

# 新規容量可変ミキサーを

## 用いる F I A 滴定分析法 ( 1 )

桐 栄 純 一    三 枝 白 儀 \*    馬 場 信 行

東洋曹達工業 科学計測開発部

神奈川県 綾瀬市 早川 2743-1

\* 豊橋技術大学 工学部

愛知県 豊橋市 天伯町 宇雲雀ヶ丘 1-1

---

### FIA titration using volume-variable mixer (1)

Jun-ichi Toei Yoshinori Saigusa Nobuyuki Baba

Development Div. Scientific Instrument Dep. TOYO SODA Co.Ltd.,  
2743-1 Hayakawa Ayase-shi Kanagawa 252 Japan

---

A New-type mixer(reactor) for flow injection titration analysis was developed and sodium hydroxide was determined using the mixer and flow injection titration technique. One of the characters of the mixer is that it has variable volume and another is that it has very low volume. A micro stirrer is able to stir in it, however.

To evaluate the character of the mixer a new-type analytical condition was proposed. Phenolphthaleine which is usually insoluble in acidic or neutral pH, was solubilized in these conditions using non-ionic surfactant Triton X-100 and sodium hydroxide could be determined in a very simple system by only monitoring the change of absorbance at 575 nm. Reproducibility, linearity of calibration curves, effect of flow rate, volume of the mixer and composition of titration solution were discussed. Sodium hydroxide was able to be determined by neutral or alkaline solution without any trouble.

Flow injection titration analysis could be performed with high precision using the mixer. Long linearity was gained by varying the volume of the mixer. As the mixer can be used for another purpose of FIA, applications will be discussed in future.

混合効率が良く、しかも混合容積部の容積が微小でかつ容量可変のミキサーを開発し、これを用いて拡散容積を企画・制御したF I A酸塩基滴定を行ない良好な結果を得た。今回は可変容積を50～200  $\mu$  lに設定し、比較的少量の試料の注入で充分なF I A滴定分析法を行なう事ができた。指示薬としてフェノールフタレイン、滴定液として酸性・中性・アルカリ性溶液を用いた水酸化ナトリウムの滴定を報告する。

## 1. 緒 言

F I Aの他の分析法への応用範囲は広く、吸光度分析・溶媒抽出のみならず拡散を巧みに利用した滴定分析法が知られ Ruzickaらは通常のルーチン分析まで行なっている[1]。また石橋らは最近溶液に配慮を加えた精度の高いF I A滴定法を提案している[2]。通常のF I A滴定法では試料の拡散に関しては、主に約0.5～1 ccの一定容積の容器の中にマグネチックスターラーを封入した拡散装置が用いられていた。しかしこれらの装置では完全な拡散は得られるものの拡散部容積が大きくしかも容積が一定で装置的に融通がきかないという欠点を抱えていた。そこで今回新たに拡散部容積が微小でかつ可変のミキサーを試作し幅広い範囲の条件でのF I A滴定分析法の基礎的検討を行ない、該ミキサーがF I A滴定分析の拡散装置として有効であるという結果を得た。また従来型のF I A酸塩基滴定に少しアイデアを加えた新しい型のF I A酸塩基滴定を開発し合わせてミキサーの評価を行なった。

## 2. 実 験

2-1. 装置 F i g . 1に今回試作したミキサーの断面図を示した。材質は基本的検討を透明アクリル製で中の攪拌状態が充分確認できるもので行ない、その後の実験においては実際の応用性を考えK e 1 - F製で行なった。混合部容積はナットの回転により制御し、耐圧性を上げるためロックナットで締め付ける構造とした。Oリングはバイトン製としOリングとステーター面との密着によって液が混合部から漏れない構造とした。通常の状態での耐圧は50 K g / c m 2以上であった。

F i g . 2に混合部への液の接続図を示した。既に2液の混合に関しては2液が渦を作って混合部へ入液する構造とし、中の攪拌子はマイクロスピンバー(ベルアートプロダクツ社製)2 mm × 5 mmあるいは2 mm × 2 mmを使用した。

