

フローインジェクション分析法によるペルオキシホウ酸イオンとヨウ化物イオンとの反応におけるジルコニウム(IV)の触媒作用に対する抑制作用を利用した微量フッ化物イオンの吸光光度定量法

米原範伸・茶園伸一・松本公彦・富安卓滋・坂元隼雄

鹿児島大学理学部化学科：〒890鹿児島市郡元1-21-35

---

Spectrophotometric Determination of Trace Amounts of Fluoride by Its Inhibitory Effect on the Zirconium(IV)-Catalyzed Peroxoborate-Iodide Reaction by Flow Injection Analysis

Norinobu Yonehara, Shinichi Chaen, Kimihiko Matsumoto,  
Takashi Tomiyasu and Hayao Sakamoto

Department of Chemistry, Faculty of Science, Kagoshima University,  
Korimoto-1, Kagoshima 890, Japan

A flow injection analytical method is proposed for the spectrophotometric determination of trace amounts of fluoride based on its inhibitory effect on the zirconium(IV)-catalyzed oxidation of iodide by peroxoborate in acidic solution. Fluoride in water samples in the range of 4–100  $\mu\text{g l}^{-1}$  can be determined at a sampling rate of 60  $\text{h}^{-1}$  with 300  $\mu\text{l}$  sample injections. The calibration graph for fluoride shows a slightly negative deviation and the relative standard deviation is 1.9 % for 50  $\mu\text{g l}^{-1}$  fluoride. In order to check the applicability of this method, it was applied to the determination of fluoride in river waters.

---

## 1 緒 言

接触分析法は、特殊な装置を必要とせず、簡単な操作で高感度定量が可能な点、極微量成分の日常分析には最も適しており、種々の化学種について多数の接触分析法が報告<sup>1)2)</sup>されている。しかし、この方法は反応速度を利用する方法であり、時間や温度を正確に制御しなければならない等、測定操作上困難な点もある。それゆえ、この方法にF I A法を適用すれば、反応条件を高い精度で制御でき、定量操作の簡易迅速化が期待できる。

フッ化物イオンの接触分析法としては、ジルコニウム-キシレノールオレンジ反応系における促進作用を利用した方法等、二三の報告<sup>3)~7)</sup>があり、またこれらにF I A法を適用した方法も報告<sup>8)</sup>されている。しかし、これらの反応は反応速度が比較的遅く、定量感度を高くするためには数十分の反応時間を必要とする。F I Aにおいては、長い反応管を使用し、反応溶液の流速を小さくすることによって、反応時間を長くすることができるが、それには限界があり、また鋭敏なピークを得るためには、反応時間は1分以内が適当である。前述のような反応にF I A法を適用した場合、バッチ法に比べて定量感度の低下は避けられない。反応速度を利用した分析法へのF I Aの適用は、比較的速やかに進行する反応に適している。またF I Aを適用すれば、反応が速すぎて、通常の方法では測定が困難な触媒反応も接触分析法として、利用できることが期待できる。

酸性溶液におけるペルオキソホウ酸イオンによるヨウ化物イオンの遊離ヨウ素への酸化反応を、ジルコニウム(IV)が触媒し反応を促進する。フッ化物イオンはこの触媒作用に対して強い抑制作用を示す。この作用を利用した、ポテンシオスタットによる微量フッ化物イオンの定量法<sup>9)</sup>は間接的な接触分析法ではあるが、定量感度は極めて高い。著者らは、この反応の追跡を生成したI<sub>2</sub>の吸光度測定によって行うことを試みたが、反応速度がかなり大きく、反応時間数秒での吸光度の測定が必要であり、またヨウ化物イオンが空気酸化を受けやすい等、定量操作としてはいくつかの難点があった。そこで、F I A法を適用することを検討した。

## 2 実 験

### 2.1 試 薬

試薬はすべて市販の特級品を使用し、水は蒸留水をMillipore製Milli-Q SP Systemで再精製したものをを用いた。

フッ化物イオン標準溶液：150°Cで2時間以上乾燥したフッ化ナトリウム0.221gを水に溶かして1ℓとする。これによって0.100g ℓ<sup>-1</sup>のフッ化物イオン溶液が得られるが、この溶液を適宜希釈して、所用濃度の溶液を調製した。

