

9709 キャピラリー電気泳動法による海水・濃厚塩溶液中の微量イオン性物質の溶存状態解明と分離・定量に関する研究

助成研究者：本水 昌二 (岡山大学 理学部)
 共同研究者：大島 光子 (岡山大学 理学部)
 高柳 俊夫 (岡山大学 理学部)

海水中あるいは高塩濃度中に存在する微量金属，非金属イオンの分析では，マトリックスとして多量に存在する塩の影響を考慮しなければならない。これまでに用いられてきた分析法では，例えば溶媒抽出法等にみられるように，検出の前に分離操作が必須であった。一方，キャピラリー電気泳動法(CE)は近年急速に展開している分離・検出法であり，イオンの電気泳動移動度のわずかな差を利用して分離を行うことができる。その分離効率が非常に高いため，煩雑な前処理操作を伴わずに測定できるという利点がある。本研究では，高塩濃度試料中の微量イオンの定量とスピーシエイションを行うための基礎研究を行った。

1. EDTA類縁体の合成とそれらを用いる金属イオンの分離・検出： 金属イオンはそれ自体の移動度が大きく，また光吸収特性も乏しいため，そのままの状態ではCEによる分離・分析は非常に困難である。EDTAは多くの金属イオンと反応し，負電荷を有する錯体を生成することに着目した。生成した錯体の移動度は小さくなり，紫外吸光特性は格段に向上した。今回新規に合成した芳香環を有するEDTA類縁体では光吸収特性が著しく向上し，高感度検出に成功した。海水をはじめ，血清中の Ca^{2+} ， Mg^{2+} の定量が可能となった。さらに， Mn^{2+} ， Fe^{3+} ， Co^{2+} ， Ni^{2+} ， Cu^{2+} ， Zn^{2+} ， Pb^{2+} ， Cd^{2+} ， Hg^{2+} などの一斉分離・検出が達成された。

2. ピリジルアゾ化合物およびニトロソ化合物を用いる金属イオンの分離・検出および定量： ピリジルアゾ化合物は多くの金属イオンと錯形成して可視部に強い光吸収を示すキレート形成する。本研究ではキレートの安定度の差を利用し，金属相互の分離特性を大幅に向上させることに成功し， V^{IV} ， Fe^{2+} ， Co^{2+} ， Ni^{2+} ， Cu^{2+} ， Zn^{2+} ， Cd^{2+} ， Pd^{2+} ， Hg^{2+} を7分以内で一斉分離・検出が可能となった。また，合成したニトロソナフトール類を用いて， Fe^{2+} ， Co^{2+} ， Ni^{2+} ， Cu^{2+} の定量法を開発した。 Fe^{2+} ， Co^{2+} キレート異性体の反応解析に成功した。

3. 間接吸光検出法による陰イオンの分離・検出および定量： 間接吸光検出法では，光吸収特性の劣るイオンでも間接吸光試薬の使用により高感度に検出することが可能である。ポリマーコーティングキャピラリーと有機イオン系間接吸光試薬の開発により， Br^- ， Cl^- ， NO_3^- ， SO_4^{2-} ， ClO_4^- ， $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ， F^- ， HPO_4^{2-} ， HCO_3^- を高感度に検出し，海水，河川水中の陰イオンの定量とスピーシエイションを可能とした。

4. 直接吸光検出法によるオキソ酸のスピーシエイションと高感度検出および定量： 間接吸光検出法ではバックグラウンドの吸光度が高く，大きなベースラインノイズが発生する。光吸収の弱い泳動液の使用によりこのノイズを低下させることに成功した。本法はオキソ酸の検出およびスピーシエイションに有効な方法であり，高感度検出も可能となった。

9709 キャピラリー電気泳動法による海水・濃厚塩溶液中の微量イオン性物質の溶存状態解明と分離・定量に関する研究

助成研究者：本水 昌二 (岡山大学 理学部)
共同研究者：大島 光子 (岡山大学 理学部)
高柳 俊夫 (岡山大学 理学部)

1. 研究目的

海はさまざまな海洋生物資源生産の役割、太陽エネルギーの保管と水蒸気発生による大気エンジンの役割、二酸化炭素の吸収・放出の役割など、まさに全地球の生態系維持の根源である。しかし最近、人間活動による海洋汚染が進行し、生態系への影響が憂慮されている。環境問題のみならず、海水資源、海洋生物資源の有効・効果的な利用の観点から、海水及びその生産物について、微量成分に関する正確で信頼できる分析法を開発し、更にその存在形態を正しく把握すること(スピーシエイションという)は最も基本的で重要な研究課題と考えられる。従来分析方法では、高濃度に存在する塩の影響が大きく、信頼性及び正確なスピーシエイションに大きな問題があった。一方、電気泳動法では濃厚塩は微量イオンの分離・検出に殆ど影響せず、むしろ微量イオン性物質のスタッキング効果による濃縮という点で有利に作用する。

