

キチンを濃縮担体とするアルミニウム-クロムアズロールS錯体の吸光光度定量法

藤井 清志*・小林 延広**・奥田 弥生***

Spectrophotometric Determination of Aluminum after Collection and Elution as its Chromazurol-S Chelate on a Protonated Chitin

Kiyoshi FUJII, Nobuhiro KOBAYASHI and Yayoi OKUDA

要 旨

水中の微量アルミニウムイオンをクロムアズロール S (2,6-Dichloro-4'-hydroxy-3',3"-dimethyl-3-sulfofuchstone-5',5"-dicarboxylic acid trisodium salt CASと略) と錯形成させ、キチンを固相担体とする濃縮を併用して吸光光度定量する際の諸条件について検討した。

アルミニウムイオンのクロムアズロールS錯体はpH 5.5でキチンに定量的に捕集され、アセトンと1 M 塩酸の混合溶媒 (体積比4:6) 10 mlで溶離することが出来た。波長605 nmでの溶出液の吸光度を測定することにより定量され、10倍の濃縮を行う場合、アルミニウム濃度 1.4×10^{-8} mol/lの試料ならば250 mlあれば定量可能である。

Abstract

This paper describes an experimental condition for the spectrophotometric determination of aluminum in aqueous solution with a preconcentration for its anionic chelate on protonated chitin.

Aluminum is collected quantitatively as its anionic chromazurol-S (CAS) complex on a chitin column in weak acid medium. The Al-CAS complex collected on the chitin is effectively eluted with 10 ml of mixed solution of acetone and hydrochloric acid, and the absorbance of the eluent is measured at 605 nm. 250 ml of sample solution containing aluminum as a concentration of 1.4×10^{-8} mol/l can be determined by the proposed method with ten fold concentraton.

Keywords: Protonated chitin, Preconcentration, Spectrophotometric determination, Aluminum, CAS, 2,6-Dichloro-4'-hydroxy-3',3"-dimethyl-3-sulfofuchstone- 5',5"-dicarboxylic acid

1. 緒 言

キチンはセルロースと類似の構造を有する多糖類の高分子であり、甲殻類の殻の主成分等として天然に多く存在している。酸性条件下では分子中のアセチルアミノ基にプロトンが付加して正電荷を持つことから、陰イオン交換体としての性質を示すことが知られている (Fig. 1)。

キチンを微量化学種の捕集濃縮に用いる試みはすでに多くの報告^{1,2,3)}がなされている。この方

法では溶媒抽出法のように有害な溶媒を多量に用いる必要が無く、キチンの粒径を適当に選択すれば、多量の試料溶液も比較的迅速に処理出来ることから微量成分分析における濃縮手段として有効と考えられる。また、同様な固相抽出法であるメンブランフィルター捕集法⁴⁾と比較して、捕集体の容積を任意に変えることが可能であるため、多量成分も捕集しうる点で優れている。

すでに多くの重金属イオンの捕集についての報告があるが、アルミニウムについての報告は無い。本研究ではアルミニウムイオンをchromazurol-S (以下、CAS) 錯体としてキチンに捕集出来ることを見出したので、捕集条件について検討した結果を報告する。

*教 授 物質工学科

** 東レ㈱

***助教授 物質工学科

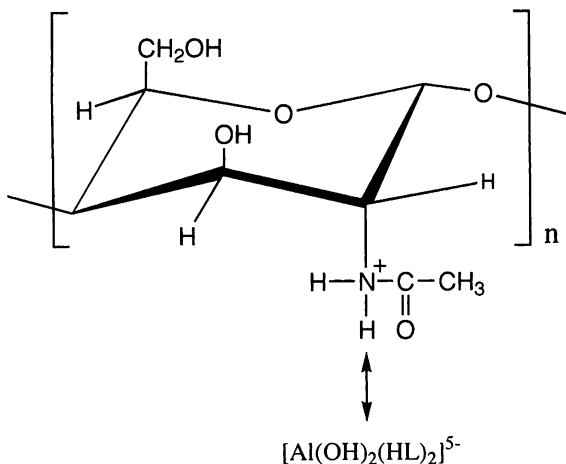


Fig. 1 Collection scheme on protonated chitin.