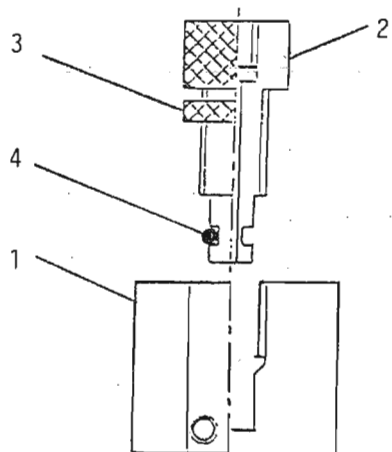


Fig. 1 Cross sectional view  
of the mixer  
(vertical)

1:Stator 2:Rotor 3:Nut 4:O ring

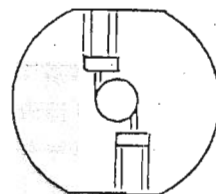


Fig. 2 Cross sectional view  
of the mixer  
(horizontal)

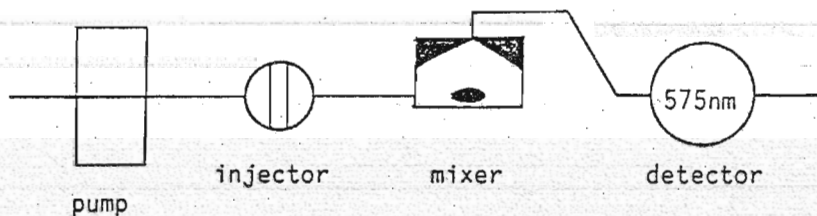


Fig. 3 Flow diagram of one-line system

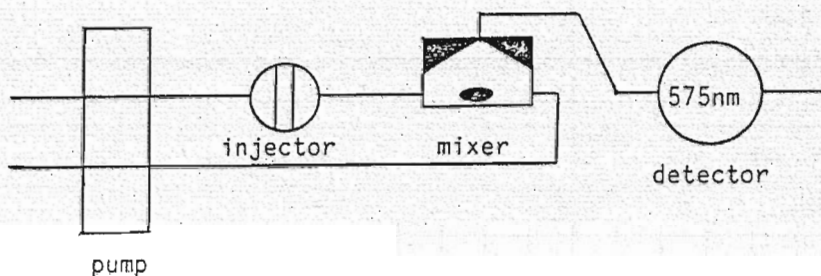


Fig. 4 Flow diagram of two-line system

Fig. 3. 4には該ミキサーを使用して滴定を行なったフローダイアグラムを示した。基礎的検討をFig. 3のシステムで、またその後の発展的な検討はFig. 4のシステムで行なった。

ポンプはCCPM(東洋曹達製)、インジェクターは20 $\mu$ lのループの付いたレオダイン7125試料注入バルブ、検出器にはUV-8000(東洋曹達製)を575nmの波長で、そしてデータ処理はCP-8000(東洋曹達製)で行なった。

2-2. 試薬 フェノールフタレイン・トリトンX-100は和光純薬製をそのまま使用し、酸塩基溶液はその都度滴定し随時純水で希釈して使用した。また通常は酸あるいはアルカリ溶液に10mg/lのフェノールフタレインを0.5%のトリトンX-100で沈殿が充分に見えなくなるまで攪拌し、フィルター濾過液を溶媒液として使用した。

