

シリカゲルカラム分離/溶媒抽出吸光光度法によるナトリウム,カリウムイオンの  
フローインジェクション分析法:流路の単純化と高感度化

吉田 耕 , 本水昌二

岡山大学理学部:〒700 岡山市津島中3-1-1

---

FLOW INJECTION ANALYSIS OF SODIUM AND POTASSIUM BY SEPARATION ON A SILICA-  
GEL COLUMN AND EXTRACTION-SPECTROPHOTOMETRY:SIMPLIFICATION OF FLOW SYSTEMS  
AND ENHANCEMENT OF SENSITIVITY

Ko Yoshida and Shoji Motomizu

Department of Chemistry, Faculty of Science, Okayama  
University, Tsushimanaka, Okayama 700, Japan

SUMMARY

Sodium and potassium ions were spectrophotometrically determined by a solvent extraction/flow injection method incorporated with a silica-gel column and an anion exchanger membrane tubing. 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 poly(tetrafluoro-ethylene) porous membrane. The manifold composed of two streams, which were an extraction solvent stream and an eluent stream with a sample injector, the silica-gel column and an anion exchanger membrane tubing. The eluent contained  $5 \times 10^{-4} \text{M}$  lithium acetate and  $2.5 \times 10^{-3} \text{M}$  18-crown-6(18C6). The extraction solvent(a (1+1) mixture of benzene and chlorobenzene) containing  $3 \times 10^{-4} \text{M}$  TBPE·H and  $2 \times 10^{-3} \text{M}$  dicyclohexano-24-crown-8(DC24C8). Sodium and potassium ions were separated on a silica-gel column(1mm i.d.  $\times$  20cm; 100~200 mesh silica-gel), and then the stream became alkaline(pH 10) by going through the anion exchanger membrane tubing. The absorbance of the organic phase is measured at 615nm. Calibration graphs are linear in the ranges 0 -  $5 \times 10^{-4} \text{M}$  sodium and 0 -  $1 \times 10^{-4} \text{M}$  potassium. The sample through-put is  $12 \text{ h}^{-1}$ . The procedure was applicable to river and tap water samples.

---

1 緒言

アルカリ金属イオンの吸光光度定量法としては,クラウン化合物と疎水性染料陰

イオンを用いる溶媒抽出法が一般的である<sup>1-5)</sup>。またこれらの吸光光度法はフローインジェクション法(FIA)に応用され、 $K^+$ の定量、あるいは $Na^+$ 、 $K^+$ の同時定量が行われている<sup>6-9)</sup>。本研究ではクラウン化合物として $Na^+$ の抽出性も良好なジシクロヘキサノ-24-クラウン-8(DC24C8)、対陰イオンとしてテトラブロモフェノールフタレインエチルエステル(TBPE)を用い、 $Na^+$ 、 $K^+$ を有機相(ベンゼン+クロロベンゼン=1+1)に抽出した。さらにシリカゲルカラムを用い、溶離液に18-クラウン-6(18C6)を含む酢酸リチウム水溶液を用いると $Na^+$ 、 $K^+$ を分離し、感度良く定量することも可能となった。以前の研究においては<sup>9)</sup>、ダブルプランジャー型ポンプ2台を用いる4流路系を採用していたが、本研究では流路の単純化と高感度化を目指して種々の検討を行った結果、陰イオン交換膜チューブを用いることにより、最終的には2流路で行うことが可能となった。以下これらの結果について報告する。

## 2 実験

### 2.1 試薬

$Na^+$ 及び $K^+$ 標準液:110℃で乾燥した特級NaClまたはKClを必要量はかり取り、水に溶かし、それぞれ0.1M貯蔵溶液を調製した。この溶液を適宜正確に希釈し検量線用溶液を調製した。

染料陰イオン: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(TBPE·K, 和光純薬製)を少量のエタノールに溶かし水で希釈した。希塩酸を加え溶液を酸性としたのち、クロロベンゼンにTBPE·H型として抽出した溶液(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-24-クラウン-8(DC24C8, 日本曹達製)を必要量はかり取りベンゼンに溶かし、 $5 \times 10^{-3}M$ 溶液を調製した。溶離液用クラウンエーテル化合物として18-クラウン-6(18C6, 日本曹達製)及び既報<sup>5)</sup>と同様に合成したベンゾ-18-クラウン-6(B18C6)を水に溶かして用いた。

