

8-キノリノール-5-スルホン酸-亜鉛(II)-塩化トリオクチルメチルアンモニウムの三元錯体の溶媒抽出を利用した亜鉛のけい光定量

近藤 征弘, 片岡 正光, 神原 富民*[Ⓔ]

(1980年7月30日受理)

亜鉛(II)と8-キノリノール-5-スルホン酸のキレート陰イオンは、塩化トリオクチルメチルアンモニウム(カプリコート)との三元錯体としてクロロホルムに抽出され、緑色けい光を発する。この三元錯体のけい光スペクトルは、400 nm に最大励起波長を持ち、522 nm に最大けい光波長を持つ。抽出の最適 pH 範囲は 7.7~8.2 である。検量線は亜鉛(5.0~150.0) nmol の範囲で直線となる。亜鉛 70 nmol に対して、2 倍量のコバルト(II)とニッケル(II)は小さな負の誤差を与えた。又、2 倍量のカドミウム(II)とアルミニウム(III)は大きな正の誤差を与えたが、後者はタイロンによってマスキングされた。

1 緒言

けい光光度法による亜鉛(II)の定量法として、Ryanら¹⁾はジベンゾチアゾリルメタンを用いて、カドミウム共存下で(0.05~50) ppmの亜鉛を定量し、更に、ペンズイミダゾールカルボキシルアルデヒド-8-キノリルヒドラゾンを用いて 1 ppb 以下の亜鉛の定量を行った。又、加藤ら²⁾はβ-サリチリデンアミノエタノールを用いて、0.1 μmol 以下の亜鉛をけい光定量した。

オキシンの誘導体である8-キノリノール-5-スルホン酸(以下 H₂QS と略記)は、金属イオンと水溶性キレートを生成し、520 nm 付近に強いけい光を発することが知られている。このことを利用して、カドミウム⁴⁾やマグネシウム⁵⁾などの金属イオンがけい光定量されている⁶⁾⁷⁾。又、界面活性剤が多くの金属の H₂QS キレートに対してけい光増大効果を持つことが報告されている⁸⁾。このキレート陰イオンとゼフィラミン陽イオンから生成する三元錯体をクロロホルムに抽出した鉄(III)⁹⁾、ニッケル(II)¹⁰⁾、コバルト(II)¹¹⁾、亜鉛(II)¹²⁾などの比色定量が報告されているが、今回、第4級アンモニウム塩としてカプリコート(以下 Cq⁺Cl⁻ と略記)を用い、けい光光度法によって亜鉛(II)を定量することを試みたところ、比色法¹²⁾に対して8倍程度の感度の上昇がみられた。又、本法は容易に入手が可能で安価な試薬である8-キノリノール-5-スルホン酸を用いており、他のけい光光度法と比較しても十分に高感度で、生成する錯体も

安定であるなどの点で優れた方法であると思われる。

2 試薬及び装置

2.1 試薬

亜鉛(II)標準溶液：硫酸亜鉛七水和物(和光純薬製、試薬特級) 2.8754 g を採り、少量の硫酸を加えた後水に溶解して 1 l とし、10 mM 溶液とした。この溶液を EDTA 標準溶液でキレート滴定したところ、そのファクターは 1.031 であり、使用に際して適宜希釈した。

H₂QS 溶液：H₂QS(和光純薬製) 0.2252 g を水に溶解して 1 l とし、1 mM 溶液とした。

カプリコート溶液：同仁化学研究所製のドータイト・カプリコートの特級クロロホルムに溶かして、7 mM 溶液とした。

緩衝溶液：0.05 M 塩化ナトリウムを含む 0.2 M ホウ酸と、0.05 M ホウ砂を適当な比で混合して使用した。その他の緩衝溶液もこれに準じた。

その他の試薬はいずれも市販特級品を用い、水は脱イオン水を全石英二段蒸留装置により蒸留したものを用いた。

2.2 装置

けい光の測定には、島津デジタル分光けい光光度計 RF-510 及び 10 mm 石英セルを用いた。又、pH は日立-堀場ガラス電極 pH メーター、F-5 型で測定した。