本研究は、従来分析方法では不可能あるいは不十分であった海水・濃厚塩溶液中に存在する微量のイオン性物質の正確な溶存状態の解明と化学分析法の開発を目的とした。この目的達成のために、キャピラリー電気泳動の特徴と利点の有効活用、新規誘導体化試薬の合成、新しい分離・検出モードの開発を行った。本研究では、高塩濃度の試料に適用可能な(1)EDTA類縁体を用いる金属イオンのキレート誘導体化による分離性能・検出感度の向上、(2)ピリジルアゾ化合物、ニトロソナフトール類を用いる金属イオンの定量とスピーシエイション、(3)間接法による無機陰イオンの定量とスピーシエイション、(4)直接法によるオキソ酸イオンの定量とスピーシエイションについて、基礎検討を行った。

2. 研究方法

2.1 金属イオンのEDTA類誘導体化ーキャピラリー電気泳動分離検出法の開発

測定対象となる金属イオンに適するEDTA類縁体の探索と合成を行い、高い分離・検出能力を有する試薬を開発した。金属イオンの移動度に関する基礎検討から、アルカリ土類金属イオンに最適な試薬を用いて、実際試料中のそれら金属イオンの定量法について検討した。

2.2 ピリジルアゾ化合物およびニトロソナフトール類を用いる金属イオンの分離・定量とスピーシエイション

遷移金属イオンを分析対象として、可視部での検出と高感度検出を可能にするために、ピリジルアゾ化合物、ニトロソナフトール類を用い、移動度、反応性の制御、吸光特性の向上を目的として、系統的に検討した。さらに、泳動液中での金属イオンの溶存状態解明(スピーシエイション)へと研究を展開した。

2. 3 間接吸光検出法による陰イオンの定量法の開発とスピーシエイション

塩化物イオンなど光吸収特性に劣るイオンに対しては、間接吸光検出法が有望である。本法では、有機化合物系の間接吸光試薬とポリマーでコーティングしたキャピラリーを用いて、陰イオン性物質の定量法とスピーシエイションについて検討した。

2. 4 直接吸光検出法によるオキソ酸およびハロゲン化物イオンの高感度定量法の開発とスピーシエイション

間接吸光検出法では、ベースラインのノイズが大きく、高感度定量には適さない。光吸収を示さない泳動液を用いることでベースラインの安定化を図り、光吸収を有するオキソ酸およびハロゲン化物イオンの直接吸光検出法を試みた。また、多量の試料注入によるスタッキング効果を利用して、オキソ酸イオンの高感度定量法とスピーシエイションについて検討した。

3. 研究結果

3. 1 金属イオンのEDTA類誘導体化-キャピラリー電気泳動分離検出法の開発

金属イオンはそれ自体の移動度が大きく、光吸収特性も乏しいので電気泳動法による分離分析は困難であった。EDTA(エチレンジアミン四酢酸)は多くの金属イオンと反応し、負電荷を有する錯体を生成する。生成した錯体の移動度は小さくなり、キャピラリー電気泳動法での測定に適した移動度となる。また、キレート試薬への芳香環の導入により、吸光特性を向上させることが可能である。今回、市販のEDTA類縁体(EDTA, CyDTA, GEDTA, DTPA)に加えて、新規に合成したNDTA, PDTAを用いて、各種金属イオンの電気泳動特性を調べた。それらの結果を基にアルカリ土類金属イオンの定量法を開発した。検討した試薬の構造をFig. 1に示す。

金属イオンの定量に先立って、キャピラリー電気泳動法での金属キレートの泳動特性(移動度: $-\mu_{ep}$)を調べた。Table 1に主な金属イオンのpH 9.2における移動度を示す。ほとんどのキレート剤において、アルカリ土類金属イオンの移動度は $Ba^{2+} < Sr^{2+} < Ca^{2+} < Mg^{2+}$ の順となり、第四周期の金属イオンでは $Ca^{2+} < Mn^{2+} < Co^{2+} < Ni^{2+} < Cu^{2+} > Zn^{2+}$ の順となっている。また、キレートの安定度の悪いものほど移動度は小さくなり、上記の順序の逆転も起こりうるということがわかった。

Table 1で、移動度の得られていない金属は、測定条件下で十分にキレート反応が行っていないためである。NDTA, GEDTA, DTPAで反応性の乏しい金属イオンは、他の金属イオンを定量する場合に妨害とならないことを示している。

