

オンラインカラムフローインジェクション分析法によるリン酸イオン、ヒ酸イオン
およびケイ酸イオンの分離と同時定量

成澤 芳男*、橋本 隆寛

立教大学理学部化学教室

〒171 東京都豊島区西池袋3-34-1

Separation and Simultaneous Determination of Phosphate,
Arsenate and Silicate with On-line Column Flow Injection
Analysis

Yoshio NARUSAWA* and Takahiro HASHIMOTO

Department of Chemistry, College of Science, Rikkyo
(St. Paul's) University

3-34-1, Nishi-Ikebukuro, Toshima-ku, Tokyo 171

Arsenate is determined with a flow-injection analysis based on formation of arsenomolybdenum blue. Ternary mixture of phosphate, arsenate and silicate is analyzed by separating with an anion-exchange column installed in the flow-injection analyzer. The order of elution is silicate, phosphate, arsenate. The chloride ion concentration of the eluent significantly affects the separation of signals. Detection limits ($S/N = 3$) are 3.1ng, 3.0ng and 0.55ng for phosphorus, arsenic and silicon, respectively.

1. 緒言

リン酸イオンのフローインジェクション分析はモリブデン(VI)とのヘテロポリ酸の生成を利用する方法あるいはアスコルビン酸その他の還元剤を用いヘテロポリ酸を還元するヘテロポリブルー法が多数報告されている^{1)~11)}。平井ら^{11), 12)}はモリブデン(V) - モリブデン(VI)試薬を用いる強酸性下でのリン酸イオンの定量を、140℃の高温で行い、Hiraiら¹³⁾およびYozaら¹⁴⁾はHPLCカラムを用いリン酸イオンとポリリン酸イオンの分離定量を行った。また試料溶液の流れに試薬溶液を注入するいわゆる reverse FIA (r F I A) 法がJohnson とPetty

により開発され、定量感度を上げることに成功した¹⁵⁾。Motomizuら¹⁶⁾はモリブドリン酸とマラカイトグリーンによるイオン対生成を利用するF I Aにより従来のモリブデンブルー法による感度を1桁以上上げることに成功し、河川水等の環境試料中のリン酸イオンの定量に応用した。更に高感度化を目的として、本水ら¹⁷⁾はローダミン6 Gのモリブドリン酸による消蛍光を利用するF I A分析法の検討を行った。Kurodaら¹⁸⁾はケイ酸塩岩石中のリン酸イオンの分析に関して、モリブデン(VI)と酒石酸アンチモン試薬溶液に酒石酸を加え、モリブドケイ酸イオンの生成を抑えてリンのヘテロポリブルーを生成させ定量する方法を開発し、多量のケイ酸イオン中の微量のリン酸イオンの定量を可能にした。その他藤永ら¹⁹⁾によるフロークロメトリー、Bassonら²⁰⁾によるモリブドバナドリウムによる定量、緒方らの溶媒抽出法²¹⁾、Alexanderら²²⁾のポテンショメトリーが提唱されている。

ケイ素の分析に関しては、平井ら²³⁾のヘテロポリ酸によるF I Aがモリブドケイ酸を応用した最初の例である。その後モリブドケイ酸とモリブデンブルーに基づく定量法が検討され、モリブデンブルーの方が感度のよいことが示された²⁴⁾。またThomsenら²⁵⁾はモリブデンブルー法に基づくr F I Aにより海水中のケイ素を定量した。また迅速性の観点からKurodaら²⁶⁾はモリブドケイ酸の吸光度を測定し、標準ケイ酸塩岩石中のケイ素を定量した。横山ら²⁷⁾はケイ酸イオン定量の応用としてケイ酸イオンのpolymerizationについて報告した。その他、溶媒抽出を利用したモリブドケイ酸の分析法²⁸⁾、蛍光を利用する方法²⁹⁾、電気化学的検出法による分析法³⁰⁾、I C P発光法を組み合わせた分析法が開発された³¹⁾。

ヒ酸イオンの分析では、Lownら^{32), 33)}のヒ素(III)のアンペロメトリーによる定量、FoggとBsebsu³⁴⁾のglassy carbonを用いるボルタンメトリー、LawrenceとRice³⁵⁾のヒ素(III)、ヒ素(V)のI C Pによる定量、NarasakiとIkeda³⁶⁾の水素化物イオン発生にF I Aを応用した原子吸光分析法、Liversageら³⁷⁾の原子発光分析法およびBurgueraら³⁸⁾のM E C Aによる定量が報告されているが、ヘテロポリ酸ないしはヘテロポリブルー法を利用したF I A分析法は報告がない。