抽出溶媒:TBPE·Hクロロベンゼン溶液とDC24C8ベンゼン溶液を用い、TBPE·H  $3 \times 10^{-4}M$ とDC24C8  $2 \times 10^{-3}M$ を含むベンゼンと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: $2.5 \times 10^{-3}M$  18C6と $5 \times 10^{-4}M$  酢酸リチウムを含む水溶液を用いた。又、B18C6を含む溶液も検討した。

キャリアー液:蒸留水を用いた。

### 2.2 装置

抽出/FIAの流れ図をFig.1に示す。比較のために用いた4流路,3流路系の図も示し

ている。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0.5mm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、溶離液及び抽出溶媒の流量は0.8ml/minとした。シリカゲルカラムには市販のシリカゲル(Wakogel C-200, 粒径100~200メッシュ)を用い、内径1mmのPTFEチューブに充填したものをを用いた。セグメンターには既報<sup>10)</sup>と同じT字型コネクターを用いた。相分離器には幅2mm, 最大深さ2mmの斜行した溝を持つ樹脂製のものを用い、孔径 $0.8\mu\text{m}$ のPTFE膜(住友電工製)を挟んで用いた<sup>10)</sup>。吸光度は相馬光学製波長可変FIA検出器S-3250型(光路長10mm, 容量 $8\mu\text{l}$ )により波長615nmで測定し、東亜電波製記録計FBR-251Aによりピークとして記録した。なお陰イオン交換膜チューブには1mのDionex CFS1-2を用い、0.1M LiOH溶液に浸して用いた。

### 3 結果及び考察

#### 3.1 クラウンエーテル化合物の影響

PietrzykらはシリカゲルカラムをHPLCに利用して金属イオンの分離を行った<sup>11, 12)</sup>。アルカリ金属イオンに対しては溶離液として酢酸リチウム溶液を用いることにより $\text{Na}^+$ と $\text{K}^+$ の分離に成功している。また既報では溶離液にクラウンエーテル化合物のB18C6を含む酢酸リチウム水溶液を使用することにより、粒径が比較的大きいシリカゲルのカラムでも $\text{Na}^+$ と $\text{K}^+$ の分離が可能であることを見出した<sup>8)</sup>。本研究ではFig.1(a)の流路を用いて溶離液用のクラウンエーテル化合物として18C6と

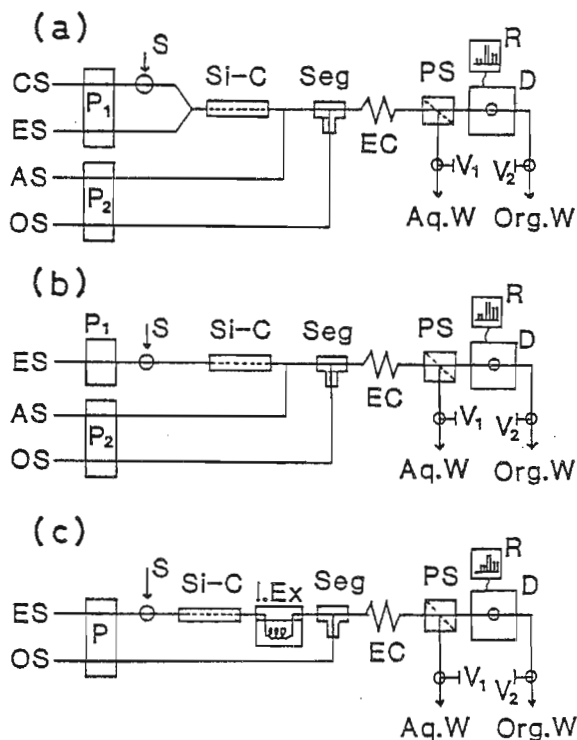


Fig.1 Flow diagrams for the determination of  $\text{Na}^+$  and  $\text{K}^+$ .

