

ノ ー ト

ランタン-アリザリンコンプレクソン-フッ素三元錯体の薄層
クロマトグラフィー挙動荒坂 真吾*, 金子恵美子®**, 斎藤 伸吾**,
星 座*, 赤塚 邦彦*Thin layer chromatographic behavior of a lanthanum-alizarin
complexone-fluoride ternary complexShingo ARASAKA, Emiko KANEKO, Shingo SAITO,
Suwaru HOSHI and Kunihiko AKATSUKA**Department of Applied and Environmental Chemistry, Kitami Institute of Technology, Kitami-shi, Hokkaido
090-8507

(Received 30 April 2002, Accepted 18 July 2002)

The thin-layer chromatographic behavior of a lanthanum-alizarin complexone (ALC)-fluoride complex was investigated with particular interest being paid to the separation of the ternary complex from La-ALC. Although the spectral shift of the La-ALC chelate upon binding to the fluoride ion is widely used for the spectrophotometric determination of fluoride ion, there do not appear to be any reports on thin-layer chromatography (TLC) for the ternary complex (La-ALC-F). In this study, it was found that when developed with 60% ethanol on a C₁₈-bonded silica thin-layer plate, the ternary complex was easily eluted, forming a sharp band. Conversely, the La-ALC chelate was immobilized at the spotting position as a fleck. Furthermore, when a bluish-purple band was separated from a reddish-purple fleck, the ternary complex faded in a few minutes, whereas, when the band remained inside the fleck, no fading took place. These results are interpreted in terms of the dissociation of the labile complex caused by separation from the excess reagent. Consequently, the concentration of the La-ALC-F band across the center of the fleck provides a sensitive visualization of the fluoride ion down to 0.1 ppm.

Keywords : fluoride ion; alizarin complexone; lanthanum; C₁₈-bonded silica; thin layer chromatography.

1 緒 言

フッ素は、飲料水並びに環境水のモニタリングのために重要な測定項目であり、工業的にもフッ化水素酸がエッチングや洗浄の用途に多用されているために、測定ニーズの高い元素である。水中のフッ化物イオンの定量法としては、吸光光度法並びにイオン選択性電極が広く用いられている。このうち吸光光度法では、Belcher らの研究¹⁾²⁾に基

づく方法、すなわち赤紫色を持つランタン-アリザリンコンプレクソン (ALC) 錯体がフッ化物イオンの存在下で青紫色の三元錯体 La-ALC-F を形成する反応が、試薬空試験液との吸収スペクトルの重なりは大きいものの、フッ化物イオン特異的であるために最も繁用されている。

定量法の改良としては、1960 年代後半に緩衝剤を含む混合試薬が開発され、また緩衝剤の選択による反応時間の短縮³⁾や、前処理のための蒸留に代わるデマスキング法⁴⁾等、多くの研究がなされている。この三元錯体に関する平衡論的研究も多く、錯体の組成については、ALC (H₄L) が多官能性の錯形成試薬であるために決定が困難であり、

* 北見工業大学大学院工学研究科: 090-8507 北海道北見市公園町 165

** 北見工業大学工学部: 090-8507 北海道北見市公園町 165

従来様々な提案がなされてきたが、Yuchi ら⁵⁾は、イオン選択性電極を用いる解析の結果、La : ALC : F が 2 : 2 : 1 の組成を持つことを報告している。更に、溶媒抽出や ALC 類縁体を用いる方法についても、数多くの報告がある。しかし、溶液比色法では色調の変化に乏しいこの系に関して、フッ素三元錯体を試薬空試験液から前段分離する吸光光度法の研究例は見られない。

本研究では、試薬空試験液 (La-ALC) とフッ素三元錯体 (La-ALC-F) とのコントラストを改善するための試みとして、C₁₈ 修飾 (ODS) シリカを用いる薄層クロマトグラフィー (TLC) の適用を行った結果、この錯体について肉眼で明りょうに観察し得る解離現象を見いだした。著者らはこれまでに、分析技術の簡易化の視点から各種微量成分を対象として高感度目視定量法の開発に携わり^{6)~9)}、主として二相間分配を利用する一連の研究の中で、ODS シリカが有用な固相媒体の一つであることを報告してきた¹⁰⁾。本研究の結果、新たに La-ALC-F 系の TLC 挙動について有用な知見が得られた。

