

# 2-(3-チエニル)-3-ヒドロキシ-6-フルオロクロモンを用いるアルミニウムのフローインジェクション分析

西岡 洋  
物質系工学

## Flow Injection Analysis for aluminum using 2-(3-thienyl)-3-hydroxy-6-fluorochromone

Hiroshi NISHIOKA

Department of Materials Science and Chemistry

### Abstract

A flow injection system is described for the determination of aluminum. This method is based on the formation of a fluorescent complex with 2-(3-thienyl)-3-hydroxy-6-fluorochromone. The maximum wavelength of its excitation and emission spectra are 408 and 460 nm, respectively. A 200  $\mu\text{l}$  aliquot of sample solution is injected into a carrier (distilled water), which is pumped at 1.1  $\text{ml min}^{-1}$ . The reagent solution is prepared by mixing the chromone ethanol solution ( $1 \times 10^{-4} \text{M}$ ) and buffer solution (pH 4.9) in the volume ratio of 10:1. The reagent solution is also pumped at 1.1  $\text{ml min}^{-1}$ . Aluminum ion in the sample solution reacts with chromone in the coil (0.5 mm i.d. x 1 m) to form a fluorescent complex. A linear relationship was observed between peak heights and aluminum concentrations in the range of 1.4 - 100  $\text{ng ml}^{-1}$ . A routine sampling rate of 40 determinations per hour can be achieved by the proposed method.

Key words: fluorometry, aluminum, chromone, FIA.

### 1 緒言

アルミニウムは多くの産業分野で広く用いられている元素であり、その用途や状態に応じて分析法も多種多様である。水中のアルミニウムイオンの直接的な分析法としてはボルタンメトリー[1]のような電気分析法と原子吸光分析法[2]のような光分析法が用いられている。

一方、光分析の中でも適切な有機試薬を配位子とする吸光光度法[3-5]や蛍光分析法[6-8]は装置が廉価であり、普及率も高いため多用される分析法である。特に蛍光法ではモーリン(3,5,7,2',4'-pentahydroxyflavone)に代表されるフラボン系、DHBS(2,4-dihydroxybenzaldehydesemicarbazone)などのシッフ塩基系、オキシシン(8-hydroxyquinoline)などの8-キノリノール系、ルモガリオン(5-chloro-3-(2,4-dihydroxyphenylazo)-2-hydroxybenzene-1-sulphonic acid)などのアゾ化合物系の試薬が多用されている。

これまでにフラボン系の配位子を合成し、アンチモン[9]やアルミニウム[10]への蛍光試薬としての適用条件について報告してきたが、アルミニウムの分析には3-hydroxy-4'-chloroflavone(以後3H4'CFと略記)が同じフラボン系配位子のモーリンと比較した場合、モーリン以上の蛍光強度を示し、試薬ブランクの蛍光も認められないという利点を有していた。しかし、アルミニウムイオンとの錯形成にはモーリンを使用する場合と同様に加温操作が必要であったため、フローインジェクション分析(以後FIAと略記)に適用するためには加熱コイルと冷却コイルを設けなければならなかった。このためマニホールドが長くなり、分析速度と感度の低下をもたらした。そこで、本実験ではフラボン誘導体以外に、クロモン誘導体も合成し、その有用性について検討したので報告する。

### 2 実験

#### 2.1 試薬

アルミニウム溶液：原子吸光分析用標準液 ( $1 \text{g dm}^{-3}$ ) を水で適宜希釈して使用した。

フラボンおよびクロモン誘導体溶液：フラボンおよびクロモン誘導体の合成は既報[9,10]に従った。合成した誘導体は、すべてエタノールで再結晶したものをエタノールに溶かして0.1 mM 溶液として使用した。

その他の試薬はいずれも市販の特級品を使用し、水はイオン交換水をさらに蒸留したものを使用した。

## 2.2 装置および測定条件

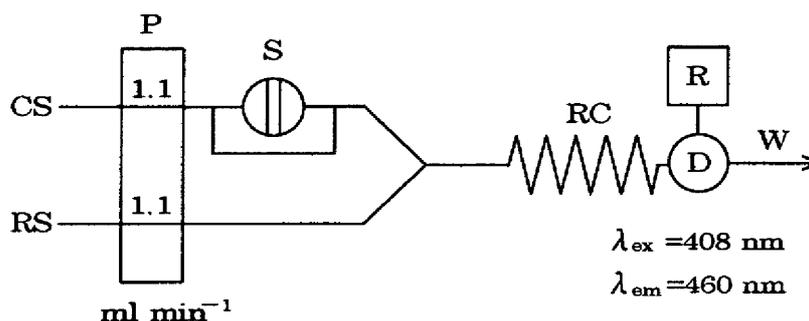


Fig. 1 Schematic diagram of the flow injection system.