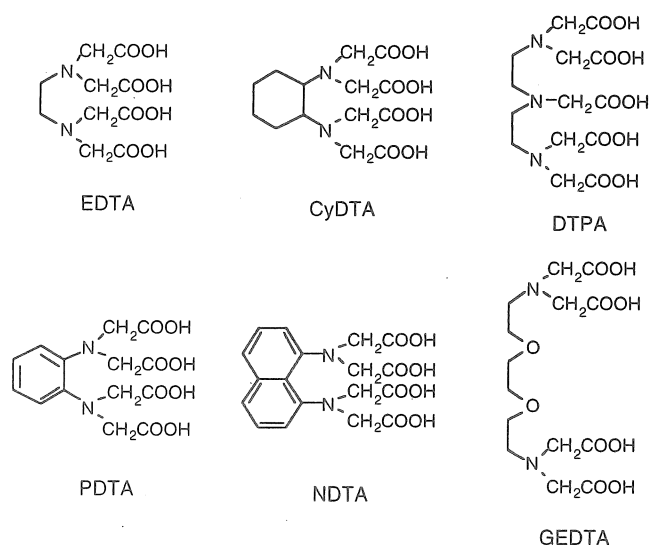


Fig. 1 Chelating reagents used in this study. PDTA and NDTA were newly synthesized in this study.

Table 1 Electrophoretic mobility of the complexes

Metal ion	$-\mu_{ep} / 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$					
	EDTA	CyDTA	PDTA	NDTA	GEDTA	DTPA
Mg ²⁺	3.39	3.17	3.55	—	—	4.25
Ca ²⁺	3.19	3.09	3.39	—	3.34	4.33
Sr ²⁺	3.18	3.07	3.39	—	3.19	4.27
Ba ²⁺	3.13	3.04	2.88	—	3.06	4.28
Mn ²⁺	3.86	3.43	3.59	3.50	3.27	4.30
Fe ³⁺	4.00	2.31	3.28	—	—	3.60
Co ²⁺	4.02	3.56	3.73	3.75	3.50	—
Ni ²⁺	4.02	3.61	3.63	3.70	—	—
Cu ²⁺	4.11	3.66	3.8	3.77	—	—
Zn ²⁺	4.04	3.62	3.74	3.71	—	—
Pd ²⁺	4.00	3.63	3.78	3.63	3.53	—
Cd ²⁺	3.75	3.40	3.57	3.42	3.32	4.39
Hg ²⁺	3.84	3.45	3.63	—	3.33	4.43
Pb ²⁺	3.95	3.61	3.75	—	3.33	4.35

CyDTA を用いた金属キレートのエレクトロフェログラムを Fig. 2 に示す。アルカリ土類金属イオン、遷移金属イオンとも良好に分離している。Table 2 に本法を用いた海水、血清、河川水、水道水中の Ca²⁺、Mg²⁺の定量結果を示す。いずれの試薬を用いて

も、精度良く定量することができた。

芳香環を有する EDTA 類縁体では光吸収特性がさらに向上し、高感度化を実現し、 10^{-6} M レベルの Mn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} の迅速定量に成功した。

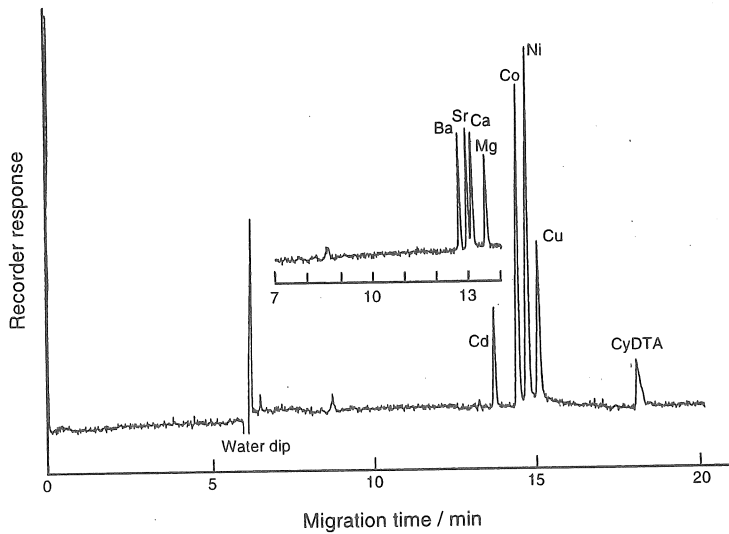


Fig. 2 Electropherograms of CyDTA chelates. Sample: 4×10^{-4} M metal ions and 2×10^{-3} M CyDTA. Migrating solution: 0.02 M borax + 1×10^{-3} M CyDTA + 5% ethylene glycol (pH 8.6)

