

接触反応を用いるフッ化物イオンのフローインジェクション法

戸田 敬， 実政 勲， 出口 俊雄*

(1984 年 7 月 23 日受理)

ジルコニウム-キシレノールオレンジ (XO) 及びジルコニウム-メチルチモールブルー (MTB) 反応系によるフッ化物イオンの接触作用をフローインジェクション法に適用し，迅速化，簡便化を行い，両者の比較検討を行った．XO あるいは MTB 溶液，及びジルコニウム溶液の流れを十分混合し，これに水の流れに注入した試料を合流させ反応させた後，試料帯域がフローセルを通過する際の吸光度変化を連続的に記録した．両方法とも 0.01~2 ppm 範囲のフッ化物イオンを含む試料について 1 時間当たり最大 40 検体の速度で分析が可能であったが反応温度の影響を受けにくいジルコニウム-MTB 反応系による定量が推奨できる．この方法を用いて天然水試料を対象として本法の適用性が検討された．

1 緒 言

吸光度法によるフッ化物イオンの定量は，複合（三元）錯体の生成による発色を利用する方法が今日では広く用いられている^{1)~4)}．一方，Cabello-Tomas らは一部重合したジルコニウムがキシレノールオレンジ (XO)⁵⁾ やメチルチモールブルー (MTB)⁶⁾ と反応して有色錯体を形成する（指示反応）際，フッ化物イオンが存在するとその反応が促進される（接触反応）ことを見いだした．この現象はフッ化物イオンが重合したジルコニウムを ZrF_3^+ ， ZrF_2^{2+} などに解離させ有機試薬との反応を容易にするためであると考えられている．Cabello-Tomas らによって提唱された接触反応を利用する方法は高感度であるが，ジルコニウムの重合度や反応条件の影響を受けやすい．又，60 分程度の反応時間を要する．

フローインジェクション法 (FIA) は反応条件を一定に保つのに便利である．更に，指示反応による吸光度が

連続的に記録され，そのベースライン上に接触反応に基づく吸収ピークが現れるので，通常のバッチ操作のようにから試験液（指示反応）を対照にして測定する必要がない．このことは，から試験液自身の吸光度が時間とともに変化するような反応速度を利用する分析法では特に有利である⁷⁾．この点に着目してジルコニウムと XO あるいは MTB との反応における触媒作用を利用したフッ化物イオンの定量法を FIA に適用した．又，種々の反応条件を検討することにより反応時間を大幅に短縮した定量が可能になった．

2 実 験

2.1 試 薬

フッ化物イオン標準溶液：フッ化ナトリウム（和光純薬工業製特級）を白金のつぼ内で 40 分強熱したものを水で溶解しフッ化物イオンの 1000 ppm 溶液を調製した．実験ではこの溶液を水で適宜希釈して用いた．

1.0×10^{-4} M 有機試薬溶液：0.7166 g の XO あるいは 0.7788 g の MTB（共に同仁化学製）をそれぞれ水に溶かし 1 l 定容とした．これらの溶液を更に 10 倍に

* 熊本大学理学部化学科：860 熊本県熊本市黒髪 2-39-1

希釈し、この際塩酸を加え XO は 0.6 M, MTB は 0.5 M の塩酸酸性溶液とした。

2.0×10⁻⁴ M ジルコニウム溶液：四塩化ジルコニウム（和光純薬工業製）1.1652 g を 6 M 塩酸 2 ml 及び水で溶解させ 1 l 定容とした。この溶液 40 ml と 6 M 塩酸 10 ml を 1 l メスフラスコに採り水で定容とし室温で一晩放置後実験に用いた。

水はイオン交換水を蒸留したものを用いた。

2.2 装置及び操作

本研究に用いた装置を Fig. 1 に示す。プランジャー型ポンプ (P₁~P₃: 協和精密, KHD-94 型), ループバルブインジェクター (I: 東京理化, VMU-6), フローセル付き吸光度計 {D: 協和精密, KLC-2290 (光路長 10 mm)}, 記録計 (R: 理化電機, R-22 型), それに幾つかのチューブから構成される。ダンピングチューブ (DT) はシリコン製, 他のチューブ及び連結器はすべてテフロン製 (協和精密) を使用した。又試薬溶液やチューブ類は恒温槽 (T: 大洋科学工業, クールパイプ 200D 及びサーモユニット C600) で 15°C に保った。