本論文ではヒ酸イオンをヘテロポリブルー法で定量するF I A法について検討しリン酸イオン、ケイ酸イオンおよびヒ酸イオンが共存する試料の分離定量の可能性について検討した。

2. 実験

試薬および溶液。 溶液調製には2次蒸留水を用いた。試薬はすべて特級試薬をそのまま用い、試料溶液の保存にはポリエチレン試料瓶を用いた。メスフラスコは硝酸：過酸化水素：水=2：1：2の洗浄液に一夜浸け、使用の直前に水で洗って用いた。モリブデン(VI)試薬溶液は、七モリブデン酸六アンモニウム2.65 gを濃

硫酸 8.3 cm^3 とともに水に溶解し、 500 cm^3 とした。アスコルビン酸溶液はL-アスコルビン酸 1.76 g とグリセリン 2.5 cm^3 を水に溶解し、 250 cm^3 とした。アスコルビン酸溶液は使用の都度調製した。リン酸イオンの溶液は、無水オルトリン酸二水素カリウム KH_2PO_4 を溶解した。ケイ酸イオンの溶液は、メタケイ酸ナトリウム・9水和物 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ を溶解した。ヒ酸イオンの溶液は、ヒ酸水素二ナトリウム・7水和物 $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ を溶解した。いずれも 10.0 mmol/dm^3 の溶液を調製し、使用の際適宜希釈した。なおケイ酸イオンについては、原子吸光分析用標準溶液 ($\text{Si } 1000 \text{ ppm in } 0.40 \text{ N } \text{Na}_2\text{CO}_3$) をケイ酸イオンの標準として用いた。分離液は塩化カリウム 3.728 g 、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム・2水和物 0.1861 g および 0.40 mol/dm^3 アンモニア 12.5 cm^3 を水に溶解し、 500 cm^3 とした。

装置。 フローインジェクション分析装置は日本分光 JASCO FIU-300および JASCO UVIDEC-340ダブルビーム分光光度計 ($8 \mu\text{l}$, 光路長 10 mm フローセル付) を用いた。分離カラムは東洋曹達の強塩基性陰イオン交換カラム (TSK-gel SAX $4.6 \text{ mm i.d.} \times 150 \text{ mm}$, $5 \mu\text{m}$) を用いた。

3. 結果と考察

1. FIA マニホールドの検討

リン酸イオンのFIA定量に関しては、ヘテロポリ酸よりヘテロポリブルー法の方が感度がよい。図1に示すマニホールドが用いられた。与座ら^{11), 12)}は 140°C で行った。しかしケイ酸イオンはこのマニホールドではシグナルを示さなかった。すなわちケイ酸イオンのヘテロポリ酸の生成は遅いものと思われる。そこで試料とモリブデン(VI)試薬とからヘテロポリ酸を生成させ、別の経路から還元剤を送液し、ヘテロポリブルーを生成させる方法を検討した。用いたマニホールドは図2に示す。

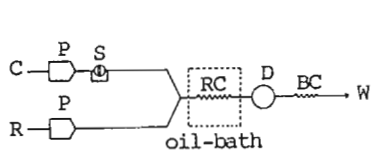


Fig. 1. FIA manifold.
C, carrier; R, Mo(VI) + ascorbic acid solution; P, pump; S, sample injector; D, detector; RC, reaction coil; BC, back-pressure coil; W, waste.

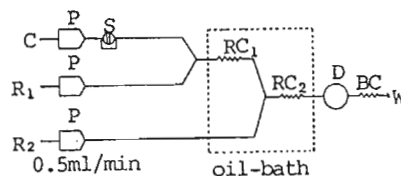


Fig. 2. FIA manifold.
R₁, Mo(VI) solution; R₂, ascorbic acid solution; RC₁, reaction coil $0.5 \text{ mm i.d. } 3 \text{ m}$; RC₂, reaction coil $0.5 \text{ mm i.d. } 4 \text{ m}$. Other symbols are the same as those in Fig. 1.

