

発表番号 4 (0303)

## 濃厚海水中の主成分ナトリウムの迅速かつ正確定量の基礎となる 錯体系クロモイオノフォアの接触分解反応の機構解明

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

18 員環を持つアザクラウンのコバルト錯体は高濃度のナトリウムイオンの共存において特異的に分解する。昨年度はこの現象を利用してリバースモードフローインジェクション分析法により、濃厚塩溶液中の主成分ナトリウムイオンを正確かつ迅速に定量することに成功した。そこで今年度の研究では、濃厚海水中の主成分ナトリウムの迅速かつ正確定量の基礎を固めるために、錯体系クロモイオノフォアを系統的に合成するとともに、合成し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よる接触分解反応の機構について詳細に検討した。

### 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)及び 1,4,7,10-テトラオキサ-13-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) (A15CC)は、我々が既に報告した方法に従って合成した。重金属-A18CC(A15CC)錯体は重金属の塩化物塩と A18CC (あるいは A15CC) から合成した。単離できた Co, Pd 錯体は、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  $5 \times 10^{-5}$  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、一定時間ごとに吸収スペクトルと 320nm における吸光度を測定した。

### 3. 結果と考察

各錯体系クロモイオノフォア中で特異的な分解反応を示したのは重金属として Co, 配位子として A18CC の組み合わせからなるイオノフォアと Na<sup>+</sup>イオンという組み合わせだけであった。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。酸化剤の中で最も分解反応を促進したのは、ペルオキシに硫酸カリウムであった。

吸光光度法による検討結果から、Co-A18CC 錯体の分解反応速度は、Co-A18CC 錯体の濃度の一次に依存し、この見かけの分解反応速度定数はナトリウム濃度の二次に依存した。反応速度定数は次式で現される。

$$\frac{d[\text{Co-A18CC}]}{dt} = -7.4 \times 10^{-5} [\text{Na}^+]^2 [\text{Co-A18CC}]$$



3

助成番号 0303

濃厚海水中の主成分ナトリウムの迅速かつ正確定量の基礎となる  
錯体系クロモイオノフォアの接触分解反応の機構解明

上原 伸夫 (宇都宮大学 工学部 応用化学科)

## 1. 研究目的

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<sup>1,2)</sup>。錯体系クロモイオノフォアとはアルカリ金属イオン，アルカリ土類金属イオンと相互作用する部位と重金属イオンと配位する部位とを併せ持つ配位子と重金属イオンとからなる錯体である。錯体系クロモイオノフォアの一例として、我々がこれまでに系統的に検討してきたモノアザクラウン n-(カルボジチオ酸)-重金属錯体を Fig.1 に示す。この錯体は、モノアザクラウン環で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すると同時に、カルボジチオ酸と重金属イオンとの間の配位結合により可視部に吸収を持つ新しいタイプのクロモイオノフォアである。

我々のこれまでの検討結果から、18員環を持つアザクラウンのコバルト錯体が高濃度のナトリウムイオンの共存において特異的に分解することを見出した。この知見を基に平成14年度の研究助成において、高濃度のナトリウムイオンのフローインジェクション分析法について検討した(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精確定量)。その結果、ノーマルモードフローインジェクション分析法において、ナトリウムイオン濃度とピーク面積、ピーク高さとの間に直線関係を見出すことができた。またその後の展開において、リバースモードフローインジェクション分析法により、濃厚塩溶液中の主成分ナトリウムイオンを正確かつ迅速に定量することに成功した。

以上のような研究の背景を受けて、今年度の研究では、濃厚海水中の主成分ナトリウムの迅速かつ正確定量の基礎を固めるために、錯体系クロモイオノフォアを系統的に合成するとともに、合成し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よる接触分解反応の機構について詳細に検討した。さらに、この分解反応の反応メカニズムについて検討するとともに、反応速度論的な解析を行った。

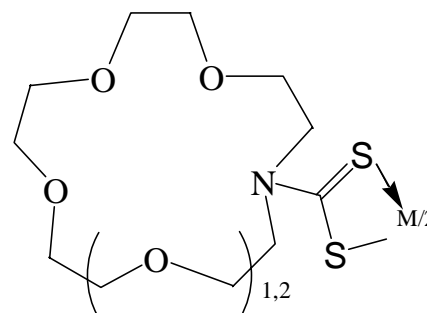


Fig.1 アザクラウンエーテル  
の重金属錯体

## 2. 研究方法

### 2.1 試薬

1-アザ-18-クラウン-6 エーテルおよび 1-アザ-15-クラウン-5 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。重金属イオンの塩化物塩は全て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。各種酸化剤は特級あるいは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

