速 報

4-(2-ピリジルアゾ)レソルシノール錯体の逆相イオン対分配クロマトグラフィーとその鉄、コバルト及びニッケルの吸光度定量への応用

星野 仁, 四ッ柳隆夫, 青村和夫*

(1978 年 1 月 12 日受理)

著者らは 4-(2-ピリジルアゾ)レソルシノール (PAR, H_2L) と第 4 級アンモニウム塩を利用する金属イオンのイオン対抽出吸光度法並びにその基礎となる抽出平衡に関して系統的研究¹⁾を行ってきた。その結果, PAR 錯体の相互分離はバッチ法では不十分であるが, 上記抽出系をイオン対の逆相分配現象を利用する高速液体クロマトグラフィーに応用すれば分離定量操作を著しく簡易化できると予想されるに至った。そこで, まず EDTA の添加によっても退色しない特性を持つコバルト(III)-, 鉄(III)-, 及びニッケル(II)-PAR 錯体を選び²⁾, その逆相イオン対分配クロマトグラフィー³⁾について基礎的な検討を加えた。その結果, 臭化テトラブチルアンモニウム (TBABr) を含むメタノール-水混合溶媒を移動相とし, 化学結合型固定相を用いて, これら 3 種類の PAR 錯体及び過剰の PAR を分離定量できることが明らかとなったので報告する。

装置, 試薬及び操作は以下のとおりである。柳本 L-1030 型液体クロマトグラフ装置 (U-213 型 U. V. 検出器 254nm 付き), 及び Waters 製 μ -Bondapak C_{18} カラム (3.9 mm $\times$ 300 mm) を使用した。PAR は DMF-水から二度再沈殿精製したものを用い, 各金属硫酸塩, TBABr 及びメタノールは市販特級品をそのまま使用した。コバルト, 鉄及びニッケル (それぞれ 2×10^{-7} mol 以下) を含む弱酸性溶液に 1×10^{-3} mol dm $^{-3}$ PAR 溶液 2cm 3 を加え約 5 分間放置後 0.01 mol dm $^{-3}$ EDTA 溶液 1cm 3 , 0.05 mol dm $^{-3}$ リン酸緩衝溶液 (pH 6.9) 2cm 3 を加え蒸留水で全量 20cm 3 とする。その 30 mm 3 を採取し, マイクロシリンジでカラム上部に注入する。

* 北海道大学工学部工業分析化学第二講座: 北海道札幌市北区北 13 条西 8 丁目

移動相としては 56.2%(v/v) メタノール-水混合溶媒を用い, TBABr 濃度 0.014 mol dm $^{-3}$, 流量 0.91 cm 3 min $^{-1}$ とし, 検出器感度 0.04 吸光度フルスケールでクロマトグラムを作成する。

Fig. 1 Separation of cobalt(III)-, iron(III)-, and nickel(II)-PAR complexes and PAR in the presence of EDTA on μ -Bondapak C_{18} column

Co: 5.29×10^{-6} mol dm $^{-3}$, Fe: 5.06×10^{-6} mol dm $^{-3}$, Ni: 4.84×10^{-6} mol dm $^{-3}$, PAR: 1.09×10^{-4} mol dm $^{-3}$, EDTA: 5.07×10^{-4} mol dm $^{-3}$, pH: 6.9 phosphate buffer (0.005 mol dm $^{-3}$), sample size: 30 mm 3 ; Mobile phase: 56.2%(v/v) methanol-water (0.014 mol dm $^{-3}$ TBABr), flow rate: 0.91 cm 3 min $^{-1}$

前述の操作に従って作成したクロマトグラムの 1 例を Fig.1 に示す。本系では移動相中のメタノールの容積分率の増大とともに PAR 及び PAR 錯体の保持時間は短くなり, 一般的な逆相分配クロマトグラフ挙動に従うが, 最適メタノール分率は 56.2%(v/v) であった。ピーク高さを用いた検量線はそれぞれの金属イオンについて, 注入試料溶液中 (10^{-6} ~ 10^{-5})mol dm $^{-3}$ まで直線となり, それぞれ対応する回帰直線からの誤差は 2.5×10^{-6} mol dm $^{-3}$ の鉄, コバルト及びニッケルに対して, 3.5%, 3.3% 及び 5.0% であった。今回装置の都合上, 使用した 254nm におけるこれら PAR 錯体のモル吸光係数 (dm 3 mol $^{-1}$ cm $^{-1}$) は, コバルト(III): 3.36×10^4 , 鉄(III): 2.58×10^4 及びニッケル(II): 1.82×10^4 であるから, これら錯体の極大吸収波長 {コバルト(III): 510nm, $\epsilon=6.31\times 10^4$, 鉄(III): 495nm, $\epsilon=6.11\times 10^4$, ニッケル(II): 495nm, $\epsilon=7.76\times 10^4$ } を利用すれば更に大幅な感度の増大が期待できる。なお, 一般的な重金属中本法を妨害する恐れのあるものはパラジウムだけ