FIA システムの概略図を Fig. 1 に示す。ポンプ P は日本精密工業製 SP-D-2501 型ダブルプランジャーポンプを使用し、試料注入部 S には Rheodyne 製ロータリーバルブ 7000 型を使用した。検出器 D には 40  $\mu$ l のフローセルを到着した HITACHI F-1150 型蛍光検出器を使用し、408 nm で励起、460 nm で測光した。流路には内径 0.5 mm の PTFE チューブを用いた。CS は試料ゾーンを送液するキャリアー溶液で、蒸留水を使用した。RS は試薬溶液で、2-(3-thienyl)-3-hydroxy-6-fluorochromone の 0.1 mM エタノール溶液と pH 4.9 の 0.1M 酢酸-酢酸ナトリウム緩衝溶液を体積比で 10:1 の混合溶液として使用した。流速は CS, RS いずれも毎分 1.1 ml とした。RC は 1 m の反応コイルで、R はレコーダー、W は廃液である。

## 3 結果と考察

## 3.1 配位子の選択

新たに 33 種の誘導体を合成し、既報[10]と同様に pH 4 におけるアルミニウム錯体の蛍光強度の比較を行った。その結果 3H4'CF と同程度以上の強度を示す 7 種の誘導体が認められた。誘導体の構造を Fig. 2 に示す。

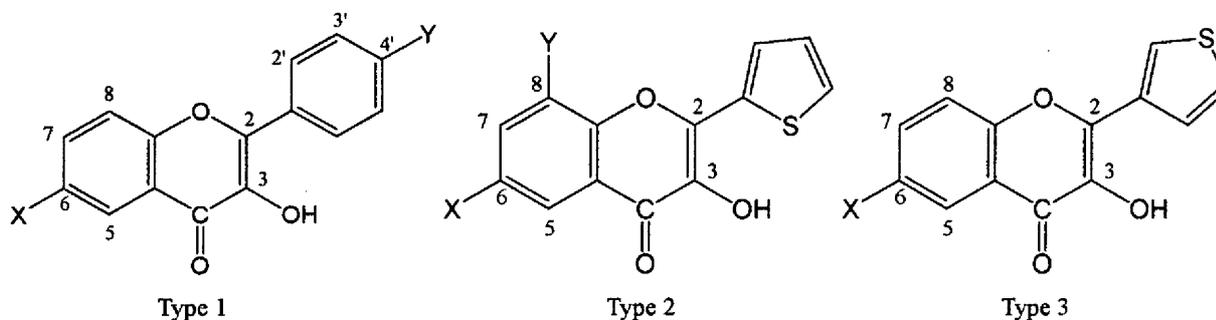


Fig. 2 Flavone or Chromone derivatives.

Type 1 の誘導体はクロモン骨格の 2 位にベンゼン環が結合しているフラボンタイプであり、3H4'CF の 6 位の水素をフッ素で置換したものが L1 である。L2 は L1 のフッ素と塩素を入れ替えた誘導体である。Type 2 はクロモン骨格の 2 位がチオフェン環の 2 位で結合したタイプの誘導体で、Type 3 はチオフェン環の 3 位で結合したタイプである。これらの誘導体のアルミニウム錯体における励起極大波長と蛍光極大波長および 3H4'CF に対する蛍光強度比を Table 1 にそれぞれ示す。

Table 1 Fluorescent characteristics of aluminum complexes with flavone or chromone derivatives.

Derivatives	Type	X	Y	$\lambda_{ex}$ /nm	$\lambda_{em}$ /nm	Intensity ratio to 3H4'CF at pH 4
L1	1	F	Cl	403	461	2.97
L2	1	Cl	F	401	461	1.35
L3	2	Cl	H	435	476	1.61
L4	2	F	H	433	474	2.14
L5	2	Cl	Cl	441	486	1.13
L6	3	Cl	—	411	461	2.24
L7	3	F	—	408	460	2.66

pH 4において3H4'CF錯体の蛍光強度と比して2倍以上の強度を示したのは、L1, L4, L6およびL7であったが、一般に蛍光分析ではpHの影響を強く受けるため、次に各誘導体を用いてpH 3~6の範囲で蛍光強度に及ぼすpHの影響を調べた。結果をFig. 3に示す。