また対象試料としては0.001~1Nの比較的濃い濃度範囲の水酸化ナトリウムを用いた。

2-3. 理論式 今回の滴定の解析においては全てRuzickaらの指摘した理論および理論式(1)等に従った[3]。

$$t_{eq} = V_m / Q \ln 10 (\log C_0 - \log C_{HCl}) \dots (1)$$

$V_m$ : ミキサー容積  $Q$ : 流速  $C_0$ : 試料濃度

### 3. 結果と考察

#### 3-1. ピーク幅測定位置について

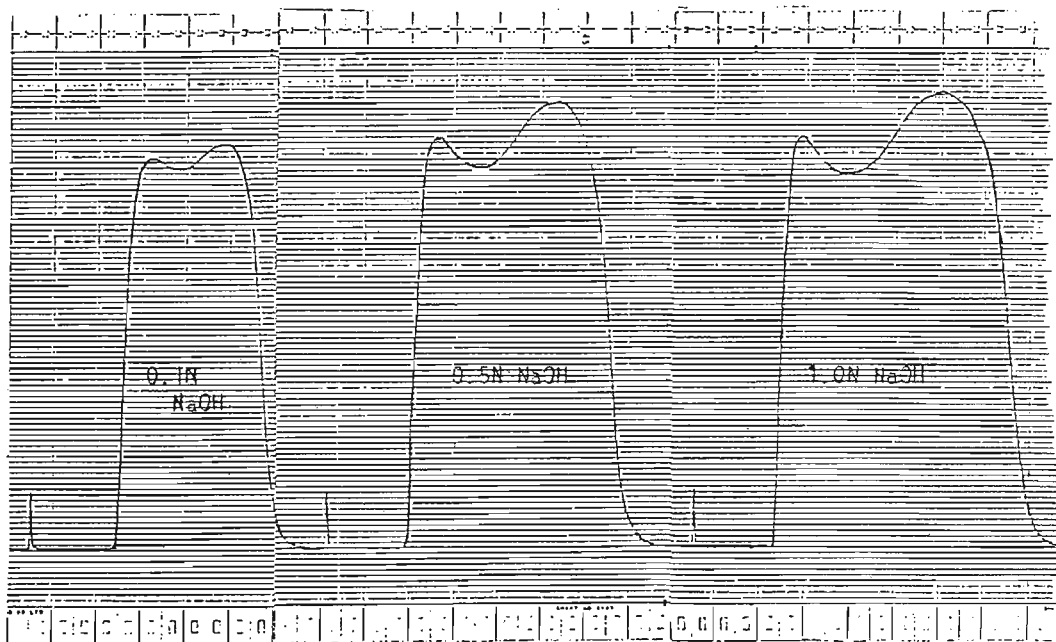


Fig. 5 Peak Shape

Fig. 3のシステムにおいて溶離液を0.001Nの塩酸、試料として20 $\mu$ lの1、0.5、0.1Nの水酸化ナトリウムを注入した際のピーク波形をFig. 5に示す。1.0mg/mlの濃度の試薬で充分通常の試料が測定できる吸光度・ピーク幅がありしかも常にピーク頂上部が一定のピーク形状である事が分かった。

そこでピークの幅測定位置を最高吸光度の4、30、50%として検量線を作成したのがFig. 6である。3者の検量線の傾きはほぼ一定であり、また検量線が直線性のある領域もほぼ同じであった。理論的には中和点に近い測定位置すなわち今の場合ピーク下部での測定が直線性がよりあるはずだが、3者に直線性の優劣はなかった。Table 1にその際のピーク幅の再現性についてまとめたが、ピーク下部での測定は精度がやや欠けるものとなっている。これは試料の粘度が非常に高いためピーク後半の拡散が不安定である事によると思われる。そこで今後の実験に際してピーク幅測定位置はピーク高さの50%のところで行なった。