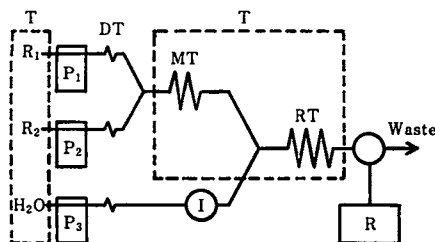


Fig. 1 Flow injection analysis system for catalytic determination of fluoride ions

P₁~P₃: Pump, DT: Damping tube (3 mm i. d., 20 cm), MT: Reagent mixing tube (1 mm i. d., 1 m), RT: Reaction tube (1 mm i. d., 3 m), I: Sample injector valve (Sample volume: 235 µl), D: Spectrophotometer (light path: 10 mm), R: Recorder, R₁: XO or MTB solution, R₂: Zirconium solution, T: Thermostat

有機試薬溶液, ジルコニウム溶液及び水をそれぞれポンプ (P₁~P₃) で連続的に流す。流速は P₁: 0.5, P₂: 0.5, P₃: 2.0 ml min⁻¹ である。試料の帯域幅を小さくし、かつその試料の試薬溶液による希釈を少なくするために P₁~P₃ の流速比は 1:1:4 になるように調節した。有機試薬溶液とジルコニウム溶液を混合チューブ (MT) 内で十分混合させ、その流れにインジェクター (I) から注入した試料を合流させた。反応チューブ (RT) 内で接触反応を行わせた後、550 nm (XO) あるいは 586 nm (MTB) で吸光度変化を連続的に記録した。

3 結果と考察

3.1 反応時間

反応の途中における吸光度を測定する場合、反応時間が長いほど感度は良くなるが、FIA では鋭敏なピーク

を得るために反応時間は通常 1 分以内である。本研究では Fig. 1 のような流路系を設定し、その際試料が反応チューブを通過するのに約 45 秒かった。パッチ法に比べこのような短い反応時間にもかかわらず諸反応条件を検討するに当たり、著しい感度の低下なしにフッ化物イオンの定量を行うことができた。

3.2 塩酸濃度の影響

本反応系における指示反応及び接触反応はともに塩酸濃度に依存する。反応チューブ内の塩酸濃度を調整するためにあらかじめ有機試薬溶液中に塩酸を加えた。塩酸濃度が高いとジルコニウムは、より重合が解離する方向へ平衡がずれる⁸⁾、有機試薬と反応しやすくなる。それに対し有機試薬自身は酸濃度の増加とともにジルコニウムと反応しにくくなる。結果を Fig. 2 に示した。この結果より塩酸濃度が 0.4~0.7 M の領域に極大が認められるが、フッ化物イオンの濃度が高いときには極大は塩酸濃度の高いほうにずれている。そこで MTB の場合は 0.5 M, XO の場合は 0.6 M の塩酸濃度で以後の実験を行った。

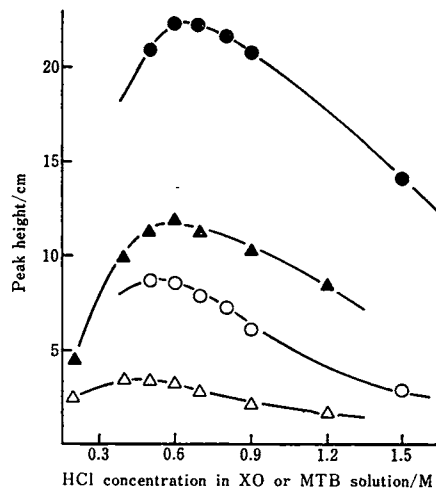


Fig. 2 Effect of hydrochloric acid concentration in Xylenol Orange (XO) or Methylthimol Blue (MTB) solution on peak height

Concentration of injected fluoride ions: ○△ 0.2 ppm, ●▲ 0.5 ppm; ○●: XO; △▲: MTB; Concentration of XO or MTB: 1.0×10⁻⁴ M; Zirconium solution: 2.0×10⁻⁴ M in 0.06 M HCl

3.3 ジルコニウム溶液

この分析方法の感度はジルコニウムの重合度に関係している。ジルコニウムを重合させるには一般に塩酸酸性

下で放置する方法がとられている。ジルコニウムを濃度の高い状態で放置したり⁹⁾, 放置の際加熱したり⁹⁾, あるいはオキシ過酸化ジルコニウムとして用いたりする方法¹⁰⁾がある。本研究では FIA の操作の簡便さを生かすため、ジルコニウム溶液を最初から使用する濃度に調製し、室温で放置させただけのものを用いた。