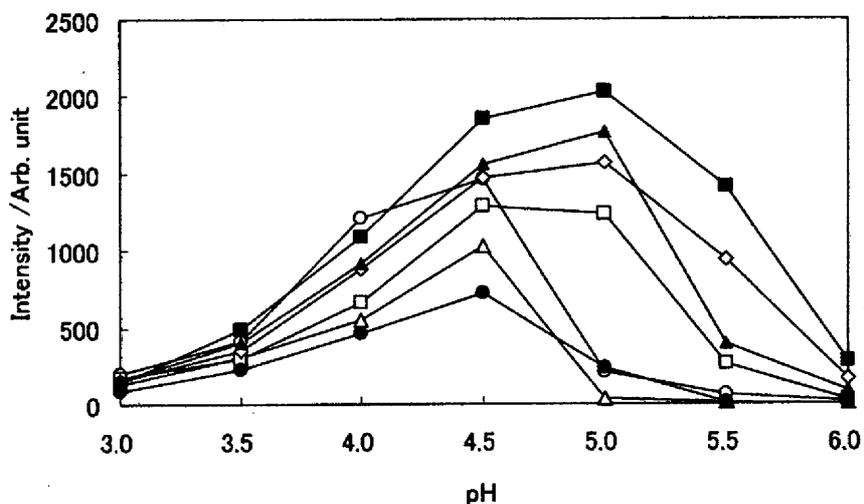


Fig. 3 Effect of pH on fluorescence intensity.

Derivatives: ○L1; △L2; □L3; ◇L4; ●L5; ▲L6; ■L7

Fig. 3に示すように、配位子L7がpH 5付近で最大強度を示すことが判った。そこで、さらにpH 4.5~5.0の範囲でアルミニウムのL7錯体の蛍光強度を調べた結果、pH 4.9で最大値を示すことを認めたため、配位子としてL7 (2-(3-thienyl)-3-hydroxy-6-fluorochromone:以後3T3H6FCと略記)を使用し、反応時のpHを4.9とした。また、錯形成に際しては加熱の必要は見られなかった。その理由の一つとして、これまでの配位子では錯形成の最適pHが低かったため配位子の交換に時間を要するものと考えられるが、本反応系ではpH 4.9と他の方法と比較して高いpH域で反応させるため、アルミニウムイオンの水和水がプロトン解離しており、錯形成に適したイオン種であることによるものと考えられる。

### 3.2 反応コイル長および流速の影響

FIAにおいて最高感度を得るために、反応コイル長と流速の影響について検討した。試料注入量を200  $\mu$ l, アルミニウム濃度40  $\text{ng ml}^{-1}$ の場合の結果をFig. 4に示す。

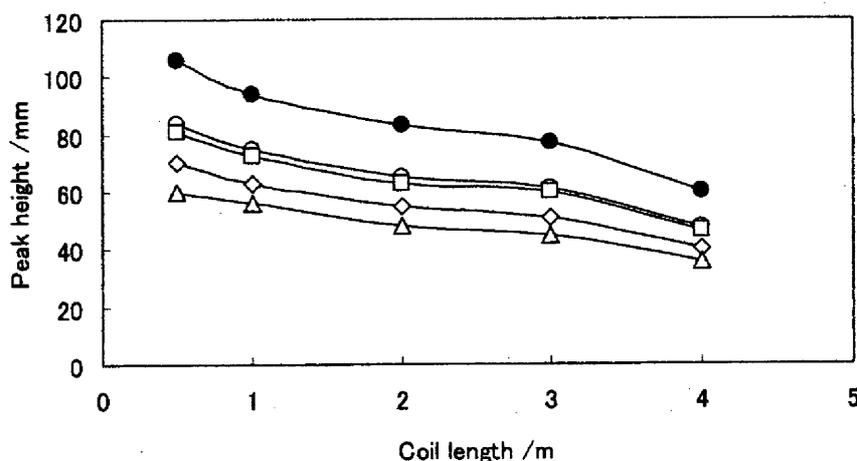


Fig. 4 Effect of coil length and flow rate on peak height.

