Keywords
Oxide-sulfide

Oxygen determination
X-Ray microanalysis

アセチルアセトンデマスキング剤とする水中フッ素の直接定量

橋谷 博[®]，吉田 秀世，安達 武雄*

(1979 年 5 月 19 日受理)

アセチルアセトンがアルミニウムと無色の安定なキレートを生成することに着目し、これをデマスキング剤として水中フッ素の直接定量を試みた。

アセチルアセトンは、アルミニウムと錯陰イオンを形成しているフッ素のデマスキングのみならず、ランタン-アリザリンコンプレクソン（以下 ALC と略記）光度法で ALC キレート生成のため見掛け上の負誤差を与えるアルミニウムや正誤差を与える鉄の影響の抑制にも有効であった。又、フッ素イオン電極を用いる電位差法にも有用であった。

試料を採取時に pH 12 とし、数時間後に上澄液につき定量を行えば、一般的な水については分離を行うことなく直接適用することができる。

1 緒 言

ランタン-ALC キレートを用いるフッ素の光度定量法¹⁾は、可溶性試薬（ドータイト・アルフッソン）の開発により簡便化され²⁾、イオン選択性電極が用いられる今日でも捨て難い利点がある。

この光度法はランタン-ALC キレートが pH 5 付近でフッ素と複合錯体を生成し吸収が長波長側へ移行することを利用したものであるが、他金属が存在すると、これらとフッ素あるいは ALC との間に副反応が起こる³⁾。多くの元素が正誤差を与える中でアルミニウムは負誤差を与え、その影響は数 μg の存在も許されないほど大きい。負誤差を与える要因の一つはアルミニウム-ALC キレートの特異な吸収に基づく見掛け上のものであり、もう一つは溶液中のフッ素の存在状態に基づくものである。アルミニウムが存在すればフッ素はこれと安定な錯陰イオンを形成しており、そのままでは全フッ素を定量することはできない^{4)~7)}。自然水や排水、廃水は鉄とともにアルミニウムを含むことが多い。従って、定量に先立ち蒸留、沈殿⁴⁾⁶⁾、溶媒抽出⁵⁾などの手段でアルミニウムなどを除かねばならず¹⁾、前記の簡易光度法²⁾を採

用している JIS 工場排水試験方法⁸⁾でも蒸留分離している。

環境試料分析法は、その性格上簡便、迅速であることが望ましく、クエン酸塩を加えてイオン選択性電極により直接定量する試み⁷⁾もある。著者らはアセチルアセトンがアルミニウムと無色の安定なキレートを生成すること⁹⁾に着目し、これを用いて水中フッ素の直接定量を試みた。

2 試薬及び装置

標準フッ素溶液：フッ化ナトリウム 2.21 g を水に溶かして正しく 1 l とした。この溶液の 1 ml はフッ素 1 mg を含み、これを適宜水で希釈して用いた。

ランタン-ALC 溶液：ドータイト・アルフッソン 5.0 g を水に溶かして 100 ml とした。

アセチルアセトン：JIS K 8029 特級相当品

緩衝液 (pH 5.0)：2 M 酢酸ナトリウム溶液 500 ml に酢酸を加えて pH 5.0 とし、水で 1 l とした。

クエン酸ナトリウム溶液 (1 M)：クエン酸ナトリウム二水和物 294 g/l

分光光度計：島津ダブルビーム UV 210 型、1 cm セル

pH メーター：日立-堀場 M7 型。ガラス電極

電位差測定装置：東芝-ベックマン拡大目盛付き pH メーター、同フッ化物イオン選択性電極 No. 39600

* 日本原子力研究所：茨城県那珂郡東海村

3 分析操作

3.1 試料の前処理

淡水, 排水, 廃水は, ポリエチレンびんに採取後直ちに 1 l につき 10 M 水酸化ナトリウム溶液 1 ml を加えて振り混ぜる. 2 時間以上経過後, 上澄液につき 3.2 あるいは 3.3 に従いフッ素を定量する.