錯体系クロモイオノフォアの合成方法の一例として、ビス(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)コバルト)(以下、Co-A18CC 錯体)の合成方法を以下に示す。その他の A18CC(以下 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)錯体及び A15CC(以下 1,4,7,10-テトラオキサ-13-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)錯体の合成方法は、コバルト-A18CC 錯体の合成方法に準じた。

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 1.2 g をとり、テトラヒドロフラン 3 ml を加えて溶解させた後に、25 %アンモニア水 50  $\mu$ 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  $\mu$ 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。50 ml ナス型フラスコに塩化コバルトを 0.1 mmol とり、純水 5 ml を加えて溶解する。これに 0.5 mmol/l マロン酸緩衝液(pH 8.0)を加え、さらに A18CC 0.3 mmol を純水 4 ml 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あるいは日立製 U-2000A 型紫外可視分光光度計を用いた。

## 2.4 実験方法

### 2.4.1 試薬溶液の調製

錯体系クロモイオノフォア溶液は、最終濃度が  $5 \times 10^{-5}$  mol/l となるように、合成した錯体系クロモイオノフォアを水に溶解して調製した。アルカリ金属塩あるいはアルカリ土類金属塩は、2.5 mol/l となるように水に溶解して調製した。2.5 mol/l の濃度まで溶解しないもの（バリウム塩など）は飽和溶液に近い濃度として調製した。酸化剤溶液は、所定の濃度になるように水に溶解して調製した。

### 2.4.2 測定手順

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  $5 \times 10^{-5}$  mol/l 重金属-A18CC 溶液を 3 ml 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 320 nm における吸光度を測定した。

## 3. 研究結果、および考察

### 3.1 錯体系クロモイオノフォアの合成

A18CC および A15CC の合成は我々が既に報告した方法に基づいて行った。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 および 1-アザ-15-クラウン-5 は環状二級アミンであり、この方法により A18CC および A15CC の針状結晶が得られた。A18CC の収率は約 80% と良好であったが、A15CC の収率は約 50% にとどまった。これは、15員環の歪みのために、1-アザ-15-クラウン-5 の二級アミンの反応性が 1-アザ-18-クラウン-6 の二級アミンの反応性に比べて劣っていることによるものと考えられる。

Co-A18CC 錯体では A18CC と塩化コバルトとを反応させることにより、組成品を沈殿として得ることができる。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。

上記の方法できた錯体系クロモイオノフォアは、Co-A18CC 錯体、Co-A15CC 錯体、Pd-A18CC 錯体及び Pd-A15CC 錯体であった。Co および Pd は解離不活性な錯体を生成するため、カラムクロマトグラフィーによる生成工程においても分解することはなかった。

これに対して、その他の重金属錯体は、生成工程で解離してしまうために、錯体を単離することはできなかった。このため、Co および Pd 以外の錯体とアルカリ金属イオンあるいはアルカリ土類金属イオンをとの反応性を検討する場合には、錯体をその場で配位子と重金属イオンとから合成すること

にした。Fig. 2 に Co および Pd の A18CC 錯体の紫外可視吸収スペクトルを示す。Co 錯体においては、300 nm 以上において可視部にまでわたる幅広いスペクトルを示した。これは、カルボジチオ酸とコバルトとの配位結合に起因する。これに対して、Pd 錯体では、300 nm に極大吸収を持つスペクトルを示した。Co,Pd-A15CC 錯体も Co,Pd-A18CC 錯体とそれぞれ同様な吸収スペクトルを示した。

