気-液クロマトグラフィーによる陰イオンの定量 I*

——フッ化物イオンの間接定量——

木 藤 晃[Ⓐ]， 小松 宏二[Ⓑ]

(1982 年 3 月 11 日受理)

気-液クロマトグラフィー (GLC) を利用して金属キレートの分析を行い，間接的にフッ化物イオンを定量する方法を検討した。

フッ化物イオンを含む試料溶液に，一定過剰量のベリリウム(II)，1 M 酢酸-1 M 酢酸ナトリウム緩衝溶液 (pH 5.0)，3-メチル-2,4-ペンタンジオン {(3MeAA)H} 及びテトラデカン (内部基準物質，Ref.) のベンゼン溶液を加えて 1 時間振り混ぜ，フッ化物イオンを BeF_4^{2-} に変えた後，未反応のベリリウム(II) をビス(3-メチル-2,4-ペンタンジオナト)ベリリウム(II) $\{\text{Be}(\text{3MeAA})_2\}$ に誘導する。この金属キレートを GLC 分析して間接的にフッ化物イオンを定量することができた。

フッ化物イオン濃度 0~0.5 mg/ml (0~500 ppm) の試料溶液 1.00 ml について FID を用いて分析した結果，(10~500) ppm のフッ化物イオンを定量することができた。15 回の繰り返しによる変動係数は 5 % 以内であった。又，共存イオンの影響を検討した結果，リン酸イオン及びアルミニウム(III) は本法を著しく妨害することが分かった。

1 緒 言

著者らは GLC による金属イオンの分離分析を目的として，無電荷金属キレートを与える種々の配位子を合成し，これら金属キレートの熱安定性，揮発性及び GLC 的挙動について検討を行ってきた^{1)~4)}。

一方，陰イオンを GLC により分析する場合には，試料陰イオンを揮発性化合物に誘導するために，個々の場合についてそれぞれ別々の試薬と反応させ，それらの生成物の GLC 分析が行われている。例えばフッ化物イオン，シアニ化物イオン，ハロゲン化物イオンの場合は，

などの反応により生成するケイ素化合物 (1)，(2) 又はアンチモン化合物 (3)，臭化シアニ (4) 又はベンゼニトリル (5)，ハロヒドリン (6) 又は第 3 級アミン及びハロゲン化アルキル (7) の GLC 分析が行われている。

これらの分析法と相補的に利用できる陰イオンの GLC による分析法として著者らは金属キレートの GLC 分析を応用した陰イオンの定量法について検討した。

すなわち，陰イオンに対して一定過剰量の金属イオンを加えて金属錯体又は沈殿を作る。そして未反応の金属イオンを適当な β -ジケトン型配位子により揮発性金属キレートに誘導し，それを溶媒抽出後 GLC 分析を行い間接的に陰イオンを定量する方法を検討した。

本報では現在，天然水中の環境汚染物質として規制の

* 金属キレートのガスクロマトグラフィーに関する研究 (第 10 報)。前報は木藤 晃，中根正典，三宅義造：日化，1982，620。

** 工業技術院大阪工業技術試験所：大阪府池田市緑ヶ丘 1-8-31

対象とされている陰イオンのうちフッ化物イオンについて検討した結果を述べる。

なおフッ化物イオンは一般にランタン-アリザリンコンプレキソン法により定量され、例えば JIS K 0102-1981 (工場排水試験方法) にも採用されている。しかしこの試薬の調製にはやや時間を要し、又試薬が不安定のために分析の都度調製し、かつ発色溶液の吸光度を (60~90) 分以内に測定しなくてはならないという時間的制約を受けて不便である。これに比較して本法はベリリウム(II)、キレート配位子及び金属キレートは安定であり試薬の調製及び測定の時間的制約を受けない特徴を有している。

2 実 験

2.1 試 薬

フッ化物イオン標準溶液は JIS K 0101 に従い調製した。すなわち、純度 99.95% のフッ化ナトリウムを白金皿に採り 550 °C で 50 分間加熱し、硫酸デシケター中で放冷した後 2.21 g を精ひょうし、純水に溶かし 1 l とした。この溶液を原液として、使用の都度適宜目的濃度に希釈して用いた。

ベリリウム(II) 標準溶液は純度 99.8% の金属ベリリウム 1.00 g を精ひょうし、濃塩酸に溶かし、蒸発乾固近くまで濃縮後、純水に溶かし 1 l とした。この溶液を原液として、使用の都度適宜目的濃度に希釈して用いた。

