ノ ー ト

ポリテトラフルオロエチレンチューブ予備濃縮法を利用する *N,N'*-ビス(サリチリデン)-2,3-ジアミノベンゾフランによる蒸 留水中マグネシウムの蛍光分析

渡辺 邦洋^①, 岡田 卓也^①, 板垣 昌幸^①

Fluorometric analysis of a trace amount of magnesium in distilled water by on-line preconcentration using a PTFE capillary tube

Kunihiro WATANABE^①, Takuya OKADA^① and Masayuki ITAGAKI^①

^① Department of Pure and Applied Chemistry, Faculty of Science and Technology, Tokyo University of Science,
2641, Yamazaki, Noda-shi, Chiba 278-5810

(Received 4 April 2002, Accepted 17 October 2002)

The flow injection fluorometry of an ultra-trace amount of magnesium ion was investigated by an on-line concentration method using a PTFE tube. In a weak alkaline solution, magnesium ions were adsorbed and concentrated on the inner surface of a PTFE tube which had been treated with a 2 M NaOH solution for 3 hours at 70°C. Then, magnesium adsorbed on PTFE was eluted with 0.1 M HCl quantitatively, and then mixed with a *N,N'*-bis-salicylidene-2,3-diaminobenzofuran (SABF) dioxane solution and dimethylamine buffer. Magnesium ions reacted with SABF and formed a Mg-SABF complex in the flow tube, and was determined by on-line fluorometry. Although the presence of calcium ions interfered with the concentration of magnesium, it was removed by the addition of *o,o'*-bis(2-aminoethyl)ethyleneglycol-*N,N,N',N'*-tetraacetic acid (GEDTA) as a masking agent. The optimum conditions were as follows: inner diameter of PTFE tube, 0.5 mm; length of PTFE tube, 3 m; concentration pH, 10.3; sample flow rate, 2 ml/min; complexing pH, 10.4; concentration time, 3 min; carrier, 50% dioxane; measurement wavelength: $E_x = 475$ nm, $E_m = 545$ nm. The detection limit was 82 ppt. The result for the determination of magnesium was 3.1 ppb in distilled water, which shows good agreement with the value obtained by ICP-AES.

Keywords : on-line concentration; adsorption on PTFE tube; magnesium(II); FIA; distilled water.

1 緒 言

Mg²⁺は環境水中に最も多く含まれる金属の一つであり、精製水中にも微量ではあるが含まれる。したがって Mg²⁺の高感度分析法は精製水の品質評価に利用できることから重要である。精製水の分析には誘導結合プラズマ発光分析法 (ICP-AES) や原子吸光法 (AAS) が使用されるが、簡便である点では吸光光度法や蛍光法が優れている。しかし、これらの方法は ppb レベルの分析を濃縮なしで実現

するのは困難である。そこで簡便な予備濃縮を併用する分析法の開発を試みた。濃縮法は、既報^①で Mg²⁺の吸着濃縮現象を確認した、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) チューブを使用することにした。

PTFE チューブ予備濃縮法^②は、アルカリ処理を施した PTFE 内表面に、金属イオンが吸着する現象を利用した予備濃縮法であり、ppb, サブ ppb レベルの金属イオンを安価、簡便、迅速に濃縮でき、吸着剤として半永久的に使用できる点で優れている。この濃縮法の特徴は、濃縮効率は劣るものの溶離が容易であり、極少量の溶離液で溶出することから、結果として高い濃縮率が実現できることであ

^① 東京理科大学理工学部工業化学科: 278-8510 千葉県野田市山崎 2641

る。しかし PTFE による濃縮法は選択性において十分でない。このことから選択性において、吸光法より優れる蛍光法について検討した。検出試薬には Mg^{2+} に対して選択性が高い蛍光試薬である、 N,N' -ビスサリチリデン-2,3-ジアミノベンゾフラン (SABF)^{3,4)} を使用し、蒸留水中の Mg^{2+} 分析法の確立を本研究の目的とした。