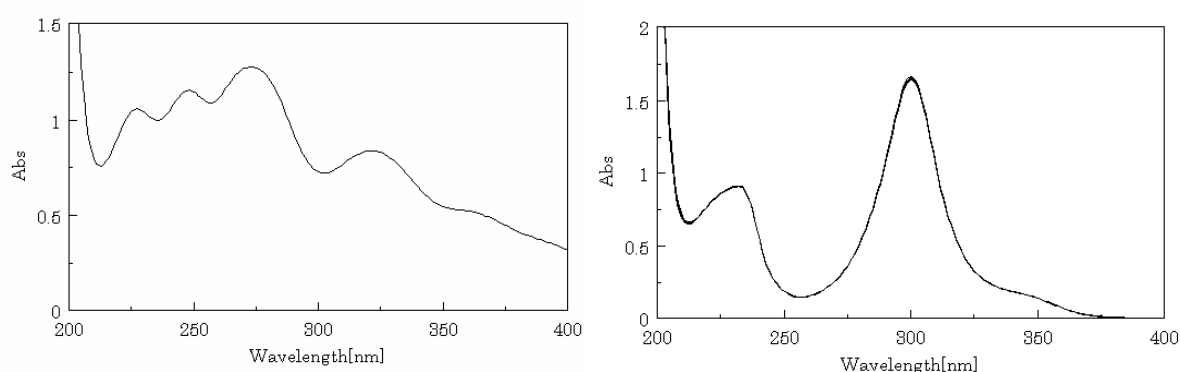


Fig. 2 A : Co-A18CC 錯体の吸収スペクトル , B: Pd-A18CC 錯体の吸収スペクトル  
 [Co- A18CC] =  $2.5 \times 10^{-5}$  mol/l , [Pd- A18CC] =  $2.5 \times 10^{-5}$  mol/l

### 3.2 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反応

錯体系クロモイオノフォアとして， $\text{Ag}^{\text{I}}$ ， $\text{Bi}^{\text{III}}$ ， $\text{Cd}^{\text{II}}$ ， $\text{Co}^{\text{II}}$ ， $\text{Cu}^{\text{II}}$ ， $\text{Fe}^{\text{II}}$ ， $\text{Hg}^{\text{II}}$ ， $\text{In}^{\text{III}}$ ， $\text{Ni}^{\text{II}}$ ， $\text{Pb}^{\text{II}}$ ， $\text{Pd}^{\text{II}}$ ， $\text{U}^{\text{VI}}$ ， $\text{V}^{\text{V}}$  及び  $\text{Zn}^{\text{II}}$  と A18CC および A15CC の錯体を調製した。そして、これらの錯体とアルカリ金属イオン ( $\text{Li}^+$ ， $\text{Na}^+$ ， $\text{K}^+$ ， $\text{Rb}^+$  及び  $\text{Cs}^+$ ) およびアルカリ土類金属イオン ( $\text{Mg}^{2+}$ ， $\text{Ca}^{2+}$ ， $\text{Sr}^{2+}$  及び  $\text{Ba}^{2+}$ ) との反応性について検討した。その結果、錯体の特異的な分解反応が見られたのは、C-A18CC と高濃度の  $\text{Na}^+$  イオンの組み合わせだけであった。錯体が単離できた Co,Pd-A18CC 錯体および Co,Pd-A15CC 錯体のアルカリ金属およびアルカリ土類金属イオンの反応性を Table 1 にまとめた。

Table 1 Co,Pd-A18CC 錯体および Co,Pd-A15CC 錯体のアルカリ金属およびアルカリ土類金属イオンの反応性

	Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Rb <sup>+</sup>	Cs <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Sr <sup>2+</sup>	Ba <sup>2+</sup>
Co-A18CC	×		×	×	×	×	×	×	×
Co-A15CC	×	×	×	×	×	×	×	×	×
Pd-A18CC	×	×	×	×	×	×	×	×	×
Pd-A15CC	×	×	×	×	×	×	×	×	×

[クロモイオノフォア] =  $5 \times 10^{-5}$  mol/l, [アルカリ金属・アルカリ土類金属] = 1.0 mol/l

Table 1 には示していないが、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<sup>+</sup>, Pb<sup>2+</sup>及び Tl<sup>+</sup>についても各錯体系クロモイオノフォアとの反応性についてを検討した。しかし、これらの重金属イオンも各錯体系クロモイオノフォアのスペクトルには影響を与えなかった。一般的な遷移金属イオンは Ag<sup>+</sup>, Pb<sup>2+</sup>及び Tl<sup>+</sup>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、各錯体系クロモイオノフォア中で Co-A18CC 錯体の Na<sup>+</sup>イオンによる分解反応は、極めて特異的であることがわかった。

