

メタロホストを用いた海水中リチウムイオンの吸光・蛍光分析法の開発

勝田 正一, 工藤 義広

千葉大学大学院理学研究科

概要 リチウム(Li)は近年二次電池等の材料として注目され、その需要が急激に伸びている。現在、Li は主に鉱石や塩湖かん水から採取されているが、海水も将来的な Li 採取源として期待されている。海水等の天然かん水から Li を取り出す場合、その Li 含有量を正確に評価(分析)することが重要である。しかし、通常 Li の濃度は共存するナトリウム(Na)の濃度に比べて非常に低いため、その分析は困難である。助成研究者らは最近、Li⁺を極めて選択的に捕捉する新しいメタロホスト化合物(3,5-ジメチルアニソール)ルテニウム三核錯体([Ru(DMA)(pyO₂)₃)]を創製した。本研究では、この化合物を Li⁺の抽出吸光分析及び抽出蛍光分析に応用し、海水等の天然かん水中に含まれる Li⁺を高感度・高精度に定量可能な分析法の開発を目指した。

ジクロロメタンに配位子(L)として[Ru(DMA)(pyO₂)₃]を溶かし、これを金属イオン(M⁺)と疎水性陰イオン(A⁻)を含む水溶液と振り混ぜると、M⁺はイオン対錯体(ML⁺A⁻)となって有機相に抽出される。このとき、A⁻として色素イオンや蛍光性イオンを用いれば、有機相の ML⁺A⁻による光吸収または蛍光を測定することによって、初めの水溶液に含まれていた M⁺の量を求めることができる。本研究では、A⁻として三種類の色素及び蛍光性イオンを検討した。

はじめに、M⁺=Li⁺、Na⁺の場合について抽出平衡を調べた結果、A⁻として 3',3'',5',5''-テトラブロモフェノールフタレインエチルエステルイオン(TBPE⁻)を用いたときに最も高い Li⁺抽出性と Li⁺/Na⁺選択性が認められた。また、Li⁺と共に抽出される少量の Na⁺は、有機相を水で洗浄することによって選択的に除去し得ることがわかった。そこで、Li⁺を含む試験水から[Ru(DMA)(pyO₂)₃]と TBPE⁻を用いてジクロロメタンに抽出し、有機相を水で洗浄した後、その吸光度を測定する方法で Li⁺を定量した。

この方法によって、試料中に Li⁺の約 1,000 倍の Na⁺ が共存する場合でも、10⁻⁵ mol/L(約 0.1 ppm)レベルの希薄な Li⁺を定量できることが示された。一方、海水(Li⁺の約 20,000 倍の Na⁺を含有)に適用するには、更なる改良が必要であることがわかった。

1. 研究目的

リチウム(Li)は近年二次電池などのバッテリーの材料として注目され、その需要が急激に伸びている。現在、Li は主に鉱石や塩湖かん水から採取されているが、海水も膨大な量の Li を Li⁺イオンとして含有しているため、将来的な採取源として期待される。海水等の塩水から資源として Li を取り出す場合、その塩水中にどれだけの Li が含まれるかを正確に評価(分析)することが重要である。しかし、海水に含まれる Li は共存するナトリウム(Na)等に比べると濃度が非常に低いため、その分離と同様に分析も困難で

ある。一般に、海水中の Li の定量分析は、原子吸光分析や ICP 発光分析のような原子スペクトル分析法を用いて行われることが多い。この場合、海水をそのまま分析に供すると、高濃度の塩による干渉や分析機器へのダメージが大きいため、試料を十分に希釈してから分析する。その結果、Li 濃度が一層低下するため、定量誤差はどうしても大きくなってしまう。

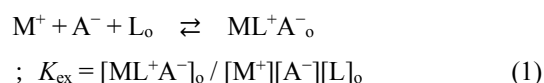
金属イオンの化学的な分析法としては、特定の金属イオンと選択的に反応する錯形成剤(ホスト分子)を用いる方法がある。具体的には、選択性に優れたホスト分子を感