2 実 験

2.1 試 薬

Mg^{2+} , Ca^{2+} 標準溶液は原子吸光分析標準溶液を、アンモニア水は精密分析用 25% アンモニア水を水で希釈して用いた (0.05%)。緩衝液は 50% ジメチルアミン溶液とメタノールと水を 1:5:5 の割合で混合し、濃塩酸で pH を調整した。キャリアには 1:1 水-メタノール溶液、又は 1:1 水-ジオキサン溶液を用いた。SABF は文献に従い合成し⁴⁾, 3×10^{-4} M のジオキサン溶液として用いた。流路の洗浄はイソプロピルアルコールで行った。水はすべて二次蒸留水を用い、SABF 以外の試薬はすべて和光純薬製の特級試薬を用いた。

2.2 装 置

島津製 RF10A 蛍光光度計、日本精密科学製ダブルプランジャーポンプを使用した。pH の測定には東亜電波製 HM-20E を用いた。ICP-AES は島津製 ICPS-7500 を使用した。流路はすべて中興化成製 PTFE チューブ (内径 0.5 mm, 外径 1.5 mm) を使用した。

Fig. 1 On-line preconcentration system for determination of magnesium(II)

A: magnesium(II) (sample solution); B: 0.05% aqueous ammonia; C: carrier 1.0 ml/min; D: buffer (dimethylamine aq) 0.3 ml/min; E: reagent (3×10^{-4} M SABF dioxane solution) 0.3 ml/min; FL: fluorometer; W: waste; In: injector; P: pump; L₁: 25 cm eluate loop; L₂: 3 m concentration tube; L₃: 3 m reaction coil

2.3 フローシステムと基本操作

本研究で使用したフローシステムを Fig. 1 に示した。流路 A には Mg^{2+} を含む水溶液、流路 B にはアンモニア水、流路 C には 1:1 水-メタノールキャリア (1.0 ml/min)、流路 D にはジメチルアミン緩衝液 (0.3 ml/min)、流路 E には SABF-ジオキサン溶液 (0.3 ml/min) を流した。3 m の濃縮用チューブ (L₂) は、PTFE チューブに 70℃ の 2 M NaOH 溶液を 3 時間流し、アルカリ処理を行うことで作製した。

Mg^{2+} を含む溶液とアンモニア水の流量を同じにして濃縮チューブ内に所定時間流し、 Mg^{2+} をチューブ内表面に吸着濃縮させた。3 分間濃縮した後、インジェクター (In₁ と In₂) を切り替え、L₁ のループに導入しておいた 0.1 M HCl 溶液 (25 cm, 50 μ l) で L₂ に吸着濃縮された Mg^{2+} を溶出し、これに 3 m の反応コイル (L₃) 内で緩衝液と検出試薬を合流させる。生成した Mg-SABF 錯体の蛍光強度を蛍光光度計 (FL) を用いて測定 (E_x : 475 nm, E_m : 545 nm) した。

3 結果及び考察

3.1 Mg-SABF 錯体生成 pH の影響

初めに SABF による Mg^{2+} の検出条件について検討した。測定のための励起、蛍光波長は予備の実験で確認し、最適波長である 475, 545 nm とした。これらは Dagnall らの文献値と一致している^{3,4)}。反応 pH は、流路 C に 0.1 M HCl を流し、流路 C, D, E の溶液を混合し検出器を通

Fig. 2 Effect of pH for Mg-SABF complex formation on RFI

Concentration pH: 10.2; Concentration time: 3 min; Mg^{II} : 0.7 ml/min; Aqueous ammonia (0.05%): 0.7 ml/min; Carrier: 50% methanol; ■: Mg 800 ppt; ◆: blank; ▲: net, E_x = 475 nm, E_m = 545 nm

