

発表番号 3 (0203)

錯体系クロモイオノフォアの接触分解に基づく濃厚海水中の 主成分ナトリウムの迅速かつ精確定量

助成研究者:上原 伸夫(宇都宮大学工学部応用化学科)

1. 研究目的

製塩工程における海水濃縮液(以下かん水)中に含まれる主成分ナトリウムの濃度を計測することは、品質管理上極めて重要である。特に最近では塩の付加価値を高めたグルメ塩の製造では、呈味性を厳しく管理する必要から主成分ナトリウムの濃度を精確かつリアルタイムに計測する必要性に迫られている。そこで申請の研究では、我々がこれまでに系統的に検討してきた錯体系クロモイオノフォアとアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオンとの相互作用に関する知見を基に、迅速性、精度に優れているフローインジェクション法(FIA)を用いて、濃厚塩中の高濃度ナトリウムを簡便に定量する方法について検討した。

2. 研究方法

1,4,7,10,13-ペンタオキサ-16-アザ-シクロオクタデカン-N-カルボジチオ酸アンモニウム(A18CC)は、我々が既に報告した方法に従い、1-アザ-18-クラウン-6 エーテルと二硫化炭素とから合成した。コバルト-A18CC 錯体は塩化コバルトと A18CC から合成し、元素分析、高速液体クロマトグラフィー、質量分析法により同定した。

吸光光度法による検討では、試験管にアルカリ金属塩あるいはアルカリ土類金属塩を含む溶液を 3ml とり、これに 5×10^{-5} mol/l Co-A18CC 溶液を 3ml 加え、直ちに吸光光度計用のセルに入れ、一定時間ごと吸収スペクトルを及び 320nm における吸光度を測定する。

フローインジェクション分析法では、通常モードおよびリバースモードについて検討した。

3. 結果と考察

合成した Co-A18CC 錯体の純度は 97.3%であった。また組成比 (Co : A18CC) は元素分析の結果と質量分析法により得られた主ピークの質量数($m/z=735.2$)とから、1 : 2 と決定した。

吸光光度法による検討結果から、Co-A18CC 錯体はアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオンの中でナトリウムイオンとだけ特異的に反応し分解することがわかった。分解反応速度はナトリウムイオン濃度の増加とともに増加した。また、この分解反応は酸化剤の添加により促進され、還元剤の添加により抑制されることから、酸化反応に基づくものと考えられる。

フローインジェクション(FIA)法にこの分解反応を適用した。その結果、反応試薬を試料流れに注入する方法(リバース法)では、注入した試料が配管壁に吸着してしまうことが明らかになった。一方、反応試薬流れに試料を注入する方法では、ナトリウムイオン濃度に依存したピーク高さが得られた。このことから、この方法は高濃度のナトリウムイオンを直接定量できることが示唆された。またこの方法は製塩工程の管理にも適用できるものと考えられる。

3

助成番号 0203

錯体系クロモイオノフォアの接触分解に基づく 濃厚海水中の主成分ナトリウムの迅速かつ正確定量

宇都宮大学 工学部 応用化学科 上原 伸夫

1. 研究目的

製塩工程における海水濃縮液（以下かん水）中に含まれる主成分ナトリウムの濃度を計測することは、品質管理上極めて重要である。特に最近では塩の付加価値を高めたグルメ塩の製造では、呈味性を厳しく管理する必要から主成分ナトリウムの濃度を精確かつリアルタイムに計測する必要性に迫られている。

これまで分析化学、計測工学の分野では、超微量分析、高感度計測について非常に大きな関心が寄せられてきた。そして機器分析法のこの方向に沿って研究・開発がなされてきた。その一方で、高い濃度の分析対象物を精度良くかつ迅速に計測することについては全く関心が払われてこなかった。というのは、濃いものは希釈することで対応できるという考え方に基づいている。

しかし、例えば高濃度ナトリウムを発光分析法の感度レンジまで希釈して定量する場合、次の3つの問題が生じる。一つは発光分析法（にかぎらず全ての原子スペクトル分析法）では2桁の精度しかない。これは、3桁目は作業感度レンジ以下となってしまう正確さを保証できないためである。二つ目は、発光分析法（にかぎらず全ての原子スペクトル分析法）ではナトリウムに対して非常に高感度であるがゆえに、高い倍率での希釈が必要となる。このため、常在元素であるナトリウムイオンでは、常にコンタミネーションの混入に晒されることになる。三つ目は、オフラインでの希釈作業により、迅速性が損なわれることである。