Table 1 Reproducibility of peak width

measured point	width(mm)	R.S.D (%)
4 %	110.2	0.89
30 %	99.3	0.62
50 %	95.6	0.49

0.01 N HCl sol. Q:1ml/min. sample: 1.0 N NaOH

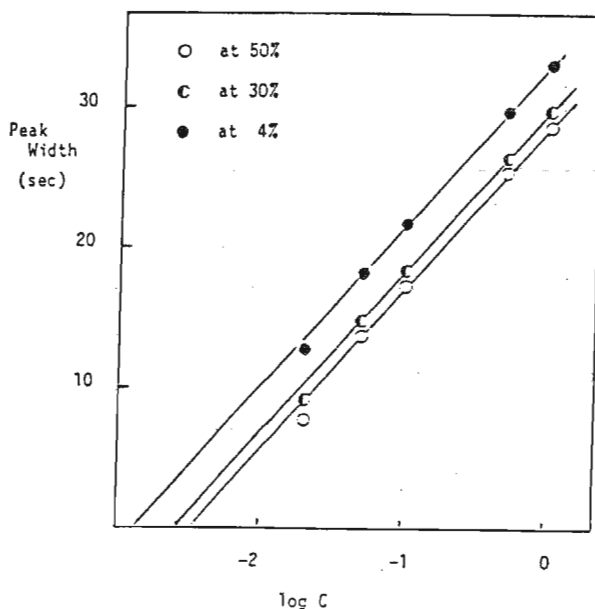


Fig. 6 Reading Height

### 3-2. 流速について

3-1. と同じ条件で流速を 300、500、1000  $\mu$ l と変化させた際の検量線について Fig. 7 に示した。この3つの直線は理論どおり1点で交わる直線となっておりその傾きはそれぞれ式(1)によって算出される係数に近いものとなった。また切片は理論どおり流速とほぼ反比例の関係にあった。

この事は混合部中での試料の拡散が充分であり、本装置を用いた F I A 滴定法が精度の高い事を示すものである。またこの直線の傾きから式(1)によって算出した混合部での容積は 84  $\mu$ l であり、実測値(79  $\mu$ l)をやや上回る数値となっている。この差分は同じ条件で混合部容積を変えても変化がないので混合部以外での拡散を評価した装置定数の意味を持つものであろう。流速を変えた際のピーク幅測定値の再現性について Table 2 に示したが、どの流速についてもほぼ同じであり以後の実験は時間短縮の意味から 1 ml/min で行なった。

Table 2 Reproducibility of peak width 2

flow rate ml/min.	time (a.v. sec.)	R.S.D.(%)
0.3	52.4	0.42
0.5	34.3	0.50
1.0	18.4	0.29

sol. 0.01 N HCl      sample 0.05N NaOH 20  $\mu$ l

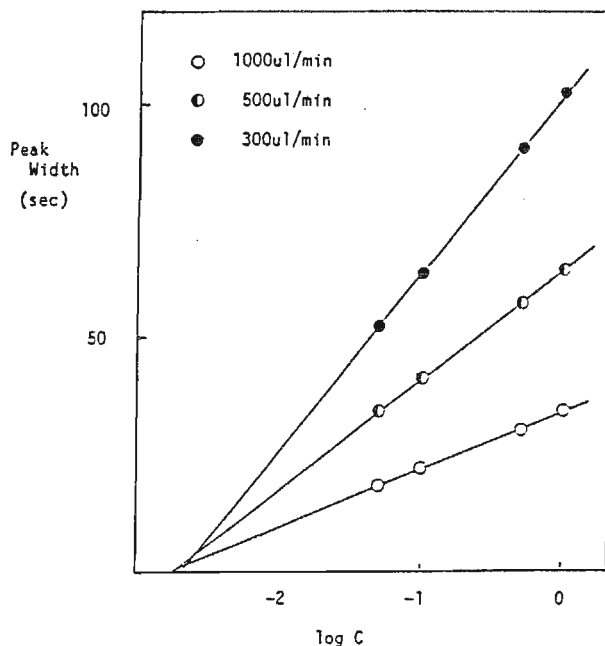


Fig. 7 Effect of Flow Rate

### 3-3. 溶離液について

塩基の濃度を測定する滴定においては、FIA滴定・通常滴定であるにもかかわらず酸溶液が滴定溶液として用いられてきた。そこで酸(塩酸)濃度を0.1、0.01、0.001、0.01、0.1Nと変化させて滴定を行なった。(Vm = 200 μl) 0.1Nの塩酸溶液では1Nの試料のみしかピークが表れず、結局後者3つの溶液で滴定を行ない、Fig. 8にその結果を示すが、検量線の適用範囲が異なったもの(すなわち酸濃度が高いほど適用試料の濃度が高い)となった。

