技術論文

酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液とメチルオレンジを用いる循環式 フローインジェクション法による強酸・強塩基の定量

善木 道雄^{®*}, 中北 吉彦^{*}, 小松 愛可^{*}, 横山 崇^{*}

Closed-loop flow-injection analysis for the determination of a strong acid and base using an acetate buffer solution and Methyl Orange

Michio ZENKI, Yoshihiko NAKAKITA, Aika KOMATSU and Takashi YOKOYAMA^{*}

^{*}Department of Chemistry, Faculty of Science, Okayama University of Science, 1-1, Ridai-cho, Okayama-shi, Okayama 700-0005

(Received 5 October 1999, Accepted 4 November 1999)

The use of a closed-loop system in flow-injection analysis (FIA) allows for the recycling of reagents which are present in excess. Strong acids and bases are determined by injection into a continually circulated buffer solution containing an acid-base indicator. Neutralization occurs in the sample zone and discoloration of an indicator is monitored by spectrophotometry. Passing through the flow cell, the resulting solution is then buffered and returns to the reservoir.

A typical aqueous reservoir solution contained 0.1 M acetate buffer and 1.5×10^{-4} M Methyl Orange. This solution was circulated at a flow rate of 2.5 ml/min. Sample (acid or base) aliquots of 2 μ l were introduced into the stream and the differential absorbances were monitored at 530 nm. The calibration curve of samples by this method showed good linearity over a range of 0.1-5 M. Acids (HCl, HNO₃, H₂SO₄, and oxalic acid) and bases (NaOH, KOH and NH₃) gave the same slope of the calibration curve, respectively. Although a slight gradual increase in the baseline shift could not be avoided, it allowed 500 repetitive determinations of 1 M HCl or NaOH with the same 100 ml of circulating 0.1 M acetate buffer solution.

Keywords : closed-loop flow system; repetitive determination; spectrophotometry; strong acids and bases.

1 緒 言

試薬の消費量が少なく経済的であることが、フローインジェクション分析法 (FIA) の利点の一つである。それでも実際の分析においては、細管内を連続して流れる試薬のごく一部だけが試料との反応で消費され、残りの大過剰の試薬は反応に寄与することなく廃棄を余儀なくされている。もしこの系を循環式にして、未反応の試薬を繰り返し利用することができれば、試薬の有効利用はもとより廃液量も減少し、また閉じた系なのでゼロエミッションの理念に近づく分析法になり得る。循環式 FIA は、反応後の試

薬を再生して繰り返し利用する理想的なものまで種々提案^{1)~5)}されているが、似た性質を持つ多数の試料を連続して測定する場合に特に適している。

今回、循環式 FIA 普及の一環として、中和滴定における強酸・強塩基定量への応用を試みた。Imato ら⁶⁾⁷⁾は、pH 指示薬を含有した緩衝液を用いたフロースルー FIA で強酸・強塩基の定量を行っている。この系では注入された試料 (酸もしくは塩基) は、細管内を流れる緩衝液と混合、中和され (共存する pH 指示薬を変色させ)、そして最後には緩衝される。もし、このような系の循環式ラインを構築すると、試料の注入量が極めて少なく、また用いた緩衝液の緩衝能が大きいほど、系全体の pH は変動せず、その結果生じるベースラインの変動もほとんどないと考えら

^{*} 岡山理科大学理学部化学科: 700-0005 岡山県岡山市理大町 1-1

Fig. 1 Schematic diagram of closed-loop flow system for the determination of strong acid and base

R: acetate buffer solution + Methyl Orange (1.5×10^{-4} M); P: pump (flow rate: 2.5 ml min^{-1}); S: sample injector ($2 \mu\text{l}$); RC: reaction coil ($0.5 \text{ mm i.d.} \times 3 \text{ m}$); D: detector (530 nm); Rec: recorder; BC: back pressure coil ($0.5 \text{ mm i.d.} \times 10 \text{ m}$); St: stirrer

れ、したがってこの系は循環式 FIA として十分機能すると推察される。

化学工業や各種製造業では、強酸や強塩基の濃度を制御、管理する必要性は極めて高い。滴定法は、試料量も多く分析時間も長いので操作性が劣る。ガラス電極法は、試薬類を必要とせず、自動化も容易で有用な方法である。ただ、応答の速さと、特に高濃度の酸や塩基の測定時の精度に問題があると言われている⁸⁾。

ここでは、一般的な酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液と pH 指示薬としてメチルオレンジ (MO) を用いた、循環式 FIA による、強酸・強塩基の定量について検討を行ったので報告する。