応物質として組み込んだセンサー(イオン選択電極)による分析法や、ホスト分子による錯形成反応・抽出反応にともなう発色や発光を利用した光分析法などである^[1]。ただし、海水のように Na⁺を大過剰に含む試料中の Li⁺を定量するためには、非常に高い Li⁺選択性が要求される。従来報告されているクラウンエーテル等のホスト分子では、そのような高 Li⁺選択性を持つものは知られていない。これは、LiとNaが周期表上で隣り合う同族元素で互いに化学的性質が似ていることや、Li⁺のほうが Na⁺よりも水溶液中での水和が強いことなどが原因である。

筆者らは以前、当財団等の助成を受けて、Li⁺を選択的に捕捉する新しいホスト化合物を創製した^[2-4]。この化合物は環状構造を有する有機ルテニウム三核錯体であり、近年新しいホスト分子として注目されているメタロホスト(構造中に金属原子を含むホスト分子)の一種である。従来のクラウンエーテルなどの有機ホストよりも格段に優れた選択性を持ち、これを抽出剤に用いることによって海水中のリチウムイオンを高選択的に分離できることを示した。その後もより優れたメタロホストの開発を進めており、最近報告した 1,2-ピリジンジオラート(pyO₂²⁻)を架橋配位子とする (17^β-3,5-ジメチルアニソール)ルテニウム三核錯体 ([Ru(DMA)(pyO₂)₃, Fig. 1)では、ピクリン酸イオン(Pic⁻)を対イオンとして Li⁺と Na⁺をジクロロメタンに抽出する際の分離係数が 70,000 に達した^[5]。[Ru(DMA)(pyO₂)₃は、これまでに分離係数が評価されているホスト分子の中では最高の Li⁺選択性を有する。本研究では、この Li⁺に対して‘超選択的’なメタロホストを Li⁺の抽出吸光光度分析および抽出蛍光光度分析に応用し、海水等の天然かん水に含まれる Li⁺を高感度・高精度に定量可能な新しい分析法を開発することを目的とした。

2. 研究方法

疎水性の有機溶媒(本研究ではジクロロメタン)に配位子(L)として[Ru(DMA)(pyO₂)₃を溶かし、これを金属イオン M⁺の水溶液と振り混ぜると、L と M⁺が水相で錯イオン ML⁺を生成する。一価の疎水性陰イオン A⁻が共存する場合には、ML⁺と A⁻が無電荷のイオン対錯体 ML⁺A⁻となって有機相に抽出される。これらの反応は、次の化学反応式で表せる。



ここで、添え字 o は有機相の化学種、添え字なしは水相の化学種を表す。このとき、A⁻が色素イオンや蛍光性イオンであれば、有機相の ML⁺A⁻による光吸収または蛍光を測定することによって、初めに水溶液に含まれていた M⁺の量を求めることができる。本研究では、A⁻として可視領域([Ru(DMA)(pyO₂)₃が光吸収を示さない青色領域)に強い光吸収を示す二種類の色素陰イオン(3',3'',5',5''-テトラプロモフェノールフタレインエチルエステルイオン(TBPE⁻)および 2,6-ジクロロインドフェノラートイオン(DCIP⁻))と、一種類の蛍光性イオン(9,10-ジメトキシアントラセン-2-スルホン酸イオン(DAS⁻))を検討した。これらの A⁻のうち、TBPE⁻および DCIP⁻の構造式を、先に抽出挙動を調べた Pic⁻の構造式とともに、Fig. 2 に示す。なお、