Table 2 Analytical results of practical samples

Sample		EDTA		CyDTA		PDTA		Ref.	
		Ca^{2+}	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Mg^{2+}
Tap water ($\times 10^{-4}$ M)	peak area	1.98	0.78	1.76	0.58	1.80 ± 0.05	0.63 ± 0.02	1.91	0.69
	peak hight	1.85	0.72	1.82 ¹	0.68	1.92 ± 0.03	0.83 ± 0.01		
Asahi River ($\times 10^{-4}$ M)	peak area	1.92	0.70	1.67	0.56	1.90 ± 0.06	0.69 ± 0.02	1.83	0.65
	peak hight	1.83	0.66	1.67	0.63	2.16 ± 0.04	0.90 ± 0.02		
Human serum ($\times 10^{-3}$ M)	peak area	2.22	0.97	-	1.00	2.32 ± 0.05	0.62 ± 0.04	2.2-	0.7-
	peak hight	1.75	0.84	-	1.00	2.58 ± 0.03	0.86 ± 0.02	2.5	0.9
Sea water ($\times 10^{-2}$ M)	peak area	1.00	5.03	1.04	4.80	0.96 ± 0.02	5.30 ± 0.05	0.89	4.95
	peak hight	1.00	5.01	1.08	5.01	0.90 ± 0.02	4.74 ± 0.08		

3. 2 ピリジルアゾ化合物およびニトロソナフトール類を用いる金属イオンの分離・定量とスピーシエイション

3. 2. 1 ニトロソナフトール誘導体の合成

ニトロソナフトール類は、スルホン基を持つナフトール類をニトロソ化することにより合成した。

2-ナフトールスルホン酸と等モル量の NaOH を水に溶解した後、氷冷下で等モル量の NaNO_2 を含む水溶液を加え、この後に硫酸を少しずつ滴下してニトロソ化した。桔黄色の沈殿が析出し、粗結晶を得た。粗結晶をろ別後、これに少量の蒸留水を加えて溶解し濃 HCl を加え、活性炭処理をして冷却し深赤色針状結晶を得た。この方法により、類縁体 1N2O7S, 1N27O36S を合成した。

1-ナフトール類を出発物質とする場合には、オルト、パラ配向性のために生成物は異性体混合物となる。そこで亜鉛イオンの存在下でニトロソ化を行い、キレート生成物を利用して優先的に2-ニトロソ化合物を生成させた。1-ナフトールスルホン酸と10倍モル量の ZnCl_2 をエタノールに溶解した後、水浴で沸騰させ、等モル量の NaNO_2 を含む水溶液を攪拌しながら徐々に滴下し、赤色の亜鉛キレートを得た。4時間環流後キレート粗結晶をろ別回収し、塩酸酸性 (pH 2) の水で加熱溶解とキレート分解を行い、氷冷下で黄色の針状結晶を回収した。この方法により、類縁体 1O2N5S, 1O2N8S を合成した。

ピリジルアゾ化合物としては、市販の 5-Br-PAPS 及び 5- NO_2 -PAPS を用いた。合成したニトロソナフトール類及びピリジルアゾ化合物を Fig. 3 に示す。

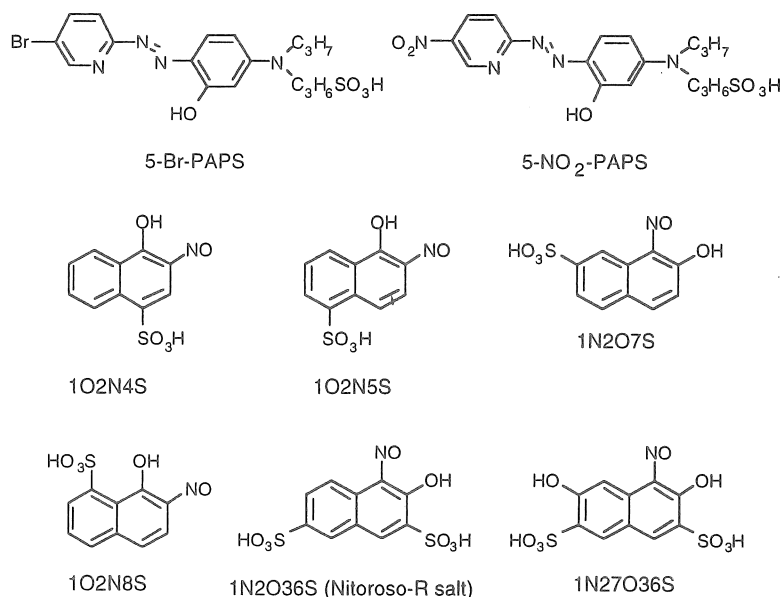


Fig. 3 Chelating reagents examined in this study.

