

塩化物イオン電極検出器 / F I A 法の
検討と J I S 法との相関性

坂井重紀, 浅野泰一

電気化学計器株式会社開発部

〒180 武蔵野市吉祥寺北町4-13-14

Flow Injection Analysis of Chloride Ion by using a Flow-through Type
Chloride Ion-selective Electrode Detector and Correlation with JIS Method

Aki Sakai and Yasukazu Asano

Denki Kagaku Keiki Co. Ltd.,

Musasinoshi Kichijyoji, Kitamachi, 180 Japan

Flow injection analysis of the chloride ion by using a flow-through type chloride ion-selective electrode detector was evaluated and the present FIA method was correlated with a conventional JIS (Japanese Industrial Standard) method. A flow system with two channels of stream was used. A sample solution (70 μ l) was injected into a water stream (0.9 ml/min) and was merged with a stream of the reagent solution (0.9 ml/min) consisted of 0.2 M CH_3COONa , 0.05 M KNO_3 and 1.0×10^{-6} M KCl , which solution stabilizes the electrode potential due to high ionic strength and coexisting of the objective ion (chloride ion) with low concentration. The potential change of the electrode was monitored by the flow-through type chloride ion-selective electrode detector located downstream and the concentration of the chloride ion was determined by the potential change of detector, which was observed as a peak-shaped signal. The peak height was linear to the concentration of the chloride ion in the range from 1 to 10 mg/l. The detection limit of the present method is 0.1 mg/l. The relative standard deviations are 0.85 % for 1 mg/l and 0.13 % for 10 mg/l. The sampling rate is about 30 samples/hr. The correlation between the present method and the JIS method (Mercury(II) Thiocyanate Method) was good with a coefficient of correlation of 0.997. The proposed method was also applicable to samples of tap water.

1. はじめに

フローインジェクション分析法は、その省エネルギー性、簡便迅速性、個人差のない分析結果の信頼性などから、新しい分析方法として、急速に普及しつつある分析効率を向上させるのに有効な手段である。

通産省工業技術院標準部が中心になって、FIAの規格化もすすんでおり、1989年2月には「フローインジェクション分析方法通則」JIS K 0126¹⁾が制定され、次のステップとして産業界から個別規格への導入が期待されている。塩化物イオンの分析法としては、チオシアン酸第二水銀法、イオンクロマトグラフ法、イオン電極法などが知られている。

チオシアン酸第二水銀法は、発色試薬に水銀を用いるので排水対策上問題がある。イオンクロマトグラフ法は、ノンサブレッサー方式の場合、検出下限は0.1 mg/l程度と高感度であるが陰イオン成分分析用であり、塩化物イオンを単独で定量しようとする場合には不適當である。

単成分分析法としてのイオン電極法は、その出力が対数特性であり、幅広い測定領域を有するものの検量線の直線性が成立する範囲での定量下限は5 mg/l程度であり、更にイオン電極法としての高感度化が望まれている。

演者らは、塩化物イオン電極の応答時間の速さ、零復帰の速さ、濃度が零の時の電位の安定性、その選択性などを考慮すると、塩化物イオン電極は、FIA法における検出器として可能性を有しておると考えて、塩化物イオン電極検出器を用いるFIA法の検討を行った。併せてJIS法であるチオシアン酸第二水銀法との比較も行ったところ、塩化物イオン電極検出器/FIA法は、従来法に比べ、定量下限は0.1 mg/lと高感度でJIS法との相関性も相関係数が0.997と良く一致し、塩化物イオンの高感度分析法として有効であることが分かったので報告する。

2. 分析原理

本法に用いる試薬溶液は、一定濃度の塩化物イオンとイオン強度調整剤を含む緩衝液からなり、塩化物イオン電極電位のベースラインを安定させる。この試薬溶液の中に塩化物イオンが添加されると、試薬溶液中の塩化物イオン濃度が増加するので塩化物イオン電極検出器で検出することにより塩化物イオンを定量することができる。