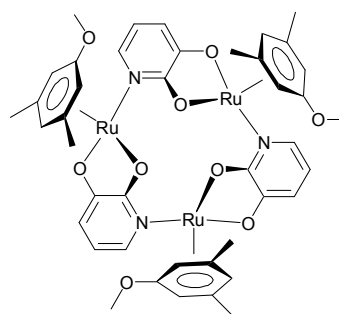


Fig. 1. Structural formula of [Ru(DMA)(pyO₂)₃

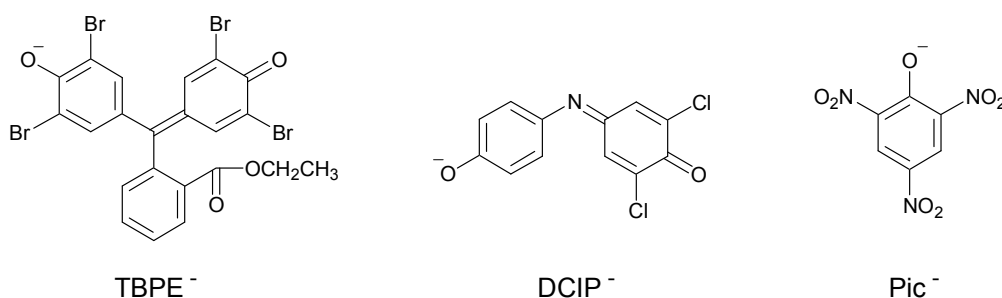


Fig. 2. Structural formulas of hydrophobic anions (A⁻)

Pic⁻は有機相中での吸収極大が 350 nm 付近にあり、これは[Ru(DMA)(pyO₂)₃]の吸収波長と重なるため、吸光光度分析に利用することはできない。

2. 1 試薬および装置

[Ru(DMA)(pyO₂)₃]の前報⁵⁾に従って合成した。ジクロロメタンは市販の特級品を蒸留により精製した。水はイオン交換水を更に Milli-Q Labo システム(Millipore)を用いて精製した。硝酸(関東化学, 精密分析用)、塩化リチウム(和光純薬, 純度 99.9%以上)、テトラプロモフェノールフタレインエチルエステルカリウム(東京化成, 純度 98.0%以上)、2,6-ジクロロインドフェノールナトリウム二水和物(東京化成, 純度 95.0%以上)、9,10-ジメトキシアントラセン-2-スルホン酸ナトリウム(東京化成, 純度 98.0%以上)は、市販品をそのまま用いた。原子吸光分析に用いるナトリウム標準溶液は、塩化ナトリウム(関東化学, 特級)を減圧下 250°Cで 24 時間乾燥させた後、純水に溶かして調製した。同用のリチウム標準溶液は、市販の 1,000 mg/L 標準溶液(関東化学, 原子吸光分析用)を適宜希釈して調製した。いずれの標準溶液に対しても、塩酸(関東化学, 精密分析用)を 0.06 mol/L になるように加えた。人工海水は JIS K2510⁶⁾に従って調製し、適宜塩化リチウムを加えた。上記以外の試薬類は全て市販の特級品をそのまま用いた。

吸収スペクトル測定、蛍光スペクトル測定、原子吸光測定(または炎光測定)には、島津 UV-1800 紫外可視分光光度計、日本分光 FP-777 分光蛍光光度計、日立 Z-5000 偏光ゼーマン原子吸光光度計をそれぞれ用いた。

2. 2 抽出実験と分配比の決定

通常、抽出実験は以下の方法で行った。まず、(1-5)×10⁻⁴ mol/L の LiCl 水溶液(または人工海水)5 mL、4×10⁻³ mol/L の A⁻エタノール溶液 2.5 mL、5×10⁻³ mol/L のリン酸緩衝溶液(pH 8.2-8.3)5 mL を混合し、水を加えて全容 50 mL の水溶液を調製した。この水溶液 28 mL と、2×10⁻⁴-1×10⁻³ mol/L の[Ru(DMA)(pyO₂)₃]ジクロロメタン溶液 7 mL をテフロン製の遠沈管に入れ、25°Cの室内で振とう機を用いて 24 時間振り混ぜることにより、平衡化させた。その後、水相と有機相の分離のため、3,000 rpm の回転速度で 5 分間遠心分離を行った。