緩衝溶液には 1 M 酢酸-1 M 酢酸ナトリウム組成の溶液を用いた。

キレート配位子としての 3-メチル-2,4-ペンタンジオン { (3MeAA)H } は前報¹⁾ で述べた方法により合成し、b. p. (167~169) °C の留分を用いた。

内部基準物質のテトラデカンは市販 1 級品を用いた。抽出溶媒のベンゼンは試薬特級品を特に精製することなくそのまま使用した。

2.2 装 置

ガスクロマトグラフは柳本製作所製 Yanaco G8 型を使用した。

ピーク面積の測定にはベースライン補正のある SIC 製 Model 7000A 型デジタルインテグレーターを使用した。

pH メーターは東亜電波製 HM-5A 型を使用した。

振り混ぜ器はイワキ製 KM 式万能シェーカーを振とう速度 300 回/分、振幅 40 mm で使用した。

2.3 定量操作

約 15 ml の試料採取瓶 (73.5 mm × 20.5 mm o.d.) にフッ化物イオン濃度 (0.2~0.5) mg/ml { (200~500) ppm } の試料溶液を 1.00 ml 採り、これにベリリウム(II) 濃度 0.25 mg/ml の溶液 1.00 ml { フッ化物イオン 0.5

mg とほぼ等モル比のベリリウム(II) } を加える。次に pH 5.0 の緩衝溶液 3.00 ml を加え、最後に (3MeAA)H 37.9 mg 及びテトラデカン 1.5 mg を含むベンゼン溶液 1.00 ml を加え 1 時間振り混ぜる。5 分間静置後、上層のベンゼン溶液について Table 1 に示す条件で GLC 分析を行い、ビス (3-メチル-2,4-ペンタンジオナト) ベリリウム(II) { Be(3MeAA)₂ } 及びテトラデカンのピーク面積を測定して、内部基準法により Be(3MeAA)₂ の生成量を求める。

又、フッ化物イオン濃度 (0.01~0.25) mg/ml { (10~250) ppm } の試料溶液 1.00 ml 中のフッ化物イオンを定量する際には、テトラデカンを 2.0 mg 添加して Be(3MeAA)₂ の生成量を求める。

3 結果と考察

この定量法は、フッ化物イオンに対して過剰量に加えられたベリリウム(II) のうち未反応分を Be(3MeAA)₂ に誘導し、そのキレートの GLC 分析により間接的にフッ化物イオンを定量する方法であるから、Be(3MeAA)₂ が生成する最適条件を見いだす必要がある。以下に、2.3 の定量操作に基づいて操作条件の検討を行った結果と考察を述べる。

3.1 フッ化物イオンに添加する金属イオンの選択とその添加量の検討

フッ化物イオンの定量に用いる金属イオンは次の二つの条件を満たす必要がある。

- 1) フッ化物イオンと安定な錯イオンを形成すること。
- 2) GLC 分析に十分な揮発性と熱安定性のある金属キレートに誘導できること。

ベリリウム(II)、スズ(II)、鉄(III)、アルミニウム(III) 及びジルコニウム(IV) はフッ化物イオンと反応して、それぞれ BeF₄²⁻、SnF₃⁻、FeF₆³⁻、AlF₆³⁻、及び ZrF₆⁴⁺ の安定な錯イオンを形成する。

これらの金属イオンのうち、ベリリウム(II) 及びアルミニウム(III) は (3MeAA)H と反応して無電荷金属キレートを与え、誘導される金属キレート、Be(3MeAA)₂ 及び Al(3MeAA)₃ のうち Be(3MeAA)₂ は熱安定性、揮発性ともに Al(3MeAA)₃ よりも優れている。又 GLC 分析に応用した場合、Be(3MeAA)₂ のほうがカラム溶出温度が低く、更に左右対称のピークを示している¹⁾。

これらの予備的知見に基づいて、フッ化物イオンに添加する金属イオンとしてベリリウム(II) を選んだ。

ベリリウム(II) とフッ化物イオンとの錯生成反応は

最終的には式 (8) で示される.

本実験においては $0 \sim 0.5 \text{ mg}$ ($0 \sim 2.63 \times 10^{-5} \text{ mol}$) のフッ化物イオンを定量の対象にしているが, $\text{Be}(\text{3MeAA})_2$ の分析感度及び検量線の直線範囲を考慮してフッ化物イオンの最大値 (0.5 mg) の4倍当量に相当するベリリウム(II) 0.25 mg ($2.77 \times 10^{-5} \text{ mol}$) を加えることにした.

