

ノ ー ト

2,2'-ジヒドロキシアゾベンゼンによる
アルミニウムの抽出/蛍光定量におけ
る陰イオンの影響

渡辺邦洋, 横尾克己*, 青木伊豆男®**

(1989年2月21日受理)

1 緒 言

有機試薬による金属の抽出蛍光及び吸光定量の際に, 共存する陰イオンは試料溶解時に, 又緩衝溶液やマスキング剤として, 更にイオン強度調整を目的に加えられ, 定量条件に少なからず影響を与えることは言うまでもない. しかし一般に多量に使用され, その影響のコントロールは容易でもあるため, 蛍光分析法に対する陰イオンの影響が系統的に検討された例は少ない¹⁾²⁾. そこで陰イオンの影響を比較的受けやすい構造を有する二価, 三座配位子の中から, 2,2'-ジヒドロキシアゾベンゼン(DHAB)とその誘導体を選び, 三価の金属イオンであるアルミニウム(Al)との錯形成³⁾について蛍光強度, 抽出率などを主としてその影響を調べた. 又中性配位子として使用されたトリオクチルホスフィンオキシド(TOPO)⁴⁾の効果についても検討した. その結果, 予想される抽出率への影響のほかには蛍光量子収率(ϕ_f), 錯体組成への影響など興味ある結果が得られたので報告する.

2 試薬及び装置

2.1 試 薬

Al(III)標準溶液: 金属アルミニウム(99.99%) 1.000 gを混酸(硝酸1+塩酸1+水2) 30 mlに溶解し, 加熱沸騰させて酸化窒素を追い出し, 冷却後水で1 lとした. これを水で希釈して使用した.

DHAB及びその4,4'-ジメチル誘導体(DDAB)溶液: DHAB及びDDABはFreeman, Jr.らの方法⁵⁾により合

成したものを, 1,4-ジオキサランに溶解して使用した.

TOPO, トリフェニルホスフィンオキシド(TPPO)及びリン酸トリフェニル(TPP)溶液: いずれも市販品(TOPO 同仁化学研究所, TPPO 東京化成工業, TPP 和光純薬工業)をエタノールに溶解して使用した.

陰イオン溶液: カルボン酸のナトリウム塩, ハロゲン化ナトリウム又はその他の陰イオンのナトリウム塩を水に溶解し, 1 M溶液として使用した.

ローダミン B 標準溶液: 特級ローダミン B を使用し, 1.0 mg/ml エタノール溶液(原液)を調製した. 蛍光光度計のセッティングには原液を水で希釈し, 2 $\mu\text{g/ml}$ 溶液として使用した. ϕ_f 測定時は原液をエタノールで希釈(1 $\mu\text{g/ml}$ 溶液, $\phi_f=0.76^{6)}$ して使用した.

その他の試薬はすべて市販特級品を使用した.

2.2 装 置

既報³⁾に述べたものと同一の装置を使用した.

3 基本操作

3.1 DHAB-リン酸トリブチル(TBP)法³⁾

Al(5 μg 以下)の標準溶液に, 2 M 酢酸アンモニウム緩衝溶液 3 ml を加え, 塩酸又はアンモニア水で pH を 6.3 に調節する. 0.02% DHAB 溶液 1 ml を加え, 水で水相体積を 50 ml とし, TBP 10 ml で 3 分間振り混ぜ抽出する. 有機相を水相から分離後, ローダミン B を標準として励起波長 485 nm, 蛍光波長 560 nm で比蛍光強度を測定する.

3.2 DHAB-TOPO法⁴⁾

Al 標準溶液に(3.1)と同様の操作を行い, pH を 6.0 に調節する. 0.02% DHAB 溶液 1 ml 及び 0.05 M TOPO 溶液 1 ml を加え, 水相体積を 50 ml とした後, ベンゼン 10 ml で 3 分間振り混ぜ抽出する. 以下(3.1)と同様に操作し, 490 nm/555 nm で比蛍光強度を測定する.

