

技術報告

連続溶媒抽出/相分離法を用いた高感度分光光度測定システムの開発及び鉄、銅、アルミニウムの同時定量への応用

佐藤秀治, 菊地洋一, 佐藤敬一, 鈴木俊雄, 澤田 清^{®*}

(1991 年 1 月 12 日受理)

フロー吸収セルとマイクロコンピュータを利用した高感度分光光度測定システムに相分離器を導入して、溶媒抽出法の併用を可能とする拡張システムの開発を行った。相分離器により分離された有機相は吸収セルを介してフロー系内を循環し、連続的に吸収スペクトルが測定される。このシステムでは、従来法において複数の測定溶液を個別に調製しなくてはならなかった標準添加法や pH 変化などの一連の測定操作を、単一溶液を用いて連続的に行うことができる。その結果、溶媒抽出による濃縮及び再現性の向上により測定の高感度化を実現した。相分離は、極性の高い有機溶媒を用いても安定であった。抽出比色試薬としてオキシシン (8-キノリノール) を用いて鉄(III)、銅(II)、アルミニウム(III) の各定量法の高感度化を行い、本測定システムの性能を確認した。更に、それらの同時定量法への応用についても検討した。

1 緒 言

分光光度法は、吸光度 0.0001 まで読み取り可能な分光光度計の普及などにより装置面での感度は向上したが、測定操作上の誤差についての評価はさほど行われておらず、これが測定法全体としての感度を規制している。著者らは、固定式フロー吸収セル (光路長 100 mm) による測定と外部マイクロコンピュータによるデータ処理を採用して、従来の測定操作に内在する誤差原因を最小とした高感度分光光度測定システムを開発し報告した¹⁾。このシステムにより、従来法に比べ約 100 倍高感度な吸光度測定を実現し、溶液内反応の解析²⁾や環境分析³⁾に応用して良好な結果を得た。以上に述べたシステムは単相系でのみ測定が可能なものであったが、ここで更に二相系での測定をも行うことができれば分離、濃縮操作の併用などによりシステムの応用範囲は広がるものと考えられる。

本研究では先の単相系のシステムに相分離器を導入して、溶媒抽出法を併用した吸光光度法による測定を可能とする拡張システムの開発を行った。同様なフロー測定システムは Cantwell ら⁴⁾や Watarai ら⁵⁾により報告され、抽出速度論の解析などに応用されてきたが、吸光光度法全般に適用可能なシステムの例は今まで報告されて

いない。本測定システムをオキシシン抽出系⁶⁾に適用し、各種測定によりシステムの性能を確認した。更に、オキシシンによる鉄(III)、銅(II)、アルミニウム(III) の同時定量への応用についても検討した。

2 測定システム

使用機器及び装置の構成を Fig. 1 に示す。フローシ

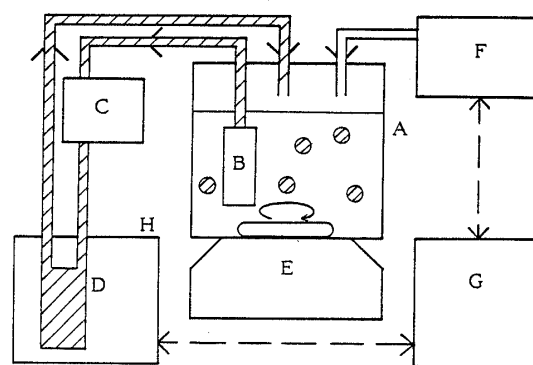


Fig. 1 Schematic diagram of the spectrophotometry system

A: extraction vessel; B: phase separator; C: pump; D: flow through cell (light pass: 10 mm); E: magnetic stirrer; F: electric burette; G: micro computer; H: spectrophotometer. Hatched lines show flows of solution, and broken lines show control and signals.