2 実 験

2.1 装置と試薬

固相の反射吸光度測定には、島津製フライングスポットスキャンニングデンストメーター CS-9300PC を使用した。

吸光光度計は、島津製 UV-2400PC を用いた。ODS シリカ薄層プレートは、HPTLC プレート RP-18 (Merck 製) を用いた。

フッ素標準溶液は、フッ化ナトリウム (和光純薬製) を水に溶解して、フッ素として 1000 ppm の溶液を調製した。ランタン溶液は硝酸ランタン六水和物 (和光純薬製) を塩酸酸性で溶解して $2.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ の溶液を調製した。ALC (同仁化学研究所製) は、少量の水酸化ナトリウム溶液に溶解した後、希塩酸で約 pH 5 として $2.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ の溶液とした。緩衝溶液は、0.2 mol dm⁻³ ヘキサメチレンテトラミン-コハク酸 (pH 4.6) を用いた。また、La, ALC 及び pH 緩衝剤の混合試薬キットとして、ドータイト・アルフッソン (同仁化学研究所製) を用いた。その他の試薬はすべて市販特級品を用いた。

2.2 標準操作

容量 10 cm³ のメスフラスコに、フッ化物イオンを含む試料溶液、アルフッソン 0.25 g, エタノール 2.5 cm³ を加え、水で全量 10 cm³ として、1 時間静置した。この溶液 0.1 cm³ を薄層プレート上に置き、固相表面のはっ水性によってほぼ球形を保つ液滴を 30 分間静置し、溶質を ODS 相へ分配させた。液滴を捨て、プレート上の着色スポットを室温の暗所で数分間乾燥し、次いで 60% エタノール

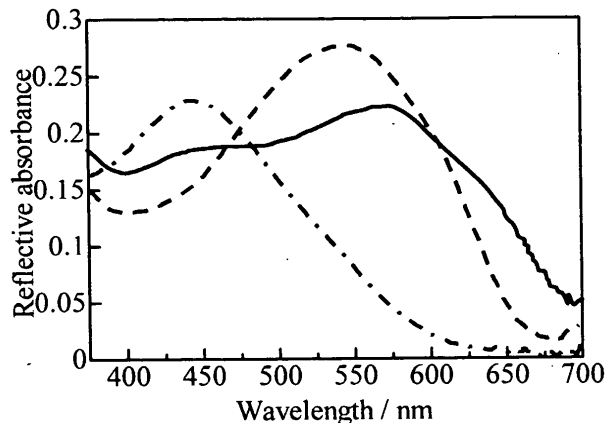


Fig. 1 Reflective spectra for La-ALC-F on the ODS plate

Volume of sample loading: 0.1 cm³; Sitting time: 30 min; The compositions of the initial sample solutions: pH 4.6; ethanol 25%; ---: ALC $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$; - · - ·: ALC $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, La $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$; —: ALC $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, La $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, F $1.3 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$

で展開した。フッ素三元錯体の青紫色のバンドが赤紫色の円形スポットの中央まで達したときに展開を終了し、目視検出した。また、デンストメーターによる反射吸光度の測定も併せて行った。

3 結果と考察

3.1 フッ素三元錯体の固相スペクトル

ODS プレート上の ALC 及び錯体の固相吸収スペクトルを Fig. 1 に示す。いずれも溶液系とほぼ同様のスペクトルを有し、ALC は 450 nm, La-ALC は 555 nm, La-ALC-F は 575 nm に、各々吸収極大波長を持ち、黄、赤紫、青紫色を呈する。なお、薄層上での試料溶液の拡散を防止して高感度を得るために、2.2 に前述したとおり水-エタノールの液滴から ODS への分配を用いるローディングを行った。本条件下で直径 7 mm の真円状のスポットが得られる。従来の溶液吸光光度法では増感のためにアセトンが用いられているが¹¹⁾¹²⁾、本法では溶媒の健康影響並びに環境への負荷の軽減を考慮して、エタノールを採用した。溶液吸光度測定による条件検討の結果、La-ALC-F の吸光度は室温において反応時間 60 分以内に一定値に達し、吸光度はアセトンを用いた場合と同等であった。

3.2 薄層クロマトグラフィー挙動

水-エタノール混合溶媒によって展開した結果、ALC 及び La-ALC はスポットティング位置に固定され、フッ素三元錯体はシャープな青紫色のバンドとして溶離されることが判明した。肉眼によるフッ化物イオン検出のためには、青紫色のバンド (La-ALC-F) を円形の La-ALC スポット内の

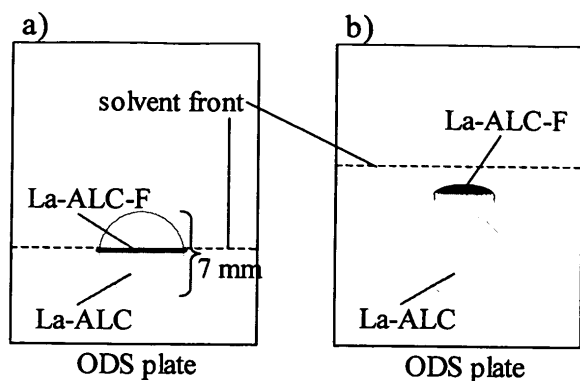


Fig. 2 TLC development. Developing solvent: 60% ethanol

直径位置まで展開することが望ましい (Fig. 2, a). この展開距離において, 最も濃縮された状態でフッ化物イオンをシャープなバンドとして目視識別できる. 対応するデンスिटグラムを Fig. 3 に示す. 反射吸光測定は幅広のビーム (0.4×5.0 mm) を用いてプレート上の着色スポットをバンドに対して垂直方向に走査した. 目視による検出下限は 0.1 ppm であった.