抽出された金属イオンを定量する際は、有機相の一部をテフロン製のピーカーに移し、溶媒留去後に硝酸 2 mL を加えて加熱し、[Ru(DMA)(pyO₂)₃]を分解させた。蒸発

乾固後、残渣を既知量の 0.06 mol/L 塩酸に再溶解し、その溶液に含まれる Li⁺および Na⁺の濃度を、フレーム原子吸光分析法または炎光分析法により測定した。これらのアルカリ金属イオンの分配比 D は、抽出平衡時の(有機相中の濃度) / (水相中の濃度)と定義し、測定結果から算出した。

2. 3 有機相の相洗浄と吸光・蛍光スペクトル測定

抽出実験の後、有機相の一部を別のテフロン製遠沈管にとり、同体積の水を加えた後、25°Cの室内で振とう機を用いて 15 分間振り混ぜた。遠心分離後、有機相について更に同様の相洗浄操作を繰り返した(最大 3 回まで)。各相洗浄後の有機相中のアルカリ金属イオン濃度を、前述の方法により測定した。また、最終相洗浄後の有機相について、ジクロロメタンで適宜希釈した後、可視吸収スペクトルまたは蛍光スペクトルを測定した。

3. 研究結果と考察

3. 1 Li⁺および Na⁺の抽出挙動

本抽出系が抽出吸光光度分析への応用に十分な抽出能力と選択性があるかどうかを確かめるために、その抽出挙動を平衡論的に解析・評価した。(1)式の抽出反応の平衡定数 K_{ex} は、次のように定義される。

$$K_{ex} = [ML^+A^-]_o / [M^+][A^-][L]_o \quad (2)$$

アルカリ金属イオンの分配比 D が近似的に $[ML^+A^-]_o / [M^+]$ に等しいとみなせるとき、(2)式から以下の式が導かれる。

$$\log(D/[A^-]) = \log K_{ex} + \log [L]_o \quad (3)$$

A⁻が TBPE⁻および DCIP⁻の場合について、Li⁺と Na⁺の $\log(D/[A^-])$ vs. $\log [L]_o$ プロットを Fig. 3 に示す。ここで、 $[L]_o$ および $[A^-]$ の値は、 $[ML^+A^-]_o$ の実測値を用いてマスバランスから算出した。(3)式から予想されるように $\log(D/[A^-])$ と $\log [L]_o$ の間に傾き 1 の直線関係が見られることから、これらのアルカリ金属イオンが ML^+A^- の組成で抽出されていることが証明された。(3)式にもとづいて決定された K_{ex} の値を、Pic⁻の場合の値とともに Table 1 に示す。また、Li⁺と Na⁺の同条件における分配比の比 (K_{ex} の比に相当)を分離係数 SF として同表に示す。

K_{ex} の値からわかるように、いずれの A⁻の場合も、Li⁺のほうが Na⁺よりも抽出されやすい。しかし、その抽出性と選択性は A⁻の種類によって大きく異なっている。Li⁺の抽出性は TBPE⁻ ≫ Pic⁻ > DCIP⁻ の順に低下しており、この

Table 1. Equilibrium constants for the extraction of alkali metal picrates with neutral macrocyclic complexes in dichloromethane at 25°C

Anion	K_{ex} (mol ⁻² ·L ²)		
	Na ⁺	SF ^a	
Li ⁺			
TBPE ⁻	$(3.5 \pm 0.1) \times 10^{10}$	$(3.5 \pm 0.7) \times 10^6$	1.0×10^4
DCIP ⁻	$(3.5 \pm 0.7) \times 10^6$	$(3.0 \pm 0.1) \times 10^4$	1.2×10^2
Pic ^{-b}	$(1.0 \pm 0.2) \times 10^8$	$(1.4 \pm 0.4) \times 10^3$	7.1×10^4