我々は、これまでに錯体系クロモイオノフォアとアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオンとの相互作用について系統的に検討してきた^{1,2)}。その過程において、錯体系クロモイオノフォアの一つである(図1)がナトリウムイオンと相互作用することにより、退色現象するという現象を偶然見出した。この退色現象は、ナトリウムイオンの濃度が1mol/l以上という高濃度で無いと発現しないことを見出している。

本研究では、このアザクラウンエーテルのコバルト錯体とアルカリ土類金属・アルカリ金属イオンとの相互作用について詳細に検討した。特に、ナトリウムイオンについては、退色現象に影響する因子について詳細に検討した。さらに、この知見に基づいて、迅速性、精度に優れているフローインジェクション法(FIA)へ退色現象を適用することで、濃厚塩中の高濃度ナトリウムを簡便に定量する方法について検討した。

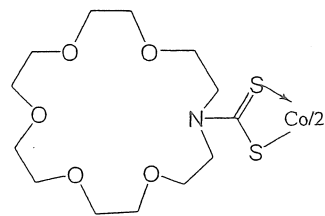


図1 アザクラウンエーテルのコバルト錯体

2. 研究方法

2.1 試薬

1-アザ-18-クラウン-6 エーテルは東京化成製をアルカリ金属・アルカリ土類金属塩は全て特級の塩化物塩を用いた。塩化コバルト関東化学製をそのまま使用した。水は蒸留後脱イオン交換したものを Millipore 製超純水製造装置 Milli-Q システムにより精製したものをを用いた。有機溶媒は全て分析試薬級を用いた。その他の試薬は全て特級あるいは分析試薬級を使用した。

2.2 クロモイオノフォアの合成

1,4,7,10,13-ペンタオキサ-16-アザ-シクロオクタデカン-N-カルボジチオ酸アンモニウム (A18CC)は、我々が既に報告した方法に従い以下の手順で合成した。ガラス製試験管に 1-アザ-18-クラウン-6 エーテル 1.2g をとり、テトラヒドロフラン 3ml を加えて溶解させた後に、25%アンモニア水 50 μ l を添加する。この溶液を数分間氷冷した後に二硫化炭素 50 μ l を添加する。これを冷暗所で 24 時間静置しておく。析出した A18CC を濾別し、冷テトラヒドロフランで洗浄した後、冷暗所で乾燥させた。

コバルト-A18CC 錯体は以下の手順により合成した。50ml ナス型フラスコに塩化コバルトを 0.1 m mol とり、純水 5ml を加えて溶解する。これに 0.5mmol/l マロン酸緩衝液(pH 8.0)を加え、さらに A18CC 0.3 m mol を純水 4ml に溶解した溶液を加える。10 分間静置後、沈殿物として生成した組成品を濾別して、デシケータ中で乾燥させる。乾燥した組成品をカラムクロマトグラフィーにより生成した。このときの展開溶媒にはクロロホルムとメタノールを体積比で 1:2 (クロロホルム:メタノール) に混合したものをを用いた。得られた結晶を元素分析、高速液体クロマトグラフィー、質量分析法により同定した。

2.3 装置

pH の測定には堀場製 F-13 型 pH メーターを用いた。吸光度の測定には日本分光製 V-560 型紫外可視分光光度計を用いた。

FIA システム図を図 2 に示す。FIA システムは、日本精密製ダブルプランジャー型ポンプ 2 台、20 μ l サンプルループを装備した日立製サンプルインジェクター、日立製 638-0410 型紫外検出器井内製 TR-2 型恒温水槽及び日立製 D-2500 インテグレーターから構成した。配管には全て内径 0.5 mm のテフロンチューブを使用した。ポンプの流速は 2 台とも 1.0 ml/min とし、恒温槽の温度は 40°C、検出波長は 320nm に設定した。