3.2 ランタン-ALC 光度法

3.1 の試料上澄液 25 ml を正しくメスフラスコ (50 ml) に量り取り, アセチルアセトン 2 ml を加え, 振り混ぜてこれを溶かす. 0.5% *p*-ニトロフェノール溶液 0.2 ml を加えわずかに黄色が残るまで 0.5 M 塩酸を滴加する. 緩衝液 (pH 5.0) 2 ml を加えた後, ランタン-ALC 溶液 5.0 ml とアセトン 10 ml を加え, 水で標線までうすめる. 1 時間放置後, 空試験液を対照に波長 620 nm の吸光度を測定し, 同様に操作して作成した検量線からフッ素量を求める.

3.3 イオン選択性電極を用いる電位差法

3.1 の上澄液 40 ml を正しくビーカー (100 ml) に量り取り, アセチルアセトン 1 ml, クエン酸ナトリウム溶液 2 ml を加える. 2 M 水酸化ナトリウム溶液あるいは 2 M 塩酸溶液を加えて pH を 7.0~7.5 とし, メスフラスコ (50 ml) に移して水で標線までうすめる. ビーカーに移し, 電極を浸し, かき混ぜながら 5 分後の電位差を読み取る. 同様に操作して作成した検量線からフッ素量を求める.

4 諸 検 討

4.1 ランタン-ALC 光度法における金属元素の妨害

ランタン-ALC 光度法は退色法と比べ特に陰イオンの妨害が少ない点に特長があるが, 負誤差を与えるアルミニウムの影響は深刻であり (許容量数 μg), 他にも同程度の正誤差を与える幾つかの元素がある. 次のことから, これらは主として金属元素-ALC 間の副反応に基づくものであることが分かった. すなわち, 鉄, ニッケル, 銅, コバルト, アルミニウムをそれぞれ 200 μg 含む pH 5 の溶液 (フッ素を含まない) にランタン-ALC 溶液を加えると, 金属元素の一部はランタンと置換してそれぞれの ALC キレートを生ずる. アルミニウム以外の金属キレートの吸収はランタン-ALC キレートの吸収よりも長波長側にあり, アルミニウムキレートの吸収のみ短波長側にある (Fig. 1). この光度法は, ランタン-ALC を対照に, わずかに長波長側にあるラン

Fig. 1 Variation of absorption spectrum of La-ALC in the presence of Ni, Co, Cu, Fe and Al

Each solution (50 ml) contained 5 ml of 2.5% La-ALC (1 : 1), 200 μg of each metal and 10 ml of acetone

タン-ALC-フッ素複合錯体の吸収を測定するものであるから, フッ素とは無関係に, 鉄などは見掛け上正誤差を, アルミニウムは負誤差を与えることになる. アルミニウムについては, 定量以前の問題として, フッ素の存在状態にも負誤差を与える要因がある.

4.2 アセチルアセトンによるアルミニウム及び鉄の妨害の除去 (光度法)

4.2.1 予備実験 4.1 で述べた金属-ALC キレート生成に基づく見掛け上の誤差は金属量に比例して増大する. Fig. 2 の破線はアルミニウムと鉄の影響を示したものであるが, アセチルアセトン 2 ml を加えると, 実線のように, アルミニウムは 300 μg まで, 鉄は 500 μg でも影響が現れなくなった. より安定なアセチルアセトネートを生成するためと考えられる. しかし, 同様にアセチルアセトネートを生成する⁹⁾ コバルト, 銅, ニッケルについてはこの効果はほとんど認められなかった.

これとは別に, アルミニウムを含む中性溶液にフッ素イオン 10 μg を加え, 直ちにランタン-ALC 溶液を加えて定量したところ²⁾, アルミニウム 20 μg 及び 60 μg の存在でフッ素定量値はそれぞれ 0, -18 μg であった. これに対し, 同じ溶液にアセチルアセトンを加えた後, 同様に定量した場合はフッ素は定量的に回収された.

これらの結果は, アセチルアセトンが, 錯陰イオンを形成しているフッ素のデマスティング, アルミニウムや鉄の ALC キレート生成の抑制の双方に有効であることを示している.