3. 実験

3.1 試薬の調製

用いた試薬は市販特級品で、試薬の調製にはイオン交換水を用いた。各試薬の調製は、以下の通りである。

1) 試薬溶液原液：酢酸ナトリウム三水塩200 g、酢酸カリウム100 g、塩化カリウム0.0149 gを秤量し、イオン交換水で暖めながら溶かして1 lに希釈

した。

2) 試薬溶液：上記試薬溶液原液を50 mlとりイオン交換水で1 lに希釈した。

3) 塩化物イオン標準原液(10000 mg/l)：110℃で1時間乾燥した塩化カリウム21.02 gを秤量しイオン交換水に溶かして1 lに希釈した。

4) 塩化物イオン標準液：上記塩化物イオン標準原液をイオン交換水で希釈して所定の標準液を調製した。

3. 2 装置及び標準操作

FIA装置は、ペリスタポンプ(ギルソン製ミニバルス2型)、試料注入器(レオダイン製7125型)、塩化物イオン電極検出器(電気化学計器製)、pH-mV計(電気化学計器製COM-20型)、記録計(セコニック製250F型)から構成した。配管には、内径0.5 mmのテフロンチューブを用いた。塩化物イオン定量のためのフロー系をFig. 1に示した。

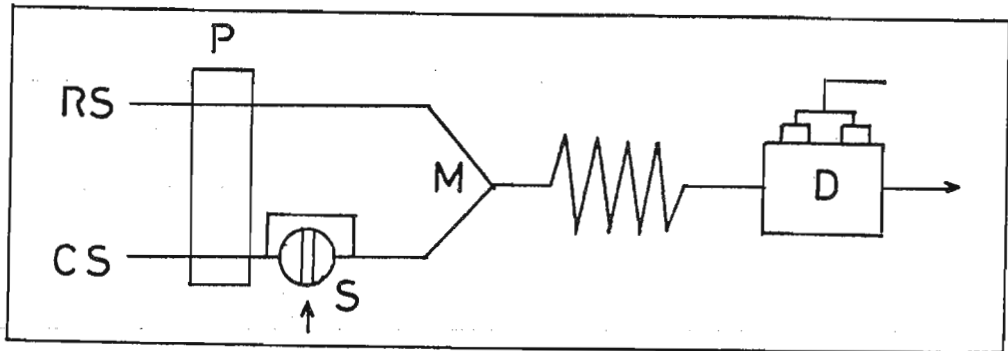


Fig. 1 塩化物イオン電極検出器を用いるFIAのフロー系

ここで、RSは、試薬溶液、 0.9 ml/min. 、CSは、イオン交換水、 0.9 ml/min. 、Sは、試料注入器($70 \mu\text{l}$)、Dは、塩化物イオン電極検出器、Pは、ポンプ、コイル長は、S-Mは、30 cm、M-Dは、700 cmである。水の流れの中に注入した試料は、 10^{-5} M 塩化物イオンを含む試薬溶液の流れと合流する。このため試薬溶液中の塩化物イオン濃度が増加する。この塩化物イオンの濃度変化は、下流に設けた塩化物イオン電極検出器により電極電位変化として検出される。電位変化は、ピーク状信号として記録計に記録され、そのピーク高により塩化物イオン濃度を定量する。

4. 結果及び考察

4. 1 検量線

Fig. 2に示した様に、塩化物イオン濃度とFIA信号の関係は、塩化物イオン濃度が1から10 mg/l間で直線になった。SN比3とした場合、定量下限は 0.1 mg/l であった。本法は、塩化物イオン電極の検量線がネルンスト応答する定量下限濃度 5 mg/l より高感度であることがわかった。