2.4 実験方法

2.4.1 吸光光度法による検討

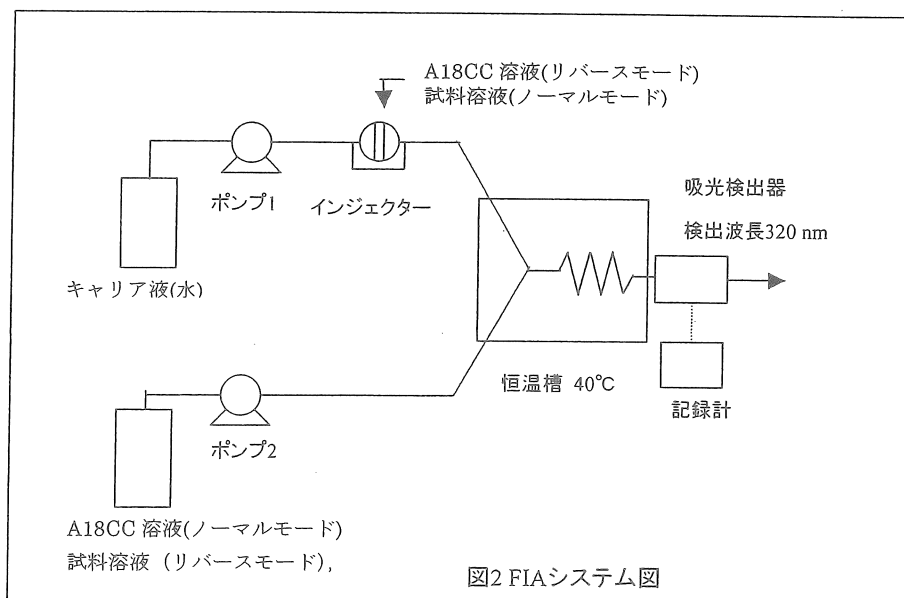
試験管にアルカリ金属塩あるいはアルカリ土類金属塩を含む溶液を 3ml とり、これに 5×10^{-5} mol/l Co-A18CC 溶液を 3ml 加え、直ちに吸光光度計用のセルに入れ、一定時間ごと吸収スペク

トルを及び 320nm における吸光度を測定する。

2.4.2 フローインジェクション分析法による検討

通常モードおよびリバースモードについて検討した。通常モードでは、ポンプ1でキャリア液を送液し、ポンプ2で反応試薬を送液する。キャリア液に注入した試料溶液は反応試薬の流れと合流し、反応コイル中で反応して、反応生成物が生成する。これを検出器で検出する。これに対して、リバースモードでは、試料溶液がポンプ2で常時送液される。ポンプ1で送液したキャリア液に注入された反応試薬は反応コイルで反応して、反応生成物が生成する。これを検出器で検出する。

通常モードにおけるキャリア液には水を用いポンプ1で送液した。反応試薬溶液には、 $5 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ の Co-A18CC 溶液を用い、ポンプ2で送液した。試料には、アルカリ金属の塩化物塩溶液あるいはアルカリ土類金属の塩化物塩溶液を用い、 $20 \mu\text{l}$ 注入した。リバースモードにおけるキャリア液には水を用い、ポンプ1で送液した。試料溶液には、アルカリ金属の塩化物塩溶液あるいはアルカリ土類金属の塩化物塩溶液を用いポンプ2で送液した。



3. 研究結果、および考察

3.1 クロモイオノフォアの合成

A18CC の合成は我々が既に報告した方法に基づいて行った。合成の反応スキームを図3に示す。二級アミンからカルボジチオ酸を誘導する反応は平衡反応であり、添加する二硫化炭素とアンモニア水の体積を最適化することで、定量的な合成ができる。1-アザ-18-クラウン-6 は環状二

級アミンであり、この方法により A18CC の針状結晶が得られた。

A18CC と塩化コバルトとを反応させることにより、Co-A18CC 錯体が組成品として沈殿する。これをカラムクロマトグラフィーで精製することにより、副反応生成物を取り除くことができる。精製した A18CC のコバルト錯体の純度を高速液体クロマトグラフィーで測定した結果、純度 97.3%であった。また、元素分析の結果、各元素の分析値は C: 43.23, H: 6.59, N: 3.72 であった。Co-A18CC 錯体の組成比 (Co:A18CC) を 1:2 とした場合の理論値は、C: 42.43, H: 6.58, N: 3.81 であり、測定値とほぼ一致した。また質量分析法により得られた主ピークの質量数 m/z は、735.2 であり、組成比 1:2 の相当する。以上のことから、錯体の組成比が 1:2 であることがわかる。