* 新潟大学理学部化学科: 950-21 新潟県新潟市五十嵐 2 の町

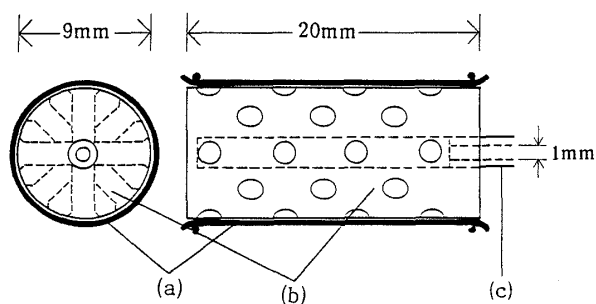


Fig. 2 Phase separator

a: porous PTFE membrane; b: PTFE holder; c: PTFE tubing

システムは混合抽出容器 (A), 相分離器 (B, Fig. 2), 送液ポンプ (C, Cole-Parmer 製ペリスターポンプ), フロー吸収セル (D, 光路長 10 mm) をそれぞれポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 管 (1 mm i.d.) で接続することにより構成され, ポンプの給送部にはバイトンゴム管 (1.5 mm i.d.) を使用した. 混合抽出容器内の水相, 有機相のかき混ぜには, 磁気かき混ぜ機 (E, 柴田科学製 GP-H-2 型) を用いた. 相分離器 (Fig. 2) は手製のポリフルオロエチレン製ホルダーに円筒型多孔性 PTFE 膜 (コクボ精機製) をかぶせて用い, Fig. 1 に示すように混合抽出容器内に投入して混合液中から直接有機相を分離する. 電動ビュレット (F, 平沼製 H-8 型) を用いて金属標準液など目的の溶液を添加する. 濃縮率を上げるために光路長 10 mm フロー吸収セルを使用した結果, 反応, 抽出に関与しないフローシステムの容積 (デッドボリウム) は 3.6 ml となった.

既報¹⁾と同様に, マイクロコンピューター (G, 富士通製 FM-16 β) を用いて分光光度計 (H, 日立 U-3400 型自記分光光度計, 吸光度読み取り下限 0.0001) 及び電動ビュレットを自動制御した. データはマイクロコンピューターに取り込み, スペクトルの平滑化, ベースライン補正などの処理を行う. 本測定システムでは, 誤差が吸光度 ± 0.0002 以内の再現性のある測定が可能であった.

3 実験

3.1 試薬

水溶液はすべて蒸留水を用いて調製し, クロロホルムは市販品 (和光純薬工業, 試薬特級) をアンモニア水及び蒸留水で各数回ずつ洗浄したものを用いた.

オキシシン溶液: オキシシン (和光純薬工業, 試薬特級) をクロロホルムに溶かし, 0.01 M ($M \equiv \text{mol dm}^{-3}$) と

した.

金属標準液: すべての金属について市販の 1000 ppm 標準液 (和光純薬工業, 原子吸光分析用) を用い, 0.01 M 硝酸で希釈して使用した.

フタル酸緩衝液: フタル酸水素カリウム (和光純薬工業, 試薬特級) を水に溶かして 0.1 M とし, 塩酸を加えて pH 3.2 に調節した.

その他試薬はすべて特級品を用いた.

3.2 測定手順

本測定システムによる一般的な測定手順は次のとおりである. まず, 混合抽出容器に水相, 有機相を取り, これらをかき混ぜ機で激しくかき混ぜながら有機相を相分離器で分離し流量毎分 4 ml でフロー系内に循環させる. 次に, 混合抽出容器に目的溶液を添加して容器内の溶液の組成変化を行い, 一定時間のかき混ぜ, 循環の後, 吸収スペクトルを測定する. 以下, 同様な操作を順次繰り返す.

本研究では, 実験条件を水相 70 ml, 有機相 (オキシシン-クロロホルム溶液) 7 ml に統一し, 必要に応じてフタル酸緩衝液を用いた. 測定はすべて恒温室内 (25°C) で行った.