Flow rate ( $\text{ml min}^{-1}$ ): ● 1.1; ○ 2.2; □ 3.3; ◇ 4.4; △ 5.5

いずれの流速においても、コイル長の増加とともに蛍光強度の低下が見られた。本反応系は既報[10]の場合よりも迅速であるためコイル長は可能な限り短いのが望ましいと考えられるが、コイル長が0.5 mの場合には試料の5回の繰り返し注入における相対標準偏差が5%以上であったため、精度を考慮して相対標準偏差が0.9%であ

った 1 m のコイル長を選定した。また、流速が高すぎると過圧によるマニホールドの破裂の危険性もあるため、流速については  $1.1 \text{ ml min}^{-1}$  とした。

### 3.3 試料注入量の影響

次に、コイル長を 1 m、流速を  $1.1 \text{ ml min}^{-1}$  とした場合の試料注入量の影響について調べた。結果を Fig. 5 に示す。

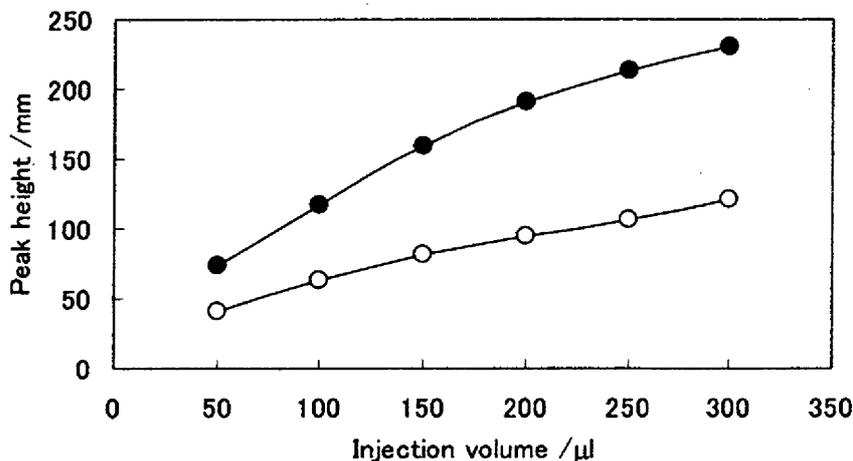


Fig. 5 Effect of injection volume on peak height.

Al: ○  $40 \text{ ng ml}^{-1}$ ; ●  $80 \text{ ng ml}^{-1}$

試料注入量を  $50 \mu\text{l}$  から  $300 \mu\text{l}$  の範囲で変化させた結果、注入量の増加に伴い蛍光強度の増加も認められたが、 $200 \mu\text{l}$  を越すと徐々に検量線の直線性からはずれる傾向が認められた。また、注入量が多くなるとテーリング時間も長くなり、分析速度の低下を招くため、試料注入量は  $200 \mu\text{l}$  とした。

### 3.4 試薬溶液の組成

本 FIA システムでは、既報[10]と同様にキャリアー液には蒸留水を、試薬溶液には 3T3H6FC を溶解させたエタノール溶液と酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液を混合したものをそれぞれ使用している。蛍光分析においては、有機溶媒濃度にも影響をうけるため、 $0.1 \text{ mM}$  3T3H6FC エタノール溶液と pH 4.9 の緩衝液の混合比を変化させて蛍光強度に及ぼす影響を調べた。結果を Fig. 6 に示す。

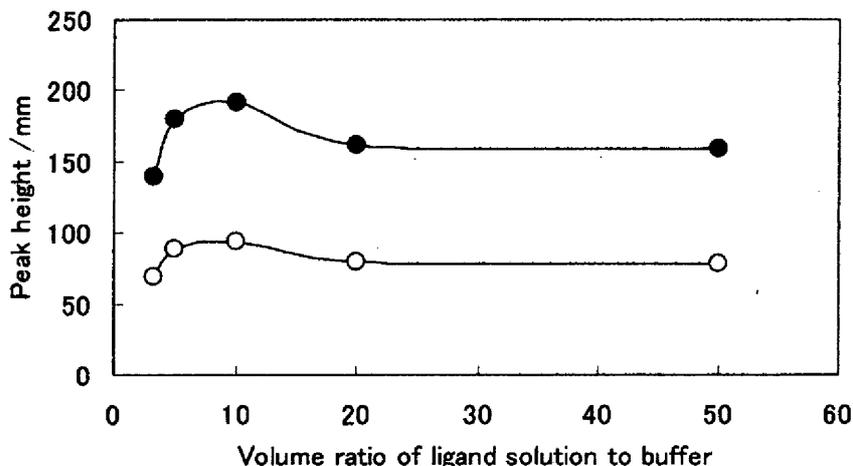


Fig. 6 Effect of volume ratio of ligand solution to buffer.