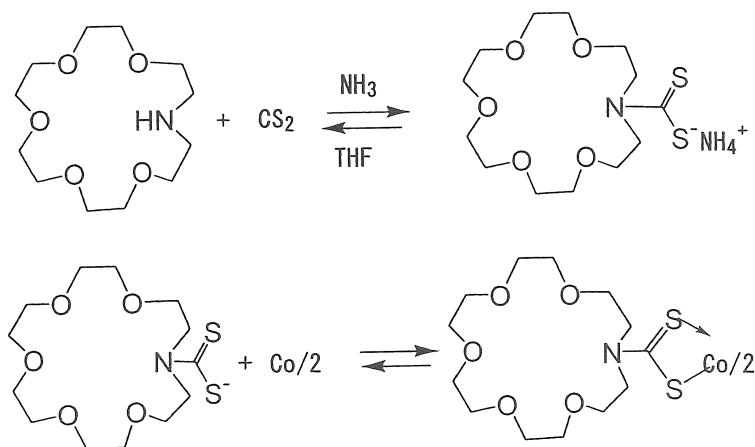


図3 A18CC, Co-A18CC 錯体の合成スキーム

カルボジチオ酸基に起因する吸収極大は 260 nm と 290 nm 付近に現れる。図 4 に示した A18CC 水溶液の吸収スペクトルは 287nm, 258nm に極大吸収を持つことから、モノアザクラウン環のイミノ窒素にカルボジチオ酸基が導入

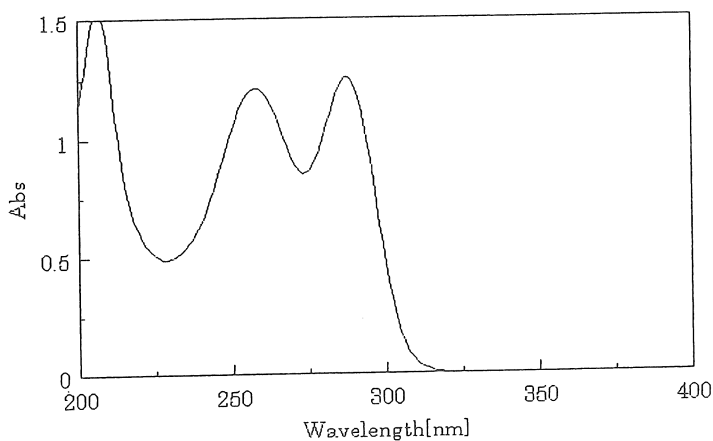


図4 A18CC の吸収スペクトル
[A18CC]= 2.0×10^{-4} mol/dm³

されたことがわかる。また、図 5 に A18CC のコバルト錯体の吸収

スペクトルを示す。配位結合に起因する新たな吸収バンドが 300 nm 以上に現れた。

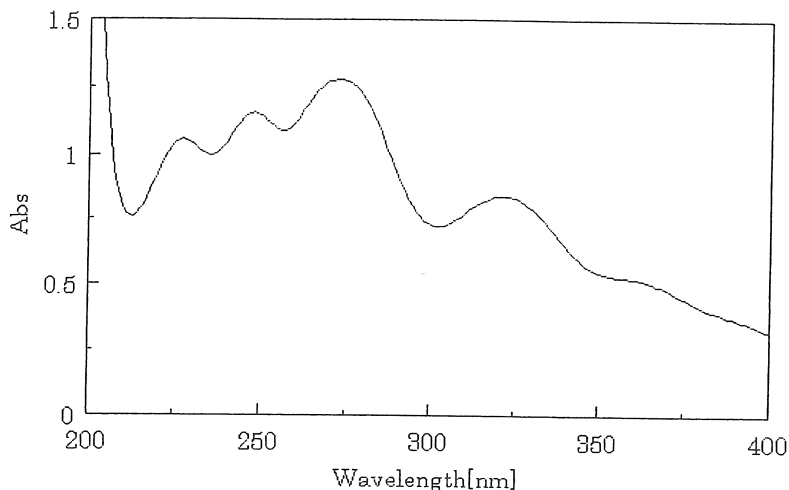


図5 Co-A18CC 錯体の吸収スペクトル
 $[\text{Co A18CC}] = 2.5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$