ジルコニウム保存溶液(0.010M)：塩化ジルコニウム(IV)0.233gを0.10Mの塩酸に溶かして100mlとする。この溶液は冷蔵庫に保存し、5日間使用することができた。

ジルコニウム(IV)( $1.1 \times 10^{-4}$ M)-塩酸(0.90M)溶液：保存溶液2.7mlと5.0M塩酸45mlをメスフラスコにとり、水を加えて250mlにする。溶液を調製して約6時間後からジルコニウム(IV)の触媒活性は次第に低下するので、この溶液は使用直前に調製した。

ペルオキソホウ酸ナトリウム溶液( $1.2 \times 10^{-2}$ M)：ペルオキソホウ酸ナトリウム( $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )0.46gを水に溶かして250mlとする。この溶液は実験当日調製した。

ヨウ化カリウム溶液(0.29M)：ヨウ化カリウム12gを水に溶かして250mlとする。

## 2.2 装置及び操作

FIAの流路系及び実験条件をFig. 1に示す。配管はすべて内径0.5mmのテフロン管を用いた。ポンプ、検出器、記録計及び恒温槽には、それぞれ次記のものを使用した。日本分光製FIU-300プランジャー型定流量マイクロポンプ、日本分光製UVIDEC-320型分光光度計(光路長10mm、内容積30μℓのフローセルを設置)、日立056型記録計及びタイヨウサーモユニットC-600。

サンプルキャリアーとして純水を用い、試料はこの流れの途中に設けた長さ1.54m(300μℓ)の試料管にあらかじめ注入しておき、インジェクターを切り換えることによって流路系に導入した。試料はペルオキソホウ酸ナトリウム溶液及びヨウ化カリウム溶液と順次

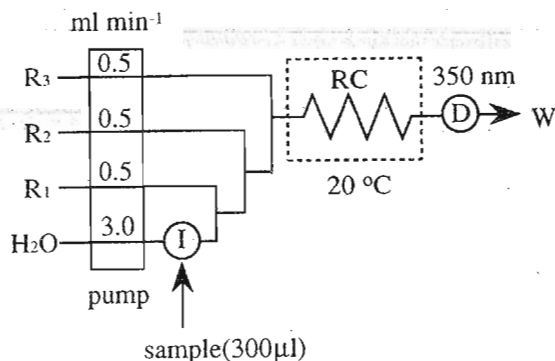


Fig. 1 Flow injection system for a kinetic spectrophotometric determination of fluoride. H<sub>2</sub>O, carrier; R<sub>1</sub>, peroxoborate solution (0.012M); R<sub>2</sub>, potassium iodide solution (0.29M); R<sub>3</sub>, zirconium (IV) chloride ( $1.1 \times 10^{-4}$  M) - hydrochloric acid (0.90M) mixed solution; I, loop-injector(0.5 mm i.d., 1.54 m in length); RC, reaction coil(0.5 mm i.d., 3 m in length); D, spectrophotometer; W, waste.

混合され、最後にジルコニウム(IV)塩酸溶液と混合されると反応が開始される。反応溶液は続いて20°Cに保った長さ3mの反応管を通過した後、分光光度計のフローセルへ導かれ、ここで反応時間7.9秒における350nmでの吸光度が測定され、記録紙上にピーク高として記録される。

### 3 結果と考察

#### 3.1 ジルコニウム(IV)触媒反応におけるフッ化物イオンの抑制作用と反応速度

FIAの検討に先立ち、バッチ法によって反応条件を検討した。実験は次のようにして行った。フッ化物イオン、ジルコニウム(IV)及び塩酸を含む溶液2.0mlを1cmセルにとり、20°Cに保った分光光度計の恒温セルホルダーに挿入する。セル室には小型のマグネチックスターラーを設置してセル中の溶液を攪拌する。次にヨウ化カリウム溶液0.10ml及びペルオキソホウ酸ナトリウム溶液0.10mlを同時に加え反応を開始させ、水を対照液として波長350nmで生成する $I_3^-$ の吸光度変化を追跡記録した。