P, P<sub>1</sub>, P<sub>2</sub>: double-plunger micro pumps; S: sample injection ( $100\mu\text{l}$ ); Si-C: silica-gel column (Wakogel C-200, 1mm i.d.  $\times$  20cm); Seg: segmentor; EC: extraction coil (0.5mm i.d.  $\times$  2m); PS: phase separator; R: recorder; D: detector; V<sub>1</sub>, V<sub>2</sub>: needle valves; Aq.W: aqueous phase waste; Org.W: organic phase waste; CS: carrier solution ( $\text{H}_2\text{O}$ ); ES: eluent solution (crown ether compound +  $\text{CH}_3\text{COOLi}$ ); AS: alkaline solution ( $10^{-3}\text{M}$  LiOH); OS: extractant solvent (chlorobenzene + benzene = 1+1; TBPE · H + DC24C8); I.Ex: anion exchange membrane tubing (1m) kept in 0.1M LiOH.

B18C6についての比較検討を行った。また抽出溶媒中のDC24C8の有無について検討を行った。結果の一部をFig.2に示す。

DC24C8が無い場合、18C6のみではNa<sup>+</sup>の抽出率が低く、同時定量には適していない。

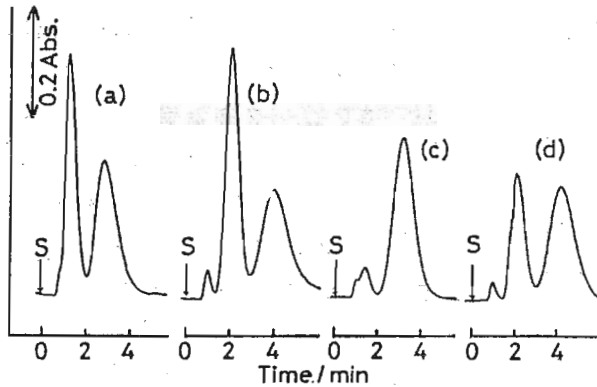


Fig.2 Effect of crown ether compound on peak height.

Flow system: Fig.1(a); Na<sup>+</sup>:  $1 \times 10^{-3}$  M; K<sup>+</sup>:  $1 \times 10^{-4}$  M; CH<sub>3</sub>COOLi:  $1 \times 10^{-3}$  M; TBPE · H:  $3 \times 10^{-4}$  M; Extraction solvent: chlorobenzene+benzene=1+1. (a) Eluent:  $5 \times 10^{-3}$  M 18C6 + CH<sub>3</sub>COOLi; Extractant:  $2 \times 10^{-4}$  M DC24C8 + TBPE · H (b) Eluent:  $5 \times 10^{-3}$  M B18C6 + CH<sub>3</sub>COOLi; Extractant:  $2 \times 10^{-4}$  M DC24C8 + TBPE · H (c) Eluent:  $5 \times 10^{-3}$  M 18C6 + CH<sub>3</sub>COOLi; Extractant: TBPE · H (d) Eluent:  $5 \times 10^{-3}$  M B18C6 + CH<sub>3</sub>COOLi; Extractant: TBPE · H.

B16C8では分離も良好でNa<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>の感度もほぼ良好であるがB18C6は水への溶解度が小さいため検量線は頭打ちとなる。DC24C8を抽出溶媒に加えるとNa<sup>+</sup>の抽出率が改善され、溶離液に18C6, B18C6のどちらを使用しても感度の高いフローシグナルを与えた。本研究では抽出溶媒にDC24C8を加えることとし、溶離液には入手しやすく水に溶けやすい18C6を使用することとした。

溶離液中の18C6の濃度の検討をFig.1(c)のフローシステムで行った。分離例をFig.3に示す。 $1 \times 10^{-3}$  M ~  $2.5 \times 10^{-3}$  Mの範囲で18C6の濃度を増加していくとNa<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>ピークが分離が良好になった。しかしながらあまり高濃度になるとLi<sup>+</sup>の抽出によりバックグラウンド吸光度が増大し、ベースラインが不安定となるので18C6の濃度は $2.5 \times$

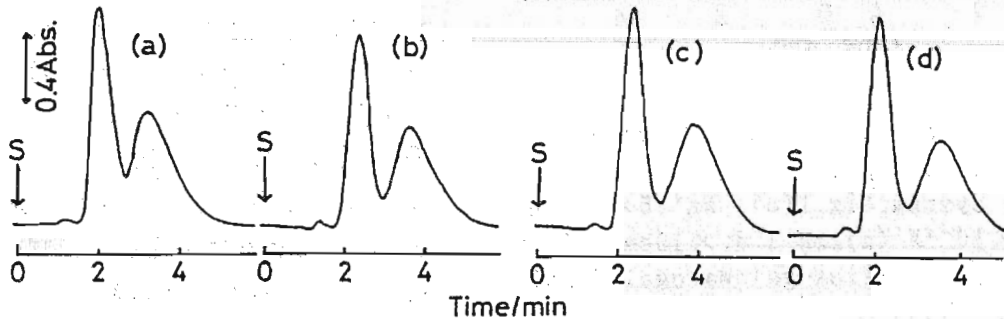


Fig.3 Effect of amounts of 18-crown-6(18C6) in an eluent on peak shape.