Fig. 2 Elimination of apparent interferences of Al and Fe in La-ALC photometry with addition of acetylacetone

---- Without acetylacetone; — With 2 ml of acetylacetone

4.2.2 ランタン-ALC キレート の吸収に及ぼすアセチルアセトンの影響 アセチルアセトンの添加は、ランタン-ALC キレート (空試験) 及びフッ素複合錯体の吸収に全く変化を与えず、620 nm の両者の差を測定するこの光度法 (3.2) に支障のないことが分かった。しかし、アンモニウム塩が存在すると、時間の経過とともに 500 nm 以下に吸収の増大がみられ、多量の場合は 1 夜放置すると針状結晶を生じた。これは、ドータイト・アルフッソに含まれるヘキサメチレンテトラミンとアセチルアセトンとで生ずる黄色化合物¹⁰⁾に相当するものと考えられる。このような理由から、本法 (3.2) では pH 調節にアンモニア水又はアンモニウム塩を用いないようにした。

4.2.3 アセチルアセトン添加量 フッ素 40 µg, アルミニウム 100 µg 及び 400 µg につき、アセチルアセトンの添加量を検討した結果、1 ml の添加で (90~95) % のフッ素が定量されたが、更に添加量を増すとわずかずつつではあるが回収率が大きくなることが分かった。アセチルアセトンは親水性溶媒ではあるが、多量になると溶解に時間がかかるので、必要にして十分な量として 2 ml 加えることにした。

4.2.4 アルミニウムの許容量 フッ素 10 µg, 30 µg, 50 µg につき、それぞれ種々量のアルミニウム存在下、3.2 の操作に従ってフッ素を定量した結果、Fig. 3 に示すようにフッ素量によってアルミニウムの許容量が異なることが分かった。4.1 で述べたように、アルミニウ

Fig. 3 Permissible amount of Al in the proposed La-ALC photometry

ムが負誤差を与える因子が二つあるためではないかと考える。回収率を 95% まで容認すれば (環境分析では十分と考える)、フッ素の 10 倍量のアルミニウムが許容できる。

4.2.5 その他の金属の妨害とその除去 ALC を用いる光度法における金属元素の妨害についての報告は多いが、それらの間には若干の差異がある。ランタンとセリウムのキレートの違いの外、これらと ALC とのモル比の相違も妨害の程度を左右するからである³⁾。

ランタン-ALC (1:1) を用いアセチルアセトンを添加する本光度法につき 20 余の金属元素を検討した結果、Table 1 に示すように、カドミウム、コバルト、銅、ニッケル、鉛、亜鉛、ジルコニウムの妨害が大きいたことが分かった。ジルコニウムがフッ素錯陰イオンを形成するために負誤差を与える以外は、すべて鉄同様に ALC キレートを生成するために起こる正誤差である。

一般的な環境試料水ではこれらの含有率は鉄、アルミ

Table 1 Permissible amounts of interfering metal elements in the proposed La-ALC photometry

Element	Error	Permissible amount (µg) [†]
Al	Negative	(10 times as much as F)
Cd	Positive	10
Co	Positive	5
Cu	Positive	10
Fe	Positive	500
Ni	Positive	5
Pb	Positive	10
Zn	Positive	10
Zr	Negative	10

[†] Correspond to 0.5 µg F; Cd, Co, Cu, Fe, Ni and Zr can be removed by precipitation prior to the determination.

ニウムに比べれば低いと思われるが、ほとんどが水酸化物沈殿を生成するので、3・1の簡単な前処理で大部分を除くことができる(4・4)。

4・3 電位差法におけるアセチルアセトンの効果とアルミニウムの許容量

イオン選択性電極を用いるフッ素の定量法は、その簡便性と高選択性から広く用いられているが、水の分析ではフッ素の溶存状態に留意しなければならない⁷⁾¹¹⁾。

フッ素とアルミニウムを含むほとんど中性に近い溶液(混合後15分間以上放置)につき、アセチルアセトンによるフッ素のデマスキング効果を調べた。効果は顕著であり1 ml以上の添加で一定の電位差が得られたが、pH依存性の高いことを知った。Fig. 4に示すように、アルミニウムが存在しないときはpH 5~9の範囲で一定値が得られるが、アルミニウムが増すにつれて電位差は酸性側で高くなり、アルカリ側で若干低くなる。pH 7~7.5の範囲なら、1 mgまでのアルミニウムが許容できる。しかし、フッ素濃度が低いほど電極の応答時間が遅くなり、いつまでも針が静止しないので、電極を浸し、かき混ぜはじめてから5分後に電位差を読み取るようにした。1×10⁻⁵ M (約0.2 mg/l) 当たりが実用的な定量下限と考える。