Fig. 3 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<sup>2+</sup>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、 $1.0 \times 10^{-2}$  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かった。

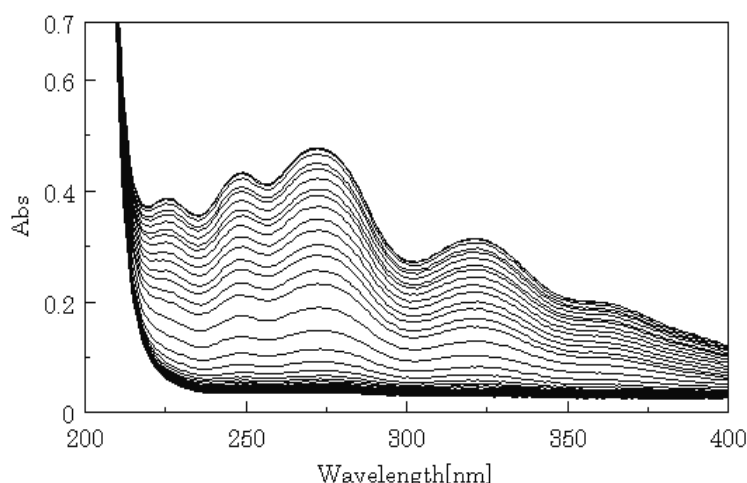


Fig. 3 塩化ナトリウムを添加したときの Co-A18CC 錯体の吸収スペクトル変化  
[Co-A18CC] =  $2.5 \times 10^{-5}$  mol/l  
[NaCl] = 2.5 mol/l

## 3.3 Co-A18CC 錯体の分解反応に及ぼす酸化剤・還元剤の影響

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。コバルトのアゾ錯体の分解反応について、遠藤ら<sup>3)</sup>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、オキシソンのおよび過酸化水素水を用いた。結果を Figs. 4a,b に示す。いずれの酸化剤においても  $1.0 \times 10^{-2}$  mol/l の酸化剤を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。ペルオキシ二硫酸カリウムでは、添加直後に吸光度の急激な減少が見られた。一方、オキシソンを添加した場合には、吸光度が一旦増加してから、その後徐々に減少した。これは、オキシソンによる酸化のために、Co-A18CC 錯体が別の構造へと変化したことによる。このことは吸収スペクトルの変化からも支持された。いずれの酸化剤を添加した場合にも、吸光度が最終的に 0 にならないのは、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。

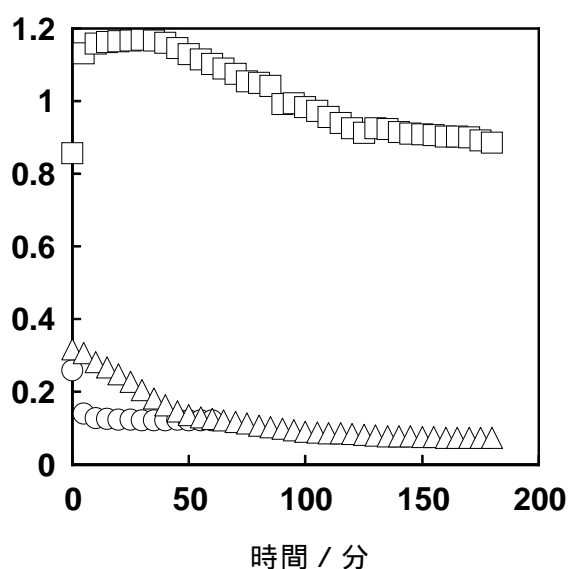


Fig. 4-a 酸化剤を共存させたときの Co-A18CC 錯体の吸光度変化  
 $[\text{Co-A18CC}] = 2.5 \times 10^{-5}$  mol/l  
 酸化剤濃度:  $1.0 \times 10^{-2}$  mol/l  
 : ペルオキシ二硫酸カリウム,  
 : オキシソン,  
 : 過酸化水素  
 検出波長: 273 nm