更に展開を進めてこのバンドが円の上方向へ分離されると (Fig. 2, b), 停止したバンドの青紫色が分単位で退色する現象が肉眼で明りように観察された. この退色は, 試薬である La-ALC (赤紫色の円形スポット) から分離されることによって, La-ALC-F 錯体の解離が進行する現象として説明される. 一般に固相の反射吸光法では目視に匹敵し得る感度は得られないために, Fig. 2, b における上方のバンドの減衰をデンスイターによって追跡することは困難であった. 一方, Fig. 2, a のバンド位置, すなわち過剰試薬共存下では La-ALC-F の呈色に経時変化は見られず, Fig. 3 のピークは安定である. なお, La-ALC-F 錯体をスポット上方まで展開したときに, デンスイメトリーでは測定不可能であるが, 肉眼では, スポット部分と上方の La-ALC-F 錯体バンドとの間に淡赤 (La-ALC) 及び淡黄色 (ALC) のゾーンが確認できる. したがって, La-ALC-F 錯体の解離は, La-ALC, 更に ALC へと進行していることが分かる. このように過剰試薬との分離によって, 肉眼で容易に観測し得る分単位の時間スケールで錯体が徐々に解離する現象の可視化については, これまでに類似の報告例は見られない.

定量法としての観点では, 直径位置への展開にとどめて

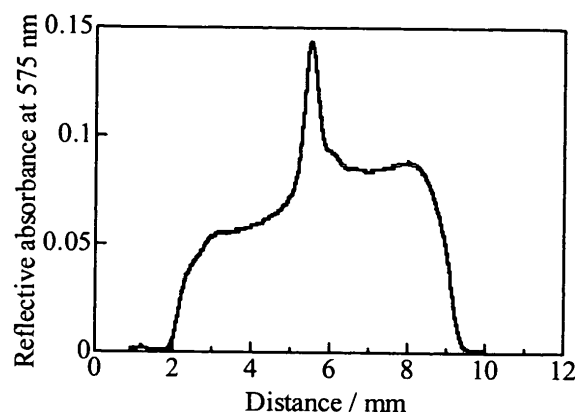


Fig. 3 Densitogram for the La-ALC-F band

The compositions of the initial sample solution: F 0.8 ppm, Alfusone® 15 g dm^{-3} , ethanol 25%; Volume of sample loading: 0.1 cm^3 ; Sitting time: 30 min; Developing solvent: 60% ethanol; Scanning beam size: 0.4×5.0 mm; Development position of the ternary complex is shown in Fig. 2, a.

三元錯体の解離を防ぐことで, サブ ppm レベルのフッ化物イオンを目視検出できる. 今後, 蒸留やデマスキングによる前処理の導入によって, 微量フッ化物イオン定量への適用が期待できる.

文 献

- 1) R. Belcher, M. A. Leonard, T. S. West: *Talanta*, **2**, 92 (1959).
- 2) R. Belcher, M. A. Leonard, T. S. West: *J. Chem. Soc.*, **1959**, 3577.
- 3) 奥谷忠雄, 内海 諭: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **24**, 196 (1975).
- 4) 橋谷 博, 吉田秀世, 安達武雄: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **28**, 680 (1979).
- 5) A. Yuchi, H. Mori, H. Hotta, H. Wada, G. Nakagawa: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **61**, 3889 (1988).
- 6) E. Kaneko, H. Tanno, T. Yotsuyanagi: *Mikrochim. Acta*, **III**, 333 (1988).
- 7) A. Ishida, E. Kaneko, T. Yotsuyanagi: *Chem. Lett.*, **1999**, 351.
- 8) 吉本敬太郎, 金子恵美子, 四ツ柳隆夫: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **49**, 363 (2000).
- 9) E. Kaneko, J. Ise, T. Iwabuchi, S. Hoshi, K. Akatsuka, T. Yotsuyanagi: *Analyst* (Cambridge), **127**, 219 (2002).
- 10) H. Mizuguchi, E. Kaneko, T. Yotsuyanagi: *Analyst* (Cambridge), **125**, 1667 (2000).
- 11) 橋谷 博, 吉田秀世, 武藤 博: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **16**, 44 (1967).
- 12) 上水試験法, p. 201 (2001), (日本水道協会).