今回のフェノールフタレイン・トリトンX-100系の分析ソフトの採用によって新たに塩基を滴定する溶離液として酸溶液ばかりでなく中性さらにはアルカリ性溶液の使用が可能となった。式(1)より酸濃度が分析感度を大きく左右し、酸濃度が低い方が感度が高くなると推定されるため、溶離液として  $1.2 \times 10^{-4}$  Nの水酸化ナトリウム溶液を用いて水酸化ナトリウムの滴定をおこなった。得られた検量線は中性の溶離液を用いて得られたものとはほぼ同じものとなり、アルカリ溶液で充分アルカリ試料が滴定できる事がわかったが、感度向上のためのアルカリ性の溶離液の使用は大いに有効であるというのではなかった。なお上記アルカリ溶離液においてはほとんど試薬は発色しなかった。

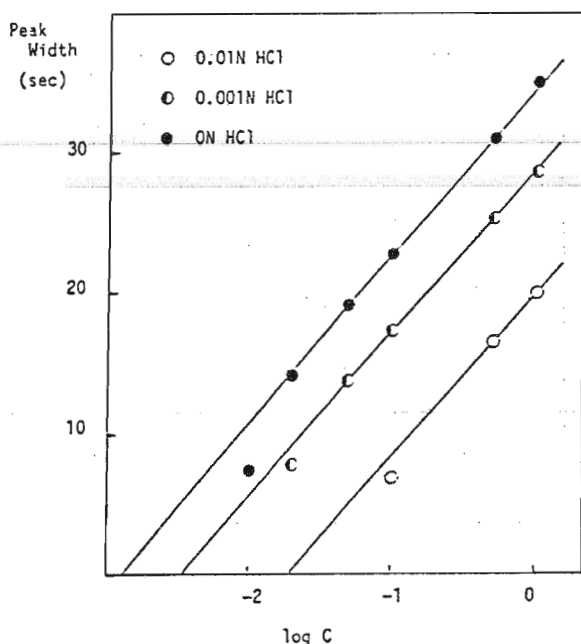


Fig. 8 Effect of Concentration

### 3-4. 2液合流型FIA滴定システムについて

今回試作したミキサーは2液入液・1液出液の接続ができる構造ため、Fig. 4に示すように一旦試料をキャリアに注入し後に滴定液に合流させる型のシステムによって水酸化ナトリウムの滴定を検討した。キャリア液、滴定液としては中性の溶離液を使用した。流速はキャリア液(0.5%トリトンX-100水溶液) 0.8 ml/min.・滴定液( $4 \times 10^{-6}$  NaOH・10 mg/l フェノールフタレイン・0.5%トリトンX-100溶液) 1.2 ml/min.として実験を行なった。

Fig. 9に検量線を示すが、Fig. 3のワン・フロー型のシステムに比べて(Fig. 8の●との比較)同じ試料・混合部容積において検量線が直線性を示す範囲は大きく低濃度側へずれた。これはこのシステムにおいて真のピークトップでの試料自身による指示薬の希釈が起こらないため感度が上昇したものと思われる。今回は紙面の都合で詳細な検討の結果は省略するが、従来のワン・フロー型のシステムに比べて応用範囲も広く今後の詳細な検討によってますますこの型を用いたFIA滴定法の利用が広がるものと推定される。(  $V_m = 200 \mu l$  )

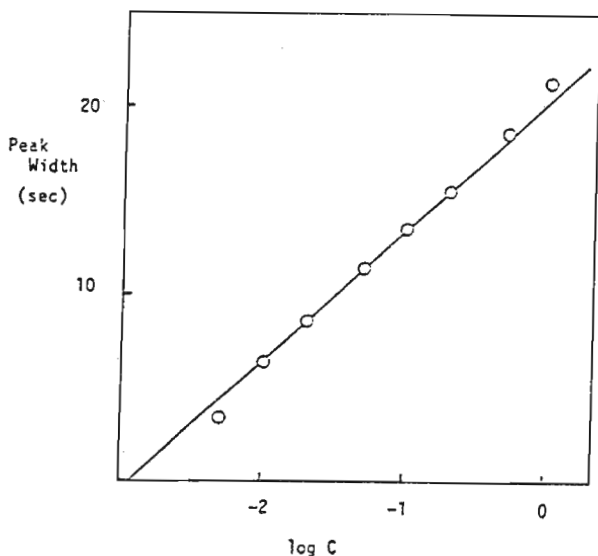


Fig. 9 Calibration Curve for NaOH  
in Two-Line System



### 3-5. 混合部容積について

今回のミキサーの試作の大きな目的の一つに、混合部体積の任意な設定があげられ、そこで混合部容積(式(1)により算出)を100、200、と変化させた場合の検量線をまとめて図示したものをFig. 10に示す。実験はFig. 9に示したツウ・フロー型で行ない、条件もFig. 9の条件と同様で行なった。