* 最も感度の低いニッケルに対して, 吸光度フルスケール 0.04 における S/N 比が 5 となる濃度, 10^{-6} mol dm $^{-3}$ を定量下限とした。

であるが⁴⁾, 少なくとも $5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ までのパラジウムについては, そのピークはそれ自体小さくかつ EDTA のピークと完全に重なるので本法を全く妨害しなかった。

一方, 溶出順序はモノアニオンであるコバルト(III)-, 鉄(III)-PAR 錯体及び HL^- については抽出定数値 ($\log K_{\text{ex}}$) の序列¹⁾ (対イオン, ゼフィラミン, 抽出溶媒クロロホルム, $K_{\text{ex}} = [\text{QX}]_0 / [\text{Q}^+][\text{X}^-]$, $\text{X}^- = [\text{CoL}_2]^-$, $[\text{FeL}_2]^-$, HL^- , $[\]_0$ は有機相中の化学種の濃度を示す): $[\text{CoL}_2]^-$ (6.37) $<$ $[\text{FeL}_2]^-$ (6.78) $<$ HL^- (7.31) と一致した。ニッケル錯体はダイアニオン, $[\text{NiL}_2]^{2-}$ となるのでその挙動はこれらのモノアニオンとは直接比較できず, 又移動相組成の変化に対しても特に敏感に変動する。このような抽出平衡データとクロマトグラフ挙動との相関については更に詳細な検討が進行中である。

イオン対分配クロマトグラフィーによって染料, 色素あるいは医薬品を分析した例は多いが, これを金属イオンの分析に適用した例は見当たらない。本研究の結果は, 無機クロマトグラフィー⁵⁾ に一つの新たな道を開くものであり, 又共存金属イオンの妨害が重大な障害となっている数多くの無機比色分析法に対し高感度化 (吸光度フルスケール 0.01 を安定に利用できる) と迅速化に關し簡単な解決法を提供するものとして期待される。

文 献

- 1) 四ツ柳隆夫, 星野 仁: ぶんせき, **1976**, 743.
- 2) 山下隆二, 四ツ柳隆夫, 青村和夫: 本誌, **20**, 1282 (1971).
- 3) 花井俊彦, 波多野博行: 化学, **32**, 569 (1976).
- 4) 星野 仁, 山下隆二, 四ツ柳隆夫, 青村和夫: 日化会誌, **1974**, 495.

- 5) 脇 博彦, 与座範政: ぶんせき, **1977**, 158.

☆

Reverse phase ion-pair partition chromatography of 4-(2-pyridylazo)resorcinolato complexes and its application to the spectrophotometric determination of iron, cobalt and nickel. Hitoshi HOSHINO, Takao YOTSUYANAGI and Kazuo AOMURA (Laboratory of Analytical Chemistry, Faculty of Engineering, Hokkaido University, Nishi 8-chome, Kita 13-jo, Kita-ku, Sapporo-shi, Hokkaido)

A novel method for the separation of metal ions by reverse phase ion-pair partition chromatography is developed based on the ion-pair formation of anionic metal-4-(2-pyridylazo)resorcinolato (PAR, H_2L) complexes with quaternary ammonium cation. The quantitative separation of cobalt(III)-, iron(III)-, and nickel(II)-PAR complexes was accomplished within 20 min on a $3.9 \text{ mm} \times 300 \text{ mm } \mu\text{-Bondapak } \text{C}_{18}$ column (Waters Associates), where 56.2% (v/v) methanol-water mixture containing $0.014 \text{ mol dm}^{-3}$ of tetrabutylammonium bromide was used as a mobile phase in a flow rate of $0.91 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. These metal ions of $(10^{-6} \sim 10^{-5}) \text{ mol dm}^{-3}$ level can be determined with the peak height calibration curves obtained at 254 nm using 0.04 absorbance unit full-scale. The order of the peak positions of the singly charged anions such as $[\text{CoL}_2]^-$, $[\text{FeL}_2]^-$, and HL^- were well correlated to that of their ion-pair extraction constants.

(Received Jan. 12, 1978)

Keywords

Cobalt

High performance liquid chromatography

Ion-pair partition chromatography

Iron

Nickel

Spectrophotometry