2. 実験

2.1 装置と器具

Fig. 2に示すキチン充填カラムにより金属錯体の捕集を行った。容量12 mlのポリエチレン製注射筒に少量のグラスウールを詰め、0.5 gのキチン粉末を入れたカラムを吸引鐘に固定し、水流ポンプにより減圧出来るようにした。pH測定には東亜電波製HM-30V型pHメーターを使用した。錯体の吸収スペクトルおよび吸光度の測定にはVarian製Cary 5 E型紫外可視分光光度計を用いた。

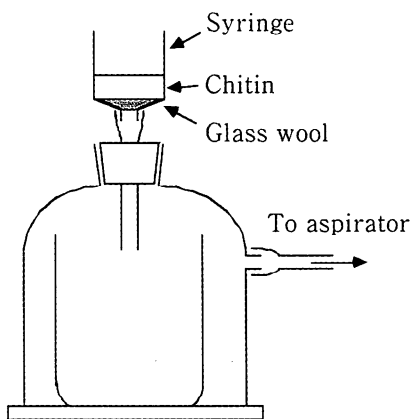


Fig.2 Apparatus for the preconcentration of Al-CAS complex with chitin.

2.2 試薬

アルミニウムイオン標準溶液には関東化学製の原子吸光用標準溶液 (1000 $\mu\text{g/ml}$) を希釈して使用した。酸濃度が0.1 Mとなるように硝酸を添加した。

Chromazurol S (以下, CAS) は同仁化学製を用いた。この1.523 gを水に溶解して250 mlとし、使用の際さらに10倍に希釈して用いた。

キチンは東京化成製のキチン粉末約30 mlを2 M塩酸100 ml中に24 時間浸し、デカンテーションにより水で数回洗浄した後グラスフィルター上に移し、ろ液が透明になるまで水とアセトンで洗浄した。最後にアセトンで水分を置換し、真空デシケーター中で24 時間減圧乾燥して用いた。その他の試薬は特級品をそのまま使用した。

2.3 基本操作

基本的な実験操作は以下の方法によった。

2.3.1 錯生成と捕集

10 μg までのアルミニウムイオンを含む標準溶液を取り、水で全量を約200 mlとしこれに0.001 MのCAS溶液を10 ml加える。酢酸緩衝溶液によりpHを5.5に調節した後、流下速度約10 ml/minでキチンカラムに流して錯体を捕集させた。

2.3.2 溶離と定量

アセトンと1 M塩酸の混合溶媒 (体積比4:6) 10 mlで錯体を溶離し、緩衝溶液と5 M 水酸化ナトリウム溶液でpH 5.5に調節後、25 ml定容とした。10 mm石英セルを用い試薬ブランクを対照として吸収スペクトルあるいは錯体の極大吸収波長605 nmにおける吸光度を測定した。

3. 結果と考察

3.1 吸収スペクトルの経時変化

Fig. 3にアルミニウム-CAS錯体の吸収スペクトルを示す。605 nm付近に極大吸収があるが、この近傍での吸光度の変化は緩やかである。時間経過に伴うスペクトルの変化から、アルミニウム-CAS錯体の組成が変化していることがわかる。

西田⁵⁾によれば、試薬小過剰の弱酸性領域では、Al: CAS=1:1ないし1:2で錯生成しているので、本法の測定条件下では波長600 nmに極大吸収を持つ $\text{Al}(\text{OH})_2(\text{HL})_2^{5-}$ が測定対象化学種であると考えられる。

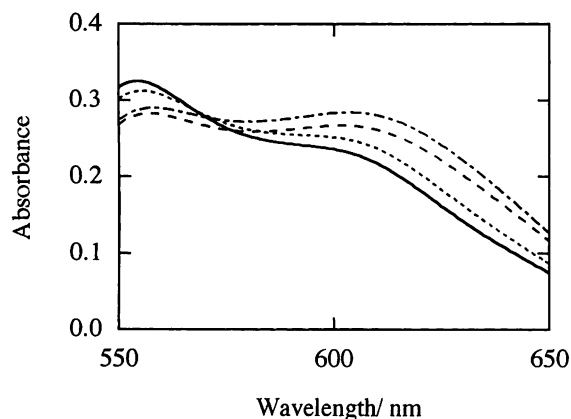


Fig. 3 Changing of absorption spectra for Al-CAS with time elapsed.

Al^{3+} : 5 μg , CAS : 1×10^{-5} mol, pH : 5.5
Ref. : Reagent blank, Light pass : 10 mm

— 0 min. 20 min.
- - - 100 min. - · - · - 140 min.