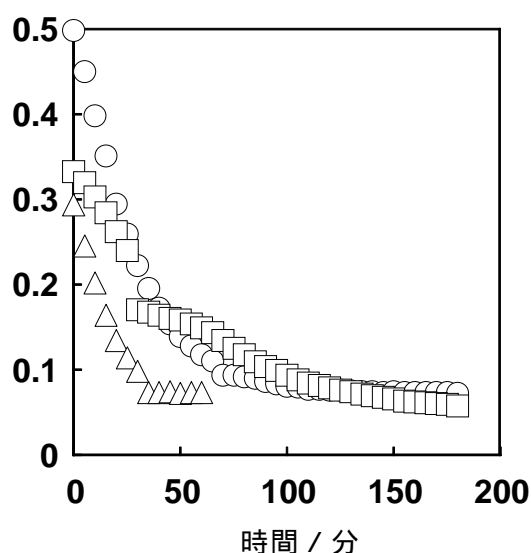


Fig. 4-b 酸化剤を共存させたときの Co-A18CC 錯体の吸光度変化  
 $[\text{Co-A18CC}] = 2.5 \times 10^{-5}$  mol/l  
 酸化剤濃度:  $1.0 \times 10^{-2}$  mol/l  
 : 塩素酸カリウム,  
 : 臭素酸カリウム,  
 : ヨウ素酸カリウム  
 検出波長: 273 nm

酸化剤とは逆に、還元剤の添加により Co-A18CC 錯体の分解は抑制された。例えば、Co-A18CC 錯体の溶解を促進するために添加したメタノールは弱い還元作用を示す。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 錯体の吸光度を測定した結果、



メタノール分率が増加するにつれて，初期の分解反応速度が減少した。メタノール分率が25%を超えると分解反応はほとんど進行しなくなった。

以上の検討結果から，Co-A18CC 錯体の分解反応は，酸化分解により進行することが明らかとなった。

### 3.4 Co-A18CC 錯体の分解反応に及ぼすナトリウムイオン濃度の影響

塩化ナトリウム濃度の影響をペルオキシ二硫酸カリウムを共存させた場合とさせない場合において検討した。結果を Figs. 5a,b に示す。Figs. 5a,b を比較することにより，ペルオキシ二硫酸カリウムの共存によって Co-A18CC 錯体の分解反応が促進されていることがわかる。Fig. 5a で酸化剤は特別共存しなくても酸化反応が進行するのは，溶存酸素による酸化が原因である。また Fig. 5b で吸光度が最終的に0にならないのは，上述したように，生成した分解物がセルの器壁に付着してしまうためことによる。

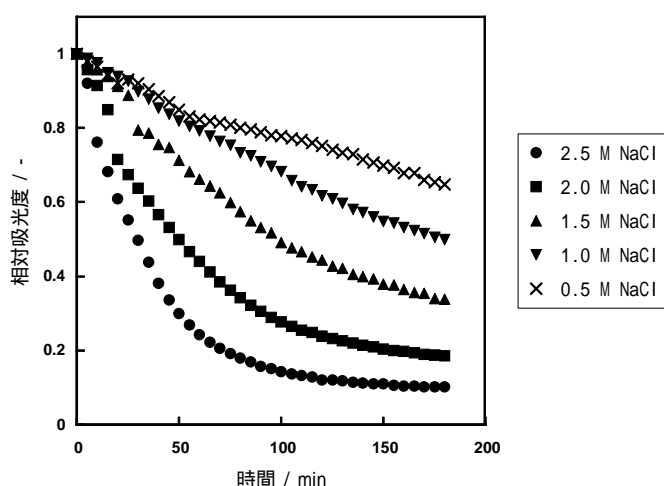


Fig. 5-a ナトリウム濃度の吸光度変化に及ぼす影響

[Co-A18CC] =  $2.5 \times 10^{-5}$  mol/l  
検出波長：273 nm

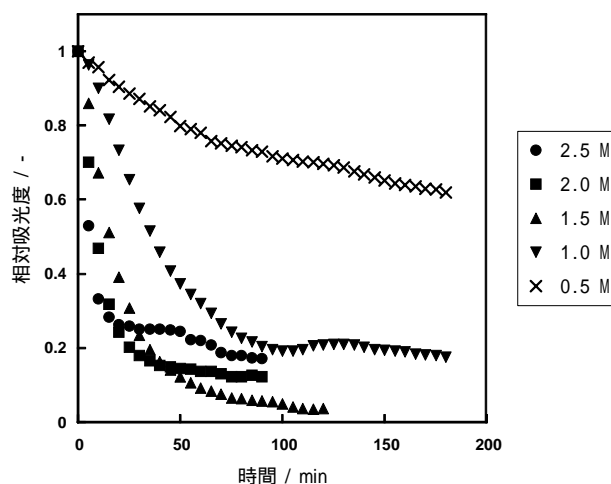


Fig. 5-b ナトリウム濃度の吸光度変化に及ぼす影響

[Co-A18CC] =  $2.5 \times 10^{-5}$  mol/l  
ペルオキシ二硫酸カリウム： $1.0 \times 10^{-2}$  mol/l  
検出波長：273 nm

