サリチリデンエチレンジアミン錯体の生成を利用した フローインジェクション法によるベリリウムの蛍光定量

渡辺 邦洋[®], 高橋 章^{*}, 青木伊豆男^{**}

(1991年8月3日受理)

弱塩基性水溶液中でベリリウムはエチレンジアミン及びサリチルアルデヒドと反応し、発蛍光性のシッフ塩基錯体を生成する。この反応を利用するベリリウムの FIA 法について検討した。定量範囲は 0.7 ppb~1 ppm であり、ベリリウム 5 ppb に対する相対標準偏差は 0.68% ($n=10$)、分析処理速度は約 30 検体/h であった。又トリエタノールアミンの使用によりアルミニウムはベリリウムの 1000 倍量共存しても妨害せず、更に前処理としてアセチルアセトンを用いた抽出分離を行うことにより、アルミニウム地金中に含まれる 0.5 ppm 以上のベリリウムが分析できた。又本法をベリリウム銅合金に適用した結果も良好であった。

1 緒 言

ベリリウムはさまざまな工業製品に用いられており¹⁾、製品の特性に対する効果や環境汚染の観点から種々の微量分析が必要とされている。こん跡量のベリリウムの定量法としては、モリンを蛍光試薬とする微分シンクロナススペクトル法²⁾や、エリオクロムシアニン R³⁾、クロムアズロール S⁴⁾を用いた吸光度法などが高感度分析法として報告されている。

迅速な分析法である FIA としては、キシレノールオレンジを用いた吸光度法⁵⁾や 3-ヒドロキシ-2-ナフトン酸を用いた蛍光法⁶⁾が報告されているが、これらは前記のようなバッチ法に比べて感度の点で問題がある。又 ICP-AES を検出器とした FIA 法⁷⁾は、定量下限が 5 ppb と比較的高感度であるが、2 重のテフロン管による抽出を利用しているためシステムがやや複雑である。

一方著者らは、ベリリウムがエチレンジアミン(en)及びサリチルアルデヒド(SAL)と強い発蛍光性のシッフ塩基錯体を生成する反応に着目し、バッチ操作によるベリリウムの蛍光定量法を報告した⁸⁾。この方法は極めて高感度であるが、定量下限付近では励起光の照射に伴い錯体の分解が見られるため、再現性が低下する。そこでこの反応系を、測定条件のコントロールに容易な

FIA へ適用することについて詳細に検討した結果、ppb レベルのベリリウムを相対標準偏差 1% 以内で迅速に定量できた。又同様な反応系で最も高感度であった 5-メチルサリチルアルデヒド(MeSAL)と *N,N*-ジメチル-1,3-プロパンジアミン(pn)による反応についても合わせて検討したが、試料溶液として使用する 0.05 M 硫酸の注入により高いから試験値を生じるため、SAL-en 系に比べて定量下限が高かった。

2 実 験

2・1 装 置

流路系を Fig. 1 に示す。ポンプは日本精密科学製ダブルプランジャー型を用い、ポンプによる送液はそれぞれ

Fig. 1 Schematic diagram of flow system

CS: carrier solution; RS: reagent solution; P: pump; S: sample injector; RC: reaction coil (0.5 mm i.d., 1 m length); D: detector (spectrofluorophotometer); Wavelength: excitation/emission = 335 nm/435 nm (SAL-en), 350 nm/445 nm (MeSAL-pn); R: recorder; W: waste

* 東京理科大学理工学部工業化学科: 278 千葉県野田市山崎 2641

** 日本曹達(株)機能製品研究所: 290 千葉県市原市五井南海岸 12-54

れ流量 0.6 ml/min で行った。チューブには、内径 0.5 mm のステンレス管とステンレス製のコネクターを用いた。検出器には 12 μ l フローセル付き島津 RF535 型分光蛍光光度計を用い、得られたシグナルはレコーダー上のピーク高さとして記録した。

2.2 試薬

ベリリウム(II) 標準溶液: 硫酸ベリリウム $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (99.9%) 0.9845 g を希硫酸に溶解し、500 ml の 0.05 M 硫酸溶液とした (0.1 mgBe/ml)。これを 0.05 M 硫酸で希釈して使用した。