序列は A⁻の疎水性に支配されていると考えられる。一方、Li⁺/Na⁺間の選択性を表す SF の値は、Pic⁻ > TBPE⁻ ≫ DCIP⁻の順になっている。TBPE⁻を用いたときの SF 値 (1.0×10^4) は非常に大きな値であるが、Pic⁻の場合 (7.0×10^4) に比べると小さい。DCIP⁻での SF 値 (1.2×10^2) は、Pic⁻や TBPE⁻の場合よりも著しく小さい。A⁻の種類によって選択性が大きく異なる理由は、現時点では明らかでない。吸光光度分析への応用という観点では、DCIP⁻の使用は抽出性・選択性の両面から適切ではないと考えられる。よって、吸光光度分析への応用は、TBPE⁻のみについて検討することとした。なお、TBPEはカリウム塩 (TBPE-K) として用いるが、K⁺の抽出は全く認められなかった。

3. 2 相洗浄による Na⁺の除去

[Ru(DMA)(pyO₂)₃] と TBPE⁻による抽出系は非常に優れた Li⁺/Na⁺選択性を有するが、海水には物質量比で Li⁺の約 2 万倍の Na⁺が存在するため、Li⁺を定量的に抽出するための条件では、Na⁺も相当量が共抽出されてしまう。そこで、抽出後の有機相 (Li⁺ と Na⁺ を含む) に対して、純水と振り混ぜる相洗浄を行い、Na⁺の選択的な除去が可能かどうかを検討した。相洗浄は、以前の研究^[4,5]を参考にして、有機相と水の体積比を 1:1 として 15 分間振り混ぜることによって行った。また、この相洗浄操作を 3 回まで繰り返し、各洗浄後の有機相に残存した Li⁺および Na⁺の濃度を原子吸光分析法で測定した。Fig. 4 に各洗浄回に対応する有機相中の Li⁺および Na⁺の残存率を示す。なお、残存率は最初の有機相中の含有量を 100 とした場合の相対値である。Li⁺は相洗浄を繰り返しても全く除去されないのに対し、Na⁺は 2 回以上の洗浄によって 99%以上が除去されており、相洗浄の有効性が実証された。このような操作で

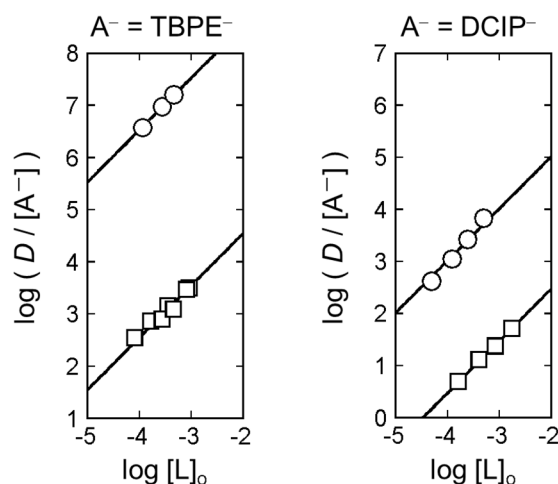


Fig. 3. Plots of $\log(D/[A^-])$ vs. $\log [L]_o$ for Li⁺ (○) and Na⁺ (□)

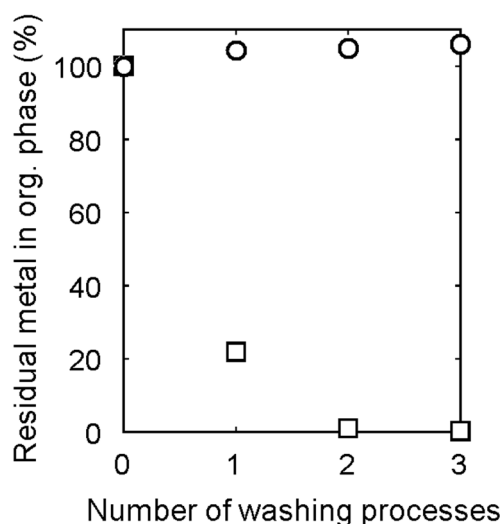


Fig. 4. Effect of washing with water for the organic phase containing Li⁺ (○) and Na⁺ (□)