4 結果と考察

4.1 相分離器の検討

溶媒抽出-フローインジェクション分析法で用いられている相分離器⁷⁾は流路中に導入されるため, デッドボリウムが小さいという利点がある. しかし, 相分離器に送られる有機相のセグメントの比率が低下すると, 検出器に送られる有機相の流量が低下するので高濃縮率での使用は困難であった. 一方, 大橋らの報告した相分離器⁸⁾は水相, 有機相の混合液中から直接有機相を分離するもので, 分離膜面積が大きく有機相密度の小さい場合でも分離が可能となる.

本研究では後者のタイプの相分離器を自作し, 相分離の安定性について調べた. 今回用いた相分離器は, Watarai ら⁹⁾の報告したものをデッドボリウムが小さくなるように改良したもので, その形状を Fig. 2 に示す. 相分離膜である多孔性 PTFE 膜 (a) (表面積は約 6.3 cm²) によって分離された有機相は, PTFE 製ホルダー (b) の穴を通してフロー系内に送られる.

有機溶媒にベンゼン, ヘキサン, 四塩化炭素, クロロホルムや比較的極性の大きい MIBK, 酢酸ブチルをそれぞれ用いて相分離を行った結果, いずれについても水相 150 ml, 有機相 15 ml, 流量毎分 8 ml の条件で気泡, 水

相の混入のない安定な分離が可能であった。最終的には、水相 200 ml, 有機相 5 ml, すなわち濃縮率が 40 倍でも相分離が可能であった。

4・2 標準添加法による検量線の作成

先の実験条件に従い、標準添加法の手法を用いてオキシン抽出による銅(II)の検量線を作成した。抽出は pH 3.2 (フタル酸緩衝液)で行い、この条件では銅(II)は定量的に抽出される。

銅溶液添加後の錯体の吸収極大 410 nm の吸光度の時間変化を Fig. 3 に示す。添加後約 3 分で吸光度は一定となることから、この時間内で銅オキシン錯体の抽出は完了し、有機相内も均一となっている。よって、抽出時間は安全のため 5 分とした。

以上より、検量線作成の標準操作を次のように決定した。まず、混合抽出容器に蒸留水 68 ml, フタル酸緩衝液 2 ml, オキシン-クロロホルム溶液 7 ml を加え 5 分間かき混ぜた後スペクトルを測定し、これを試薬から試験値とする。続いて、銅標準液を添加して 5 分後スペクトルを測定し、以後この操作を順次繰り返す。

標準操作に従い銅濃度 0~50 ppb で作成した検量線のスペクトルを Fig. 4 に示す。Fig. 4A は得られたスペクトルから試薬から試験液のスペクトルを差し引いたものである。吸光度が 0.06 以内の測定であるためスペクトルのノイズが目立ち、又、銅オキシン錯体の吸収の無視できる 600 nm 付近の吸光度が上昇していることよりベースラインのドリフトも認められる。よって、このような低吸光度測定における測定値をそのまま用いることは分析値に大きな誤差を招く。

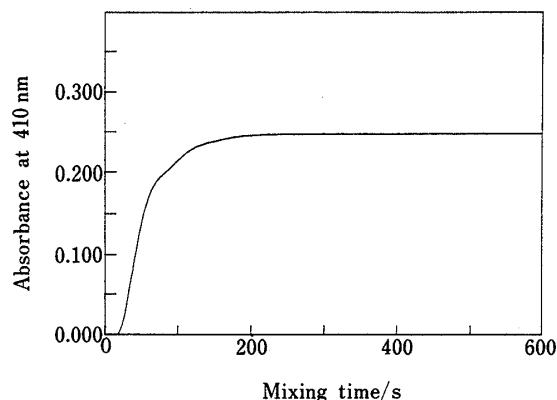


Fig. 3 Absorbance change at 410 nm as a function of mixing time

$C_{\text{HOx,org}}$: 0.01 M; C_{Cu} : 0.25 ppm; pH 3.2; HOx: 8-quinolinol (oxine)