3.2 Co-A18CC 錯体とアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオンとの反応

アルカリ金属イオンによる Co-A18CC の吸光度変化を図 6 に示す。塩化ナトリウムの場合には、時間とともに吸光度が減少している。これに対して他のアルカリ金属イオンを添加しても、Co-A18CC の吸光度は変化しない。また、飽和溶解度に相当する濃度のアルカリ土類金属イオンを添加した場合でも、Co-A18CC の吸光度は変化しなかった。アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオンの金属イオンで、クラウン環に包摂されることの知られている重金属イオン Ag^+ 、 Pb^{2+} 及び Tl^+ についても Co-A18CC の吸光度に及ぼす影響を検討した。これらの重金属イオンも Co-A18CC 錯体の吸光度には影響を与えなかった。一般的な遷移金属イオンは Ag^+ 、 Pb^{2+} 及び Tl^+ に比較して、クラウン環との相互作用は弱いので、Co-A18CC 錯体の分解には寄与しないものと推測される。以上のことから、Co-A18CC 錯体の分解反応は、ナトリウムイオンに対して極めて特異的である。

図 7 に塩化ナトリウムを添加したときの Co-A18CC 錯体の吸収スペクトル変化を示す。時間経過とともに、錯体のスペクトル全体が減少している。また A18CC 自身の極大吸収波長である 287nm、258nm において、ピークが観察されない。これらのことから Co-A18CC 錯体は塩化ナトリウムの添加により、 Co^{2+} イオンと A18CC に解離するのではなく、錯体そのものが分解しているものと考えられる。Co-A18CC 錯体は解離不活性な錯体であり、 $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ のエチレンジアミン四酢酸溶液を添加しても、配位子交換反応を起こさない。

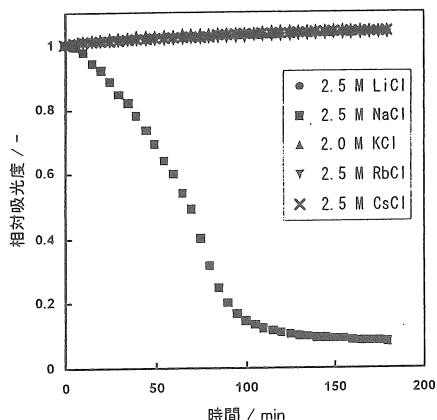


図 6 アルカリ金属イオンによる
Co-A18CC の吸光度変化
[Co-A18CC]= 2.5×10^{-5} moldm⁻³

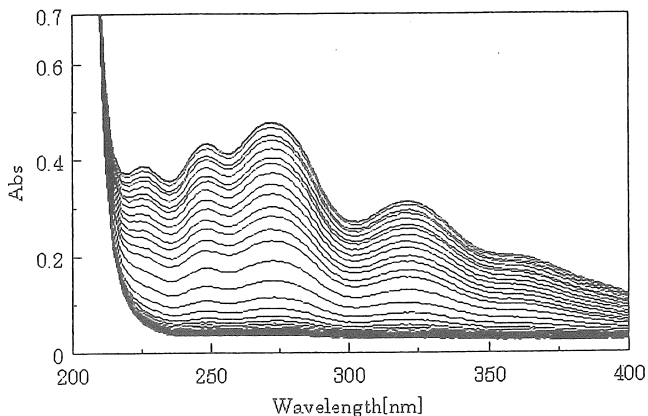


図 7 塩化ナトリウムを添加したときの
Co-A18CC 錯体の吸収スペクトル変化
[Co-A18CC]= 2.5×10^{-5} moldm⁻³
[NaCl]=2.5 mol/l