また，塩化ナトリウム以外のナトリウム塩として，酢酸ナトリウム，硫酸ナトリウムについて添加実験を行った。その結果，Co-A18CC 錯体の分解反応は塩化ナトリウムを添加したときとほぼ同様な挙動を示した。この結果から，Co-A18CC 錯体の分解反応は対イオンの種類にはあまり影響されることがわかった。

### 3.5 速度論的解析

#### 3.3.4 ナトリウム塩による Co-A18CC 錯体の分解反応速度の解析

Co-A18CC 錯体の分解反応を一次反応とした場合、分解速度は  $-d[\text{Co-A18CC}] / dt$  である

から、速度式は、

$$\frac{d[\text{Co-A18CC}]}{dt} = -k[\text{Co-A18CC}] \quad \dots (1)$$

である。これを变形すると、

$$\frac{d[\text{Co-A18CC}]}{[\text{Co-A18CC}]} = -kdt \quad \dots (2)$$

となる。ここで Co-A18CC の吸光度が  $[\text{Co-A18CC}]_0$  である時刻  $t = 0$  から吸光度  $[A]$  の時刻  $t$  まで積分する。

$$\int_{[\text{Co-A18CC}]_0}^{[\text{Co-A18CC}]} \frac{d[\text{Co-A18CC}]}{[\text{Co-A18CC}]} = -\int_0^t kdt \quad \dots (3)$$

この式を整理すると、

$$\ln \frac{[\text{Co-A18CC}]}{[\text{Co-A18CC}]_0} = -kt \quad \dots (4)$$

となる。ここで  $[\text{Co-A18CC}] / [\text{Co-A18CC}]_0$  は相対吸光度となるのでこれを  $A$  とおくと、

$$-\ln A = kt \quad \dots (5)$$

となる。

式(5)を用いて解析したプロットを Fig. 6 に示す。一次反応としてプロットした場合には各濃度で直線性が得られた。しかし、二次反応としてプロットした場合には直線からのずれがみられた。このことから、ナトリウム塩による Co-A18CC 錯体の分解反応は二次反応になるものと考えられる。この直線の傾きが見かけの反応速度定数であり、これはナトリウム塩濃度の関数となる。

そこで、見かけの反応速度定数をナトリウム塩濃度に対してプロットした時のグラフを Fig. 7 に示す。このプロットは二次式を用いる最小二乗法でフィッティングでき、ナトリウム塩による Co-A18CC 錯体の分解反応は二次反応になるものと考えられる。以上のことから次のような分解反応速度式が得られた。

$$\frac{d[\text{Co-A18CC}]}{dt} = -7.4 \times 10^{-5} [\text{Na}^+]^2 [\text{Co-A18CC}]$$