3. 2. 2 5-Br-PAPS 及び 5-NO₂-PAPS を用いる金属イオンの定量法の開発

ピリジルアゾ化合物は、多くの金属イオンと錯形成して可視部に吸収を示すキレートを形成する。また、電気泳動法では、キレートの安定度の差を利用して移動度を制御し、分離特性を変化させることも可能である。5-Br-PAPS をキレート試薬として用いた場合の金属キレートの光吸収特性を Table 3 に示す。また、エレクトロフェログラムの例を Fig. 4 a に示す。泳動液の pH, キャピラリーの温度, 注入サンプル量, 試薬濃度等の諸条件を検討し、分離・定量の最適

Table 3 Molar absorptivities and wavelengths of maximum absorption for metal chelates of 5-Br-PAPS

Metal ion	λ_{max} / nm	ϵ^* at λ_{max}	ϵ^* at 550 nm
Ti ⁴⁺	472	8.7	2.2
V ^{IV}		-	1.5
Mn ²⁺	556	6.9	6.8
Fe ²⁺		-	1.7
Co ²⁺	558	9.7	9.7
Ni ²⁺	558	13.7	12.0
Cu ²⁺	556	10.5	10.4
Zn ²⁺	551	13.3	13.2
Pd ²⁺		-	2.2
Cd ²⁺	515	10.0	8.6
Hg ²⁺	556	7.0	6.9
Pb ²⁺	571	5.4	5.3

* Apparent molar absorptivity, 10³ m² mol⁻¹.

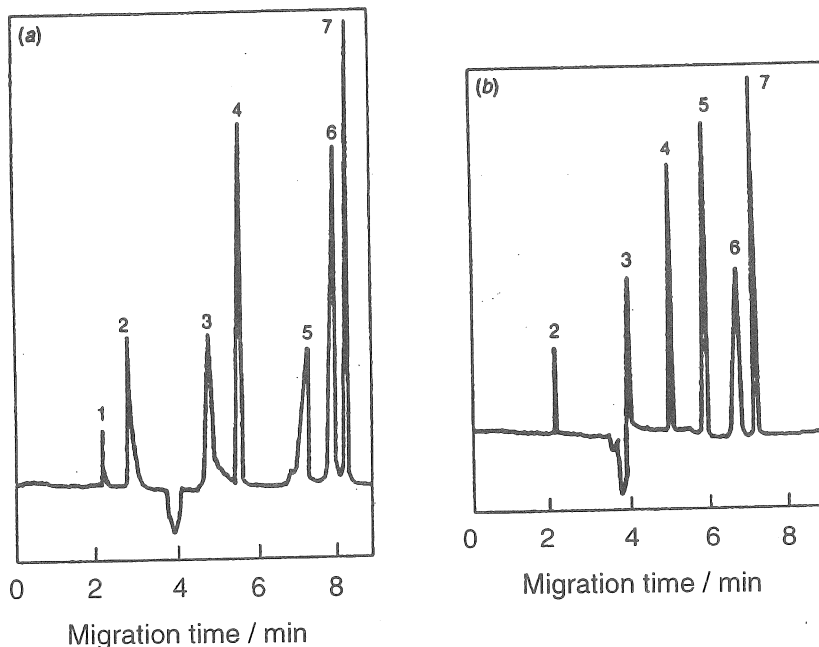


Fig. 4 Electropherograms of metal chelates with 5-Br-PAPS. Capillary: (a), normal capillary (75 μ m i.d.); (b), high sensitivity capillary. Sample: (a) 2×10^{-5} M Cd²⁺, 1×10^{-5} M Cu²⁺, 1×10^{-5} M Zn²⁺, 3×10^{-6} M Fe²⁺, 3×10^{-6} M Co²⁺, 3×10^{-6} M Ni²⁺, and 1.5×10^{-4} M 5-Br-PAPS; (b), 20-fold diluted sample of (a). Migrating solution: 1×10^{-5} M 5-Br-PAPS + 8×10^{-3} M acetate buffer (pH 4.9). 1, Cd²⁺; 2, Zn²⁺; 3, Cu²⁺; 4, Co²⁺; 5, 5-Br-PAPS; 6, Ni²⁺; and 7, Fe²⁺.