3.3 Co-A18CC 錯体の分解反応に及ぼす各種因子の影響

コバルトのアゾ錯体の分解反応について、遠藤ら³⁾は酸化分解に基づく自己触媒反応を報告している。そこで、Co-A18CC 錯体の分解反応における酸化剤及び還元剤の添加効果について検討した。酸化剤には、塩素酸カリウム、ヨウ素酸カリウム、ペルオキシ二硫酸カリウム、オキソンおよび過酸化水素水を用いた。いずれの酸化剤においても 1.0×10^{-2} mol/l 添加することにより、Co-A18CC 錯体の分解反応が促進されることがわかった。中でも最も分解反応を促進した酸化剤はペルオキシ二硫酸カリウムであった。図 8 に添加するペルオキシ二硫酸カリウムの濃度を変化させたときの Co-A18CC 錯体の吸光度変化を示す。酸化剤の濃度が増加するに従い、初期の吸光度の減少率が大きくなっている。このことから Co-A18CC 錯体は酸化反応により分解していることがわかった。ペルオキシ二硫酸カリウムの濃度が 5×10^{-3} mol/l 及び 1×10^{-2} mol/l のときに吸光度がそれぞれ 0.47, 0.17 で一定になってしまうのは、生成した分解物がセルの器壁に付着してしまうためである。

Co-A18CC 錯体の溶解に使用したメタノールは弱い還元作用を示す。そこで、混合後の溶液のメタノール分率を変化させたときの Co-A18CC 錯体の吸光度を図 9 に示す。メタノール分率が減少するにつれて、初期の分解反応速度が増加している。そしてメタノール分率が 2% 以下では初期の分解反応速度はおおむね同じ値をとる。また図 5 のメタノール分率が 25% の結果と比較するとメタノール分率の増加に伴い、変化のプロファイルが自身に変化していることがわかる。これは、分解反応の機構が変化していることによることを示唆している。

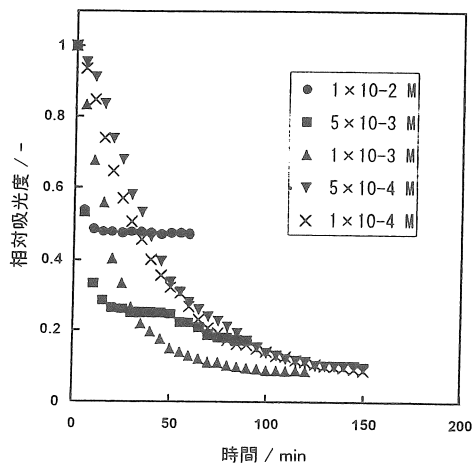


図 8 ペルオキシ二硫酸カリウムの濃度を変化させたときの Co-A18CC 錯体の吸光度変化
 $[\text{Co-A18CC}] = 2.5 \times 10^{-5} \text{ moldm}^{-3}$

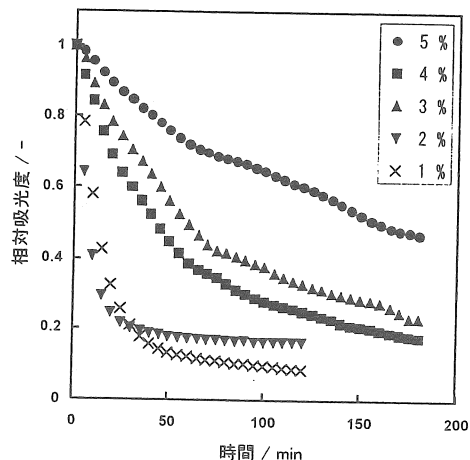


図 9 メタノール分率を変化させたときの Co-A18CC 錯体の吸光度
 $[\text{Co-A18CC}] = 2.5 \times 10^{-5} \text{ moldm}^{-3}$

3.4 フローインジェクション分析法における検討

フローインジェクション分析法は、反応試薬の流れに試料を注入する方法（ノーマルモード）と試料の流れに反応試薬を注入する方法（リバースモード）に大別される。ここではこの二つの方法について検討した。