波長605 nmでの吸光度の経時変化をFig. 4に示す。試薬添加後、吸光度は徐々に増大し120分～180分ではほぼ一定となるので、以後、pH調節から120分経過後に吸光度を測定することとした。

3.2 pHの影響

錯生成およびキチン捕集時のpHが溶出液の吸光度に及ぼす影響を調べた結果をFig. 5に示す。キチンの陰イオン捕集能は酸性側で得られるの

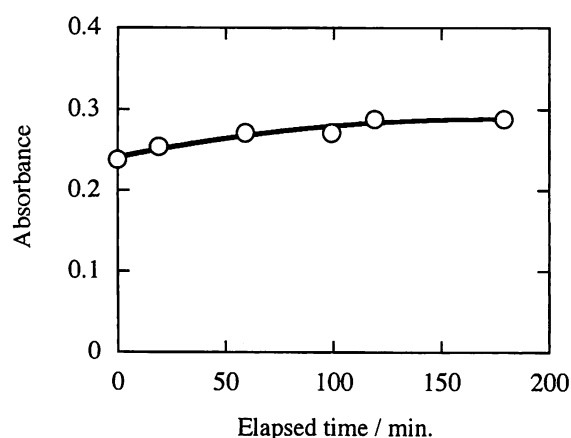


Fig. 4 Influence of time elapsed on the absorbance for Al-CAS complex.

Al^{3+} : 5 μg , CAS : 1×10^{-5} mol, pH : 5.5
 λ : 605 nm

に対し、pHの低下と共に吸光度は低下している。これは目的錯体の生成が不完全となることを示している。pH 5～6で吸光度はほぼ一定となった。

溶出液と同じ組成とした溶液中でのアルミニウム-CAS錯体の吸光度とpHの関係をFig. 6に示す。錯体の極大吸収波長である605 nmでの吸光度は、低pH側からしだいに大きくなり、pH 5.3～5.7で一定となることがわかった。なおpH 5.8以上では溶出液中に沈殿が生じるため測定できなかった。

以上の検討から、錯形成および捕集時のpHは5.5に調節することとした。

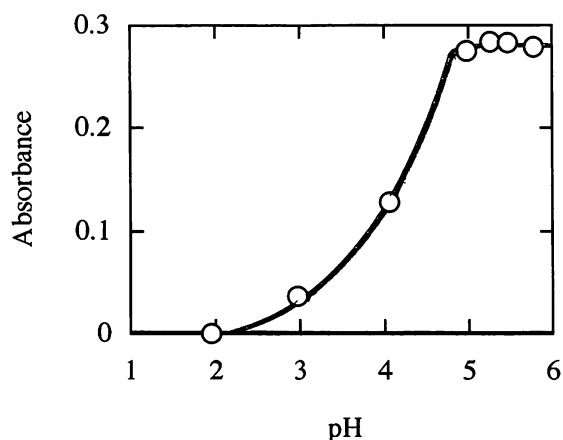


Fig. 5 Influence of pH on a complexation of Aluminum with CAS and on its collection by chitin.

Al^{3+} : 5 μg , CAS : 1×10^{-5} mol, λ : 605 nm
 $\text{pH}_{\text{eluent}}$: 5.5

3.3 試薬添加量

CASとアルミニウムとの錯生成反応では、試薬対金属比あるいは反応pHによって生じる錯体の組成が異なる⁵⁾。捕集効率や定量値の再現性を得るためには、過剰の試薬を添加して錯体の組成が一定となる条件にすることが必要である。しかしCASは水溶性の塩でありキチンに吸着されるため、大過剰ではキチンの吸着容量を消費して錯体の捕集が不完全となる。よって本法では 1×10^{-3} M溶液を10 ml添加することとした。

3.4 カラム形状と流下速度

カラム管として内径12 mmの注射筒を用いるとキチン0.5 gは高さ8 mmとなる。このカラムでは

250 mlの試料溶液の流下に25分程度を要した(10 ml/min)．さらに減圧して流下速度を増加させるとチャンネリングが起こり捕集率が60%程度に低下したため、キチン量を変えずにカラム管

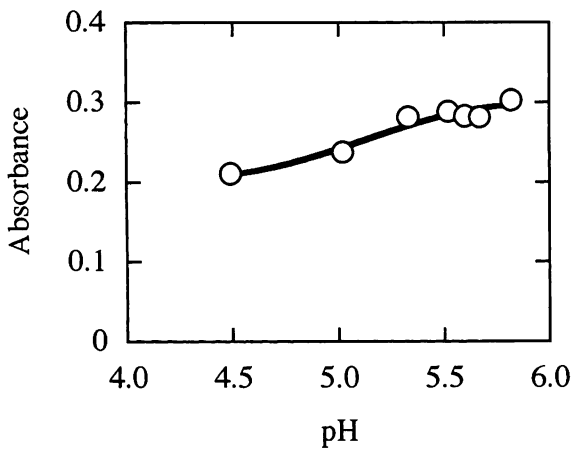


Fig. 6 Influence of pH on the absorbance for Al-CAS complex in an eluent.
Al³⁺ : 5 μ g, CAS : 1×10^{-5} mol
 λ : 605 nm, pH at collection : 5.5