SAL 及び MeSAL: SAL は市販特級品 (和光純薬工業) を用い、MeSAL は Duff 法⁹⁾ により合成した。いずれもメタノール溶液にして使用した。

en 及び pn: 市販特級品を使用した。

反応試薬液 (RS): RS は次のように調製した。

(SAL-en 系) en 18.1 g (20.1 ml) をはかりとり、適量の水で希釈後、6 M HCl 約 53 ml を添加し pH 8.5 とした。これに 0.1% SAL 溶液 15 ml を添加し、蒸留水で 500 ml とした。(MeSAL-pn 系) pn 18.5 g (22.6 ml) をはかりとり、適量の水で希釈後、3 M NaOH 約 3 ml を添加し pH 12 とした。これに 0.23% MeSAL 溶液 10 ml と 2 M トリエタノールアミン水溶液 50 ml を添加した後、蒸留水で 500 ml とした。

キャリアー液 (CS): 蒸留水を用いた。

3 結果及び考察

3.1 定量条件の検討

3.1.1 励起、蛍光スペクトル 生成するベリリウム Schiff 塩基錯体の補正された励起及び蛍光スペクトル

Scheme 1 Beryllium Schiff base complexes

(I) beryllium-*N*-salicylideneethylenediamine; (II) beryllium-*N*-(5-methylsalicylidene)-*N'*,*N'*-dimethyl-1,3-propanediamine

Fig. 2 Effect of pH of the reagent solution on peak height

(1): Be 100 ppb (SAL-en). (2): Be 50 ppb (SAL-en); SAL 2.5×10^{-4} M; en 1.2 M. (3): Be 100 ppb (MeSAL-pn). (4): Be 50 ppb (MeSAL-pn); MeSAL 3.4×10^{-4} M; pn 0.6 M

は、構造式(I) の錯体が 340 及び 440 nm、構造式(II) の錯体が 350 及び 455 nm にそれぞれ極大を示した⁸⁾。本研究では蛍光強度の測定はそれぞれの見掛けの極大波長である 345 及び 435 nm と 350 及び 445 nm で行った。

3.1.2 pH の影響 RS の pH が蛍光強度 (ピーク高さ) に及ぼす影響について調べた。本法においては Schiff 塩基形成試薬として用いているアミン成分が pH 緩衝剤としても作用する。Fig. 2 に示したように、SAL-en 系では pH 8~9、MeSAL-pn 系では pH 9.8~10.5 の範囲で最大かつほぼ一定したピーク高さが得られ、これはパッチ法⁸⁾ の場合の最適 pH 範囲とほぼ一致している。定量操作では試薬溶液の pH を SAL-en 系、MeSAL-pn 系においてそれぞれ 8.5 及び 10.0 とした。

3.1.3 SAL 及び MeSAL 濃度の影響 試薬溶液中の SAL 及び MeSAL 濃度の影響について調べた結果を Fig. 3 に示す。Fig. 3 より SAL-en 系では SAL 濃度 8.2×10^{-5} M ~ 4.1×10^{-4} M、MeSAL-pn 系では MeSAL 濃度 2.0×10^{-4} M ~ 4.7×10^{-4} M の範囲で最大かつ一定のピーク高さが得られた。更に高濃度になると蛍光強度は減少しているが、これは過剰 Schiff 塩基による吸収がベリリウム錯体の励起波長及び蛍光波長と重なっているために、励起光及び蛍光の吸収が起こるためである⁸⁾。定量操作では試薬溶液中の SAL 及び MeSAL 濃度をそれぞれ 2.5×10^{-4} M 及び 3.4×10^{-4} M とし

Fig. 3 Effect of concentration of salicylaldehydes on peak height

(1): Be 100 ppb (SAL-en). (2): Be 50 ppb (SAL-en); pH 8.5; en 1.2 M. (3): Be 100 ppb (MeSAL-pn). (4): Be 50 ppb (MeSAL-pn); pH 10; pn 0.6 M

Fig. 4 Effect of concentration of amines on peak height

(1): Be 100 ppb (SAL-en). (2): Be 50 ppb (SAL-en); pH 8.5; SAL 2.5×10^{-4} M. (3): Be 100 ppb (MeSAL-pn). (4): Be 50 ppb (MeSAL-pn). pH 10; MeSAL 3.4×10^{-4} M.