Flow system: Fig.1(c); Na<sup>+</sup>:  $5 \times 10^{-4}$  M; K<sup>+</sup>:  $1 \times 10^{-4}$  M; Eluent: 18C6 +  $5 \times 10^{-4}$  M CH<sub>3</sub>COOLi. 18C6 (a)  $1.0 \times 10^{-3}$  M, (b)  $1.5 \times 10^{-3}$  M, (c)  $2.0 \times 10^{-3}$  M, (d)  $2.5 \times 10^{-3}$  M.

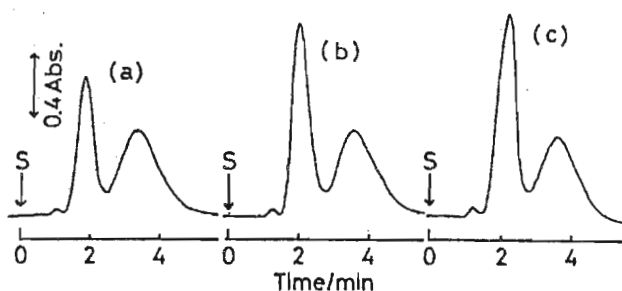


Fig.4 Effect of amounts of Dicyclohexano-24-crown-8(DC24C8) in an extractant on peak shape.

Flow system:Fig.1(c);  $\text{Na}^+$ : $5 \times 10^{-4}\text{M}$ ;  $\text{K}^+$ : $1 \times 10^{-4}\text{M}$ ; Extractant:DC24C8 +  $3 \times 10^{-4}\text{M}$  TBPE · H. DC24C8 (a) $1.0 \times 10^{-3}\text{M}$ , (b) $2.0 \times 10^{-3}\text{M}$ , (c) $3.0 \times 10^{-3}\text{M}$ .

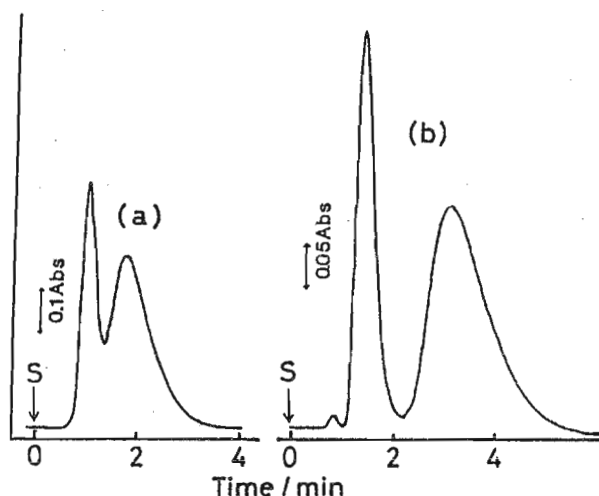


Fig.5 Effect of silica-gel column length on the peak shape.

Flow system:Fig.1(c);  $\text{Na}^+$ : $5 \times 10^{-4}\text{M}$ ;  $\text{K}^+$ : $1 \times 10^{-4}\text{M}$  (a)1mm i.d.  $\times$  10cm (b)1mm i.d.  $\times$  20cm Silica-gel:Wakogel C-200.

### 3.3 流路の単純化

既報<sup>8,9)</sup>ではキャリアー溶液, 溶離液, 試薬溶液及び抽出溶媒流れを用いる4流路系(Fig.1(a))を用い, ダブルプランジャー型ポンプ2台を使用するため, システム構成が若干煩雑であった. 本研究ではまずキャリアー溶液を取り去り, 溶離液に直接サ

$10^{-3}\text{M}$ とした.