フッ化物イオン定量のための最適条件での反応速度曲線をFig. 2に示す。触媒がなければ、反応は比較的ゆっくり進行する(curve 4)。ジルコニウム(IV)が共存すると、反応はかなり速やかに進行し(curve 1)、20°Cでは数十秒で完結する。フッ化物イオンはこの反応に抑制作用を行い、その濃度に応じて反応速度は低下する(curve 2,3)。バッチ法による場合、フッ化物イ

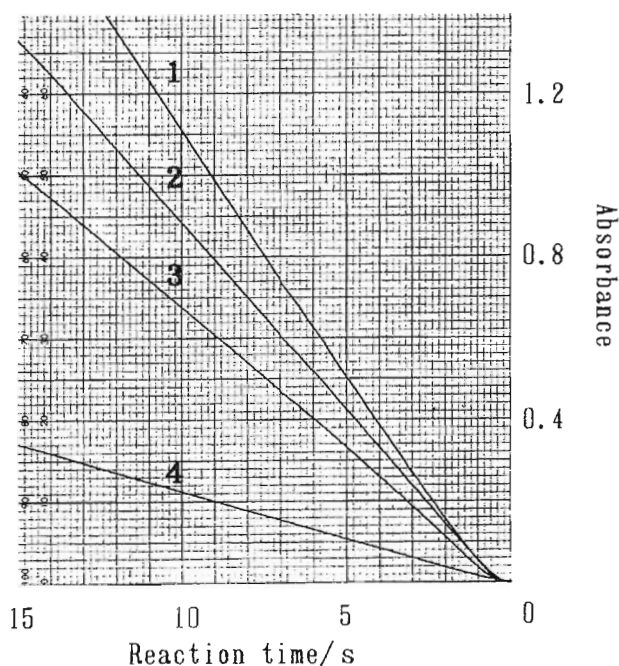


Fig. 2 Absorbance vs. time curves for the zirconium(IV) catalyzed peroxoborate-iodide reaction. Fluoride added : (1) blank; (2)  $20 \mu\text{g l}^{-1}$ ; (3)  $50 \mu\text{g l}^{-1}$ . Conditions :  $1.4 \times 10^{-3} \text{ M BO}_3^-$ ,  $3.2 \times 10^{-2} \text{ M I}^-$ ,  $0.10 \text{ M HCl}$ ,  $20^\circ\text{C}$  in all cases; (1, 2, 3)  $1.2 \times 10^{-5} \text{ M Zr(IV)}$ ; (4) in the absence of Zr(IV).

オン定量のパラメーターとしては、この速度曲線の傾斜を利用することができるが、一定反応時間の吸光度によると、ブランクの吸光度を考慮すれば、適当な反応時間は10秒以下である。

### 3.2 流速、反応管と試料管の長さ及び反応温度

定量感度を高くするためには、試料の混合比を大きくして、試料が試薬溶液で希釈される割合をできるだけ小さくすることが望ましい。キャリアーの流速は、使用したポンプの最大流速に近い $3.0\text{ml min}^{-1}$ とし、試薬溶液の流速をできるだけ小さくするよう検討したが、流速を $0.5\text{ml min}^{-1}$ 以下にすると、再現性が著しく低下したので、試薬溶液の流速はすべて $0.5\text{ml min}^{-1}$ とした。

FIAにおける反応管の長さは、バッチ法における反応時間に対応する。バッチ法での検討結果によれば、反応時間が長いほど定量感度(ブランクとフッ化物イオン溶液との吸光度差)は高くなる。しかし、本法はフッ化物イオンの抑制作用を利用するので、ベースラインを形成するブランクの吸光度は、最適条件では約9秒で1に達する(Fig. 2)。反応管を長くするとベースラインの吸光度が高くなるので、記録計の出力レンジを考慮して、ベースラインの吸光度が0.9付近になるように、反応管の長さは3mとした。上で定めた流速のもとでは反応時間は7.9秒となる。

3mの反応管を用いて、試料管の長さを検討した。試料管を長くすると、ピークは次第に高くなり、1.5m以上では一定値を示し、さらに長くするとピーク幅が広がった。したがって、試料管は1.54m(試料の注入量 $300\mu\text{l}$ )とした。