化を行った。最適化した条件下では、 V^{IV} 、 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pd^{2+} 、 Hg^{2+} を7分以内に分離定量することができた。

キャピラリー電気泳動法では、光路長が短く、検出感度が悪いという問題があったが、Z型のセルを用いて光路長を長くすることにより、 Cd^{2+} を除く各金属イオンで、約15倍感度が増加した (Fig. 4 b)。この場合の検出限界は、 3×10^{-9} M (Fe^{2+}) となり、極めて高感度で、通常のHPLC法にも劣るものではないことが分かった。

本法をニッケル塩中の微量不純物の定量に応用したところ、良好な分析結果を得た。

3. 2. 3 ニトロソナフトールスルホン酸類を用いる金属イオンの分離・検出とスピーシエイション

6種類のニトロソナフトールスルホン酸類を用いて、金属キレートの電気泳動分離を行った。エレクトロフェログラムの例をFig. 5に示す。ここでは、 Co^{2+} のピークが2本現れている。一連のニトロソナフトールスルホン酸を用いて検討したところ、 Co^{2+} で2本のピークが現れたのは2N1O8S、1N2O36S、1N27O36Sの3種類であった。

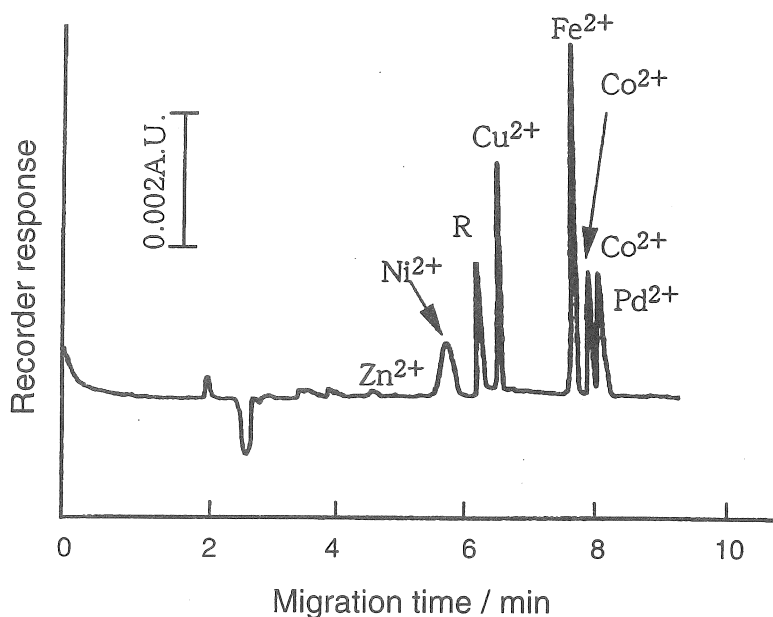


Fig. 5 Electropherogram for six metal chelates with 1N27O36S. Sample solution: 6 kinds of 5×10^{-5} M cations + 1×10^{-2} M BES buffer (pH 7.0) + 1×10^{-3} M 1N27O36S. Migrating solution: 1×10^{-2} M phosphate buffer (pH 7.0) + 5×10^{-4} M 1N27O36S. CE conditions: applied voltage, 20kV; capillary temperature, 35°C; detection wavelength, 400 nm; injection period, 3 s (about 9 nl).

また、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} で2本のピークが現れたのは、2N1O8S, 1N2O36S, 1N27O36Sに加えて、1N2O7Sでも観測された。これについて、酸化剤、還元剤の添加、反応時間、等が2本のピークの高さに与える影響について詳細に検討し、金属キレートの数も考慮して、前に出るピークが3価金属のキレート、後ろに出るピークを2価金属のキレートと考察した。本研究で、キャピラリー電気泳動法が溶液内の金属キレートの溶存状態を解明する有効な手段となることを示した。

ニトロソナフトールスルホン酸系の試薬で、分離効率を高めるために、第四級アンモニウムイオンとの水溶液内でのイオン会合反応の活用を試みた。テトラブチルアンモニウムイオンを泳動液に約 3×10^{-2} M 添加することで、ピーク間の分離性能を高めることに成功した。

イオン会合反応を併用するキャピラリー電気泳動分析法を、 Fe^{2+} 、 Co^{2+} の定量法に適用し、ニッケル塩中の微量不純物金属イオンの検出・定量を行った。