3 実験及び結果

3.1 けい光スペクトル

容量 100-ml の分液漏斗に 0.1 mM の亜鉛(II)標準溶液の計算量を採り、これに 1 mM の H₂QS 溶液 7 ml、ホウ酸緩衝溶液 10.0 ml を加えて pH を 8.0 に調

* 北海道大学理学部化学科：北海道札幌市北区北 10 条西 8 丁目

整し、全量の水を加えて 50 ml とする。これに更に 7 mM カプリコートのクロロホルム 溶液 10.0 ml を加え、5 分間振り混ぜる。約 30 分間放置した後、クロロホルム相を少量の無水硫酸ナトリウムの入ったビーカーに移して脱水し、けい光強度を測定した。この三元錯体のけい光スペクトルは、400 nm に最大励起波長を持ち、522 nm に最大けい光波長を持つ。又、同様の操作で得られた空試験液についても、そのけい光強度を測定した。これらの結果を Fig. 1 に示す。

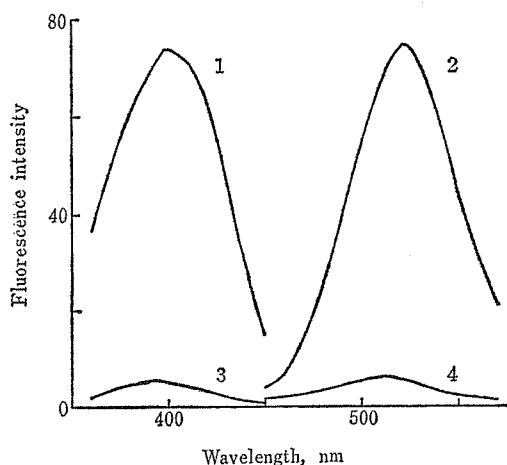


Fig. 1. Excitation and emission spectra

1: Excitation spectrum of the ternary complex ($\lambda_{Em}=522$ nm); 2: Emission spectrum of the ternary complex ($\lambda_{Ex}=400$ nm); 3: Excitation spectrum of the reagent blank ($\lambda_{Em}=510$ nm); 4: Emission spectrum of the reagent blank ($\lambda_{Ex}=395$ nm)

3.2 カプリコートの必要量

抽出液のけい光強度に及ぼすカプリコート量の影響を検討した。一定過剰の H_2QS を加えて、カプリコート量をモル比で亜鉛(II) 量の 20 倍から 400 倍まで変化させて抽出を行った結果を Fig. 2 に示す。抽出液はカプリコート量が亜鉛(II) の絶対量の 100 倍以上で一定のけい光強度を示す。以後の実験では、カプリコート量は亜鉛(II) の 140 倍とした。

3.3 H_2QS 濃度の影響

抽出液のけい光強度に及ぼす H_2QS 濃度の影響を検討した。3.1 で述べた条件下において、 H_2QS 濃度のみをモル比で亜鉛(II) モル濃度の 2 倍から 30 倍まで変化させて抽出を行い、抽出液のけい光強度を測定した。又、同様にして得られた空試験液についても測定した結果を Fig. 3 に示す。 H_2QS 濃度が亜鉛(II) 濃度の 10 倍以上で抽出液はほぼ一定のけい光強度を示す。これに

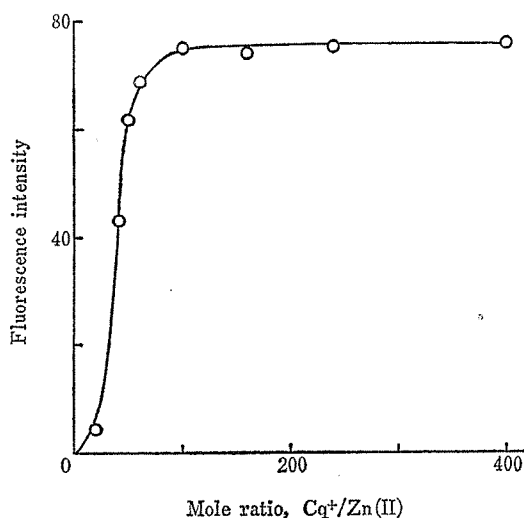


Fig. 2. Effect of Capriquat amount on the fluorescence intensity of chloroform extract