Fig. 4 Effect of pH on potentiometric determination of fluorine in the presence of Al with addition of acetylacetone

All measurements were made 5 min after immersing fluoride-selective electrode in 50 ml of solution. —△— 2.5 mg Al; —x— 1 mg Al; —O— 0.1 mg Al; — 0 mg Al; (1) 1×10⁻⁴ MF (~2 mg/l); (2) 5×10⁻⁵ MF (~1 mg/l); (3) 1×10⁻⁵ MF (~0.2 mg/l)

4・4 試料の前処理

4・2・5で述べたアルミニウム、鉄以外の妨害元素を簡単に除くため、採水現場で水酸化ナトリウムを加えてpH 12とし、数時間後上澄液につき定量を行うことにした。ニッケル、コバルト、銅、ジルコニウムは沈殿し、それぞれ100 µg (4 mg/l)が存在しても影響はなかった。

この光度法では、カルシウムは0.5 mgまで、マグネシウムは2 mgでも妨害にはならないが、この処理をしたときのカルシウム許容量は1 mg程度であった。マグネシウムは水酸化物沈殿を生ずるが、2 mg程度ならフッ素の定量には影響を及ぼさなかった。海水の分析を行う目的で更に多量のカルシウム、マグネシウムにつきこの前処理をし、電位差法でフッ素を定量したところ著しく低値を与えた。例えば、カルシウム約15 mg/30 mlでは約80%、マグネシウム約50 mg/30 mlでは数%のフッ素しか回収されなかった(いずれも海水中の濃度に近い)。カルシウムやマグネシウムが水酸化物沈殿を生成し、フッ化カルシウムやフッ化マグネシウムがこれらに共沈するためではないかと考える。従って、海水のように多量のカルシウムやマグネシウムを含む試料ではこの前処理を行うべきでない。

5 分析例

著者らの研究所の原水、排水をランタン-ALC光度法で分析した結果をTable 2に示す。排水Aは実験室廃液や生活廃水など種々の物質を含む。排水Bは主として原子炉冷却水であるが、この試料は偶然浄水場から放出されたアルミニウムをかなり多量含んでいたため、各種の前処理効果を比較するのに好都合であった。

中性溶液を汙過しただけでは、例えアルミニウムが除かれたとしても残存他金属が、4・1で述べたような見掛け上の高値を与える(1-排水A)。3・1のようにアルカリ性にして上澄液について定量しても、アセチルアセトンを加えないと、アルミニウムに起因する負誤差を与える(2-排水B)。この光度法の定量下限は3 µg程度と考えられるので、汙過後オキシソ抽出分離した値(3)と提案法の値(4)との間には有意差はない。

適当な濃度のフッ素を含む試料が他にないので、3・2及び3・3の操作を一部変更して海水を分析してみた。海水(10~25) mlをいったん酸性(pH 2)にした後3・2の光度法でフッ素を定量したところ1.1 mg/lという結果を得た。添加したフッ素は定量的に回収されており再現性もよいが、報告されている濃度(1.3 mg/l)¹²⁾より低い。いったん酸性にしているため中性ないしは塩基性

Table 2 Effect of pre-treatments on determination of fluoride in environmental water samples by La-ALC photometry

Treatment ^{b)}	F found in 25 ml (μg) ^{a)}				Effect of treatment
	Pond water of water supply (Reservoir)	Effluent A		Effluent B	
(1) Filtration	{ 1.7, 0.9 10.9 ^{c)} , 20.9 ^{d)}	5.4,	5.5		Al is removed but some other metals interfere.
(2) Precipitation	{ 0.2, 1.1 9.5 ^{c)} , 10.2 ^{c)}	3.3, 3.3 12.2 ^{c)} , 12.5 ^{c)}		-3.6, -3.6 5.1 ^{c)} , 5.1 ^{c)}	Most of metals are removed but Al interferes.
(3) Filtration-Extraction	{ 1.6, 1.5 10.9 ^{c)} , 21.0 ^{d)}	1.7, 1.5		1.9, 1.4 11.2 ^{c)} , 21.1 ^{d)}	Most of metals including Al are removed.
(4) Precipitation (Addition of acetylacetone)	{ 0.8, 0.7 10.4 ^{c)} , 10.5 ^{c)} 21.4 ^{d)} , 21.5 ^{d)}	2.7, 2.7 12.7 ^{c)} , 12.7 ^{c)} 22.8 ^{d)} , 22.8 ^{d)}		0.9, 0.8 10.2 ^{c)} , 10.1 ^{c)} 21.2 ^{d)} , 21.4 ^{d)}	Most of metals are removed. Interference of Al is eliminated.
(Al found)	(0.1 μg)	(0.6 μg)		(28 μg)	

