

均一液液抽出法を用いる水中の微量リン酸イオンの目視定量

間中淳、五十嵐淑郎

High sensitive determination for phosphate ion using homogeneous liquid-liquid extraction with perfluorooctanate ion and tetrabutylammonium ion

ATSUSHI Manaka and SHUKURO Igarashi

*1Department of Chemical and Biochemical Engineering, Toyama National College of Technology, 13 Hongo-machi, Toyama, 939-8630 Japan

*2 Department of Biomolecular Functional Engineering, Faculty of Engineering, Ibaraki University, Nakanarusawa 4-12-1, Hitachi, Ibaraki 316-8511, Japan.

The molybdate was complexed with phosphate ion and the absorbance at 883 nm is observed in the presence of reducing agent.

On the other hand, a small volume of a water-immiscible sedimented phase was produced in aqueous solution by the homogeneous liquid-liquid extraction method based on the ion-pair formation of the perfluorooctanate ion (PFOA^-) and tetrabutylammonium ion (TBA^+), and the complex was extracted into them. Based on these findings, the high sensitive visible analysis of trace amounts of phosphate ion was developed using a micro droplet by the homogeneous liquid-liquid extraction as a preconcentration method.

Key Word: perfluorooctanate ion, tetrabutylammonium ion, homogeneous liquid-liquid extraction, phosphate ion

1. 緒言

リン酸イオンは環境水中の汚染の状況を把握するための一つ指標である。これまで、リン酸イオンの分析法としてリン-モリブデン錯体の 830nm における吸光度を測定するモリブデンブルー法¹⁾が用いられてきた。しかし、より低濃度のリン酸イオンを測定するためには、前段濃縮を用いる必要である。前段濃縮法としては蒸発濃縮や固相抽出などがあるが、濃縮倍率や操作時間等の問題が残される。そこで著者らはより低濃度のリン酸イオンを測定するために均一液液抽出法²⁻⁶⁾の特性に着目した。

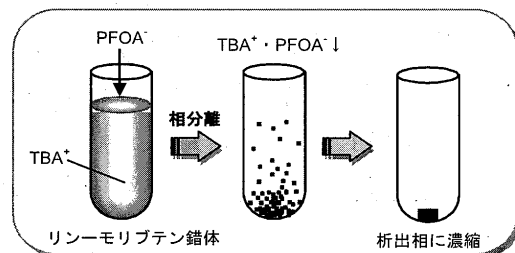


Fig.1 $\text{PFOA}^-/\text{TBA}^+$ 系均一液液抽出法

均一液液抽出法は Fig.1 に示すように、均一溶液からの相分離現象により目的物質を生成した微量析出相に抽出する手法であり、短時間でかつ高い濃縮倍率での濃縮が可能であるため、これまで GC-MS³⁾、HPLC⁴⁾、キャピラリー電気泳動⁵⁾等の各種機器分析法の前段濃縮法として用いられてきた。

本研究では、フッ素系界面活性剤の一つであるペルフルオロオクタン酸イオン (PFOA) とテトラブチルアンモニウムイオン (TBA⁺) による相分離現象⁶⁾から生じる微量析出相にリン-モリブデン錯体が抽出されることを見出した。そのため、本研究はリン酸イオンの比色法であるモリブテンプルー法に PFOA / TBA⁺系均一液液抽出法を用いることで目視によるリン酸イオンの高感度定量を行うことを目的とする。

2. 実験

2.1 試薬・装置

PFOA水溶液はダイキン製の Perfluorooctanoic acid を水酸化リチウム水溶液で中和して調製した。TBA⁺水溶液は、関東化学製の Tetra-n-butylammonium bromide を 0.65 g 秤り取り蒸留水で 250 ml に希釈して用いた。その他の試薬は特にことわらない限り、市販特級品を使用した。また、錯体の吸光度測定に使用した分光光度計はアズワン製の PD-303S を使用した。

2.2 操作

リン酸イオンを含む試料溶液 40mL に 2×10^{-4} mol/L のモリブデン酸を 1mL 加えた後、還元剤としてアスコルビン酸ナトリウムを添加し、モリブドリン酸錯体を形成させる。錯体を形成した後、この溶液に 0.1mol/L の臭化テトラブチルアンモニウム水溶液 5mL 及び 0.1mol/L のペルフルオロオクタン酸ナトリウムの水溶液 1mL 加え相分離させる。相分離後、析出相に抽出されたモリブドリン酸イオンの色の濃淡を目視で判定することでリン酸イオンの定量を行った。

3. 結果

3.1 抽出法の検討

これまでに報告されている均一液液抽出法によるリン-モリブデン錯体の抽出した結果を Table 1 に示す。PFOA / TBA⁺系均一液液抽出法が抽出率 72%で抽出することから本研究ではこの PFOA / TBA⁺系均一液液抽出法を錯体の抽出に用いることとした。また、濃縮倍率は 100 倍 (20 mL → 100 μ L)であった。