$[Zn(II)]_w=10 \mu M$, $[H_2QS]_w=0.2$ mM, $V_w=50$ ml, $V_o=10$ ml, pH 8.0, 400 nm/522 nm, suffixes w and o imply aqueous and organic phases

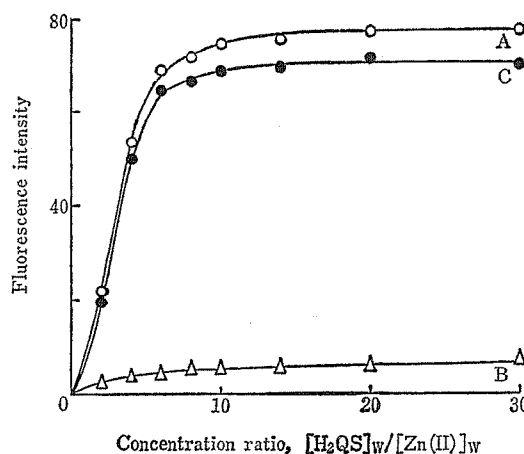


Fig. 3. Effect of H_2QS concentration on the fluorescence intensity of chloroform extract

$[Cq]_o=7$ mM, $V_w=50$ ml, $V_o=10$ ml, pH 8.0, 400 nm/522 nm; A: $[Zn(II)]_w=10 \mu M$; B: Reagent blank; C: A-B

対して空試験液では、 H_2QS 濃度を増大してもけい光強度はわずかに増大するのみである。以後の実験では、 H_2QS 濃度は亜鉛(II) 濃度の 14 倍、すなわち、1 mM の H_2QS 溶液 7.0 ml を加えることにした。

3.4 pH の影響

抽出液のけい光強度に及ぼす pH の影響を検討した。3.1 で述べた条件下において、pH のみを 5.2 から 10.2 まで変化させて抽出を行い、抽出液のけい光強度を

測定した。又、同一操作で得られた空試験液についても測定した結果を Fig. 4 に示す。抽出液は pH (7.7~8.2) で一定のけい光強度を示すので、以後の実験では、pH はホウ酸緩衝溶液で 8.0 に調整することとした。

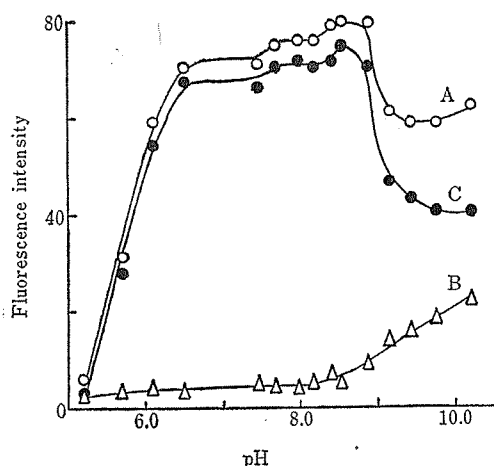


Fig. 4 Effect of pH on the fluorescence intensity of chloroform extract

[H₂QS]_w=0.14 mM, [Cq]_o=7 mM, V_w=50 ml, V_o=10 ml, 400 nm/522 nm; A : [Zn(II)]_w=10 μM; B : Reagent blank; C : A-B

3.5 振り混ぜ時間及び放置時間の影響

抽出液のけい光強度に及ぼす振り混ぜ時間と放置時間の影響を検討した。3.1 で述べた条件下において、振り混ぜ時間を 15 秒から 10 分まで変化させて、30 分後の抽出液のけい光強度を測定した。振り混ぜ時間が 15 秒以上で抽出液は一定のけい光強度を示したので、以後の実験では 5 分とした。放置時間については、振り混ぜ直後より 2 時間まで検討した結果、20 分以上で一定のけい光強度を示したので、放置時間を 30 分とした。

