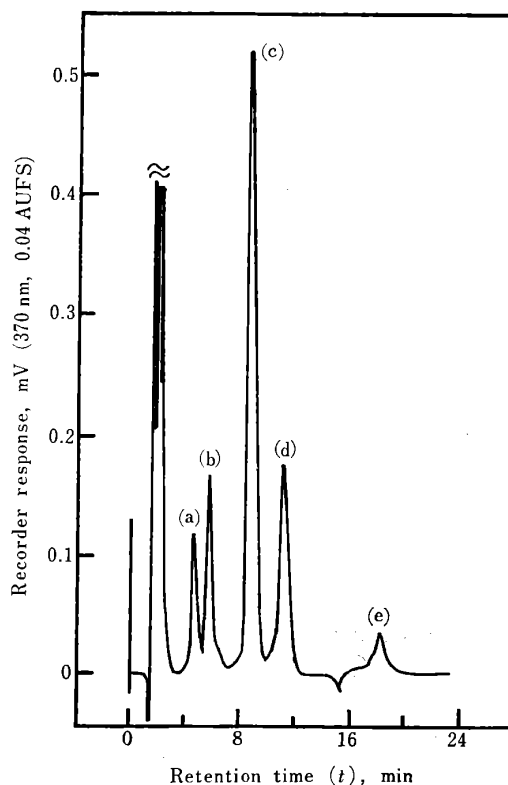


Fig. 1 Separation of Al(III)-oxine chelate and some DDTC chelates on Yanapak ODS column

(a) Al³⁺-oxine; (b) VO₂⁺-DDTC; (c) Co²⁺-DDTC; (d) Ni²⁺-DDTC; (e) Cu²⁺-DDTC; Oxine: 4 × 10⁻⁴ mol/kg; DDTC: 4 × 10⁻⁴ mol/kg; Triton X-100: 0.56 wt %; C_M/(10⁻⁶ mol/kg): Al, 3.95, Cd, 8.51, Co, 7.88, Cu, 8.01, Fe, 8.00, Ni, 8.48, V, 7.82, Zn, 9.14; Mobile phase: 72 wt % aqueous methanol (10⁻² mol/kg sodium acetate and 10⁻⁴ mol/kg EDTA) at a flow rate 1 cm³/min

汚染であり、主に材質中のコバルト及びニッケルの溶出に伴うものである。この金属汚染は当面アルミニウムの分離定量を妨害しないが、移動相中にEDTAを添加することによってその影響をかなり抑制することができる。

吸光度フルスケール 0.04 (記録計入力 1 mV) でピーク高さをを用いて作成したアルミニウムの検量線はその $(1.0 \sim 24) \times 10^{-6} \text{ mol kg}^{-1}$ まで、ピーク高さ吸光度 $A = 1.10 \times 10^3 C_{\text{Al}} (\text{mol kg}^{-1}) + 1.60 \times 10^{-4}$ で表される直線となった。 $7.90 \times 10^{-6} \text{ mol kg}^{-1}$ のアルミニウムに対する相対標準偏差は 4.18 % ($n=4$) であった。

オキシソキレートクロマトグラフィーに関しては、汙紙²⁾、薄層³⁾及びカラム法⁴⁾が知られているが、高速液体クロマトグラフィーについては報告が見当たらない。オキシソキレートだけが存在する逆相分配クロマトグラフ系においては、鋭いピークとして溶出するものはバナジウム(V)及びアルミニウム(III)イオンだけであるが、これらのオキシソキレートの特異的溶出挙動は興味深い。一方、DDTCキレートの高速液体クロマトグラフィーに関しては逆相分配型⁵⁾⁶⁾、及びシリカを固定相とする吸着型^{7)~10)}がそれぞれ報告されており、それらと本報の結果はおおむね一致している。

微量アルミニウムに対する選択性の高い定量法は少ない。本法は数十 ng/g 程度までの微量アルミニウムに対する新しい簡便かつ選択的な分析法であって、水、合金あるいは鋼などのアルミニウム分析法として今後の利用が期待される。又、接液部からの金属汚染除去の点を完全に解決すれば、本法はアルミニウムのみならずコバルト、ニッケル、銅などの一括同時分析法としても高い価値を有するものとなろう。

(1980年5月、第41回分析化学討論会において一部講演)

文 献

- 1) 斉藤 紘一: ぶんせき, **1979**, 548.
- 2) 永井英夫, 諸熊チカ子: 分化, **15**, 46 (1966).
- 3) 滝谷昭司, 畑 義治, 鈴木政雄: 分化, **18**, 626 (1969).
- 4) L. B. Hilliard, H. Freiser: *Anal. Chem.*, **24**, 752 (1952).

- 5) G. Schwedt: *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **288**, 50 (1970).
- 6) G. Schwedt: *Chromatographia*, **11**, 145 (1978); **12**, 289 (1979).
- 7) P. C. Uden, I. E. Bighey: *Anal. Chim. Acta*, **94**, 29 (1977).
- 8) P. Heizmann, K. Ballschmiter: *J. Chromatogr.*, **137**, 153 (1977).
- 9) M. Moriyasu, Y. Hashimoto: *Anal. Lett.*, **A11**, 593 (1978).
- 10) J. W. O'Laughlin, T. P. O'Brien: *Anal. Lett.*, **A11**, 829 (1978).

☆

Reversed-phase partition high performance liquid chromatography of trace amount of aluminum with 8-quinolinol-diethyldithiocarbamate system. Hitoshi HOSHINO and Takao YOTSUYANAGI (Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Tohoku University, Aoba, Aramaki, Sendai-shi, Miyagi)

Liquid chromatographic separation of 8-quinolinolatoaluminum(III) chelate was established by the reversed-phase partition system. In the presence of diethyldithiocarbamate (DDTC) as a masking agent, 8-quinolinolatoaluminum(III) chelate was selectively separated from other metal chelates on a Yanapak ODS column (4 mm $\times$ 250 mm) using 72 wt % aqueous methanol containing 10^{-2} mol/kg of sodium acetate as a mobile phase at a flow rate of $1 \text{ cm}^3/\text{min}$. Metal chelates in the aqueous sample solution were solubilized with nonionic surfactant of Triton X-100 (0.56 wt %). Aluminum ion of $(0.1 \sim 2.4) \times 10^{-5} \text{ mol/kg}$ level can be determined with the peak height calibration curve obtained at 370 nm using 0.04 absorbance unit full-scale. At least a 50-fold molar excess of iron did not interfere with the determination. DDTC chelates of cobalt(II), nickel(II), copper(II) and vanadium(V) were base-line resolved under the same chromatographic conditions.

(Received July 9, 1980)

Keywords

Aluminum
Diethyldithiocarbamate
High performance liquid chromatography
8-Quinolinol
Reverse phase partition chromatography