を変更し、内径 8 mm, カラム長 40 mm となるようにして流下・捕集を試みた．その結果、カラム長を長くすると圧損が増大するため、自然流下は極めて長時間を要し、また、減圧下ではキチンが目詰まりするため流下時間の短縮はできなかった．キチンの粒子径により最適なカラム長を見出すことが必要と考えられる．

3.5 溶離液組成

溶離液の種類と錯体回収率の関係を Table 1 に示す．キチンによる錯体の捕集機構は、アセチル基に付加したプロトンと錯体陰イオンとの静電的な作用と考えられるが、疎水性相互作用も関与しているとの報告³⁾がある．キチンの吸着サイトを OH⁻により置換することで錯体の溶離を図るためにアンモニア水の使用を試みたが、カラム中で沈殿が生じてしまい錯体の溶出は行えなかった．塩酸あるいはアセトンやメタノールを単独で用いた場合も錯体を完全に回収することが出来なかった．検討の結果、アセトンと 1 M 塩酸の混合溶媒（体積比 4 : 6）10 ml を用いることで、迅速かつ完全に錯体を溶離する事ができたので、以後の実験で

Table 1 Solubility of Al-CAS complex with various eluent

Comppsition of eluent	Solubility
Hydrochloric acid	△
Hydrochloric acid + Acetone	○
Hydrochloric acid + Methanol	△
Hydroxyammonium	×
Hydroxyammonium + Acetone	△
Hydroxyammonium + Methanol	△
Acetone	△
Methanol	△

○;dissolved well, △;less solubility, ×;Not dissolved

はこの組成の溶離液を用いることとした．

3.6 キチンカラムの反復使用

捕集と溶離の操作を 5 回繰り返したが、定量結果は一致することが確認できた．なお、捕集・溶離のたびに 0.1 M 硝酸 10 ml, 引き続き純水 10 ml を流下させてキチンの洗浄を行った．

アルカリ条件下ではキチンの脱アセチル化が起こる⁶⁾が、本法では錯体捕集および溶離を何れも酸性領域で行うため、キチンの劣化が起こりにくいと考えられる．

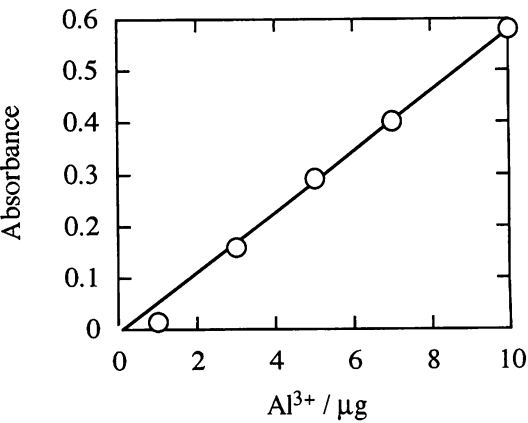


Fig.7 Calibration curve for the determination of Aluminum in aqueous solution with CAS after preconcentration with chitin.
pH : 5.5, CAS : 1×10^{-5} mol, Chitin : 0.5 g
eluent : 10 ml of mixed solution of acetone and 1 M hydrochloric acid

3.7 濃縮後の定量手段

紫外可視吸光光度法の代わりに原子吸光法を定量手段として用いれば、定量段階での選択性が期待できる。アルミニウムは耐火性の化学種を生成するため、グラファイトチューブを用いるフレームレス法を採るのが一般的であり、この方法によれば高い検出感度も期待できる。

3.8 検量線

本法によるアルミニウムイオンの検量線を作成したところ、10 μg までは濃度と吸光度との間には直線関係が得られることがわかった (Fig.7) . 検量線の傾きより求めたAl-CAS錯体のモル吸光係数 ϵ (605 nm) は $39100 \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ となった。

10倍濃縮を行うとして、溶解液の吸光度0.022 (透過率95%) となる試料水中のアルミニウム濃度は $5.6 \times 10^{-7} \text{ M}$ であり、試料水250 ml 中に $1.4 \times 10^{-8} \text{ mol}$ のアルミニウムイオンがあれば十分な精度で定量可能となる。

参考文献

- 1) 小森, 五十嵐, 四ッ柳, 分析化学, **35**, 890 (1986)
- 2) S. Hoshi, Y. Kamada, S. Inoue and M. Matsubara, Anal. Sci., **4**, 227 (1988)
- 3) S. Hoshi, Y. Tanaka, S. Inoue and M. Matsubara, Talanta, **36**, 606 (1989)
- 4) Taguchi, Inaba, Nishio, Hata, Kasahara and Goto, Analyst, **114**, 489 (1989)
- 5) 西田, 分析化学, **40**, 461 (1991)
- 6) キチンキトサン研究会編, 「キチン・キトサン実験マニュアル」, 技報堂出版 (1994)

(平成14年11月29日受理)