抽出溶媒中のDC24C8の濃度について検討した(Fig.4). DC24C8の濃度を増すにつれて $\text{Na}^+$ ピークは高くなり感度は上昇するがほぼ  $3 \times 10^{-3}\text{M}$ でピーク高は頭打ちとなっている. またDC24C8の濃度上昇と共にバックグラウンドの吸光度が大きくなる. 従ってDC24C8の濃度は  $2 \times 10^{-3}\text{M}$ と決定した.

### 3.2 シリカゲルカラムの検討

分離カラムに使用したシリカゲルは市販品をデカンテーションにより粒度の異なるもの4種に分けた. その4種について Fig.1(c)の流路を用いて比較検討した. その結果, 分離の違いはほとんどみられなかったが, 粒径がそろいカラム内への充填のやりやすかった2番目に細かい粒度のものを用いた. カラム長は10cm, 20cmについて検討した. Fig.5にその結果を示す. 10cmのものでは  $5 \times 10^{-4}\text{M}$ の $\text{Na}^+$ のテーリングが $\text{K}^+$ ピーク高に約3%の正の誤差を与えているが, カラム長20cmのものではお互いのピークは全く影響し合わないことが分かった. 従って本実験では20cmを使用することとした.

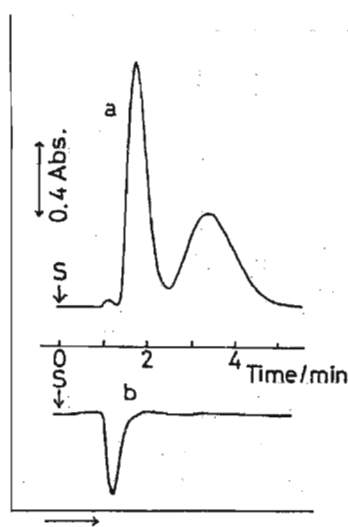


Fig.6 Peak shapes of reagent blank and a sample by a three line system.

Flow system:Fig.1(b);  
(a)Sample  $\text{Na}^+$ : $1 \times 10^{-3}\text{M}$ ;  
 $\text{K}^+$ : $1 \times 10^{-4}\text{M}$  (b) reagent blank(distilled water).

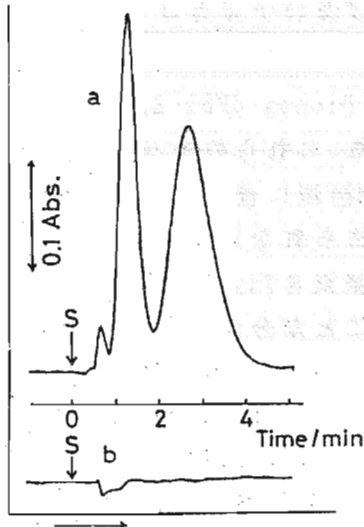


Fig.7 Peak shapes of reagent blank and a sample by a two line system.

Flow system:Fig.1(c);  
(a)Sample  $\text{Na}^+$ : $1 \times 10^{-3}\text{M}$ ;  
 $\text{K}^+$ : $1 \times 10^{-4}\text{M}$  (b) reagent blank(distilled water).

Table 1 Absorbances obtained for  $\text{Na}^+$  and  $\text{K}^+$

Flow system	Absorbance	
	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$
(a)	0.43	0.24
(b)	0.34	0.24
(c)	1.18	0.52

※ Absorbances corresponding to peak heights.

$\text{Na}^+$ : $1 \times 10^{-3}\text{M}$ ;  $\text{K}^+$ : $1 \times 10^{-4}\text{M}$

起こり,それが負のピークとしてあらわれた。Fig.7にこの系におけるピーク例を示す。この負のピークはサンプルの $\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ のピーク高には影響を与えなかった。また, Table 1に示すようにピーク高は4流路系に比べ2流路系では実質的には $\text{K}^+$ で約2.7倍, $\text{Na}^+$ で約2.2倍となり,高感度化が達成された。

サンプルを導入する流路 (Fig.1(b))を検討した。この方法では溶離液に直接サンプルを導入するためにサンプルゾーンでの溶離液の濃度低下がおり,試薬空試験液を導入するとチャート上では負のピークとして現れた (Fig.6 b)。負のピーク位置は分離された $\text{Na}^+$ のピーク前にあり,どちらのイオンのピーク高にも影響を与えなかった。