Na⁺を有機相から選択的に除去できるのは、[Ru(DMA)(pyO₂)₃]の空孔に適合するLi⁺は[Ru(DMA)(pyO₂)₃]と熱力学的・速度論的に安定な錯体を生成し得るのに対し、空孔よりもサイズの大きいNa⁺は[Ru(DMA)(pyO₂)₃]との錯体が不安定で、容易に分解するためと考えられる。

3.3 Li⁺の抽出による有機相中の吸収スペクトルの変化

以上の検討から、Li⁺とNa⁺を含む試験水から[Ru(DMA)(pyO₂)₃]とTBPE⁻を用いてジクロロメタンへの抽出を行い、その後有機相について水による洗浄を2回行うこととした。相洗浄後の有機相の可視吸収スペクトルをFig. 5に示す。比較のため、Li⁺を入れずに行ったブランク実験によるスペクトルも同図に示す。Li⁺の有無に関わらず608 nmに吸収極大が見られるが、Li⁺の存在によってその吸光度が増大している。この吸光度の増大はイオン対LiL⁺A⁻に由来するものと考えられる。そこで、水相のLi⁺初濃度を変化させて同様の実験を行い、608 nmの吸光度の変化を調べることにした。なお、ブランクの光吸収は、相洗浄を繰り返しても除くことができず、また、[Ru(DMA)(pyO₂)₃]を加えないときには見られないことから、[Ru(DMA)(pyO₂)₃]とTBPE⁻との反応生成物に由来することが示唆された。

3.4 Li⁺の濃度と吸光度の関係

水相のLi⁺初濃度と抽出後の有機相の吸光度との関係を、初めにLiClの水溶液を用いて調べた。なお、抽出前の水相は、Li⁺を(1-5)×10⁻⁵ mol/L、リン酸緩衝液由来のNa⁺を1×10⁻² mol/Lの濃度で含んでいる。また、水相のTBPE⁻の初濃度は2×10⁻⁴ mol/L、有機相の[Ru(DMA)(pyO₂)₃]の初濃度は4×10⁻⁴ mol/L、相洗浄の回数は2回とし、抽出後の有機相を10倍希釈してから吸光度(608 nm)を測定した。結果をFig. 6(○)に示す。Na⁺がLi⁺の200-1,000倍共存する条件であるが、吸光度とLi⁺濃度との間に良好な直線関係が見られる。ブランク(Li⁺非添加)時の吸光度が約0.6あるが、直線の傾きは1.7×10⁴ mol⁻¹ Lである。以上の結果から、本法を用いて、Li⁺の1,000倍程度過剰なNa⁺を含む試料について、10⁻⁵ mol/Lレベルの希薄なLi⁺を定量可能であることが示された。

次に、Li⁺を2×10⁻⁵-1×10⁻⁴ mol/Lの濃度で含む人工海水を水相の1/10容加えて、同様の実験を行った。結果

をFig. 6(●)に示す。この場合、ブランクの吸光度はLiCl水溶液を用いた場合とほとんど等しいが、Li⁺を加えても吸光度の増大が見られなかった。これは、人工海水中のNa⁺濃度が非常に高い(0.48 mol/L, Li⁺の5,000-20,000倍)ため、[Ru(DMA)(pyO₂)₃]の大部分がNa⁺の抽出に消費されてしまい、Li⁺がほとんど抽出されていないことを示唆している。[Ru(DMA)(pyO₂)₃]の濃度を高くすればLi⁺の抽出は増すと予想されるが、ブランクの吸光度も増大するため、実用的ではない。従って、海水の分析への適用は現状では困難である。