DHAB の代わりに DDAB を使用するときには次の条件とする: pH 7.6, 0.02% DDAB 溶液 2 ml, 0.05 M TOPO 溶液 1 ml, 水相体積 50 ml, 室温にて 15 分間放置, ベンゼン 10 ml, 振り混ぜ時間 5 分, 測定波長 485 nm/555 nm.

なお陰イオンの影響(4.1)を調べるときには酢酸アンモニウム緩衝溶液の代わりに, 陰イオンを与えない緩衝溶液として, 0.1 M 2-(N-モルホリノ)エタンスルホン酸(MES)水溶液(pH 6.0 及び 6.3), 及び 0.5 M ト

* 東京理科大学理工学部工業化学科: 278 千葉県野田市山崎 2641

** 日本曹達(株)機能製品研究所: 290 千葉県市原市五井南海岸 12-54

リス(ヒドロキシメチル)アミノメタン(Tris)水溶液(pH 7.6)を使用した。又このとき、抽出率の差異を明確にするために、水相体積を 100 ml とした。

4 結果及び考察

4.1 陰イオンの影響

基本操作に従い、各種カルボン酸陰イオン、ハロゲン化物陰イオン又はその他の陰イオンを添加し、Al 錯体の蛍光強度及び抽出率に及ぼす影響を調べた。なお Al 標準溶液及び pH 調節の際に加えられる塩化物イオンは 5×10^{-4} mol 以下であり、本実験で加えられる各陰イオン量に比べて無視できる。

Al-DHAB 錯体を TBP に抽出する際の、各陰イオン添加量と蛍光強度の関係を Fig. 1 に示した。又 Al 2 μg (7.4×10^{-8} mol) に対して 1 M 陰イオン溶液 40 ml (4.0×10^{-2} mol) 添加時の錯体の蛍光強度及び抽出率を Table 1 に示した。いずれの脂肪族モノカルボン酸イオンでも、低濃度では低い抽出率のため蛍光強度は微弱であったが、1 M 溶液 20 ml (Al に対してモル比で 2.7×10^5 倍) 以上の添加では最大かつ一定の蛍光強度を示した。その値はプロピオン酸 > 酪酸 > 酢酸 > モノクロロ酢酸 > ギ酸の順に減少し、抽出率においても同様な順序であった。プロピオン酸及び酪酸は抽出率を考慮しても他のものより若干高い蛍光強度である。ハロゲン化物イオンでは Al-DHAB 錯体の抽出率が低いため、カルボン酸の場合の 1/2~1/4 程度の低い蛍光強度であった。又フッ化物イオンは Al と DHAB との錯形成を妨害し、全く蛍光を示さなかった。無機陰イオンの中ではチオシアン酸イオンが抽出率、蛍光強度ともに高い値を

示し、過塩素酸イオンも高値を示した。多価イオンの硫酸及びリン酸イオンでは、陰イオンを添加しない場合と同程度の微弱な蛍光しか示さなかった。その他 Al と反応し、可溶性錯体を生成する有機酸は抽出を妨害した。

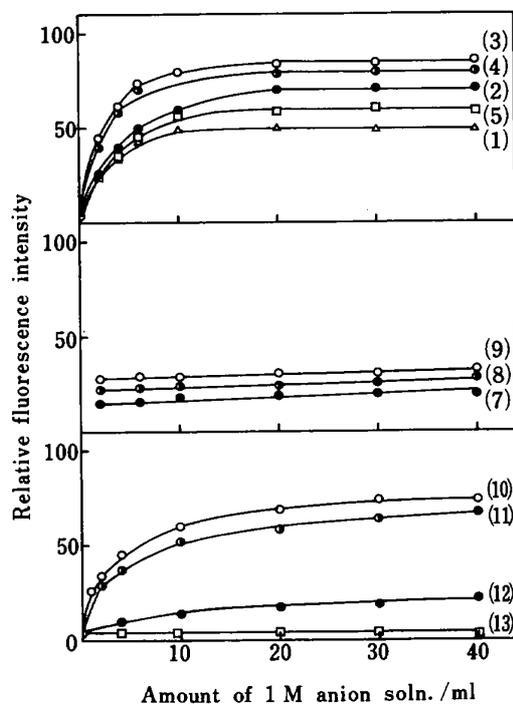


Fig. 1 Effect of anions on RFI of Al-DHAB complex in the absence of TOPO (TBP extraction)