Al: ○  $40 \text{ ng ml}^{-1}$ ; ●  $80 \text{ ng ml}^{-1}$

pH 4.9 の酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液に対して 10 倍の体積の 3T3H6FC エタノール溶液を混合して試薬溶液を

調製した場合に最も高いピークが得られた。混合比が10倍よりも高い場合には緩衝効果の低下が、また、低い場合にはエタノール不足による3T3H6FCの析出がそれぞれ予測されるため、試薬溶液は0.1 mM 3T3H6FC エタノール溶液 100 ml に対して pH 4.9 の酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液を 10 ml 加えて調製することとした。

### 3.5 検量線

選定した最適条件を用いて 1~100 ng ml<sup>-1</sup> の濃度範囲で検量線を作成した。検量線は空試験値を通る良好な直線となり、定量下限は 1.4 ng ml<sup>-1</sup> であった。本システムにおける反応系は迅速であるため、既報[10]のシステムと異なり 3 m の加熱コイルや 1 m の冷却コイルが不要であるため、流速を 1.1 ml min<sup>-1</sup> としても 1 時間あたりの分析可能試料数は 40 試料となり、既報[10]の 2 倍の分析速度が達成された。感度が若干低下しても分析速度を重視する試料の場合には、さらに流速を 2 倍にして 1 時間あたり 80 試料の分析も可能である。

### 3.6 共存イオンの影響

共存イオンの影響について検討した結果を Table 2 に示す。50 ng ml<sup>-1</sup> のアルミニウムの定量に対して許容誤差が ±5% 以内のイオンの濃度 (ng ml<sup>-1</sup>) 比を示している。特にスズ (II)、鉄 (III) およびガリウム (III) は重量比で 5 倍以上共存すると正の誤差を生じた。

Table 2 Effect of diverse ions on the determination of aluminum.

Tolerance ratio [Ion]/[Al]	Diverse ion
100	Co(II), Ni(II)
50	Cu(II), Mg(II), In(III), tungstate, molybdate
10	Cr(VI)
5	Sn(II), Fe(III), Ga(III)

これらのイオンが許容濃度以上共存する場合には試料注入に先立ち、分離除去する必要がある。共存イオンに関しては、既報[10]と同等の結果となった。これは基本骨格が同じであり、クロモンの 3 位のヒドロキシル基と 4 位のカルボニル酸素で配位するため、同様の妨害を受けるものと考えられる。

## 4 まとめ

2-(3-チエニル)-3-ヒドロキシ-6-フルオロクロモンを用いるアルミニウムの FIA について検討し、以下の結果を得た。

- ・これまで検討してきたフラボン系試薬の他に新たにクロモン系試薬を合成し、その蛍光試薬としての有用性について検討した結果、2-(3-チエニル)-3-ヒドロキシ-6-フルオロクロモンはアルミニウムの蛍光分析において既報[10]の 3-ヒドロキシ-4'-クロロフラボンの 2.5 倍の蛍光強度を与えることを認めた。
- ・アルミニウムの蛍光分析においては、多くの場合加熱操作が必要であったが、本反応系では加熱が不要であるため、分析速度の大幅な向上が見られた。
- ・共存イオンに関しては、他のフラボン系試薬と同じ結合サイトであるため、同様の種類のイオンの影響を受けることを確認した。

## 参考文献

- [1] N. Abo El-Maali, D. Abd El-Hady, M. Abd El-Hamid and M. Seliem: *Anal. Chim. Acta*, 417, pp. 67-75 (2000).
- [2] S. Salomon, P. Giamarchi, A. le Bihan, H. Becker-Ross and U. Heitmann: *Spectrochim. Acta. Part B*, 55B, pp. 1337-1350 (2000).
- [3] M. Miyada and Y. Taniguchi: *Bunseki Kagaku*, 50, pp. 83-85 (2001).
- [4] A. R. Coscione, J. C. de Andrade, R. J. Poppi, C. Mello, B. van Rajj and M. F. de Abreu: *Anal. Chim. Acta*, 423, pp. 31-40 (2000).
- [5] L. Sombra, M. Luconi, M. Fernanda Silva, A. Olsina and L. Fernandez: *Analyst*, 126, pp. 1172-1176 (2001).
- [6] J. L. Ren, J. Zhang, J. Q. Luo, X. K. Pei and Z. X. Jiang: *Analyst*, 126, pp. 698-702 (2001).
- [7] H. Obata, Y. Nozaki, K. Okamura, M. Maruo and E. Nakayama: *Field Anal. Chem. Technol.*: 4, pp. 274-282 (2000).
- [8] T. Takeuchi, S. Inoue, M. Yamamoto, M. Tsuji and T. Miwa: *J. Chromatogr.*: 910, pp. 373-376 (2001).
- [9] 西岡 洋, 熊谷 哲, 永廣 徹: *分析化学*, 45, pp. 415 - 419 (1996).
- [10] H. Nishioka and T. Nagahiro: *Dev. Chem. Eng. Mineral Process*, 11, pp. 437- 444 (2003).