3. 3 間接吸光検出法による陰イオンの定量法の開発とスピーシエイション

間接吸光検出法では、光吸収特性に劣るイオンでも間接吸光試薬の使用により高感度に検出することが可能である。ポリマーコーティングキャピラリーと有機化合物イ

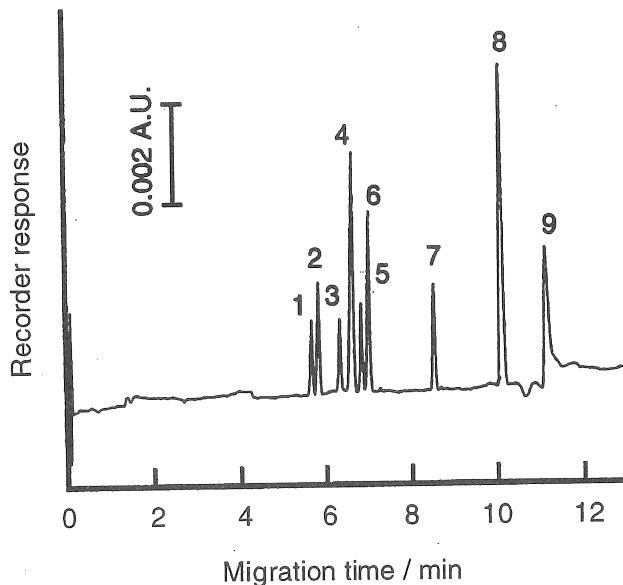


Fig. 6 Typical electropherogram of anions. Sample contains 9 kinds of 8×10^{-5} M anions. CE conditions: applied voltage, 15kV; capillary temperature, 30°C; detection wavelength, 230 nm; injection period, 3 sec (about 9 nl). 1, Br^- ; 2, Cl^- ; 3, NO_3^- ; 4, SO_4^{2-} ; 5, ClO_4^- ; 6, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$; 7, F^- ; 8, HPO_4^{2-} ; 9, HCO_3^- . Signals essentially emerge as negative peaks; they were electrically inverted.

オン系間接吸光試薬の開発により Br^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , ClO_4^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, F^- , HPO_4^{2-} , HCO_3^- などの分離・検出を可能とした (Fig. 6)。検出限界は 10^{-6} M レベルが得られた。本法を、海水、河川水、岡山大学排水中の陰イオンの定量に適用し、良好な結果を得た。

3.4 直接吸光検出法によるオキソ酸およびハロゲン化物イオンの高感度定量法の開発とスピーシエイション

間接吸光検出法では、バックグラウンドの吸光度が高く、大きなベースラインノイズを発生するという問題点を有しており、高感度検出の妨げになっていた。高感度検出を目的として、光吸収の弱い泳動液 (10 mM phosphate buffer (pH 3.2) + 10mM Na_2SO_4) の使用により、このノイズを低下させることに成功した。また、スタッキングによるオンキャピラリー試料イオン濃縮のために、硫酸ナトリウムを泳動液に添加したところ、効果的な濃縮効果を見いだした。これにより、比較的少量 (~120 sec) の試料注入により、ピークの拡がりなしにオンキャピラリー濃縮 (20~40 倍濃縮) を可能にした。

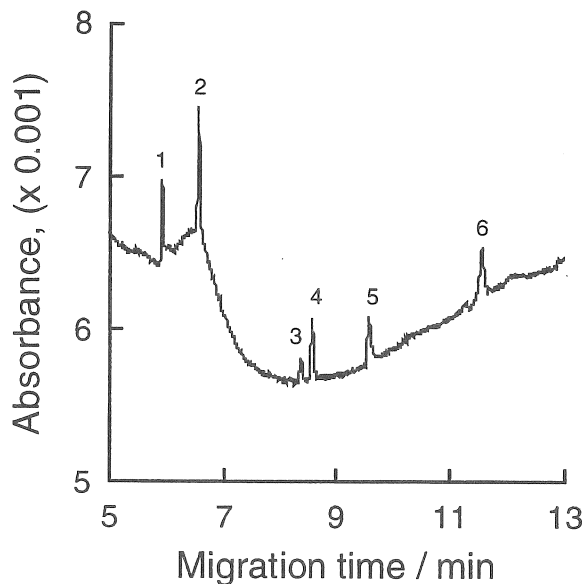


Fig. 7 Detection of 4×10^{-8} M anions by large volume sample stacking obtained by an apparatus of HP 3D CE with a high sensitivity capillary. Sample: 4×10^{-8} M anions. Migrating solution: 10 mM phosphate buffer (pH 3.2) + 10 mM Na_2SO_4 . CE conditions: applied voltage, 20 kV; detection wavelength, 200 nm; capillary room temperature, 35°C; injection period, 60 sec. Signal identifications: 1, Br^- ; 2, NO_3^- ; 3, BrO_3^- and VO_3^- (overlapped); 4, ReO_4^- ; 5, CrO_4^{2-} , 6, IO_3^- .