温度を低くすると、反応速度はおそくなるので、反応管を長くすれば、同様な高さのピークが得られる。15°Cにおいては、4.5mの反応管を用い試料管を3.0mとすると、20°Cの場合とほとんど同じ高さのピークが得られ、ベースラインの吸光度も0.9であった。しかし、温度の保ち易さを考慮すれば、室温に近い20°Cが適当である。

### 3.3 試薬溶液の濃度の影響

流路系に流す各試薬溶液の濃度の検討は、Fig. 1に示した諸条件のもとで行った。結果をFig. 3(a)~(d)に示す。塩化ジルコニウム(IV)、ペルオキシホウ酸ナトリウム及びヨウ化カリウム溶液については、濃度を大きくすると、ピーク高は大きくなり、定量感度は上昇する。特に、ヨウ化カリウムは、 $\text{I}_3^-$ を速やかに生成させるためにも、濃

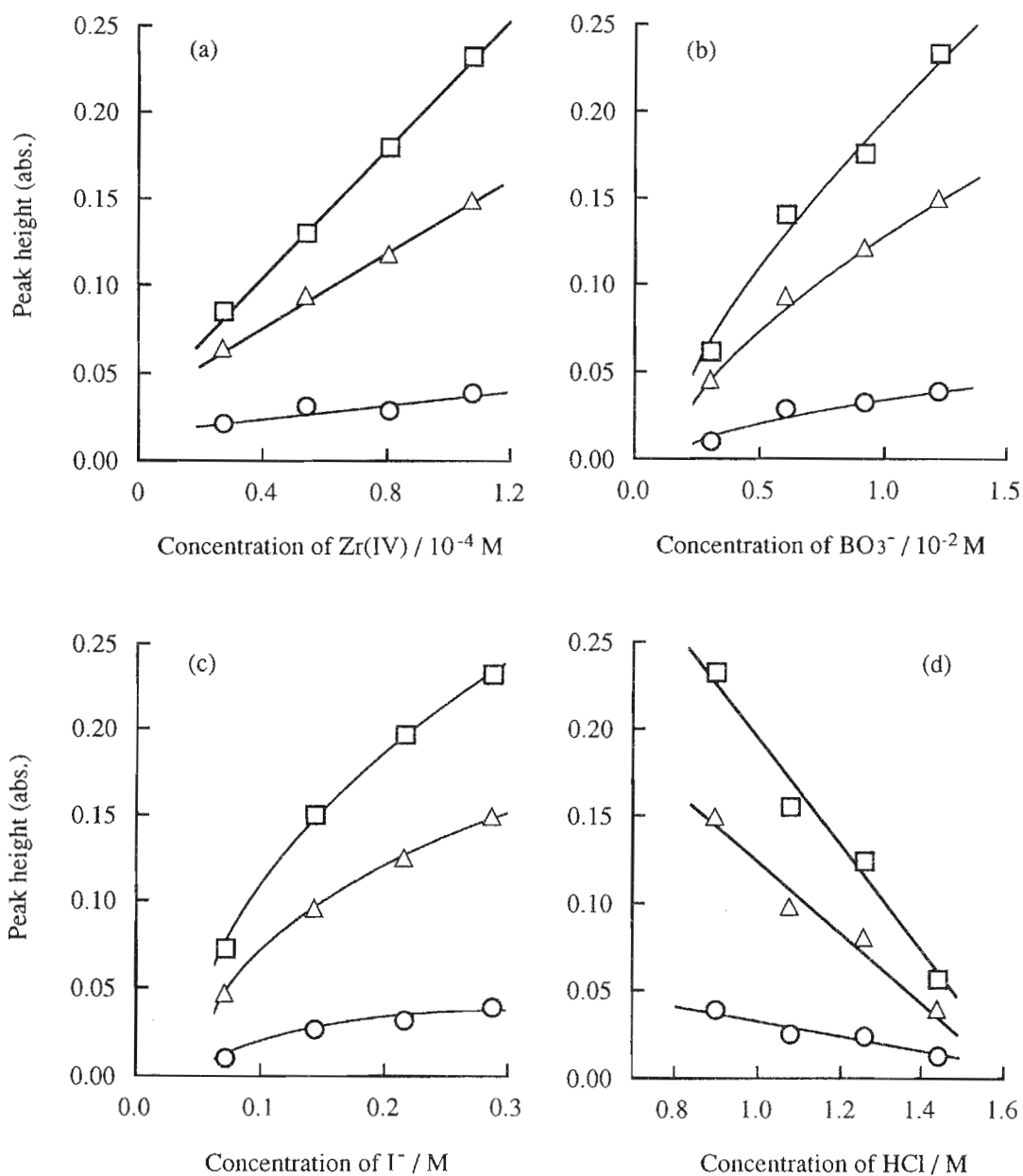


Fig.3 Effect of experimental variables on the inhibitory effect of fluoride (○10  $\mu\text{g l}^{-1}$ ;  $\triangle$  50  $\mu\text{g l}^{-1}$ ;  $\square$  90 $\mu\text{g l}^{-1}$ ): (a) zirconium(IV) chloride concentration; (b) sodium peroxoborate concentration; (c) potassium iodide concentration; (d) hydrochloric acid concentration. Reagent concentrations (except for the reagent indicated on abscissa):  $1.1 \times 10^{-4}$  M zirconium(IV),  $1.2 \times 10^{-2}$  M peroxoborate, 0.29 M iodide, 0.90 M hydrochloric acid.