ジルコニウム溶液中の塩酸濃度が $0.02 \sim 0.10 \text{ M}$ になるように調製しこれらの溶液を翌日使用すると、いずれの酸濃度の溶液の場合も一定濃度のフッ化物イオンに対しほとんど同じ高さのピークが得られたが、 0.06 M のときわずかに極大となった。又、 0.06 M 塩酸酸性のジルコニウム溶液について放置時間の影響を調べてみると、最初の数時間は時間の経過とともに一定濃度のフッ化物イオンを含む溶液によるピーク高さは増大するが、12 時間～1 週間の間ではほとんど変わらなかった。そこでジルコニウム溶液は、 0.06 M の塩酸酸性下で一夜放置したものを使用することにした。

3.4 試薬溶液の濃度の影響

XO あるいは MTB 溶液の濃度は $1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ と一定にしておき、ジルコニウム溶液の濃度をその比が 1:1 から 1:4 の間の領域で変化させて実験を行った。他は 2 で述べた条件で行った。その結果を Fig. 3 に示す。有機試薬とジルコニウムとのモル濃度の比が 1:2 から 1:3 の間に極大が見られるが、ジルコニウム溶液の濃度が高くなると指示反応が速くなりベースラインが

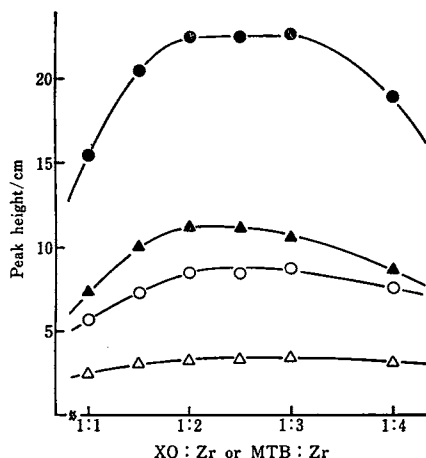


Fig. 3 Effect of molar ratio of zirconium to XO or MTB on peak height

Concentration of injected fluoride ions: $\circ \Delta$ 0.2 ppm, $\bullet \blacktriangle$ 0.5 ppm; $\circ \bullet$ $1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ XO in 0.6 M HCl ; $\Delta \blacktriangle$ $1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ MTB in 0.5 M HCl ; Zirconium solution: $1.0 \sim 4.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ in 0.06 M HCl

上昇する。そこで有機試薬とジルコニウムの比を 1:2 に設定した。又、逆にジルコニウム溶液を $2.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ と一定にしておき有機試薬溶液の濃度を变化させた場合にも、有機試薬とジルコニウムのモル濃度の比は 1:2 が最適となった。

3.5 反応温度

以上の実験は室温 ($16 \sim 18^\circ \text{C}$) で行ったが、本法での反応温度の影響を検討した。試薬溶液及びチューブ類を恒温槽に入れ、その恒温槽の温度を变化させ、得られるピーク高さへの影響を調べた。その結果を Fig. 4 に示す。MTB の場合ピーク高さはほとんど温度の影響を受けないが、XO の場合は著しくその影響を受けた。又両方とも反応温度の上昇とともにベースラインが急激に上昇しているので 15°C 付近で実験を行うのが望ましい。しかし MTB の場合、室温が $15 \sim 25^\circ \text{C}$ の範囲内では恒温槽を用いなくても十分再現性のある結果を得ることができ、装置が簡素化できるなどの点でジルコニウム-MTB 系のほうが推奨できる。

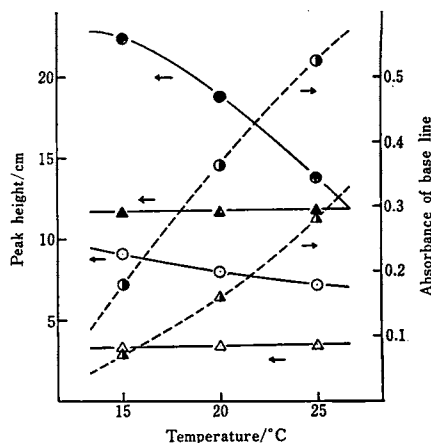


Fig. 4 Effect of temperature on peak height

Concentration of injected fluoride ions: $\circ \Delta$ 0.2 ppm, $\bullet \blacktriangle$ 0.5 ppm; $\circ \Delta$ Absorbance of base line; $\circ \bullet$ $1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ XO in 0.6 M HCl ; $\Delta \blacktriangle$ $1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ MTB in 0.5 M HCl ; Zirconium solution: $2.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ in 0.06 M HCl