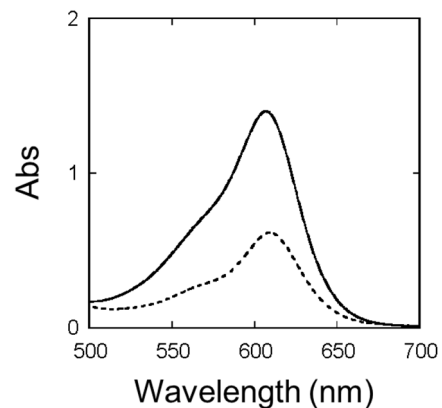


Fig. 5. Absorption spectrum (—) of the organic phase after extraction of Li⁺ (5×10⁻⁵ mol/L) with L and TBPE⁻ and that (---) of the blank without Li⁺

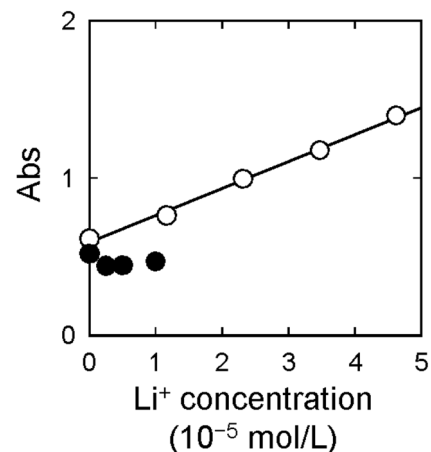


Fig. 6. Absorbance at 608 nm of the organic phase after extraction of Li⁺ with L and TBPE⁻ as a function of the initial aqueous concentration of Li⁺.

Aqueous phase:

- containing LiCl, TBPE-K, and sodium phosphate buffer
- containing artificial seawater, LiCl, TBPE-K, and sodium phosphate buffer

3. 5 蛍光分析への応用性の検討

A⁻として蛍光性イオンの DAS⁻を用いて、色素陰イオンの場合と同様の検討を行った。[Ru(DMA)(pyO₂)₃] と DAS⁻によるアルカリ金属イオンのジクロロメタンへの抽出について平衡解析を行った結果、 K_{ex} 値は Li⁺で $2.5 \times 10^8 \text{ mol}^{-2} \cdot \text{L}^2$ 、Na⁺で $2.5 \times 10^8 \text{ mol}^{-2} \cdot \text{L}^2$ 、SF 値は 1×10^4 と見積もられた。従って、DAS⁻の場合、Li⁺の抽出性は Pic⁻の場合に近く、また Li⁺/Na⁺ 間の抽出選択性は TBPE⁻の場合とほぼ等しい。また、抽出後の有機相について水による相洗浄を検討した結果、TBPE⁻の場合と同程度に Na⁺が除去されることがわかった。

抽出・相洗浄操作後の有機相について励起スペクトルおよび蛍光スペクトルを測定した結果、それぞれの極大波長は 404.5 nm と 474.0 nm に観測された。そこで、励起波長と蛍光測定波長を上記の波長に設定し、水相中の Li⁺の初濃度と有機相の蛍光強度との関係を調べた。しかし、ブランクの蛍光が非常に強く、また、蛍光強度が Li⁺濃度によってあまり変化しないという結果であった。これらの原因はまだ不明であり、更なる検討を行っている。

4. 結論および今後の課題

大環状ルテニウム三核錯体[Ru(DMA)(pyO₂)₃] は配位子として非常に高い Li⁺選択性を有するが、イオン対抽出におけるその Li⁺の抽出性と Li⁺/Na⁺間選択性は、用いる対陰イオン A⁻の種類によって大きな影響を受けることがわかった。本研究で吸光光度分析および蛍光光度分析のために用いた 3 種類の A⁻では、いずれも先に報告した Pic⁻の場合に比べると、Li⁺/Na⁺間選択性が低かった。Na⁺