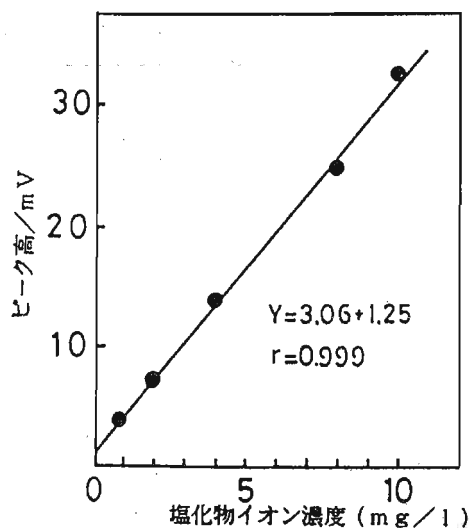


Fig. 2 塩化物イオン電極検出器/FIA法の検量線

4. 2 再現性

塩化物イオン濃度が、1, 5, 10, 15, mg/lの場合について、5回連続測定した時のピーク高の再現性をTab. 1に示した。

Tab. 1 塩化物イオン電極/FIA法の再現性

濃度 (mg/l)	平均値 (mV)	標準偏差	相対標準偏差 (%)
1	4.72	0.04	0.85
5	18.88	0.04	0.21
10	30.28	0.04	0.13
15	38.08	0.04	0.11

Tab. 1から分かる様に、本法の持つ測定精度は、この測定領域では、相対標準偏差で1%以下と推察される。

4. 3 共存物質の分析結果に与える影響

塩化物イオン濃度が1mg/lという条件設定で、塩化物イオン電極の電極電位を妨害する物質として良く知られている臭化物イオン、沃素イオン、硫化物イオンを共存させて、これらの物質が分析結果に与える影響を調べた。共存物質と測定誤差の関係をFig. 3に示した。

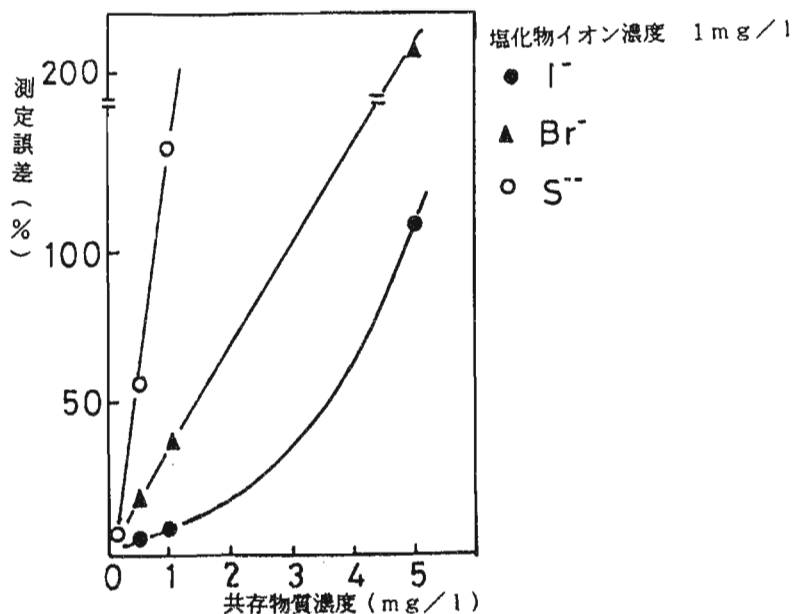


Fig. 3 塩化物イオン電極検出器/FIA法の共存物質と測定誤差の関係

Fig. 3に示した様に、共存物質の共存可能限界を測定誤差が10%生じる濃度とすると、本法に於る臭化物イオン、沃化物イオン、硫化物イオンの許容濃度は、それぞれ0.3, 0.8, 0.1 mg/l以下に抑える必要であることが分かった。この結果は、塩化物イオン電極の妨害を受ける選択性の順序に対応した。

4.4 分析時間

Fig. 4に示した様に、本法に於る分析時間は、一試料当りの分析時間を、試料注入後、FIA信号がピークに達し、ベースラインに戻るまでの時間とすると約2分で、1時間当り約30試料の分析が可能であった。