3.6 検量線

Fig. 1 に示した流路系を用い上述の検討結果より求めた最適条件下における分析シグナルの例を Fig. 5 に示す。この条件下で 2 ppm までのフッ化物イオンが 1 時間あたり最大 40 検体まで分析可能であった。XO の場合は MTB を用いた系に比べ、ピーク高さは高いが

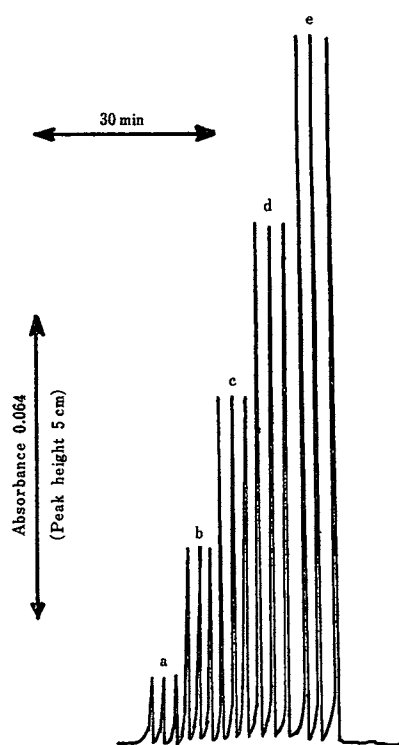


Fig. 5 Response obtained in MTB-zirconium system

Concentration of injected fluoride ions (ppm): a 0.1, b 0.2, c 0.3, d 0.4, e 0.5; MTB solution: 1.0×10^{-4} M in 0.5 M HCl; Zirconium solution: 2.0×10^{-4} M in 0.06 M HCl; Temperature: 15 °C

そのベースラインの高さのためノイズも大きく、その結果両者の検出限界は共に 0.01 ppm ($S/N=2$) であった。又、0.25 ppm の試料を 20 回注入した場合の相対標準偏差は共に 1.5 % であった。

3.7 共存化学種の影響

30 種の化学種についてその妨害の影響を調べた。0.25 ppm のフッ化物イオンに対しその 100 倍、10 倍あるいは同濃度の異種イオンを共存させた場合の結果を Table 1 に示した。陽イオンでは特にアルミニウムが大きな負の誤差を与えた。これはアルミニウムがフッ化物イオンと安定な錯体を形成するためと考えられる。陰イオンでは 2 価以上のイオン及び有機酸塩で妨害するものが多い。なお、陽イオンはその塩化物、陰イオンはそのナトリウム塩を用いた。

Table 1 Effect of diverse ions on the determination of 0.25 ppm fluoride

Species	Concentration, ppm	$H/H_0 \times 100$	
		XO	MTB
Al ³⁺	25	0	0
	2.5	0	32
	0.25	28	94
Ca ²⁺	25	100	100
Co ²⁺	25	99	97
Cu ²⁺	25	28	-121
	2.5	79	59
	0.25	100	98
Fe ²⁺	25	99	102
Fe ³⁺	25	118	203
	2.5	99	100
K ⁺	25	101	99
Li ⁺	25	102	100
Mg ²⁺	25	101	102
Mn ²⁺	25	96	101
Na ⁺	25	98	101
NH ₄ ⁺	25	99	99
Ni ²⁺	25	96	104
Pb ²⁺	25	96	94
Zn ²⁺	25	92	101
Cl ⁻	25	100	99
Br ⁻	25	94	90
I ⁻	25	97	99
NO ₃ ⁻	25	96	96
NO ₂ ⁻	25	101	97
ClO ₄ ⁻	25	95	97
CO ₃ ²⁻	25	98	99
SO ₃ ²⁻	25	-138	-178
	2.5	22	10
	0.25	93	86
SO ₄ ²⁻	25	38	-26
	2.5	91	81
	0.25	96	96
SiO ₄ ⁴⁻	25	75	54
	2.5	95	94
	0.25	70	137
PO ₄ ³⁻	25	13	16
	2.5	95	92
	0.25	99	101
Acetate	25	-80	42
Tartrate	2.5	97	163
	0.25	103	115
	25	-115	84
Citrate	2.5	49	
	0.25	85	
	25	259	436
Oxalate	2.5	143	231
	0.25	100	101

H : Peak height of 0.25 ppm fluoride in the presence of the diverse ions; H_0 : Peak height of 0.25 ppm fluoride in the absence of the diverse ions. A negative value of $(H/H_0) \times 100$ means that the absorbance corresponding to the peak, H , is lower than the base line absorbance.