た.

3・1・4 en 及び pn 濃度の影響 試薬溶液中の en 及び pn 濃度の影響を Fig. 4 に示した。SAL-en 系では en 濃度 0.45 M 以上, MeSAL-pn 系では 0.24 M 以上でピーク高さはほぼ一定値を示した。このようにアルデヒドに対して大過剰 (SAL の場合 1800 倍) のアミンを必要とするのは, 水溶液中での Schiff 塩基の生成定数が

Fig. 5 Effect of reaction coil length (a) and sample volume (b) on peak height

Be 10 ppb (SAL-en); SAL 2.5×10^{-4} M; en 0.6 M (in RS); (a) sample volume 65 μ l; (D_t : dispersion coefficient); (b) RC length 1 m

小さいためである¹⁰⁾。定量操作では試薬溶液中の en 及び pn 濃度を 0.6 M 及び 0.36 M とした。

3・1・5 流路系 SAL-en 系において反応コイルの長さを 0.4~10 m まで変化させ, ピーク高さに及ぼす影響を検討した。結果を Fig. 5 に示す。反応コイルが長くなるほどピーク高さは減少し, これは分散を表す D_t 値¹¹⁾の増加率を上回っていることから, いったん生成した錯体が長い反応コイル中で分解していくものと思われる。定量操作では 1 m の反応コイルを使用した。又サンプル量を 22~196 μ l の範囲で変化させ, ピーク高さへの影響について検討した (Fig. 5)。サンプル量の増加に伴いピーク高さは増大し, 65 μ l 以上ではほぼ一定値を示した。定量操作ではサンプル量を 65 μ l とした。流量については CS と RS の流量の比を 1:1 とし, 0.35~0.95 ml/min の範囲で, ピーク高さはほぼ一定値を示した。定量操作では CS と RS をそれぞれ 0.6 ml/min で送液した。

3・1・6 MeSAL-pn 系との比較 パッチ法⁸⁾では

試薬として MeSAL 及び pn を用いた場合が最も高感度で、SAL 及び en を用いた場合に比べ約 2 倍の感度であった。しかし本法では、MeSAL 及び pn を用いた場合、0.05 M 硫酸の注入により高いから試験値を生じ、これを抑えるためにトリエタノールアミンの併用が必要であった。しかしこの場合、ベリリウムも一部マスクングされてしまうため、結果的に SAL-en 系に比べ低感度であった。又精度もより低いものであったため、FIA では SAL-en 系のほうが優れていた。

3・2 定量範囲及び精度

3・1 の結果をもとに最適条件においてベリリウムの検量線を作成した。Fig. 6 に SAL-en 系の定量下限付近における検量線用フローシグナルの一例を示す。本法ではベリリウムの標準溶液を 0.05 M 硫酸酸性として用いているため、Fig. 6 中でベリリウム濃度 0 となっているのは、0.05 M 硫酸を注入した場合のピークである。試薬として作用する遊離のシッフ塩基は、それ自身も弱い発蛍光性であり、pH によって極大蛍光波長が変動するためから試験値としてこのようなピークが観察される。しかしながら試料の pH はそれほど厳密である必要はなく、pH 0.8~1.5 の範囲であれば一定のピーク高さが得られる。

作成した検量線はベリリウム濃度 0~1 ppm の範囲で良好な直線関係を示し、定量下限は 0.7 ppb、検出限界 ($S/N=3$) は 0.2 ppb であった (MeSAL-pn 系の場合の定量範囲は、1 ppb~0.2 ppm)。又ベリリウム 5 ppb に対する相対標準偏差 (RSD) は 10 回の測定で

Fig. 6 Flow signals for calibration graphs
Be 0~5 ppb (SAL-en); SAL 2.5×10^{-4} M; en 0.6 M

Table 1 Tolerance limits of diverse ions

Tolerance limit		Ion
50	ppm	Ba(II), Bi(III), Cu(II), Hg(II), Mg(II), Mo(VI), Ni(II), Se(IV), Ti(I), Zn(II)
25	ppm	Ca(II), Cd(II)
10	ppm	Pd(II), Sn(II)
5	ppm	Co(II)
1	ppm	B(III), Ti(IV)
0.5	ppm	Al(III), Cr(VI), Fe(II), Fe(III), In(III), Y(III), Zr(IV)
0.05	ppm	Ga(III)