Al(III): 2.0 μg ; Buffer soln.: 0.1 M-MES 5 ml; pH: 6.3; DHAB: 0.02% soln. 1 ml; Volume of aqueous phase: 100 ml; TBP: 10 ml; Wavelength: 485 nm/560 nm, 100 div vs. 2 $\mu\text{g}/\text{ml}$ Rhodamine B; (1)~(13): reference to Table 1

Table 1 Effect of anions on RFI and extractability of Al-DHAB complex in the absence of TOPO (TBP extraction)

No.	Anion	RFI	$E, \%$ ($\alpha=10$)	$\log D$	No.	Anion	RFI	$E, \%$ ($\alpha=10$)	$\log D$
1	HCOO^-	50.2	78	1.6	10	SCN^-	73.5	97	2.5
2	CH_3COO^-	72.5	94	2.2	11	ClO_4^-	67.0	95	2.3
3	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-$	86.0	97	2.5	12	NO_3^-	21.5	—	—
4	$\text{C}_3\text{H}_7\text{COO}^-$	80.0	95	2.3	13	SO_4^{2-}	4.0	—	—
5	$\text{CH}_2\text{ClCOO}^-$	60.6	82	1.7	14	PO_4^{3-}	3.0	—	—
6	F^-	0	—	—	15	oxalate	0	—	—
7	Cl^-	20.0	—	—	16	citrate	0	—	—
8	Br^-	27.5	—	—	17	tartrate	0	—	—
9	I^-	33.0	—	—	18	(none)	4.0	—	—

RFI: relative fluorescence intensity; E : extractability of Al complex; α : volume ratio of organic phase to aqueous phase; D : distribution ratio of Al complex; Al(III): 2.0 μg (7.4×10^{-8} mol); Anion: 0.4 M (in aqueous phase, 100 ml); pH: 6.3; DHAB: 0.02% soln. 1 ml (9.3×10^{-7} mol); TBP: 10 ml; Other conditions: reference to Fig. 1.

Table 2 Effect of anions on RFI and extractability of Al-DHAB and Al-DDAB complex in the presence of TOPO (benzene extraction)

Anion	Al-DHAB complex ^{a)}			Al-DHAB complex ^{b)}		
	RFI	<i>E</i> , % ($\alpha=10$)	log <i>D</i>	RFI	<i>E</i> , % ($\alpha=10$)	log <i>D</i>
CH ₃ COO ⁻	63.5	90	2.0	55.0	83	1.7
C ₂ H ₅ COO ⁻	91.0	98	2.7	70.2	96	2.4
C ₃ H ₇ COO ⁻	84.6	97	2.5	64.8	90	2.0
Cl ⁻	61.5	—	—	17.0	—	—
SCN ⁻	96.5	96	2.4	71.4	87	1.8
ClO ₄ ⁻	78.0	95	2.3	60.7	86	1.8
NO ₃ ⁻	—	—	—	51.4	69	1.3
(None)	4.0	—	—	3.0	—	—

Al(III) : 2.0 μg ; Anion : 0.4 M (in aqueous phase, 100 ml); TOPO : 0.05 M soln. 1 ml (5.0×10^{-5} mol); Benzene : 10 ml; a) buffer soln. : 0.1 M MES 5 ml, pH : 6.0; DHAB : 0.02% soln. 1 ml; Wavelength : 490 nm/555 nm, 50 div vs. 2 $\mu\text{g}/\text{ml}$ Rhodamine B; b) buffer soln. : 0.5 M Tris 5 ml; pH : 7.6; DDAB : 0.02% soln. 2 ml (1.7×10^{-6} mol), Wavelength : 485 nm/555 nm, 25 div vs. 2 $\mu\text{g}/\text{ml}$ Rhodamine B.