Ramachandranと Gupta³⁹⁾の最近の論文を参考にして、検出波長を 810 nm とした。反応コイル RC₁ と RC₂ の長さを検討し、RC₁ = 3m, RC₂ = 4m または 5m で感度最大となったが、バックグラウンドの小さい 4m を採ることにした。また温度の影響は高温ほど感度はよいが、ノイズも大きくなったので、80℃ に設定した。

2. ヒ酸イオンの FIA

ケイ酸イオンにて検討した条件がヒ酸イオンの FIA にも適用できるものとしてヒ酸イオンの交換カラムを用いないとき (図 2) と、図 2 のサンプルインジェクター (S) の直後に交換カラムを取り付けたときの FIA 測定を行った。イオン交換カラムを用いないときの結果を図 3 に示す。測定は同一濃度のものを 4 ~ 5 回繰り返し、再現性のよいシグナルの得られることが分った。なお 2.0 mM における変動係数は 0.19 % であった。また分析速度は 1 時間あたり 40 検体である。検量線を図 4 に示す。なおリン酸イオンとケイ酸イオンの検量線も示した。

カラムを用いないときヒ酸イオンのシグナルのピーク高さと濃度は直線とならず両対数をプロットすると 0.010 mM ~ 1.0 mM の範囲で直線関係を示し、それ以下の濃度では直線より上方にずれた。これは低濃度におけるシリカの contamination によるものと考えられる。カラムを用いたときは分散が大きくなるのでピーク高さは減少し、分析速度は遅くなる。なお定量下限は 0.002 mM (S/N = 3)、サンプル注入量が 20 μl なので A s として 3.0 ng であり、0.005 mM ~ 0.50 mM の濃度範囲で直線関係が得られた。カラム分離により定量下限が下った。

3. リン酸イオン、ヒ酸イオンおよびケイ酸イオンの同時定量

与座ら^{13), 14)} はリン酸イオンおよびポリリン酸イオンの分離に陰イオン交換カラムを用い、溶離液として 0.23 M 塩化カリウム、0.010 M アンモニアと 0.001 M EDTA の混合溶液を用いた。ヒ酸イオンを含む 3 成分の同時定量を行うには KCl 濃度を小さくしなければならない。特にリン酸イオンとヒ酸イオンをキャリアオーバーなく分離するために、KCl 濃度は 0.10 M が適当であった。

以上の条件により PO₄³⁻, AsO₄³⁻ および SiO₃²⁻ の濃度がいずれも 0.10 mM である溶液を 20 μl 注入し、FIA 測定を行った。結果を図 5 に示す。イオン電荷の小さいものが先に溶離し、イオン電荷が同じものはピークが接近した。

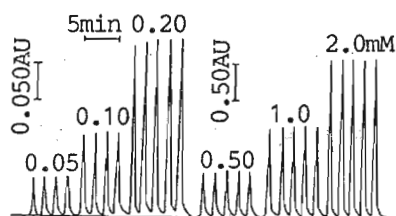


Fig. 3. FIA signals of arsenomolybdenum blue obtained with the manifold shown in Fig. 2.

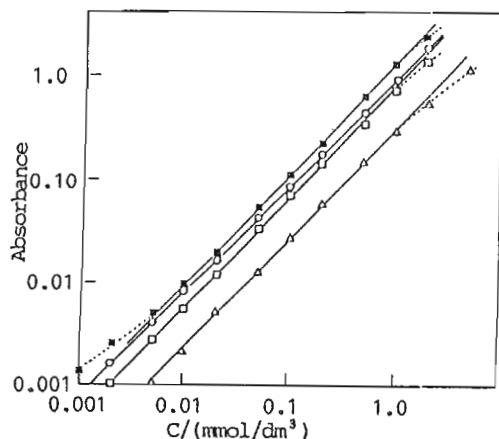


Fig. 4. Calibration curves.
 ○ silicate with column,
 □ arsenate with column,
 △ phosphate with column,
 ■ arsenate without column.

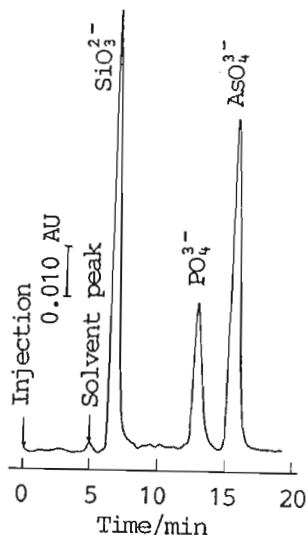


Fig. 5. Simultaneous determination of ternary mixture of silicate, phosphate and arsenate, each concentration being 0.10 mmol/dm³.