度が大きい方が望ましいが、溶液を酸性にしたとき、空気酸化による $I_3^-$ の生成も容易になる。バッチ法の場合、再現性の良い結果を得るためには、ジルコニウム(IV)の塩酸溶液を加えた後、ヨウ化カリウム溶液とペルオキシホウ酸ナトリウム溶液を同時に添加して、反応を開始させる必要があった。FIA法においては、各試薬はテフロン管内で混合され、大気と接触することなく反応が進行する。この点でも、この反応へのFIAの適用は、特に有効である。溶液を酸性にした後、直ちに反応管に導くために、ジルコニウム(IV)-塩酸溶液を最後に混合した。また、上記の三つの試薬、いずれの場合にもピーク高が大きくなるにつれて、ベースラインの吸光度も大きくなったので、この値を1以下に保つため、試薬濃度はそれぞれ $1.1 \times 10^{-4} M$ 、 $0.012 M$ 及び $0.29 M$ とした。塩酸濃度については、これを小さくすると、ピーク高は大きくなり、ベースラインも高くなる。ベースラインの吸光度を考慮して、 $0.90 M$ とした。

### 3.4 検量線

以上の検討結果より求めた最適条件における分析シグナルの例をFig. 4に示す。検量線は、やや下向きの曲線となった。本法では1時間あたり約60検体の分析が可能で、 $4 \sim 100 \mu g l^{-1}$ のフッ化物イオンの定量ができる。 $50 \mu g l^{-1}$ での10回繰り返し実験の相対標準偏差は1.9%であった。

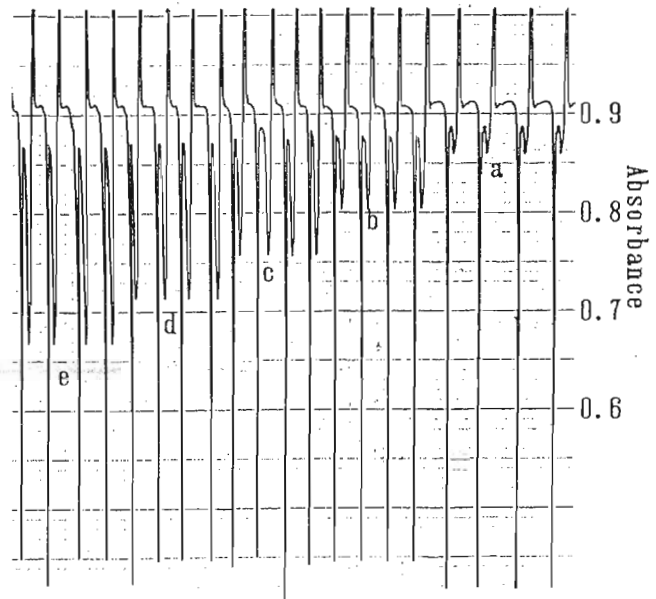


Fig. 4 Typical signal traces for fluoride determination. Concentration of fluoride ( $\mu g l^{-1}$ ): (a) 10, (b) 30, (c) 50, (d) 70, (e) 90. Other conditions as in Fig.3.