従来Ruzickaらは混合部容積を変化させることで感度が変わると言及しているが[3]、今回の条件ではそれぞれ検量線の直線性のある濃度範囲が変わっていることが明らかになった。すなわち混合部容積が低くなればなるほど理論上の検出限界も小さく、また検量線の直線性がある濃度範囲も小さい方へ移動した。また両者の傾きの差は式(1)から算出されるもの(即ち●の場合が、○の場合に比べて傾きが約2倍になる)とほぼ同じものであった。検量線の傾きを左右する2つの要素 流速と混合部容積の両方の変化によって任意の検量線の傾きの企画が理論どうりできた事になる。これによって今回試作した容量可変ミキサーのみを用いてフローシステムの他の条件を変えずに簡単な操作だけで幅広い濃度範囲の試料のFIA酸塩基滴定が可能になったと言える。

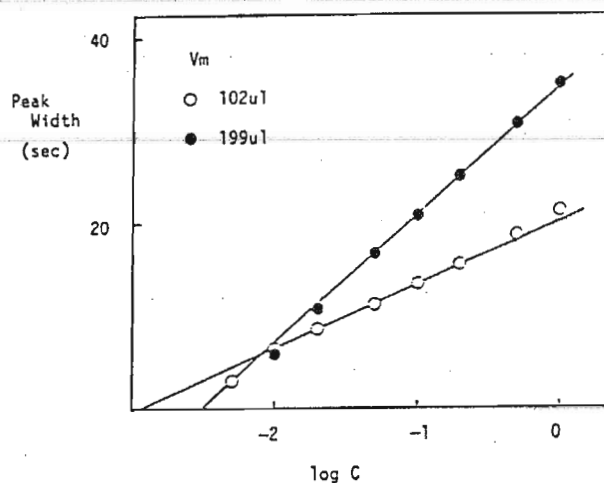


Fig. 10 Effect of Mixing Volume

#### 4. 結 語

柔軟性の高い新規ミキサーを製作し、これをF I A滴定法用の試料拡散装置として利用して有用な結果を得た。従来F I A滴定法は装置的な問題から研究の対象・実際面の応用の数が限られていたが、今回の装置により理論的な研究・応用例の充実が計られるとともに簡易なF I A滴定法の一般化が行なわれるものと期待する。また今回の基礎的な検討では検量線が直線性のある範囲についてはほぼ予想できるようになったものの、検量線が直線性を示す範囲をより拡大する具体的な条件等については明確な結論が出なかった。今後これらの要素が解明されれば該ミキサーを用いたF I A滴定法がより応用性の広いものとなるであろう。

今回はルヂッカからの提案した全く基本的な理論式を踏まえて検討したが、条件や検討項目が出揃うにつれ今回の実験事実うまく遠慮させるべく理論式(1)を修正する必要性が生じてきた。今後装置定数等を加味した理論式の実際的な修正も必要であろう。

また今回のミキサーはF I Aの滴定用装置としてばかりでなく、通常の合流装置・ミキシング装置としても有用でありその特性については紙面を変えて報告したい。

#### 5. 謝 辞

今回の研究にあたり、共同研究の機会を与えてくださった豊橋技術大学の神野助教授に深く感謝いたします。

#### 6. 文 献

- 1 . J. Ruzicka, E. H. Hansen, H. Mosback, Anal. Chim. Acta, 92, 235(1977)
- 2 . N. Imato, N. Ishibashi, Anal. Sci, 1, 481(1985)
- 3 . J. Ruzicka, H. Hansen; "Flow Injection Analysis" John Wiley & Sons, New York (1981)