た後の廃液 pH とした。緩衝液の pH を調整することで反応 pH を変化させた。このときの蛍光強度変化を Fig. 2 に示した。緩衝液（流路 D）の pH を 10.2~12.3 範囲で変化させた結果、反応 pH が高いほど蛍光強度も増加したが、ネット値は緩衝液の pH 10.7（反応時は pH 9.8）のときに最大となった。溶出は 0.1 M HCl で行われるが、ジメチルアミン緩衝液により十分に pH はコントロールされている。空試験値は反応 pH が高くなると増加した。EDTA を試料中に添加した場合も蛍光が測定されたことから、イオン解離した検出試薬自身の発光が原因と考えられる。高い pH では空試験値も高くなるため、測定精度を考慮して緩衝液の最適 pH は 10.7 とした。なお、バッチ法での最適 pH は 10.5 と報告されている⁴⁾。

3.2 濃縮 pH の影響

アンモニア水の pH を変化させ、 Mg^{2+} の吸着濃縮に最適な pH を検討した。結果を Fig. 3 に示す。濃縮量は吸着サイト数に比例すると考えられ、吸着サイトは高 pH であるほど増大する¹⁾。しかし、高 pH 領域では金属の加水分解が生じ、陽イオン性を失うことから、濃縮対象となる金属種の違いで最適 pH は異なってくる。例えば、 Ce^{3+} の場合は pH 9.7、 Cu^{2+} では pH 11.8、 Fe^{3+} では pH 10 のとき PTFE チューブ表面に最もよく吸着する⁵⁾⁶⁾。 Mg^{2+} の場合は pH 10.5 のときに最も強い蛍光が得られた。再現性を考慮して濃縮時の最適 pH は 10.3（アンモニア濃度は 0.05%，pH 10.7）とした。

Fig. 3 Effect of pH on concentration

Buffer pH: 10.7; Concentration time: 3 min; Mg^{II} : 0.7 ml/min; Aqueous ammonia: 0.7 ml/min; Carrier: 50% methanol; ■: Mg 400 ppt; ◆: blank; ▲: net; $E_x = 475$ nm, $E_m = 545$ nm

3.3 試料流量の影響

濃縮時の試料流量を変化させたときの蛍光強度変化を Fig. 4 に示す。 Mg^{2+} (400 ppt) と 0.05% アンモニア水の流量の比は 1 : 1 とした。したがって、アンモニア水との含量は常に試料溶液の流量の倍である。濃縮用 PTFE チューブは 3 m のものを使用した。濃縮時の流量を増加することは、濃縮時間が一定であれば試料量が增大することを意味するので、流量が大きいほど蛍光強度は増大する。流量 1 ml/min 以下では捕集効率是一定と見なせるが、それ以上では増大する比率が低下した。これは吸着平衡に達するためと考えられる。以後濃縮時の試料流量は 2 ml/min とした。

3.4 濃縮チューブ長さの影響

濃縮時の試料流量 2 ml/min、濃縮時間 3 分で濃縮チューブの長さを変化させたときの蛍光強度変化を Fig. 5 に示す。5 m のときは溶離液量が足りない可能性が考えられたので、溶離液を増やして試みたが、ピークがブロードになるのみで蛍光強度は増加しなかった。したがって、濃縮時間 3 分間での濃縮チューブの長さは 3 m とした。

3.5 濃縮時間の影響

濃縮時の試料流量 2 ml/min、濃縮チューブ長さ 3 m で濃縮時間を変化させたときの蛍光強度変化を Fig. 6 に示す。溶液中の Mg^{2+} は迅速に濃縮され、濃縮時間 5 分で蛍光強度のピークは最大に達した。濃縮時間は 3 分の場合と 5 分の場合とでは得られるピーク高さは大きく、再

Fig. 4 Effect of flow rate of sample solution on RFI

Concentration time: 3 min; Concentration pH: 10.3; Mg 400 ppt; Buffer pH: 10.7; $E_x = 475$ nm, $E_m = 545$ nm; Flow rate = Mg^{II} : aqueous ammonia (1 : 1); Carrier: 50% methanol