2 実 験

2.1 試 薬

酢酸、酢酸ナトリウム及び MO は和光純薬製特級を用いた。強酸及び強塩基の標準溶液は、市販の 5 M あるいは 10 M 溶液を適宜蒸留水で希釈して用いた。

2.2 循環式 FIA システム

本研究で使用した循環式 FIA システムを Fig. 1 に示す。システムを構成する主な部品は以下のとおりである。ポンプ; フロム製 201 型デュアルポンプ, 検出器; 相馬光学製 S-3250 型可視分光検出器, 記録計; 日本電子科学製 U-228, サンプルインジェクター; Reodyne 9725 (内容量 $2 \mu\text{l}$)。

pH 指示薬として 1.5×10^{-4} M の MO を含む酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液 (試薬溶液) をポンプで流量 2.5 ml/min で送液し、サンプルインジェクター、フローセルを通して循環させた。試薬溶液は、試薬だめ (100 ml メスフラスコ) に小型のテフロンコーティング磁気かくはん子を入れ常時かくはんした。定量操作においては、530 nm の吸

光度を記録し、ピーク高さより検量線を作成した。

3 結果と考察

3.1 循環式 FIA のアウトライン

種々ある緩衝液の中から、一般に広く用いられている酢酸-酢酸ナトリウム系を緩衝液として選んだ。そして緩衝能が最大となるよう考慮して、酢酸と酢酸ナトリウムの濃度比は 1 : 1 とした。また、その濃度については、0.01, 0.1, 1 M の 3 種を調製し検討した。

緩衝液中に共存させる pH 指示薬は、水溶性で、酸塩基滴定に良く用いられている MO ($pK_i = 3.46^{(9)}$) を選んだ。酢酸の酸解離定数 ($pK_a = 4.74$) から予測できるように、この緩衝液中では、MO は酸型と塩基型の中間にあり、したがって酸、塩基両方とも定量可能である。

循環させる試薬溶液の体積は、大容量ほど試料注入による体積増加と緩衝能の低下を無視できるので好都合だが、経済性と廃液処理量を考慮に入れ、本研究では 100 ml に定めた。この液量は、標準的な流量 1 ml/min のフロースルー FIA では、1 時間 40 分 (ウォーミングアップは考慮しない) の運転時間に匹敵する。

試料注入量については、できるだけ少ないほうが、繰り返し測定による体積増加と緩衝能低下によるベースラインの変動も小さく理想的であることから、本法では $2 \mu\text{l}$ インジェクターを使用することにした。本インジェクターを使用すれば、循環試薬溶液 100 ml ではその 1% の体積増加を引き起こすまでに、約 500 回の連続試料注入が可能となる。

3.2 FIA の最適化

MO の可視吸収スペクトルの吸収極大波長は酸型 510 nm, 塩基型 440 nm にある。測定波長について検討したところ、それぞれの吸収極大波長で測定するより、酸型と塩基型の吸光度差の最も大きい 530 nm で測定したほうが、試薬空試験値も低く、感度、ベースラインの安定性とも優れていることが分かったので、測定波長は 530 nm に設定した。次に MO の濃度の影響について検討したところ、MO の濃度に比例して感度が増加したので、バックグラウンドを考慮して MO の濃度は 1.5×10^{-4} M とした。

0.1 M 緩衝液を用い、流量及び反応コイルの長さの影響について検討した。流量を 0.5, 1.5, 2.5, 3.5 ml/min とし、反応コイルの長さを 0, 1, 3, 5 m と変化させ、0.1 ~ 2.0 M までの塩酸標準溶液を注入して、検量線を作成したときの相関係数の値を Table 1 に示す。この結果から、流量は速ければ速いほど、反応コイルは長いほど、相関係数は良くなる傾向が見られる。これはどちらも混合が良く行われることに起因すると考えられる。一方、ピーク高さ (感度) は、流量、反応コイルの長さの増加に伴って低く

Table 1 Correlation coefficients of calibration curves when changed reaction coil length and flow rate

Reaction coil/m	Flow rate/ml min ⁻¹			
	0.5	1.5	2.5	3.5
0	0.9901	0.9944	0.9964	0.9966
1	0.9960	0.9970	0.9974	0.9975
3	0.9974	0.9982	0.9987	0.9990
5	0.9981	0.9985	0.9987	0.9988

Sample: HCl (0.1 ~ 2.0 M). Injection volume: 2 μ l

Fig. 2 Calibration curves under different concentrations of buffer solutions

Acetate buffer concentration: (a) 1 M, (b) 0.1 M, (c) 0.01 M; ■: HCl; ●: NaOH

なる。これは混合が進み緩衝されてしまった結果だと考えられる。また、流量 3.5 ml/min では圧力増加が著しく、フローセル、コネクション等に負担をかけることが予測されたので、以上の結果から、反応コイルの長さは 3 m、流量は 2.5 ml/min に決定した。