TOPO 共存下で Al 錯体をベンゼンに抽出する場合には、いずれの陰イオンとも Al 2 μg に対して 1 M 陰イオン溶液 20~30 ml の添加でほぼ一定の蛍光強度を示した。1 M イオン溶液 40 ml 添加時の錯体の蛍光強度及び抽出率を Table 2 に示した。DHAB-TOPO 法では特にチオシアン酸イオンが高い蛍光強度を示した。又、TBP 抽出時には低い値しか示さなかった塩化物イオンが、酢酸と同程度の蛍光強度を示した。

4・2 中性配位子 (有機リン化合物) の影響

4・2・1 蛍光強度及び抽出率に及ぼす影響 基本操作 (3・2) に従い Al-DHAB 錯体をベンゼンに抽出する際に、Al 1 μg に対して各種有機リン化合物溶液 1 ml を添加し、錯体の蛍光強度及び抽出率を調べた。その結果を Table 3 に示した。蛍光強度、抽出率ともに TOPO > TPPO > TBP 及び TPP の順に減少し、これは配位子の塩基性の強さに対応している。しかし、抽出率だけでは TPPO 添加時に TOPO のわずか 1/4 の蛍光強度になっていることは説明できず、又錯体を中性配位子不在下で TBP に抽出した場合も同様である。これらのことは中性配位子が錯体の発蛍光性に直接関与していることを示しており、実際 TBP が配位した錯体の ϕ_f 0.50³⁾ に対し、TOPO が配位した錯体の ϕ_f は 0.80 と高値を示した。これは配位子のかさ高さ、すなわち錯体の分子運動抑制への寄与の大きさが重要な因子であると考えられる。

4・2・2 TOPO の錯形成触媒作用 Al と DHAB は室温で容易に反応し、生成した錯体は TBP に抽出さ

Table 3 Effect of neutral ligands on RFI and extractability of Al-DHAB complex (benzene extraction)

Neutral ligand	RFI	<i>E</i> , % ($\alpha=5$)	log <i>D</i>
TOPO	67.0	95	2.0
TPPO	15.8	82	1.4
TBP	0.8	—	—
TPP	0.5	—	—
(None)	0.1	—	—
(TBP extraction [†])	37.8	97	2.2

TPPO : triphenylphosphine oxide; TPP : triphenyl phosphate; Al (III) : 1.0 μg ; Buffer soln. : 2 M ammonium acetate 3 ml (6.0×10^{-3} mol); pH : 6.0; Neutral ligand : 0.05 M soln. 1 ml, DHAB : 0.02% soln. 1 ml; Benzene : 10 ml; Wavelength : 490 nm/555 nm; 100 div vs. 2 $\mu\text{g}/\text{ml}$ Rhodamine B. [†] This value was obtained by TBP (10 ml) extraction without other neutral ligands (pH : 6.3; Wavelength : 485 nm/560 nm).

れる (基本操作 3・1)。一方、DDAB は TOPO 不在下では 100°C 付近で加熱しないと反応しないが、TOPO 共存下では室温 15 分間の放置で容易に Al と反応する (3・2)。このことから Al と DDAB の錯形成の際に、TOPO がトランス効果を示し、触媒として作用すると考えられる⁷⁾。そこで種々の温度で Al と DDAB の反応速度定数を調べ、アレニウスの式から錯形成の活性化エネルギーを求めた (Al : 1 μg , その他の実験条件は基本操作 3・2 に従った)。その結果、TOPO 不在下では 95 kcal/mol であるのに対し、TOPO 共存下では 17 kcal/mol に低下していた。

Table 4 Composition of Al-DHAB complex (TBP extraction), Al-DHAB and Al-DDAB complexes (benzene extraction in the presence of TOPO)

X	Al-DHAB-X _n -(TBP) _m		Al-DHAB-X _n -(TOPO) _m		Al-DDAB-X _n -(TOPO) _m	
	n	m	n	m	n	m
CH ₃ COO ⁻	1	2	1	2	1	2
SCN ⁻	1	2	1	2	2	1
ClO ₄ ⁻	1	3	1	3	1	3
NO ₃ ⁻	—	—	—	—	1	2

These compositions were determined fluorometrically by the equilibrium shift method. In all cases, the molar ratio of Al to DHAB or DDAB was 1 : 1.