さらにカラム通過後に水相をアルカリ性にするための試薬溶液( $10^{-3}\text{M}$  LiOH)流れを取り去り,かわりに陰イオン交換膜チューブ(Dionex CFS1-2)

を取り付けた。陰イオン交換膜チューブは0.1M LiOHに浸されており,溶離液中の陰イオン( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ )を $\text{OH}^-$ で交換するようになっている。チューブ長1mのものを用いたとき陰イオン交換膜チューブ通過後の水相のpHは約10となり, TBPE $^-$ が対イオンとして働くのに十分なpHであった。

Fig.1(c)の流路系においても,試料を溶離液に直接導入するため試薬空試験液においてはバックグラウンドの吸光度の減少が

### 3.4 陰イオン交換膜チューブ及びアルカリ溶液の検討

陰イオン交換膜チューブはDionex CFS1-2, TOSO TA-811について検討した。これらのチューブを容量100mlの0.1M LiOH溶液に浸して比較したが、ほとんど差異は認められなかった。長さ2m, 1mについて検討した結果をFig. 8に示すが、1mの長さで十分であることが分かった。陰イオン交換膜チューブを浸せきしておくアルカリ溶液について0.1M NaOHと0.1M LiOHとを比較検討したところ (Fig. 8), NaOH溶液ではバックグラウンドの吸光度が非常に増大し、ノイズも大きくなりベースラインが安定しない。(Fig. 8(a)). これはNaOHの一部が浸透圧により通過しているものと考えられる。従ってアルカリ溶液はLiOHを使用することとした。LiOHの濃度を1Mと0.1Mのものについて比較検討したが1Mのものはバックグラウンドの吸光度が上昇し好ましくなかったので0.1Mを使用した。またアルカリ溶液を磁気スターラーで攪はんしたものとそうでないものとを比較検討したが (Fig. 9), ほとんど差異は認められなかった。

### 3.5 検量線

Fig. 1(c)の流れ系を用いて、通常の河川水中に含まれる共存イオンについて、その影響を調べた。 $Mg^{2+}$ :  $6 \times 10^{-4} M$ ;  $Ca^{2+}$ :  $2 \times 10^{-4} M$ ;  $Fe^{3+}$ :  $1 \times 10^{-5} M$ ;  $NH_4^+$ :  $1 \times 10^{-5} M$ の濃度ではピーク高への影響は見られなかった。NaClとKClを含む水溶液100  $\mu$ lを注入して検量線を作成した。FIAシグナルの例をFig. 10に示す。 $Na^+$ は $5 \times 10^{-4} M$ 以下、 $K^+$ は $1 \times 10^{-4} M$ 以下の範囲でピーク高による検量線は良好な直線性を示すことが分かった。またこの検量線を用いて、河川水中の $Na^+$ ,  $K^+$ を定量した結果をTable 2に示す。今回用いた河

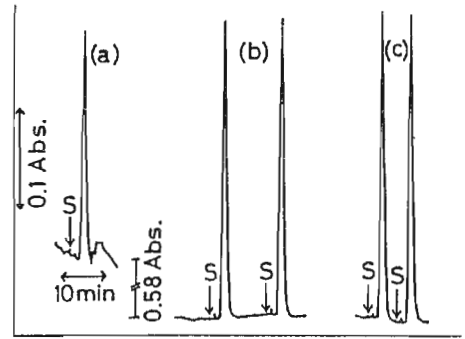


Fig. 8 Effect of length of anion exchanger membrane tubing and an alkaline solution on peak height and background.

Flow system: Fig. 1(c); Sample:  $5 \times 10^{-4} M Na^+$  (a) Anion exchanger membrane tubing (1m) kept in 0.1M NaOH (100ml) (b) Anion exchanger membrane tubing (2m) kept in 0.1M LiOH (100ml) (c) Anion exchanger membrane tubing (1m) kept in 0.1M LiOH (100ml).

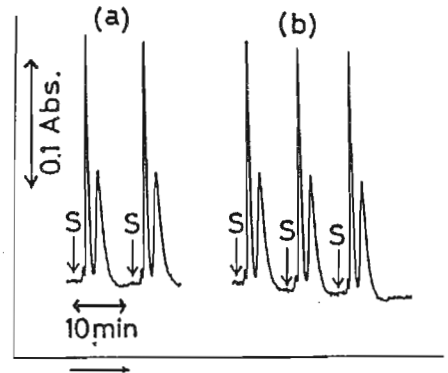


Fig. 9 Effect of mixing the alkaline solution on peak shape.