Be(II) added: 0.1 ppm

0.68%, 分析処理速度は約 30 検体/h であった。

3・3 共存元素の影響

本法 (SAL-en 系) における共存元素の影響を Table 1 に示した。ベリリウム濃度は 0.1 ppm として共存許容濃度を調べた。

Table 1 に示されるように、本法の場合、銅、マグネシウム、ニッケル、亜鉛などはベリリウムに対して 500 倍量共存しても妨害しないが、ガリウムはベリリウムと同程度の共存により正の妨害を示した。又 FIA ではバッチ法⁸⁾に比べて共存元素の許容量が増大しており、これは錯体生成の反応速度差によるもの¹²⁾と思われる。

3・4 実試料への応用

3・4・1 ベリリウム銅合金への応用 本法 (SAL-en 系) をベリリウム銅合金 (日本伸銅協会: Cu 97.71%, Co 0.268%, Si 0.0579%, Fe 0.0343%) へ適用した。試料溶液は既報⁸⁾と同様にして調製した。試料中のベリリウムの標準値 1.89% (吸光度法) に対して、本法による分析値は 1.87% ($RSD=1.0\%$, $n=5$) とマスクング剤の使用なしでも良好な結果が得られた。

Table 2 Masking of aluminium ion with triethanolamine

Be added/ng ml ⁻¹	Be found/ng ml ⁻¹	RSD ($n=5$), %
8.00	7.96	3.26
16.00	16.6	1.33
24.00	23.7	2.35

Each sample contained 15 $\mu\text{g ml}^{-1}$ of aluminium in 0.05 M H_2SO_4 .

Table 3 Analytical results of beryllium in aluminium metals

Sample No.	Amount of foreign ions, %	Be found in the sample, ppm	
		Present method	Certified value (ICP-AES)
1	Si<0.05, Fe<0.07, Mg<4.2	5.74, 5.74, 6.32, 6.55, 6.40 av. 6.15	6.0
2	Si<0.01, Fe<0.02, Mg<4.1, Mn<0.31	1.35, 1.26, 1.22, 1.20, 1.42 av. 1.29	1.4
3	Si<0.06, Fe<0.07, Mg<4.5	0.0 0.0	<0.1

3・4・2 アルミニウム地金中のベリリウムの定量

アルミニウム地金中のベリリウムの分析に本法 (SAL-en 系) を適用した。試料溶液の調製には、アセチルアセトン吸光度法 [LIS (軽金属協会規格) AOZ-3 1961]¹³⁾ を準用したが、調製後の試料溶液中に許容量以上のアルミニウムの共存が予想されるため、アルミニウムのマスキングを検討した。マスキング剤として EDTA、トリエタノールアミン、酒石酸ナトリウムについて検討した結果、トリエタノールアミンが最も有効であった。試薬溶液 (RS) 中に 0.2 M のトリエタノールアミンを添加し、pH を 11 とすることにより、アルミニウムは 1000 倍量共存しても妨害しなかった (Table 2)。

上記の RS を使用し、以下の方法に従いアルミニウム地金中のベリリウムの分析を行った。

実試料 1.0 g を塩酸 (1+1) で加熱分解し、溶液の一定量を分取して 10% EDTA 溶液 25 ml, 1 v/v% アセチルアセトン溶液 1 ml を加えた後、直ちに 3 M 水酸化ナトリウム溶液で pH を 9.5±0.2 に調節した。溶液を分液漏斗に移し、クロロホルム 25 ml を加えて 2 分間激しく振り混ぜた。クロロホルム相を 0.1 M 水酸化ナトリウム溶液 30 ml で 2 回洗浄した後、クロロホルム相をロータリーエバポレーターで留去し、残留物に 0.05 M 硫酸 25 ml を加え、試料溶液とした。この溶液を Fig. 1 に示した流路系に注入し、ベリリウムを分析した。検量線はベリリウム標準溶液に対して試料と同じ操作を行い作成したものを使用した (Be 10~50 ppb に対する検量線の直線性は良好で、相関係数 0.9997 であった)。この場合 RS の pH は 11 であり、マスキング剤にトリエタノールアミンを使用することから、実 McSAL-pn 系が優れているとの推測も成り立つが、実