Fig. 3 Flow signals for samples injected five hundred times
Acetate buffer concentration: 0.1 M; Sample: (a) 1 M HCl, (b) 1 M NaOH

3.3 定量範囲

酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液の濃度をそれぞれ 0.01, 0.1, 1 M に調製し、HCl, NaOH 両標準溶液を用いて検量線を作成して定量範囲を調べた。その結果を Fig. 2 に示す(酸と塩基では、定量時の記録計の極性を反転してある)。緩衝液濃度の約 50 倍の濃度の強酸あるいは強塩基まで定量できることが分かった。また、検量線の傾きから、NaOH より HCl のほうが感度が優れている。硝酸、硫酸、シュウ酸、及び KOH, NH₃ の標準溶液の検量線は、それぞれ HCl, NaOH のそれに一致したが、酢酸は共通イオン効果のため非常に感度の低い検量線を与える。

3・4 繰り返し定量

本研究においては、繰り返し何回定量できるかが焦点である。Fig. 3に0.1 M緩衝液に1 M HCl及びNaOH標準溶液をそれぞれ500回連続注入した際のフローシグナルを示す。図中には試料注入100回ごとの前後10回を抽出して示してある。どちらの場合もベースラインが徐々に増加し、またHCl定量においては、初回に比べシグナル強度（ピーク高さ）が徐々に増大し、逆にNaOHにおいては減少する。これは中和反応によって、試料注入回数に伴って緩衝液のpHがごくわずかに変化し、また緩衝能も減少するためと考えられる。しかし、ベースラインが規則正しく増加すること、またピークは確実にベースラインに戻り再現性の良好なピークを与えることから、ベースラインの補正をすれば、検量線を間で挟む操作を行えば、十分500回程度の連続試料注入による酸及び塩基の定量は可能である。

以上、本報告では酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液とMOを利用する強酸及び強塩基の循環式FIAを検討し、その有用性を実証した。本法の測定原理は中和反応を利用している点では同じだが、パッチ式で行うことは不可能で、FIAならではの測定技術である。更に循環式FIAは、通常のフロースルーFIAの長所に加えてウォーミングアップが不要で、緊急時にすぐ測定できるなどの新たな長所も加わ

る。最近、FIAのポータブル化とオンサイト分析への適用に関する報告が見られる¹⁰⁾¹¹⁾。循環式FIAは、この分野にも最適な分析法と考えられ、今後の発展が期待される。

（1999年5月、第60回分析
化学討論会にて一部発表）

文 献

- 1) H. U. Bergmeyer, A. Hagen: *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **261**, 333 (1972).
- 2) V. V. S. Eswara Dutt, H. A. Mottola: *Anal. Chem.*, **47**, 357 (1975).
- 3) S. M. Ramasamy, H. A. Mottola: *Anal. Chim. Acta*, **127**, 39 (1981).
- 4) S. M. Ramasamy, H. A. Mottola: *Anal. Chem.*, **54**, 283 (1982).
- 5) 石井幹太, 山田正昭, 鈴木繁喬: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **36**, 316 (1987).
- 6) T. Imato, N. Ishibashi: *Anal. Sci.*, **1**, 481 (1985).
- 7) N. Ishibashi, T. Imato: *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **323**, 244 (1986).
- 8) J. A. Polta, In-H. Yoe, D. C. Johnson: *Anal. Chem.*, **57**, 563 (1985).
- 9) E. Bishop: "Indicators", 1st edition, p. 79 (1972), (Pergamon Press, Oxford).
- 10) 馬 蘭, 大島光子, 本水昌二, 服部隆康: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **47**, 375 (1998).
- 11) 樋口慶郎, 井上垂希子, 玉之内啓満, 服部隆康, 本水昌二: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **48**, 477 (1999).

要 旨

ゼロエミッションを志向した分析法の開発の一環として、使用した試薬溶液を再度繰り返し利用できる、強酸、強塩基を定量する循環式フローインジェクションシステムを構築した。メチルオレンジ (MO) (1.5×10^{-4} M) を含む酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液 (濃度 0.01, 0.1 あるいは 1 M, 容積 100 ml) をポンプでサンプルインジェクター、フローセルを通して循環させた。注入された試料 (2 μ l) は、中和反応によりMOを変色 (530 nmの吸光度を検出記録) させるが、すぐに拡散、緩衝され試薬だめに戻る。検量線は、緩衝液の濃度の50倍の濃度まで酸・塩基とも直線となった。また、緩衝液濃度の10倍の濃度の試料を用いて、連続試料注入回数について調べたところ、ベースラインが徐々に増大するのでなんらかの補正が必要だが、500回程度の連続定量は可能なことが分かった。