直接吸光検出法は光吸収を示すイオンの検出に有効な方法であり、紫外部に光吸収を示すオキソ酸およびハロゲン化物イオンの検出に適用した。Fig. 7 にエレクトロフェログラム例を示す。本法では、 10^{-8} Mレベルの検出が可能であり、海水等高塩濃度試料中の陰イオンのスピーシエイションにも利用できる。本法を半導体エッチング液中のタングステン酸イオンの分析とスピーシエイションに適用した。マトリックス中に多量に存在する過酸化水素、アンモニア、硝酸、亜硝酸の妨害を受けず、良好な定量結果が得られ、また、タングステンの存在形態も判明した。

4. 今後の課題

本研究では、キャピラリー電気泳動法の特性を利用し、低濃度の金属イオン、非金属イオンの分離・検出法について、新しい方法を開発した。本研究で提案した吸光検出/キャピラリー電気泳動法は、高塩濃度の水溶液中に存在する各種イオンの定量とスピーシエイションに適用可能である。実際的应用例として、たとえば、海水中の Mg^{2+} 、 Ca^{2+} および陰イオン性物質の定量とスピーシエイションが可能となり、ニッケル塩中のコバルトの定量、半導体エッチング液中のタングステン酸の定量とスピーシエイション等で良好な結果を得た。また、分析法の高感度化についても新しい誘導体化、検出試薬の合成と開発を通して多くの手法を提案した。本研究で開発した分析法を、今後、多くの対象に適用することで、溶存化学種、溶存状態に関する新しい知見が得られるものと確信している。今後は特に、微量イオン種のオンキャピラリー高倍率濃縮法の開発とスピーシエイションへの適用を主体に研究を進め、キャピラリー電気泳動法の新しい展開をはかるつもりである。

5. 参考文献

学会発表

1. 和田栄子, 高柳俊夫, 本水昌二, キャピラリー電気泳動法によるオキソ酸イオンの分離と定量, 日本化学会第72年会.
2. 万涛, 大島光子, 本水昌二, ニトロソナフトールスルホン酸を用いる金属イオンのキャピラリー電気泳動分離・定量, 日本分析化学会第46年会.
3. Tao Wan, Mitsuko Oshima and Shoji Motomizu, Separation and Determination of Metal Ions with Nitrosophenol Derivatives by High-Performance Capillary Electrophoresis, 7th Beijing Conference and Exhibition on Instrumental Analysis.

Separation and Determination of Trace Ionic Substances in Sea Water and Concentrated Electrolyte Solutions by Capillary Electrophoresis and Its Application to Speciation of Substances

Shoji, MOTOMIZU, Dept. Chem., Fac. Sci, Okayama University

Mitsuko OSHIMA, Dept. Chem., Fac. Sci, Okayama University

Toshio TAKAYANAGI, Dept. Chem., Fac. Sci, Okayama University

In the determination of trace amounts of various ions in concentrated electrolyte solutions, it must be noticed that the interferences from matrices contained in samples at large amounts are very serious. The separation efficiency in capillary electrophoresis is excellent, compared with the conventional methods used so far; therefore no pretreatment is required before analyzing such sample solutions. In this study, fundamentals for developing the analysis and the speciation methods for trace ions in the concentrated electrolyte solutions were studied.

1. Separation and determination of metal ions with EDTA analogues: Ethylenediamine-tetraacetic acid (EDTA) reacts with various metal ions to form negatively charged complexes. The electrophoretic mobility of the complexes becomes smaller and UV-absorption is improved. In this study, some EDTA analogues possessing aromatic moiety were synthesized and used for the determination of Mg^{2+} and Ca^{2+} in sea water, serum, and tap water samples. Detection and determination of Mn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , etc. was also achieved.

2. Separation and determination of metal ions with pyridylazo compounds and nitrosonaphthol compounds: Pyridylazo compounds react with various metal ions to form anionic chelates possessing strong visible-absorption. The separation properties can also be controlled and improved by utilizing the stability of the chelates. In this study, 5-bromo-2-pyridylazo-4-(N-propyl-N-sulfopropyl)-aminophenol, as well as 5-nitro- analogue, was investigated, and the separation and determination of V^{IV} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pd^{2+} , and Hg^{2+} were achieved within 7 min. The determination of Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , and Cu^{2+} , as well as the analysis of the reaction mechanism, was also achieved using six kinds of nitrosonaphthols.

3. Analysis and speciation of inorganic anions by indirect photometric method: Even the less photo-absorptive ion can be detected sensitively by using an indirect photometry. In this study, Br^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , ClO_4^- , $C_2O_4^{2-}$, F^- , HPO_4^{2-} , HCO_3^- were determined with UV-absorbing organic reagents and a polymer coated capillary. Inorganic anions in various water samples were determined by the proposed method.

4. Analysis and speciation of oxoacid and halide anions by direct photometric method: In the indirect method, the background absorbance is high, which causes serious baseline noise, whereas less photo-absorbing migrating solution reduces the noise. The direct method was applied to oxoacid anions, and highly sensitive detection was performed with the detection limits of about 10^{-8} M levels, coupled with a useful technique of large volume sample stacking.