Table 1 抽出系の検討

抽出法	抽出率(%)
PFOA/TBA ⁺	72
PFOA/H ⁺ /aceton	0
THF/H ₂ O/chloroform	0

3.2 抽出試薬の濃度

TBA⁺濃度の影響を検討した。結果を Fig.2 に示す。0.01M 以上の濃度で析出相は一定の体積量となった。各種条件の検討及び錯体の抽出では、TBA⁺の濃度を 2.0×10^{-2} M とした。また、PFOA⁻の濃度の影響を検討した結果を Fig.3 に示す。析出相の体積は PFOA⁻の濃度に比例し、析出相の体積が変化する。各種条件の検討および錯体の抽出は、 1.3×10^{-2} M の濃度で検討した。

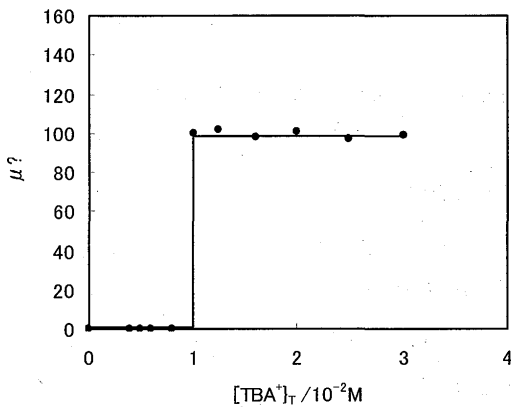


図.2 TBA⁺濃度の影響
[PFOA]_T = 1.3×10^{-2} M

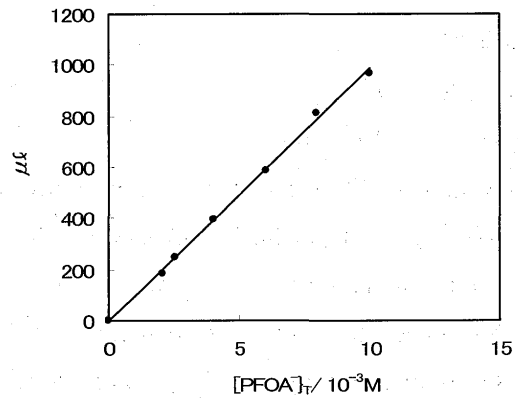
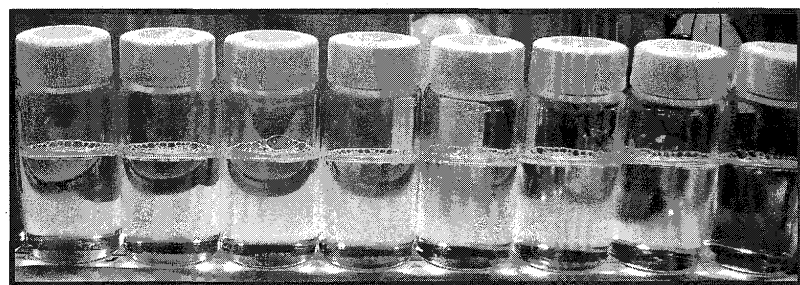


図.3 PFOA⁻濃度の影響
[TBA⁺]_T = 2.0×10^{-2} M

3.3 目視計測

モリブテンプルー法に PFOA/ TBA⁺系均一液抽出法を用いてリン酸イオンを目視にて定量した。その結果を図 4 に示す。 $6.9 \times 10^{-8} \sim 7.2 \times 10^{-7}$ mol/L の濃度範囲のリン酸イオンを目視で定量することができた。



7.2×10^{-7} mol/L

6.9×10^{-8} mol/L

図.4 リン酸イオンの目視定量

まとめ

数種類の均一液液抽出法によるリン-モリブデン錯体の抽出を検討した結果、PFOA⁻とTBA⁺の相分離現象から生じる微小析出相に高い濃縮倍率、抽出率で抽出することができた。また、本抽出法をモリブテンプルー法に用いることで、従来の手法より高感度でリン酸イオンを定量することが可能となった。環境試料中のリン酸イオンの定量の際、問題となる共存物質の影響の検討が今後の課題として残されているが、本法は、リン酸イオンの高感度分析法として有用であると考えられる。

参考文献

- 1) 奥修、“吸光光度法のノウハウ ケイ酸・リン酸・硝酸塩の定量分析”
技報堂 (2002) p80.
- 2) S. Igarashi, T. Yotsuyanagi, *Microchim. Acta*, 106, 37 (1992).
- 3) Y. Takagai, S. Igarashi, *Am. Lab. News*, 34, 29-30 (2000).
- 4) S. Igarashi, N. Ide, Y. Takagai, *Anal. Chim. Acta*, 424, 263-269 (2000).
- 5) S. Oshite, S. Igarashi, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 74, 1183-1187 (1999).
- 6) G. Yokohashi, S. Igarashi, *J. Colloid Interface Sci.*, 185, 278 (1997)..

(2006. 11. 24 受理)