4.3 錯体組成

酢酸, チオシアン酸, 過塩素酸及び硝酸の各陰イオンが共存する場合について, 抽出される Al 錯体の組成を平衡移動法 (蛍光強度測定)⁸⁾で調べた。結果を Table 4 に示した。いずれの陰イオン共存下でも Al-DHAB 及び Al-DDAB の組成比は 1 : 1 (モル比) であり, これは連続変化法で調べた結果でも一致した。酢酸イオン又は硝酸イオン共存時は, 錯体 1 分子中に中性配位子 (TBP 又は TOPO) 2 分子, 酢酸イオン又は硝酸イオン 1 分子が配位していた。チオシアン酸イオン共存時は, Al-DHAB 錯体では陰イオン 1 分子, 中性配位子 2 分子であったが, Al-DDAB 錯体ではチオシアン酸イオン 2 分子, TOPO 1 分子という結果が得られた。この場合には抽出錯体の電荷的中性から, DDAB が一価の陰イオンとして作用するものと思われる。過塩素酸イオン存在下では中性配位子が 3 分子, 過塩素酸イオン 1 分子という結果であり, アルミニウムに直接配位する他の陰イオンと異なり過塩素酸イオンは直接配位せず, イオン対の形で抽出されるものと考えられる。

(1984 年 7 月, 第 45 回分析化学)
討論会において一部発表

文 献

- 1) 田中元治: “溶媒抽出の化学”, p. 109 (1977), (共立出版).
- 2) T. Sekine, Y. Hasegawa: “Solvent Extraction Chemistry”, p. 235 (1977), (Marcel Dekker, Inc., New York).
- 3) 渡辺邦洋, 吉沢英幸, 川垣恭三: 分析化学, **30**, 640 (1981).
- 4) 渡辺邦洋, 吉沢英幸, 川垣恭三: 日本化学会第 43 春季年会講演予稿集, I, p. 378 (1981).
- 5) D. C. Freeman, Jr., C. E. White: *J. Org. Chem.*, **21**, 379 (1956).
- 6) H. V. Drushell, A. L. Sommers, R. C. Cox: *Anal. Chem.*, **35**, 2166 (1963).
- 7) S. J. Al-Bazi, H. Freiser: *Solv. Ext. Ion Exch.*, **4**,

1121 (1986).

- 8) ユ・ア・ゾロトフ著, 田中元治, 中須賀徳行, 小島 功, 舟橋重信訳: “キレート化合物の抽出”, p. 129 (1972), (培風館).

☆

Effects of anions on the extraction/fluorometric determination of aluminium with 2,2'-dihydroxyazobenzene. Kunihiro WATANABE, Katumi YOKOO* and Izuo AOKI** (*Faculty of Science and Technology, Science University of Tokyo, 2641, Yamazaki, Noda-shi, Chiba 278; **R & D Laboratory for Speciality Chemicals, Nippon Soda Co. Ltd., 12-54, Goi-minamikaigan, Ichihara-shi, Chiba 290)

2,2'-Dihydroxyazobenzene (DHAB) and 4,4'-dimethyl derivative (DDAB) react with aluminium(III) in an aqueous solution to form fluorescent 1 : 1 (metal-DHAB or DDAB) complexes. We studied the effects of anions and neutral ligands on the extraction/fluorometric determination of aluminium by using these complexes. The aluminium-DHAB complex was extracted with tributyl phosphate (TBP), and with benzene by adding trioctylphosphine oxide (TOPO). A large amount of appropriate anions *i.e.* acetate, propionate, thiocyanate and perchlorate, was required for the extraction of the complex. Especially the addition of propionate and thiocyanate gave a strong fluorescence. TBP and TOPO acted as neutral adductants and remarkably increased both the extractability and fluorescence quantum yield of the complex. TOPO also acted as a catalyst for the reaction between aluminium and DDAB. The ratio of the composition of the extracted complexes Al-(DHAB or DDAB)-(anion)-(TBP or TOPO) was 1 : 1 : 1 : 2 in the presence of acetate, and 1 : 1 : 1 : 3 in the presence of perchlorate.

(Received February 21, 1989)

Keyword phrases

effects of anion and neutral ligands on fluorescence and extractability; extraction/fluorometric determination of aluminium; 2,2'-dihydroxyazobenzene.