そこでこれらの誤差を最小とするために、既報¹⁾と同様にマイクロコンピュータによるデータ処理を行った。スペクトルの平滑化はノイズ幅や吸収帯の幅を考慮して、ここではデータ点数 23 点の二次・三次多項式適合⁹⁾を用いて行った。ベースライン補正には錯体の吸収が無視できる 600~620 nm の範囲の吸光度を用い、この領域での吸光度がゼロとなるように各スペクトルを補正した。Fig. 4B は以上の処理により得られたスペクトルで、ノイズやベースラインのドリフトは解消され、誤差の少ない良好なスペクトルとなった。

このスペクトルより銅オキシン錯体の吸収極大 410 nm の吸光度を用いて作成した検量線は、原点を通る相関係数 0.99998 の非常に良好な直線となった。このシステムによる測定値のばらつきは吸光度 ± 0.0002 以内であり、この 2 倍を検出限界と定義すると、銅の検出限界は 0.4 ppb であった。このほかにも、pH 3.2 で鉄(III)、pH 5.5 でアルミニウム(III)について検量線を作成したところ、銅と同様に良好な結果が得られ、検出限界は鉄が 0.3 ppb (470 nm)、アルミニウムが 0.1 ppb (390 nm) であった。

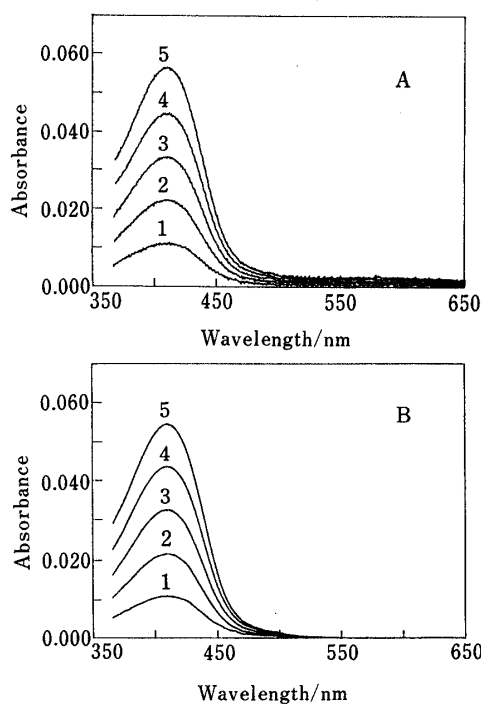


Fig. 4 Absorption spectra of Cu-oxine complex at various copper concentrations

A: untreated spectra; B: spectra obtained by smoothing the spectra of A and correcting the base line. C_{Cu} , ppb: 1, 10; 2, 20; 3, 30; 4, 40; 5, 50

4・3 pH 変化

同じオキシシン抽出系を用い、鉄、銅、アルミニウムのそれぞれの溶液及びこれらを共存させた溶液の pH による吸収スペクトルの変化を測定した。共存条件での操作は、まず混合抽出容器に鉄、銅各 0.25 ppm、アルミニウム 0.10 ppm を含む 0.01 M 硝酸溶液 70 ml とオキシシン-クロロホルム溶液 7 ml を取る。水酸化ナトリウム水溶液を添加して pH を変化させ、添加 5 分後に吸収スペクトルを測定する。以後同様な操作を順次繰り返す。Fig. 5 に、酸性側からアルカリ性側へ pH を変化させたときの各金属錯体の吸収極大波長（鉄 470 nm、銅 410 nm、アルミニウム 390 nm）における吸光度変化を示す。390 nm、410 nm の吸光度曲線には、pH 3.0~3.3 の間にプラトー領域が認められる。この領域では鉄、銅は定量的に抽出されるが、一方アルミニウムは全く抽出されない。高い pH 領域ではアルミニウムの抽出による吸光度の増加が見られる。470 nm ではアルミニウム錯体の吸収は無視できるので、高 pH 領域での吸光度の増加は見られない。

このように、このシステムでは一般に操作が煩雑となる pH 変化を同一の試料溶液を用いて容易かつ厳密に連続的に行うことができ、測定条件の検討などにおいて非常に有効である。