### 3.5 共存イオンの影響

本法に対する共存イオンの影響を調べるため、 $50 \mu g l^{-1}$ のフ

ッ化物イオンに種々のイオンを共存させ、2.2の操作によって測定した。

$Na^+$ ,  $NO_3^-$  は $500 mg l^{-1}$ 、 $Cl^-$ は $200 mg l^{-1}$ 、 $NH_4^+$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Br^-$ は $100 mg l^{-1}$ 、 $Li^+$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $ClO_4^-$ ,  $ClO_3^-$ ,  $SiO_2$ は $50 mg l^{-1}$ 、 $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $As(III)$

は10 mg l<sup>-1</sup>、Ag<sup>+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup> は1 mg l<sup>-1</sup>共存しても妨害しない。SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, As(V)は1 mg l<sup>-1</sup>で正の妨害を示し、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>は0.01mg l<sup>-1</sup>で負の妨害を示した。本法においても、ジルコニウム-キシレノールオレンジ系反応によるフッ化物イオンの接触分析法<sup>6)~8)</sup>と同様、硫酸イオンとリン酸イオンが微量で影響する。

### 3.6 定量例

本法を用いて河川水中のフッ化物イオンの定量を試みた。結果をTable 1に示す。希釈率を変えて測定し、試料中の濃度に換算した値は互いに良く一致し、添加実験での回収率もほぼ100%であった。しかし、これらの値と試料を希釈しないで得られた定量値との間には明らかな差が認められた。3.5で述べたように、本法ではカルシウムイオンや炭酸イオンの許容濃度が低く、また硫酸イオンは微量で影響する。試料を希釈すれば、共存イオンの濃度も低くなるが、実試料について、より信頼性のある結果を得るためには、従来のフッ化物イオンの定量法において、一般になされているように、微量拡散法または蒸留法等によってフッ化物イオンを分離してから操作することが望ましいと思われる。

Table 1 Determination of fluoride in river waters

Dilution (times)	F <sup>-</sup>			
	Added/ μg l <sup>-1</sup>	Found/ μg l <sup>-1</sup>	Recovery, %	In sample μg l <sup>-1</sup>
River water I				
—	—	44	—	44
4/3	—	27	—	36
2	—	18	—	36
	10	29	104	
	20	39	103	
	30	47	98	
River water II				
—	—	56	—	56
2	—	42	—	84
4	—	22	—	88
	10	31	97	
	20	41	98	
	30	48	92	



## 文 献

- 1) 中野恵文,河瀨拓治: *ぶんせき*, **1989**, 317.
- 2) D.Perez-Bendito, M.Silva: "*Kinetic Methods in Analytical Chemistry*", p.31-83, (1988), (Ellis Horwood Limited, Chichester).
- 3) M.L.Cabello-Tomas, T.S.West: *Talanta*, **16**, 781(1969).
- 4) R.V.Hems, G.F.Kirkbright, T.S.West: *Talanta*, **17**, 433(1970).
- 5) G.Knapp: *Mikrochim. Acta*[Wien], **1970**, 467.
- 6) 桜川昭雄, 塚田正博, 奥谷忠雄, 内海 諭: 分析化学(*Bunseki Kagaku*), **31**, 224(1982).
- 7) 奥谷忠雄, 桜川昭雄, 植松烈平: 分析化学(*Bunseki Kagaku*), **33**, 1(1984).
- 8) 戸田 敬, 美政 勲, 出口俊雄: 分析化学(*Bunseki Kagaku*), **34**, 31(1985).
- 9) D.Klockow, H.Ludwig, M.A.Giraud: *Anal. Chem.*, **42**, 1682(1970).

(Received May 20, 1996)

(Accepted June 3, 1996)