3.6 検量線

以上の結果から定量操作を次のように確定した。亜鉛(II) の (5.0~250.0) nmol を含む溶液に、1 mM H₂QS 溶液 7.0 ml, ホウ酸緩衝溶液 10.0 ml を加えて pH を 8.0 に調整した後、水を加えて全量を 50 ml とする。これに 7 mM のカプリコートのクロロホルム溶液 10.0 ml を加え、5 分間振り混ぜる。約 30 分間放置後、有機相を少量の無水硫酸ナトリウムの入ったビーカーに移して脱水してから、励起波長 400 nm, けい光波長 522 nm におけるけい光強度を測定し、その差をプロットして亜鉛(II) の検量線を作成した。検量線は、Fig. 5 に示すように亜鉛 (5.0~150.0) nmol で直線となった。よ

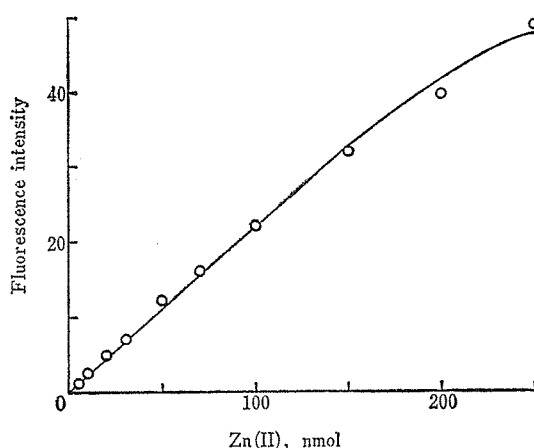


Fig. 5 Calibration curve

[H₂QS]_w=0.14 mM, [Cq]_o=7 mM, V_w=50 ml, V_o=10 ml, pH 8.0, 400 nm/522 nm, fluorescence intensity corrected for reagent blank; The curve is expressed by $y=0.218x$ where y is fluorescence intensity and x the zinc amount in nmol.

り高濃度では検量線は直線から外れ緩くカーブを描くが、250.0 nmol までの定量は可能である。繰り返しの相対標準偏差は、亜鉛 50.0 nmol において 6.0% であった。

3.7 妨害イオンの影響

亜鉛(II) を定量する際の共存金属イオンの影響について検討した結果を Table 1 に示す。亜鉛(II) 70 nmol に 13 種の金属イオンを共存させ、3.6 で述べた手順に従って、そのけい光強度を測定してその妨害の程度について検討した結果、2 倍量の銅(II)、マンガン(II)、鉛(II)、及び鉄(II) と、10 倍量のマグネシウム(II) と鉄(III)、及び 100 倍量のカルシウム(II)、ストロンチウム(II) とバリウム(II) は妨害しないことが分

Table 1 Effect of diverse ions

Ion	Added as	M ⁿ⁺ added (nmol)	Zn ²⁺ found† (nmol)
Cu ²⁺	CuSO ₄	140	64
Mg ²⁺	MgSO ₄	700	66
Ni ²⁺	NiSO ₄	140	54
Mn ²⁺	MnSO ₄	140	70
Cd ²⁺	CdSO ₄	140	187
Co ²⁺	CoCl ₂	140	58
Pb ²⁺	Pb(NO ₃) ₂	140	70
Ca ²⁺	CaCl ₂	7000	77
Sr ²⁺	Sr(NO ₃) ₂	7000	73
Ba ²⁺	BaCl ₂	7000	74
Fe ²⁺	FeSO ₄ (NH ₄) ₂ SO ₄ ·6H ₂ O	140	66
Fe ³⁺	FeCl ₃	700	68
Al ³⁺	KAl(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O	140	392

† Zinc taken was 70 nmol.