4・4 同時定量法への応用

鉄、銅、アルミニウムの定量では、まず pH 3.2 において鉄、銅を抽出し吸収スペクトルを測定する。410

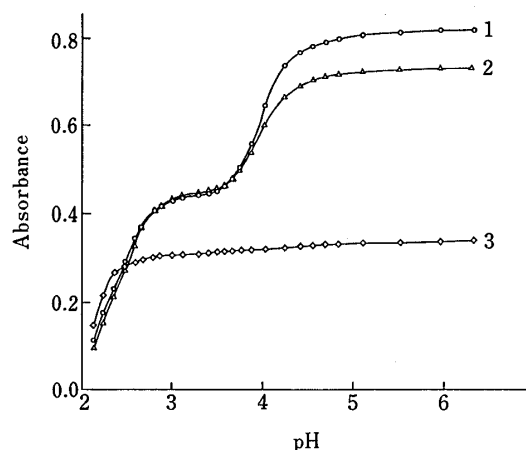


Fig. 5 Change in absorbance as a function of pH under coexistence of iron(III), copper(II) and aluminium(III)

$C_{\text{HOx,org.}}: 0.01 \text{ M}; C_{\text{Fe}}, C_{\text{Cu}}: 0.25 \text{ ppm}; C_{\text{Al}}: 0.1 \text{ ppm}; 1: 390 \text{ nm}; 2: 410 \text{ nm}; 3: 470 \text{ nm}$

nm 及び 470 nm における鉄及び銅のモル吸光係数の違いを利用し、両波長の吸光度についての連立方程式を解くことにより鉄、銅それぞれの濃度を求めた。続いて、アルカリを添加して pH 5.5 に調節し、アルミニウムの抽出を行う。アルミニウムの濃度は、pH 3.2 から 5.5 へ変化させたときの吸光度の増加分から求められる。

各金属濃度 7.5~135 ppb において組成を様々に変化させて抽出、定量した結果、鉄と銅の組成比が 0.08~13.5 の範囲で各定量値の RSD が 3% 以内となった。又、アルミニウムについても一連の操作での検出限界が 0.4 ppb と良好な結果が得られた。

アルミニウムの抽出条件である pH 5.5 では、鉄、銅の pH 3.2 に比べ数多くの他金属が抽出される。そこで、EDTA による鉄、銅、アルミニウム、ニッケル(II)、コバルト(II)の逆抽出挙動を調べ、他金属の分離、除去について検討を行った。逆抽出は、pH 5.5 で金属を抽出した後、0.01 M 相当の EDTA を混合抽出容器内に添加することによって行った。Fig. 6 に、EDTA 添加後の吸光度の時間変化を示す。これより、逆抽出速度の遅い鉄、アルミニウムは有機相に残り、銅を含めた他の金属は逆抽出されることが分かる。このように、EDTA を用いた逆抽出の併用により、より選択的な鉄、アルミニウムの抽出分離が可能である。