を大過剰量含む試料から Li⁺の抽出を行う場合には、Na⁺の共抽出は避けられないが、抽出後の有機相を水で洗浄することにより Na⁺を効果的に除去できることを見いだした。陰イオンに TBPE⁻を用いた抽出吸光光度法により、試料中に Li⁺の約 1,000 倍の Na⁺が含まれる場合でも、 10^{-5} mol/L (約 0.1 ppm) レベルの希薄な Li⁺を定量し得ることを示した。ただし、Na⁺の濃度が海水のように非常に高い場合は、Li⁺が十分に抽出されないという問題が生じた。現在、この問題を解決するために、Li⁺を抽出する際は選択性の高い Pic⁻を A⁻として用い、抽出後の有機相を TBPE⁻や DAS⁻を含む水溶液と振り混ぜることによって A⁻を交換する方法を検討中である。

最後に、本研究をご支援いただいた公益財団法人ソルト・サイエンス研究財団に深く感謝いたします。

5. 文献

- 1) 武田裕行編：“機能性大環状化合物の分析化学への応用”，(1990), (アイピーシー).
- 2) S. Katsuta, Y. Iwabe, Y. Kato, Y. Kudo, Y. Takeda: *Inorg. Chim. Acta.*, **361**, 103 (2008).
- 3) S. Katsuta, T. Imoto, Y. Kudo, Y. Takeda: *Anal. Sci.*, **24**, 1215 (2008).
- 4) S. Katsuta, H. Nomura, T. Egashira, T. Imoto, Y. Kudo, Y. Takeda: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **84**, 259 (2011).
- 5) S. Katsuta, H. Nomura, T. Egashira, N. Kanaya, Y. Kudo: *New J. Chem.*, **37**, 3634 (2013).
- 6) JIS K 2510, 潤滑油さび止め性能試験方法 (1980).

Development of Absorption and Fluorescence Analysis Methods of Lithium Ions in Seawater Using Metallohosts

Shoichi Katsuta, Yoshihiro Kudo

Graduate School of Science, Chiba University

Summary

In recent years, lithium (Li) has attracted much attention as the material used for secondary batteries, and the demand increases rapidly. At present Li is mainly extracted from an ore and salt lake salt water, but seawater is also expected as a future Li extraction source. When taking Li out from the natural salt water such as seawater, it is important to correctly evaluate (or analyze) the concentration of Li. But the analysis is difficult because the concentration of Li is generally much lower than that of sodium (Na). We recently created a new metallohost compound, (3,5-dimethylanisole)ruthenium trinuclear complex ($[\text{Ru}(\text{DMA})(\text{pyO}_2)]_3$), which captures Li^+ with very high selectivity. In this study, we applied this compound to an extraction - spectrophotometric or fluorescence analysis of Li^+ and aimed at development of the new sensitive and accurate analytical method for Li^+ in the natural salt water such as seawater.

When mixing an aqueous solution containing an alkali metal ion (M^+) with a dichloromethane solution of the ligand ($\text{L} = [\text{Ru}(\text{DMA})(\text{pyO}_2)]_3$) in the presence of a hydrophobic anion (A^-), M^+ is extracted as an ion-pair complex (ML^+A^-). If using a dye ion or a fluorescent ion as A^- , the concentration of M^+ in the initial aqueous solution can be determined by measuring the light absorption or emission of the organic phase. In this study, three kinds of dye or fluorescent ions were examined as A^- . From analysis of the extraction equilibria, the highest Li^+ extractability and the highest Li^+/Na^+ selectivity were observed when using 3',3'',5',5''-tetrabromophenolphthalein ethyl ester (TBPE^-) as A^- . In addition, a small amount of Na^+ co-extracted with Li^+ could be removed by washing the organic phase with water. Then, the determination of Li^+ in an aqueous sample was performed by extraction of Li^+ with $[\text{Ru}(\text{DMA})(\text{pyO}_2)]_3$ and TBPE^- , washing of the organic phase with water, and absorbance measurements of the organic phase. By this method, Li^+ on the order of 10^{-5} mol/L (ca. 100 ppb) can be determined even if 1000-fold excess of Na^+ coexists in the sample. However, further improvement is necessary to apply this method to seawater that contains about 20,000-fold excess of Na^+ over Li^+ .