Fig. 5 Effect of PTFE tube length on concentration
Concentration time: 3 min; Concentration pH: 10.3;
Buffer pH: 10.7; Mg^{2+} : 2 ml/min; Aqueous ammonia: 2 ml/min; Carrier: 50% methanol; ■: Mg^{2+} 800 ppt; ◆: blank; $E_x = 475 \text{ nm}$, $E_m = 545 \text{ nm}$

Fig. 6 Effect of concentration time on RFI
Concentration pH: 10.3; Mg^{2+} 800 ppt; Buffer pH: 10.7; Mg^{2+} : 2 ml/min; Aqueous ammonia: 2 ml/min; Carrier: 50% methanol; $E_x = 475 \text{ nm}$, $E_m = 545 \text{ nm}$

現性も良好であったため、以後の実験における濃縮時間は3分を選択した。

3.6 キャリヤー溶液の検討

これまで使用してきた50%メタノールのキャリヤーでは、生成した蛍光錯体が反応コイルに吸着する問題があり、数回測定するごとに流路をイソプロピルアルコールで洗浄していた。しかし、ジオキサンを50%含むキャリヤ

Fig. 7 Effect of Ca^{2+} for Mg^{2+} concentration on RFI
Concentration time: 3 min; Concentration pH: 10.3;
Buffer pH: 10.7; Mg^{2+} : 2 ml/min; Aqueous ammonia: 2 ml/min; Carrier: 50% dioxane; ■: Mg^{2+} 800 ppt; ◆: blank; $E_x = 475 \text{ nm}$, $E_m = 545 \text{ nm}$

ーを使用したところ、流路の洗浄は不要となった。

3.7 Ca^{2+} の影響

Mg^{2+} 800 ppt 溶液に Ca^{2+} を加えて蛍光強度の変化を調べた。結果を Fig. 7 に示す。図から分かるように、 Ca^{2+} 添加量の増大とともに蛍光強度は減少している。これは吸着材である PTFE チューブ表面の Mg^{2+} に対する選択性が低いと、共存する Ca^{2+} に吸着サイトを占有され¹⁾、濃縮が著しく妨害された結果である。また、空試験値も同時に減少していることから、非蛍光性 Ca-SABF の生成が予想されたため吸光光度測定を行ったが、Ca-SABF 錯体は確認できなかった。それゆえ空試験値の原因は、マトリックス中に極微量含まれる Mg^{2+} が濃縮された結果であると予想される。

3.8 マスキング剤の検討

共存イオンとして最も多量に含まれると考えられる Ca^{2+} の影響を除くために、マスキング剤の使用を検討した。*o,o'*-ビス(2-アミノエチル)エチレンジアミン-*N,N,N',N'*-四酢酸 (GEDTA) は Mg^{2+} と Ca^{2+} の生成定数において、その差が大きく、 Mg^{2+} 共存下で Ca^{2+} を効果的にマスキングできるものと考えられた⁷⁾。Fig. 8 に示すように、空試験値は約 $5 \times 10^{-7} \text{ M}$ の GEDTA を流路 A に流したときに蛍光強度は最大となった。 Mg^{2+} 800 ppt, Ca^{2+} 13 ppb を含む溶液では、約 $8 \times 10^{-7} \text{ M}$ の GEDTA を添加したとき、蛍光強度が最大であった。 Ca^{2+} 13 ppb ($3 \times 10^{-7} \text{ M}$) をマスキングするのに必要な GEDTA は $3 \times 10^{-7} \text{ M}$ と計算さ

Fig. 8 Effect of GEDTA concentration on RFI
Concentration time: 3 min; Concentration pH: 10.3;
Buffer pH: 10.7; Mg^{II}: 2 ml/min; Aqueous ammonia: 2 ml/min; Carrier: 50% dioxane; ■: Mg^{II} 800 ppt, Ca^{II} 13 ppb; ◆: blank; $E_x = 475$ nm, $E_m = 545$ nm

れるので, モル数ではほぼ等量の GEDTA により Ca²⁺の妨害は除くことができた. したがって, 使用する GEDTA の量を決定するためには, あらかじめ Ca²⁺量を別の方法で求めるか, GEDTA を添加し, 最大蛍光強度を示す GEDTA 添加量を求める必要がある.