Flow system: Fig. 1(c); Sample: Tap water (a) 0.1M LiOH with mixing (b) 0.1M LiOH without mixing.

Table 2 Determination of sodium and potassium in river water and tap water samples

Samples	Na <sup>+</sup> found/10 <sup>-4</sup> M	K <sup>+</sup> found/10 <sup>-5</sup> M
Tap water	2.49±0.04	4.21±0.02
Asahi R.	3.25±0.02	3.98±0.10
Zasu R.	3.30±0.01	5.00±0.06

川水中のNa<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>の定量にはこの検量線範囲で十分可能であった。

#### 4 結語

シリカゲルカラムを用いてNa<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>を同時定量するにあたり, 溶離液に18C6を加えると分離カラムを短くすることができ, さらに抽出溶媒に抽出性の良いクラウンエーテル化合物のDC24C8を加えることにより高感度に定量することができた。また陰イオン交換膜チューブを用いることにより流路を単純化できダブルプランジャー型ポンプ1台ですみFIA系の取り扱いが非常に簡便となった。

謝辞 本研究の遂行にあたり, 有益な御助言を戴きました岡山理科大学の桐栄恭二教授に深謝の意を表します。

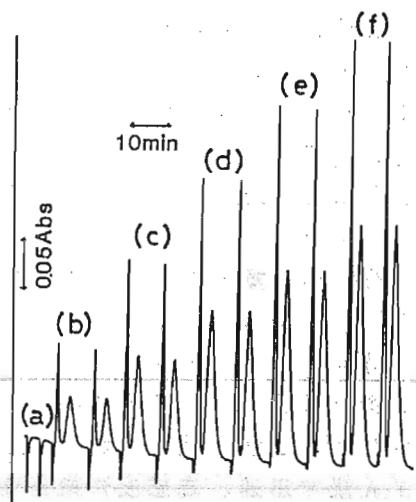


Fig.10 Flow signals for calibration graph.

Flow system: Fig.1(c).

- (a) none;
- (b)  $1 \times 10^{-4}$  M Na<sup>+</sup>,  $2 \times 10^{-5}$  M K<sup>+</sup>;
- (c)  $2 \times 10^{-4}$  M Na<sup>+</sup>,  $4 \times 10^{-5}$  M K<sup>+</sup>;
- (d)  $3 \times 10^{-4}$  M Na<sup>+</sup>,  $6 \times 10^{-5}$  M K<sup>+</sup>;
- (e)  $4 \times 10^{-4}$  M Na<sup>+</sup>,  $8 \times 10^{-5}$  M K<sup>+</sup>;
- (f)  $5 \times 10^{-4}$  M Na<sup>+</sup>,  $10 \times 10^{-5}$  M K<sup>+</sup>.

#### 文献

- 1) A. Sadakane, T. Iwachido and K. Tôei: Bull. Chem. Soc. Jpn., 48, 60(1975)
- 2) H. Sumiyoshi, K. Nakahara and K. Ueno: Talanta, 24, 763(1977)
- 3) 喜納兼勇, 白石勝彦, 石橋信彦: 分析化学, 27, 291(1978)
- 4) A. Yu. Nazarenko, I. V. Pyatniskii, T. A. Stolyarchuk: Zh. Anal. Khim., 36, 1719(1981)
- 5) 岩知道 正, 田尻政直, 桐栄恭二: 分析化学, 34, 579(1985)
- 6) T. Iwachido, M. Onoda, S. Motomizu: Anal. Sci., 2, 493(1986)
- 7) 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, 37, 642(1988)
- 9) S. Motomizu and M. Onoda: Anal. Chim. Acta, 214, 289(1988)
- 10) S. Motomizu and M. Oshima, Analyst, 112, 295(1987)
- 11) R. L. Smith, D. J. Pietrzyk: Anal. Chem., 56, 610(1984)
- 12) D. J. Pietrzyk, D. M. Brown: Anal. chem., 58, 2554(1986)

(1990年10月31日受理)