かった。これに対して、2倍量のコバルト(II)とニッケル(II)は小さな負の誤差を与え、2倍量のカドミウム(II)とアルミニウム(III)は大きな正の誤差を与えた。又、妨害イオンのマスクング剤について検討したところ、140 nmolのアルミニウムは31 mgのタイロンの添加によってほぼマスクングされた。

4 結 語

亜鉛-8-キノリノール-5-スルホン酸-カプリコートの三元錯体はクロロホルムに抽出され、緑色けい光を発する。この三元錯体のけい光スペクトルは、400 nmに最大励起波長を持ち、522 nmに最大けい光波長を持つ。抽出の最適 pH 範囲は7.7~8.2である。検量線は亜鉛(II) (5.0~150.0) nmolの範囲で直線となる。又、種々の金属イオンの妨害について検討した。

(1980年7月31日、本会及び日本化学会北海道支部共催夏季研究発表会において一部発表)

文 献

- 1) R. R. Trenholm, D. E. Ryan : *Anal. Chim. Acta*, **32**, 317 (1965).
- 2) D. E. Ryan, F. Snape, M. Winpe : *Anal. Chim. Acta*, **58**, 101 (1972).
- 3) 加藤春美, 上村信夫, 河合 聡, 大野武男 : 分化, **21**, 856 (1972).
- 4) D. E. Ryan, A. E. Pitts, R. M. Cassidy : *Anal. Chim. Acta*, **34**, 491 (1966).
- 5) B. Klein, M. Oklander : *Clin. Chem.*, **13**, 26 (1967).
- 6) D. E. Ryan, B. K. Pal : *Anal. Chim. Acta*, **44**, 385 (1969).
- 7) B. K. Pal, F. Toneguzzo, A. Corsini : *Anal. Chim. Acta*, **83**, 353 (1977).
- 8) 喜納兼勇, 田村加代子, 石橋信彦 : 分化, **23**, 1404 (1974).
- 9) 神原富民, 松前紫葉, 長谷部清 : 分化, **19**, 462 (1970).
- 10) 神原富民, 菅原正雄, 長谷部清 : 分化, **19**, 1239 (1970).
- 11) T. Kambara, M. Sugawara : *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **45**, 1430 (1972).
- 12) 長谷部清, 森 均, 神原富民 : 日化, **12**, 2305

(1973).

☆

Fluorometric determination of zinc by the solvent extraction of the ternary complex composed of 8-quinolinol-5-sulfonic acid, zinc(II) and trioctylmethylammonium chloride. Yukihiro KONDOH, Masamitsu KATAOKA and Tomihito KAMBARA (Department of Chemistry, Faculty of Science, Hokkaido University, Kita 10, Nishi 8, Kita-ku, Sapporo-shi, Hokkaido)

A fluorometric micro determination of zinc by using 8-quinolinol-5-sulfonic acid (H_2QS) was described. The reagent reacts with zinc(II) to produce chelate anion. In the presence of trioctylmethylammonium chloride (Capriquat) a ternary complex is formed, which is easily extracted into chloroform phase. The extract has the excitation and emission maximum at 400 nm and 522 nm, respectively. Fluorescence intensity is constant over the pH range from 7.7 to 8.2, where the observed blank value is very low. The recommended procedure is as follows. To a sample solution containing (5.0~250.0) nmol of zinc(II) are added 7 ml of 1 mM H_2QS solution and 10.0 ml of borate buffer (pH 8.0). The solution is diluted to 50 ml with water and shaken with 10.0 ml of 7 mM Capriquat-chloroform solution for 5 min and then allowed to stand for 30 min. The organic layer is transferred into a beaker containing anhydrous sodium sulfate to remove remaining water. Then, the fluorescence intensity of the extract is measured by means of a Shimadzu digital spectrofluorometer RF-510. The calibration curve showed a good proportionality in the concentration range from 5.0 nmol to 150.0 nmol. The effects of diverse ions on the determination of zinc were studied. In the determination of 70 nmol of zinc, twice molar amounts of cobalt(II) and nickel(II) gave negative errors, whereas twice amounts of cadmium(II) and aluminum(III) gave positive errors. One can eliminate the interference due to aluminum(III) by the addition of tiron.

(Received July 30, 1980)

Keyword phrases

fluorometric determination of zinc(II); 8-quinolinol-5-sulfonic acid; ternary complex; solvent extraction.