3・9 検量線

SABF による Mg²⁺の検出限界は 1 ppb と報告されているが⁴⁾, 本法において基本操作に従って得られた検出限界は 190 ppt に改善された. 検出限界は $k = 3$ とし, $n = 7$ における空試験値の標準偏差 (s) と検量線の傾き (S) から求めた $(3 \cdot s \cdot \sqrt{2} / S)$. 共存する Ca²⁺を GEDTA でマスキングした場合は 130 ppt, 更にキャリアーに 50% ジオキサンを使用した場合は 82 ppt となった. ジオキサンを使用したときの検量線は 9 ppb まで直線となり, それ以上ではしだいに外れてきた.

GEDTA の添加により, 検出限界の改善以外に感度の向上も見られた. これは試料中及びアンモニア水中に存在する Ca²⁺がマスキングされ, Mg²⁺が効率的に濃縮された結果である. また, ジオキサン 50% のキャリアーの使用で

も感度が向上した. この理由は Mg-SABF 錯体の流路への吸着抑制により, シグナルの減少が防がれた結果と考えられる.

3・10 一次蒸留水中の Mg²⁺の分析

一次蒸留水への GEDTA の最適添加量は 3・8 で示した方法により求められ, 1.4×10^{-6} M であった. 基本操作に従い, 試料流量 2 ml/min, 3 分間濃縮で一次蒸留水中の Mg²⁺分析結果は 3.1 ppb であった. 一次蒸留水に GEDTA を添加しない場合, 得られた蛍光強度は二次蒸留水を使用した場合より低くなった. これは一次蒸留水中に含まれる Ca²⁺などの不純物が濃縮チューブ中に吸着した結果, Mg²⁺の濃縮が妨害されたからである.

3・11 ICP-AES による一次蒸留水の分析

一次蒸留水中の Mg²⁺を ICP-AES で分析した結果, 3.3 ppb が含まれ, この結果は 3・10 の結果とほぼ一致した. また, ICP-AES で一次蒸留水中の Ca²⁺を定量した結果, 37.3 ppb (9.28×10^{-7} M) が存在した. 一次蒸留水中の Ca²⁺のマスキング剤として添加した GEDTA は 1.4×10^{-6} M であったが, 3・8 における二次蒸留水への最適 GEDTA 添加量 5×10^{-7} M を考慮すると, 予想される添加量である. GEDTA により濃縮の妨害が除かれ, 一次蒸留水中の Mg²⁺を正確に測定することができた.

(2002 年 3 月, 日本化学会第 81 春季年会において一部発表)

文 献

- 1) 渡辺邦洋, 岡田卓也, 艾尔肯 依不拉音, 板垣昌幸: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **50**, 509 (2001).
- 2) 渡辺邦洋, 大庭邦洋, 艾尔肯 依不拉音, 板垣昌幸, 小浦延幸: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **47**, 179 (1998).
- 3) R. M. Dagnall, R. Smith, T. S. West: *J. Chem. Soc. (A)*, 1595 (1966).
- 4) R. M. Dagnall, R. H. Smith, T. S. West: *Analyst* (London), **92**, 20 (1967).
- 5) 艾尔肯 依不拉音, 板垣昌幸, 渡辺邦洋: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **47**, 273 (1998).
- 6) 艾尔肯 依不拉音, 板垣昌幸, 渡辺邦洋: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **49**, 515 (2000).
- 7) 渡辺邦洋, 山崎重雄, 田頭昭二: “分析化学—検出・濃縮・分離法”, p. 240 (1999), (宣協社).