3.4.1 リバースモード

リバースモードは、高価な反応試薬を用いて多量の試料を分析するのに適している。Co-A18CC 錯体の原料である 1-アザ-18-クラウン-6 が高価であり、また製塩工程のモニタリングに適用することを考えると試料を十分に使うことができる。このような状況から、本研究では先ずリバースモードについて検討した。リバースモードにおける反応コイルと Co-A18CC 錯体の吸光度の関係を図 10 に示す。コイル長が長くなるにつれて、ナトリウムイオンと Co-A18CC 錯体との接触時間が長くなり、錯体の分解反応が進み、ピーク高さが小さくなる。ここでは十分なピーク高さの減少率とピーク幅の広がり方を考慮してコイル長を 2m とした。

リバースモードにおける試料中のナトリウムイオン濃度とピーク高さの関係をプロットした。しかし、両者の間には明確な相関関係はなかった。詳細な検討の結果、注入した Co-A18CC 錯体がテフロン配管の内壁に吸着することが原因であることが明らかとなった。Co-A18CC 錯体の吸着を抑えるために、キャリア液に水溶性有機溶媒を含む水溶液を用いた。この方法は Co-A18CC 錯体の吸着を抑えるためには有効であったが、メタノール等の分解反応を抑制してしまう難点が

あり、有効な方法ではなかった。

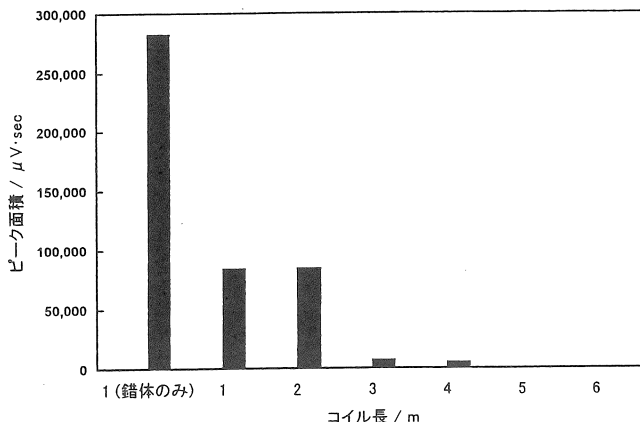


図10 リバースモードにおける反応コイルと Co-A18CC 錯体の吸光度の関係

3.4.2 ノーマルモード

リバースモードでは実試料への適用が困難であったので、ノーマルモードの可能性について検討した。ノーマルモードの場合は Co-A18CC 錯体の溶液を送液することになり、リバースモードに比べて、溶液の消費量が多くなる。そこで、精製した Co-A18CC 錯体を溶解する代わりに、塩化コバルトの溶液と A18CC の溶液とから in situ(その場)に Co-A18CC 錯体の溶液を調製した。この方法では、Co-A18CC 錯体の溶解に必要なメタノールを一切用いないで溶液を調製することができる。このため、Co-A18CC 錯体の抑制因子であるメタノールが無い状態で分解反応を行わせることができる。

注入した試料中のナトリウムイオン濃度と Co-A18CC 錯体のピーク高さ、ピーク面積の関係を図 11 に示す。ノーマルモードでは、吸収を持つ Co-A18CC 錯体溶液の流れの中に、ナトリウムイオン注入され、Co-A18CC 錯体を分解するため、ピークはマイナス方向に現れることになる。ここではマイナスの増加分をプロットした。ナトリウムイオンのピークは注入後、4 分で検出される。この方法では、1 時間に 15 検体を分析できる。