a) Taken at 11 a.m., Oct. 16, 1974, in Japan Atomic Energy Res. Inst. The effluent B contained Al-scum accidentally discharged from the water supply station at where poly- AlCl_3 was used for purification; b) Filtration: with a filter paper (No. 5A). Precipitation: with NaOH at pH 12, at sampling site. The supernatant was taken after standing for 5 h or more. Extraction: with 8-quinolinol at pH 8 into CHCl_3 ; c) 10 μg F added; d) 20 μg F added

溶液から定量した場合 (4.4) よりも影響は大幅に減っているが、なおこれらのフッ化物が残存しているためではなかろうか。一方、電位差法では海水 40 ml について定量し 1.2 mg/l という結果を得たが、添加フッ素の回収率はフッ素量が大きくなるほど若干低かった。この実験は検量線の作成 (塩化ナトリウム 1.2 g, 塩化マグネシウム 0.24 g 存在下で作成) に問題があると思われるが、これを改善すれば満足すべき結果が得られるものと考ええる。なお、アセチルアセトンを加えない場合の電位差法によるフッ素定量値は (0.6~0.7) mg/l であった。

6 結 語

アセチルアセトンの添加は、アルミニウムと錯陰イオンを形成しているフッ素のデマスキングのみならず、ランタン-ALC 光度法で見掛け上負誤差を与えるアルミニウムや正誤差を与える鉄の影響の抑制にも有効であった。

提案法は一般的な水の分析に分離を行うことなく直接適用できるが、特定の物質を多量に含む試料については更に検討を要する。

現行 JIS (蒸留-ランタン-ALC 光度法) は、試料 50 ml を蒸留して留出液 200 ml を採り、その 1/10 量について定量するので、定量下限は 0.6 mg/l 程度である。これに対して提案の光度法は試料 25 ml について直接定量を行うので、定量下限は 0.1 mg/l となる。

電位差法は精度と低濃度域での電位の不安定性に若干問題があるが、簡便性、迅速性、定量範囲の大きさに特長がある (定量下限約 0.2 mg/l)。

(1973 年 10 月, 本会第 23 年会及び 1974 年 10 月, 本会第 24 年会において講演)

文 献

- 1) 無機応用比色分析編集委員会編: “無機応用比色分析”, 2 巻, p.291 (1973), (共立出版)。
- 2) 橋谷 博, 吉田秀世, 武藤 博: 分化, **16**, 44 (1967)。
- 3) S. S. Yamamura, M. A. Wade, J. H. Sikes: *Anal. Chem.*, **34**, 1308 (1962)。
- 4) 向井孝一, 後藤宏一: 分化, **8**, 523 (1959)。
- 5) 白石直典, 吉川征二, 久行恒芳: 分化, **17**, 1027 (1968)。
- 6) 藤沼 弘, 平野四蔵, 斉加実彦: 分化, **23**, 148 (1974)。
- 7) 白石直典, 村田行生, 中川元吉, 小玉数信: 分化, **23**, 176 (1974)。
- 8) JIS K 0102 (1974)。
- 9) 日本分析化学会編: “有機試薬による分離分析法”, 下巻, p.254 (1959), (共立出版)。
- 10) 上野景平: 分化, **12**, 55 (1963)。
- 11) “1972 Annual Book of ASTM Standards”, Part 31, 310 (D 1179)。
- 12) R. Greenhalgh, J. P. Riley: *Nature*, **197**, 371 (1963)。

☆

Direct determination of fluoride in water by use of acetylacetone as a demasking agent. Hiroshi HASHITANI, Hideyo YOSHIDA and Takeo ADACHI (Japan Atomic Energy Res. Inst., Tokai-mura, Nakagun, Ibaraki)