際の測定は再現性と定量下限の点から SAL-en 系が優れている。

Table 3 に示したように本法による分析値は ICP-AES による分析値とよく一致しており、本法はベリリウム含有率が 0.5 ppm 以上のアルミニウム試料に対して有効に適用できる。

アルミニウム地金を提供していただいた、住友軽金属工業(株)技術研究所の加藤 榮氏に感謝いたします。

(1990 年 10 月, 日本分析化学会)
第 39 年会において一部発表)

文 献

- 1) 平野四蔵: “無機応用比色分析 1”, p. 306 (1973), (共立出版)。
- 2) F. G. Sanchez, J. C. M. Gomez, M. H. Lopez: *Analyst* (London), **112**, 649 (1987)。
- 3) 山口典重, 西田妙子, 西田 宏: 分析化学, **38**, 48 (1989)。
- 4) 西田 宏: 分析化学, **31**, 156 (1982)。
- 5) T. Mochizuki, R. Kuroda: *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **309**, 363 (1981)。
- 6) K. Vlastimil, H. Josef, P. Bromislava: *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **54**(7), 1777 (1989)。
- 7) M. Yamamoto, Y. Obata, Y. Nitta, F. Nakata, T. Kumamaru: *J. Anal. At. Spectrom.*, **3**, 441 (1981)。
- 8) 渡辺邦洋, 青木伊豆男: 分析化学, **34**, 497 (1985)。
- 9) J. C. Duff: *J. Chem. Soc.*, **1941**, 547。
- 10) R. W. Green, P. W. Alexander, R. J. Sleat: *Aust. J. Chem.*, **26**, 1653 (1973)。
- 11) 上野景平, 喜納兼勇: “フローインジェクション分析法入門”, p. 23 (1983), (講談社)。
- 12) 上野景平, 喜納兼勇: “フローインジェクション分析法入門”, p. 47 (1983), (講談社)。
- 13) 軽金属協会分析委員会編: “アルミニウム中の微量成分の分析方法”, p. 69 (1978), (軽金属協会)。

Determination of beryllium with salicylidene ethylenediamine by flow-injection fluorometry. Kunihiro WATANABE*, Akira TAKAHASHI and Izuo AOKI** (*Faculty of Science and Technology, Science University of Tokyo, 2641, Yamazaki, Noda-shi, Chiba

278; **R&D Laboratory for Speciality Chemicals, Nippon Soda Co., 12-54, Goiminami-kaigan, Ichihara-shi, Chiba 290)

Fluorometric determination of Be with Schiff base by flow-injection analysis has been investigated. This method is based on the formation of Be Schiff base complex, by the reaction of ethylenediamine with salicylaldehyde. A dual channel FIA apparatus was used. An aliquot sample solution (65 μ l) containing less than 65 ng of Be was injected into a carrier stream (distilled water) and was merged with a reagent stream (pH 8.5) containing 0.6 M ethylenediamine and 2.5×10^{-4} M salicylaldehyde in 1 m long stainless steel tubing (0.5 mm i.d.), and the mixture was flowed through a flow cell (12 μ l), at which the fluorescence of the complex was detected ($\lambda_{ex}=335$ nm, $\lambda_{em}=435$ nm). The calibration curve was linear over the range of 0.7 ppb to 1 ppm of Be. The detection limit was 0.2 ppb ($S/N=3$). The relative standard deviation for 5 ppb of Be was 0.68% ($n=10$). The sampling rate was 30 samples per hour. Al(III) up to 1000-fold concentration of Be could be masked with triethanolamine. The proposed method could be applied to the determination of Be above 0.5 ppm in Al metals. In this case, the Be was preconcentrated by the extraction of the Be complex formed with acetylacetone. The results obtained were in good agreement with certified values (ICP-AES).

(Received August 3, 1991)

Keyword phrases

flow-injection analysis; fluorometric determination of beryllium; salicylaldehyde; ethylenediamine; determination of beryllium in aluminium metal.