3.8 天然水中のフッ化物イオンの定量

本法を用いて天然水中のフッ化物イオンの定量を行った。その際、反応温度の影響を受けにくいジルコニウム-MTB 反応系を用いた。妨害を示すイオンが共存す

るので従来のフッ化物イオンの定量法に準じ, フッ化物イオンをケイフッ化水素酸として蒸留分離した後³⁾⁴⁾ 本法を適用した。本法で定量した結果と従来のランタン-アリザリンコンプレキソン法^{1)~4)}及び著者らが報告したイオンクロマトグラフィー¹¹⁾による定量値を Table 2 に掲げた。3 種の方法による値は良い一致を示した。

Table 2 Analytical values of fluoride ions in natural water samples

Sample	This value, ppm	La-ALC method, ppm	Ion chromatography, ppm
Spring water			
A	0.52	0.51	0.48
B	0.58	0.58	0.55
C	0.59	0.58	0.56
River water			
D	0.49	0.53	0.50
E	3.0	3.0	2.8
F	0.07	0.07	0.09
Well water			
G	0.13	0.16	0.13

La-ALC: Lanthanum-Alizarine complexone

本研究の一部は文部省科学研究助成金により行ったものであり, 記して感謝の意を表する。

文 献

- 1) R. Belcher, M. A. Leonard, T. S. West: *J. Chem. Soc.*, **1959**, 3577.
- 2) 橋谷 博, 吉田秀世, 武藤 博: 分化, **16**, 44 (1967).
- 3) 日本分析化学会北海道支部編: “水の分析 第3版”, p. 223 (1981), (化学同人).
- 4) 日本規格協会編: “JIS ハンドブック 公害関係”, p. 854 (1983), (日本規格協会).
- 5) M. L. Cabello-Tomas, T. S. West: *Talanta*, **16**, 781 (1969).
- 6) R. V. Hems, G. F. Kirkbright, T. S. West: *Talanta*, **17**, 433 (1970).
- 7) 出口俊雄, 田中 明, 実政 勲, 永井英夫: 分化, **32**, 23 (1983).
- 8) B. C. Sinha, S. D. Gupta: *Analyst* (London), **92**, 558 (1967).
- 9) 桜川昭雄, 塚田正博, 奥谷忠雄, 内海 諭: 分化, **31**, 224 (1982).

- 10) 奥谷忠雄, 桜川昭雄, 植松烈平: 分化, **33**, 1 (1984).
- 11) 実政 勲, 溝口岳美, 大塚淳子, 出口俊雄, 永井英夫: 分化, **32**, 420 (1983).

☆

Flow injection analysis of fluoride ions using catalytic reactions. Kei TODA, Isao SANEMASA, and Toshio DEGUCHI (Department of Chemistry, Faculty of Science, Kumamoto University, 2-39-1, Kurokami, Kumamoto-shi, Kumamoto, 860)

Rapid and simple methods have been developed for the determination of fluoride ions by means of flow injection analysis based on the catalytic reactions, where fluoride ions act as catalyst on complex formation of polymerised zirconium with xylenol orange (XO) or methylthimol blue (MTB). Respective solutions (flow rates: 0.5 ml min^{-1}) of $1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ XO (0.6 M HCl) or MTB (0.5 M HCl) and $2.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ zirconium tetrachloride (0.06 M HCl), which had been allowed to stand overnight, were mixed in a mixing tube (1 mm i.d., 1 m). On the other hand, a sample solution ($235 \mu\text{l}$) was injected into a carrier stream of water (flow rate: 2.0 ml min^{-1}), and it was allowed to flow together with the premixed reagent stream. After passing through a reaction tube (1 mm i.d., 3 m), absorbance due to the formation of zirconium-XO or -MTB complex was measured at 550 or 586 nm by a spectrophotometer equipped with a flow cell (light path 10 mm). Under these conditions, $0.01 \sim 2 \text{ ppm}$ of fluoride ions can be determined. The detection limit ($S/N=2$) was 0.01 ppm , and the sampling rate was 40 samples/h. The effect of diverse ions was studied, and the existence of aluminium(III), copper(II), iron(III), sulfite, sulfate, silicate, and organic acids was found to interfere to a great extent in determining fluoride ions. So, it is necessary to distil fluoride ions as hexafluorosilicic acid before determination. The method was applied to samples of natural water, and the applicability of this method was confirmed from the comparison with the results by lanthanum-alizarin complexone method and ion chromatography.

(Received July 23, 1984)

Keyword phrases

flow injection analysis of fluoride ion; zirconium-Xylenol Orange complex; zirconium-Methylthimol Blue complex; spectrophotometry of fluoride ion using catalytic reaction.