Acetylacetone is proposed to use as a demasking agent for determination of fluoride most of which forms anionic complex with aluminum in environmental water samples. Acetylacetone forms a stable and colorless chelate with aluminum. It is also efficient to prevent the formation of aluminum alizarin complexone (ALC) chelate which gives apparent negative error in lanthanum-ALC photometry. By use of acetylacetone, aluminum ten times as much as fluoride does not interfere in the photometry, and 1 mg of aluminum is permissible in the potentiometry using fluoride-selective electrode. Other interfering metals

(Co, Cu, Ni, Zr) are removed by taking the supernatant of the sample which has been made alkaline (pH 12). Lanthanum-ALC photometry. — Dissolve 2 ml of acetylacetone in 25 ml of sample containing 3 to 50 μ g of fluoride, with stirring. Add 2 ml of sodium acetate-acetic acid buffer (pH 5.0), 5.0 ml of 5.0 % lanthanum-ALC (Dotite Alfosone) and 10 ml of acetone, and dilute to mark with water in 50 ml flask. Measure the absorbance at 620 nm against blank. Potentiometry. — Dissolve 1 ml of acetylacetone in 40 ml of sample containing more than 8 μ g of fluoride, with stirring. Add 2 ml of 1 M sodium citrate, adjust the pH to 7.0 to 7.5 with 2 M sodium hydroxide or 2 M hydrochloric acid and dilute to 50 ml with water.

Immerse electrodes in the solution and observe the meter reading while mixing.

(Received May 19, 1979)

Keywords

Acetylacetone
Demasking
Fluoride selective electrode
Fluorine
Lanthanum-ALC photometry
Water

メチルセルロース及び低濃度臭化セチルトリメチルアンモニウム の共存下, *o*-ヒドロキシヒドロキノンフタレインを用いるパラジ ウム(II)の吸光光度定量*

森 逸男[®], 藤田 芳一, 榎 健寿^{**}

(1979 年 2 月 28 日受理)

非イオン性界面活性剤 {メチルセルロース (MC)} 及び低濃度の陽イオン性界面活性剤 {臭化セチルトリメチルアンモニウム (CTAB)} の共存下, *o*-ヒドロキシヒドロキノンフタレイン (Qn. Ph.) とパラジウム(II)との間に得られる錯体を用いて (1~16) μ g/10 ml パラジウム(II)を 625 nm で吸光光度定量した。次いで本法をパラジウム黒, パラジウムアスベストのパラジウム(II)の定量に応用し, 従来法に比べて高感度で精度も高いことを認めた。

1 緒 言

従来パラジウムは各種触媒用金属, 貴金属装飾用などの合金用材として用いられ, その定量法にパラニトロソフェニルアミン, ピラゾリンジチオカルボン酸塩, クロムアズロールSあるいはピリジリアゾレゾルシノール(PAR)などを用いた吸光光度定量法^{1)~7)}が報告されている。今回非イオン性界面活性剤のメチルセルロース(MC)と低濃度の臭化セチルトリメチルアンモニウム(CTAB)共存下に *o*-ヒドロキシヒドロキノンフタレイン

ン(Qn. Ph.)をパラジウム(II)の発色剤に用いるとき, CTABとQn. Ph.あるいはMCとQn. Ph.を用いた場合に比べて試薬とのコントラストが大きい錯体を生成することを認めた。従って, MCと低濃度CTAB共存下にQn. Ph.を用いるパラジウム(II)の高感度, 簡便, 迅速な吸光光度定量法について検討した。

2 試薬及び装置

2.1 試 薬

Qn. Ph. 溶液: 既報⁸⁾の 1.0×10^{-3} M Qn. Ph. メタノール溶液を使用した。

パラジウム(II) 溶液: 塩化パラジウム 450 mg を 1 N 塩酸 250 ml に溶解し, 次いでキレート滴定法によりパラジウム(II)量を補正後, 適宜水で希釈のうえ用いた。

界面活性剤溶液: 陽イオン性界面活性剤に CTAB,

* キサンテン系誘導体の分析化学への利用(第10報)。前報は森 逸男, 藤田芳一, 榎 健寿: 分化, **28**, 434 (1979)。

** 大阪薬科大学: 大阪府松原市河合 2-10-65