又、逆抽出時間は温度を高く設定することにより短縮できる。

以上のようにオキシシン抽出系に適用した結果、従来法では複数の測定試料を個別に用意しなくてはならない標準添加法や pH 変化、逆抽出といった一連の操作が単

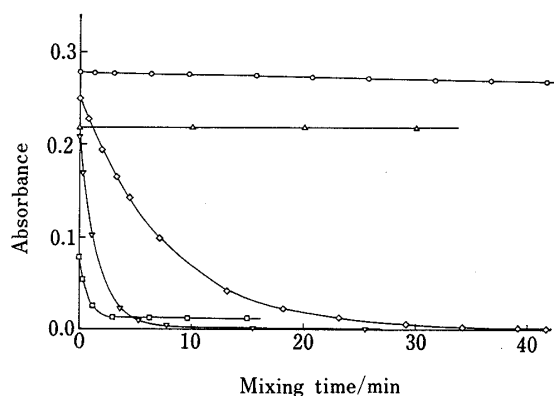


Fig. 6 Back-extraction of metal ions with EDTA

$C_{\text{HOx,org.}}: 0.01 \text{ M}; C_{\text{EDTA}}: 0.01 \text{ M}; \text{pH } 5.5; C_{\text{Fe}}, C_{\text{Cu}}, C_{\text{Ni}}: 0.25 \text{ ppm}; C_{\text{Al}}: 0.1 \text{ ppm}; C_{\text{Co}}: 0.5 \text{ ppm}; (\bigcirc) \text{ Al, } 390 \text{ nm}; (\triangle) \text{ Fe, } 390 \text{ nm}; (\diamond) \text{ Cu, } 410 \text{ nm}; (\nabla) \text{ Ni, } 390 \text{ nm}; (\square) \text{ Co, } 390 \text{ nm}$

一溶液で可能となった。この結果、測定の効率化のみならず、再現性の向上による高精度化も可能である。更に、マイクロフローセルや長光路毛細管吸収セル¹⁰⁾などを使用し、有機相のデッドボリウムの縮小を図ることにより、濃縮率の増加や感度の改善、少量試料への応用が可能と考えられる。又、吸収スペクトルの測定を行っていることから通常の定量分析のみならず、抽出平衡の解析への利用など幅広い分野での応用が期待される。

文 献

- 1) 佐藤敬一, 菊地洋一, 鈴木俊雄, 澤田 清: 分析化学, **38**, T54 (1989).
- 2) Y. Kikuchi, T. Suzuki, K. Sawada: *Bull. Chem.*

- Soc. Jpn.*, **63**, 1819 (1990).
- 3) 菊地洋一, 佐藤敬一, 澤田 清, 鈴木俊雄: 分析化学, **39**, 301 (1990).
- 4) F. F. Cantwell, H. Y. Mohammed: *Anal. Chem.*, **51**, 218 (1979).
- 5) H. Watarai, L. Cunnigham, H. Freiser: *Anal. Chem.*, **54**, 2390 (1982).
- 6) K. L. Cheng, K. Ueno, T. Imamura: "Handbook of Organic Analytical Reagents", p. 253 (1982), (CRC press, Boca Raton).
- 7) 本水昌二: *J. Flow Injection Anal.*, **5**(2), 71 (1988).
- 8) K. Ohasi, S. Kokubo, S. Tamura, K. Yamamoto: *Anal. Sci.*, **3**, 583 (1987).
- 9) M. U. A. Bromba, H. Ziegler: *Anal. Chem.*, **51**, 1760 (1979).
- 10) 藤原祺多夫: 分析化学, **34**, 737 (1985).



Highly sensitive spectrophotometer system coupled with solvent extraction/continuous phase separation and application for simultaneous determination of iron(III), copper(II) and aluminium(III). Hideji SATOH, Yoichi KIKUCHI, Keiichi SATOH, Toshio SUZUKI and Kiyoshi SAWADA (Department of Chemistry, Faculty of Science, Niigata University, Ikarashi Nincho, Niigata-shi, Niigata 950-21)

A highly sensitive spectrophotometer system was applied to a solvent extraction/spectrophotometry by employing a phase separator with a porous polytetrafluoroethylene membrane. The organic phase, which was separated using the phase separator from the aqueous phase, was pumped to a flowthrough cell, and recycled into the extraction vessel. By successive addition of titrant reagent to the extraction vessel, data under various experimental conditions such as standard addition and pH dependence were collected from one sample solution. This flow recycle system significantly minimizes the experimental errors caused by the preparation of sample solutions and makes effective use of the spectrophotometric measurements of organic phase up to 0.0002 absorbance. The performance of the system was examined by the extraction of metal-8-quinolinol complexes and it was applied to a simultaneous determination of iron(III), copper(II) and aluminium(III). Detection limits of sub-ppb were attained.

(Received January 12, 1991)

Keyword phrases

highly sensitive spectrophotometer; continuous phase separation; solvent extraction-spectrophotometry; 8-quinolinol; iron, copper and aluminium.