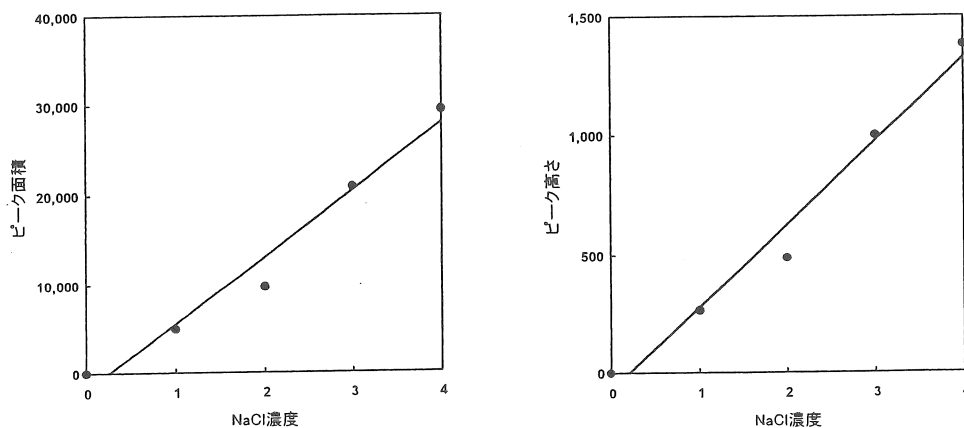


図 11 試料中のナトリウムイオン濃度と Co-A18CC 錯体のピーク高さ、ピーク面積の関係

図 11 から、ピーク面積、ピーク高さともにナトリウムイオンの濃度に比例する直線となっていることがわかる。この結果より、この方法により、高濃度ナトリウムを直接かつ迅速に分析できることが明らかとなった。

4.今後の課題

本研究により、コバルト(II)-1,4,7,10,13-ペンタオキサ-16-アザ-シクロオクタデカン-N-カルボジチオ酸錯体がナトリウムイオンと特異的に反応し分解することを見出した。そしてこの現象をフローインジェクション分析法に組み込むことにより、高濃度のナトリウムイオンを希釈することなしに迅速かつ簡便に定量できる可能性を見出した。そしてこの方法の条件を最適化することにより、製塩工程におけるナトリウムイオンのモニタリング法を構築できるものと考えられる。

5.謝辞

本研究は、財団法人ソルトサイエンス研究財団による平成 14 年度研究助成 (助成番号 0203) により、行われたものである。ここに感謝の意を表する。

文献

- 1) N. Uehara, H. Honzawa, S. Aratake, T. Shimizu : *Chem. Lett.*, **1999**, pp.709-710.
- 2) 上原伸夫, 富樫秀雄, 荒武幸子, 清水得夫: 分析化学, **48**, pp. 1141-1144 (1999).
- 3) N. Uehara, H. Honzawa, T. Shimizu : *Anal. Sci.*, **17**, pp.199-203 (2001).
- 4) 上原伸夫, 富樫秀雄, 清水得夫: 分析化学, **51**, pp. 533-538 (2002)
- 5) M. Endo, M. Ishihara, T. Yotsuyanagi: *Analyst*, **121**, pp. 391-394.
- 6) 手島紀雄, 長谷部隆, 河嶋拓治, ぶんせき, **1996**, 128.

Prompt and accurate determination of sodium in concentrated sea water by flow injection analysis using catalytic decomposition of chelate-chromoionophore

UEHARA Nobuo

Utsunomiya University, Faculty of Engineering, Department of applied Chemistry

Summary

1. Introduction

Precious and accurate determination of sodium in concentrated sea water have been required in the manufacture process of salt. Although some instrumental analyses have high sensitivity for sodium ion, their precision has not sometimes been satisfactory for the precious determination of sodium. Moreover, their sensitivity has inquired the multiple dilutions to analyze concentrated sea waters. In this work, we aimed to develop a direct determination methods of sodium, which is main component, in concentrated sea water by flow injection analysis (FIA) using the decomposition reaction of chelate-chromoionophore.

2. Experiment

Ammonium 1, 4, 7, 10, 13-pentaoxa-16-azacyclooctadecane-*N*-carbodithioate (A18CC) was synthesized with 1-aza-18-crown-6 and carbondisulfide. Co^{II}-chelate of A18CC was synthesized with A18CC and cobalt chloride. In the normal mode of FIA, the Co^{II}-A18CC chelate solution and water which was used as the carrier solution were pumped, respectively. The sample solution was injected into the carrier solution flow. The effluent was monitored at 320 nm, which was corresponding to absorption maximum of the Co^{II}-A18CC chelate.

3. Results and discussion

The Co^{II}-A18CC solution was degenerated by the addition of sodium salt. The degeneration was based on the decomposition of Co^{II}-A18CC, and was highly selective for sodium ion. Some oxidants prompted the decomposition and some reductants inhibited the decomposition. The normal mode of FIA was superior to the reverse mode of FIA. The direct injection was achieved with the FIA. The calibration curve was linear in the range of sodium ion from 1 mol/l to 4 mol/l. The analyzing time was within 4 min per one analysis.