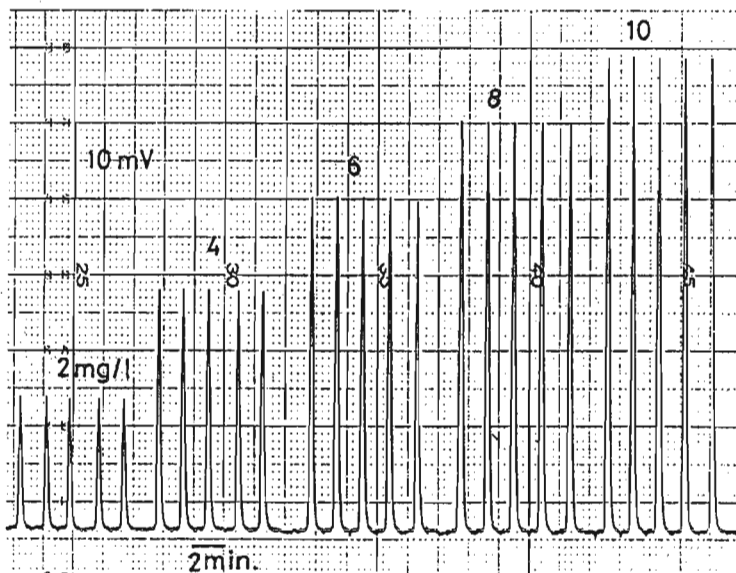
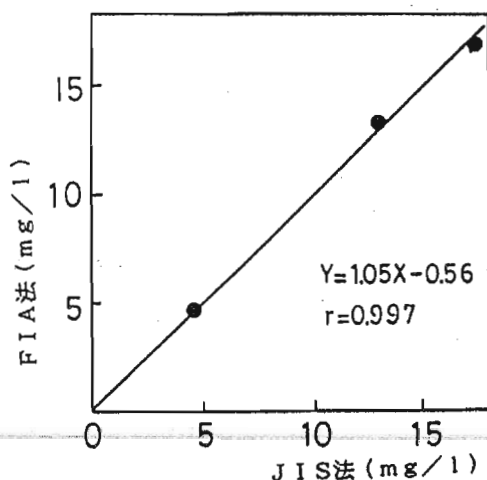


Fig. 4 塩化物イオン電極検出器/FIA法の信号

5. J I S法との相関性

同一試料に対して、本法とJ I S法であるチオシアン酸第二水銀法²⁾を適用して、本法とJ I S法との相関性を調べた。その結果をF i g . 5に示した。



F i g . 5 塩化物イオン電極検出器/F I A法とJ I S法との相関性

F i g . 5から分かる様に、本法とJ I S法の間で回帰式 $Y = 1.05X - 0.56$ 、相関係数0.997という結果が得られ、本法は、J I S法と良く一致することが分かった。本法は、J I S法が、発色が安定する迄10分間放置する等操作が煩雑であるのに対し、試薬溶液の流れの中に試料を注入するだけでよく、その操作は、極めて簡便であった。又、本法は、J I S法の様に排水対策上その取扱が困難な水銀など有害物質を分析操作の過程で使用しないクリーンな分析法で取扱が容易であった。

6. 塩化物イオン電極検出器/F I A法の実試料への適用

本法は、J I S法との相関性も良いことが分かったので、水道水(武蔵野、大宮、相模原)について本法を適用して、実試料中の塩化物イオン濃度を求めたところ、それぞれ13.3, 16.8, 4.7 mg/lという結果が得られた。5回繰り返した時の相対標準偏差は、0.25%以下であった。この結果、本法は、実試料中の塩化物イオン濃度の測定に使用できることが明らかになった。

7. まとめ

塩化物イオン電極検出器/FIA法は、定量下限が0.1mg/lと高感度で、JIS法とも良く一致した。又、水道水等の実試料の分析も可能であった。本法は、塩化物イオン濃度が1mg/l以下の新しい高感度で簡便迅速な分析法として、実用の可能性があると考えられた。

8. 文献

- 1) フローインジェクション分析方法通則 J I S K 0 1 2 6 - 1 9 8 9
- 2) 工業用水試験方法 J I S K 0 1 0 1 - 1 9 8 6

(1989年11月22日受理)