文 献

- 1) J. Růžička, E. H. Hansen, *Anal. Chim. Acta*, **78**, 145 (1975).
- 2) J. Růžička, J. W. B. Stewart, *Anal. Chim. Acta*, **79**, 79 (1975).
- 3) J. W. B. Stewart, J. Růžička, *Anal. Chim. Acta*, **82**, 137 (1976).
- 4) J. Růžička, E. H. Hansen, *Anal. Chim. Acta*, **87**, 353 (1976).
- 5) E. H. Hansen, F. J. Krug, A. K. Ghose, J. Růžička, *Analyst*, **102**, 714 (1977).
- 6) P. H. Bergamin, E. A. G. Zagatto, F. J. Krug, P. F. Reis, *Anal. Chim. Acta*, **101**, 17 (1978).
- 7) B. F. Reis, E. A. G. Zagatto, A. O. Jacintho, F. J. Krug, P. H. Bergamin, *Anal. Chim. Acta*, **119**, 305 (1980).
- 8) W. D. Basson, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **311**, 23 (1982).
- 9) T. A. H. M. Janse, P. F. A. van der Wiel, G. Kateman, *Anal. Chim. Acta*, **155**, 89 (1983).
- 10) 加藤 栄, 豊嶋雅康, 鷲田理雄, 匂坂喜代治, 住友軽金属技報, **24**, 108 (1983).
- 11) Y. Hirai, N. Yoza, S. Ohashi, *Chem. Lett.*, **5**, 499 (1980).
- 12) 平井幸雄, 与座範政, 大橋 茂, 分析化学, **30**, 465 (1981).
- 13) Y. Hirai, N. Yoza, S. Ohashi, *Anal. Chim. Acta*, **115**, 269 (1980).

- 14) N. Yoza, Y. Hirai, S. Ohashi, J. Chromatogr., 196, 471 (1980).
- 15) K. S. Johnson, R. L. Petty, Anal. Chem., 54, 1185 (1982).
- 16) S. Motomizu, T. Wakimoto, K. Tōei, Talanta, 30, 333 (1983).
- 17) 本水昌二, 三笠博司, 大島光子, 桐栄恭二, 分析化学, 33, 116 (1984).
- 18) R. Kuroda, I. Ida, K. Oguma, Mikrochim. Acta, 1, 377 (1984).
- 19) 藤永太一郎, 岡崎 敏, 堀 智孝, 分析化学, 29, 367 (1980).
- 20) W. D. Basson, J. F. van Staden, P. M. Katin, Fresenius Z. Anal. Chem., 307, 373 (1981).
- 21) 緒方惟治, 田口清水, 今成登志男, 分析化学, 31, 641 (1982).
- 22) P. W. Alexander, P. R. Haddad, M. Trojanowicz, Anal. Chem., 56, 24 (1984).
- 23) 平井幸雄, 横山拓史, 与座頼政, 樽谷俊和, 大橋 茂, 分析化学, 30, 35 (1981).
- 24) T. Yokoyama, Y. Hirai, N. Yoza, T. Tarutani, S. Ohashi, Bull. Chem. Soc. Jpn., 55, 3477 (1982).
- 25) J. Thomsen, K. S. Johnson, R. L. Petty, Anal. Chem., 55, 2378 (1983).
- 26) R. Kuroda, I. Ida, H. Kimura, Talanta, 32, 353 (1985).
- 27) T. Yokoyama, T. Tarutani, J. Flow Injection Anal., 2, 30 (1985).
- 28) K. Ogata, S. Soma, I. Koshiishi, S. Tanabe, T. Imanari, Bunseki Kagaku, 33, E535 (1984).
- 29) P. Linares, M. D. Luque de Castro, M. Valcarcel, Anal. Chim. Acta, 177 263 (1985).
- 30) A. G. Fogg, G. C. Cripps, B. J. Birch, Analyst, 108, 1485 (1983).
- 31) Y. Israel, R. M. Barnes, Anal. Chem., 56, 1188 (1984).
- 32) J. A. Lown, R. Koile, D. C. Johnson, Anal. Chim. Acta, 116, 33 (1980).
- 33) J. A. Lown, D. C. Johnson, Anal. Chim. Acta, 116, 41 (1980).
- 34) A. G. Fogg, N. K. Bsebsu, Analyst, 106, 1288 (1981).
- 35) K. E. Lawrence, G. W. Rice, V. A. Fassel, Anal. Chem., 56, 289 (1984).
- 36) H. Narasaki, M. Ikeda, Anal. Chem., 56, 2059 (1984).
- 37) R. R. Liversage, J. C. van Loon, J. C. de Andrade, Anal. Chim. Acta, 161, 275 (1984).
- 38) M. Burguera, J. L. Burguera, Analyst(London), 111, 171 (1986).
- 39) R. Ramachandran, P. K. Gupta, Anal. Chim. Acta, 172, 307 (1985).

(1987年4月20日受理)