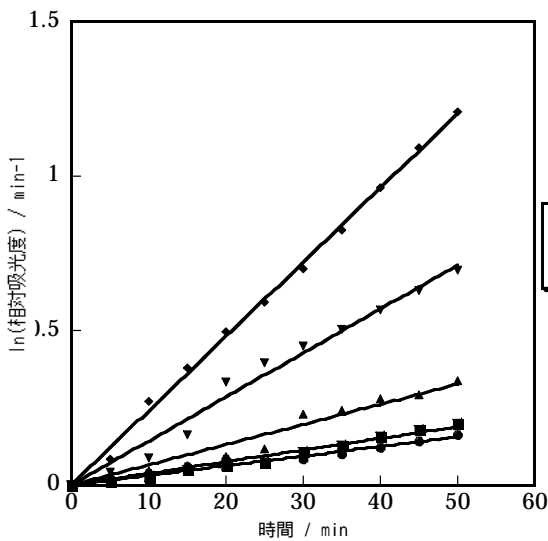


Fig. 6 Co-A18CC 錯体の分解反応の一次解析プロット

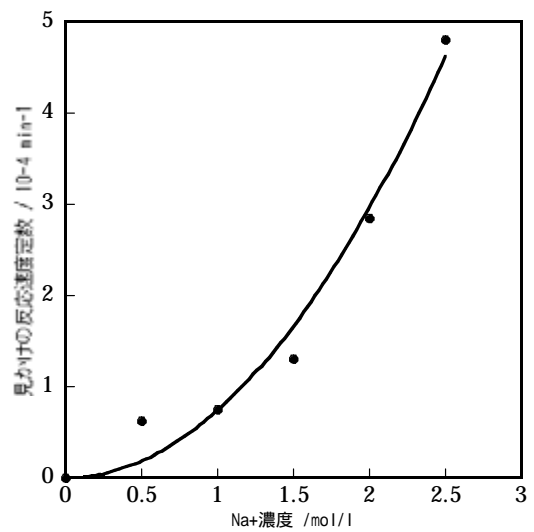


Fig. 7 分解反応速度とナトリウムイオン濃度との関係

#### 4. まとめ

錯体系クロモイオノフォアとして、モノアザクラウン *n*-(カルボジチオ酸)-重金属錯体を合成し、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検討した。その結果、ビス(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)コバルト(以下、コバルト-A18CC 錯体)が、ナトリウムイオンが共存するときのみ特異的に分解することを見出した。また、この分解反応が酸化分解によって生じることを明らかにした。分解反応の速度解析の結果、分解反応は、コバルト-A18CC 錯体の濃度に一次に依存し、その見かけの分解反応速度定数は、ナトリウムイオン濃度の二次に依存することを明らかにした。

すでに、この分解反応を利用する高濃度ナトリウムイオンのフロー分析法を開発し、本研究の知見を用いて高濃度ナトリウムイオンのフロー分析法の高性能化を図ることができた。現在、この方法を製塩工程におけるナトリウムイオンのモニタリングに適用する検討を行うと同時に、モノアザクラウン *n*-(カルボジチオ酸)-重金属錯体と、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオンとの相互作用をより詳細に解析するために、流れ分析法を用いた解析手法の検討を行っている。

#### 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15年度研究助成(助成番号0303)により、行われたものである。ここに感謝の意を表す。

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 , ふんせき , 1996 , 128.

## Kinetic analysis of catalytic decomposition of chelate-chromoionophore for prompt and accurate determination of sodium in concentrated sea water

UEHARA Nobuo

Utsumoniya University, Faculty of Engineering, Department of Applied Chemistry

### Summary

#### 1. Introduction

Precious and accurate analytical methods for sodium in concentrated sea water have been required in a manufacture process in salt plants. We have developed a direct analytical method for sodium ion in a concentrated sea water by a flow injection analysis (FIA) using a decomposition reaction of a chelate-chromoionophore. In this study, we investigated a kinetic analysis of the catalytic decomposition of the chelate-chromoionophore with sodium ion for the FIA analysis of sodium in concentrated sea water.

#### 2. Experiment

Ammonium 1, 4, 7, 10, 13- pentaaza- 16- azacyclooctadecane-*N*- carbodithioate (A18CC) was synthesized from 1-aza-18-crown-6 and carbondisulfide. Heavy metal-chelates of A18CC were synthesized from A18CC and chloride salts of heavy metal. Absorbance of heavy metal-chelates of A18CC was monitored at appropriate wavelength after mixing heavy metal-chelates of A18CC solution and alkali, alkaline earth metal chloride solutions.

#### 3. Results and discussion

A specific catalytic decomposition of heavy metal-chelates of A18CC was observed in a combination of only Co<sup>II</sup>-A18CC and sodium ion among various combination of heavy metal-ionophores and alkali, alkaline earth metal ions. Some oxidants, such as peroxodisulfide, prompted the decomposition, whereas some reductants, such as methanol, inhibited the decomposition. A kinetic analysis of the decomposition reaction of Co<sup>II</sup>-A18CC with sodium ion indicated that the reaction was obeyed with first order for concentration of Co<sup>II</sup>-A18CC and second order for sodium ion.

The resulting expression is as follows;

$$\frac{d[\text{Co - A18CC}]}{dt} = -7.4 \times 10^{-5} [\text{Na}^+]^2 [\text{Co - A18CC}]$$