3.2 キレート配位子の検討

前報¹⁾において $(\text{3MeAA})\text{H}$ を含む種々の β -ジケトン型配位子のベリリウム(II) キレートの熱安定性, 揮発性及び GLC 的挙動の比較検討を行った. その際これらのうち $\text{Be}(\text{3MeAA})_2$ は昇華温度が高く, カラム溶出温度が高くなっているが, GLC 分析には適していることが分かった. この結果から本分析法においては $(\text{3MeAA})\text{H}$ を用いることにした.

3.3 $\text{Be}(\text{3MeAA})_2$ 抽出溶媒の選択とその添加量の検討

著者らは, 従来金属キレートの GLC 分析を行う際に, ベンゼン溶液として用いているので, 本実験においても抽出溶媒としてベンゼン 1 ml^* を用いた.

3.4 $\text{Be}(\text{3MeAA})_2$ の GLC 操作条件

$\text{Be}(\text{3MeAA})_2$ の GLC 操作条件は, 検出器及びキャリアーガスの流量を除き, 既報¹⁾で述べた条件を用いた. Table 1 にその条件を示す.

Table 1 Gas-liquid chromatographic conditions

Column : $75 \text{ cm} \times 3 \text{ mm i. d.}$, stainless steel tube, packed with 0.5 % Micro wax on silanized glass microbeads (60/80 mesh)
Column temperature : Programmed from 95 to 195°C at $6^\circ\text{C}/\text{min}$
Helium flow rate : $30 \text{ ml}/\text{min}$
Detector : Flame ionization detector
Injection volume : $6 \mu\text{l}$
Sensitivity : $1/10$
Attenuator : $1/64$

3.5 内部基準物質の選択とその添加量の検討

内部基準物質には直鎖飽和炭化水素系列の化合物を選び, Table 1 に示した操作条件下に GLC 溶出挙動を検討した. その結果, テトラデカンが最適であることが

* 減圧昇華精製した $\text{Be}(\text{3MeAA})_2$ の 200 mg はベンゼン 1 ml に完全に溶解する. 本実験において生成する $\text{Be}(\text{3MeAA})_2$ は最大 6.5 mg であるからこの抽出には 1 ml のベンゼンを用いれば十分である.

分かった.

その添加量については試料物質と基準物質の検出感度を考慮に入れて次のように調整した. 本実験においてはフッ化物イオン濃度 $0 \sim 0.5 \text{ mg}/\text{ml}$ の試料溶液 1.00 ml すなわち $0 \sim 0.5 \text{ mg}$ のフッ化物イオンを分析の対象としているが, 0.3 mg 以上のフッ化物イオンを定量する際にはテトラデカン量を 1.5 mg , 0.25 mg 以下のフッ化物イオンに対してはテトラデカン量を 2.0 mg とした. Fig. 1 に $\text{Be}(\text{3MeAA})_2$ 及びテトラデカンのガスクロマトグラムを示す.

Fig. 1 Gas-liquid chromatogram of $\text{Be}(\text{3MeAA})_2$ and tetradecane

(a) Benzene and $(\text{3MeAA})\text{H}$; (b) Tetradecane; (c) $\text{Be}(\text{3MeAA})_2$

3.6 最適 pH の検討

フッ化物イオンを定量する際の最適 pH を調べる目的で, フッ化物イオンを全く含まない溶液及び 0.5 mg を含む溶液に緩衝溶液を加えて pH を調整し, 2.3 で設定した定量操作条件に従い各 pH における $\text{Be}(\text{3MeAA})_2$ の生成量を調べた.

Fig. 2 に示すように, いずれの場合においても pH 7 付近で $\text{Be}(\text{3MeAA})_2$ の生成量が最も多い. 各 pH における 2 点を結ぶ直線は検量線に相当し, そのこう配すなわち感度が pH 5 付近で最も大きいことから分析時の最適 pH として 5.0 に調整することにした.

Fig. 2 Effect of pH on yield of $\text{Be}(\text{3MeAA})_2$
 $\text{Be}(\text{3MeAA})_2$: 0.25 mg; $(\text{3MeAA})\text{H}$: 37.9 mg; Shaking time: 1 h; Ref. (internal standard): 1.5 mg

3.7 配位子の添加量の検討

$(\text{3MeAA})\text{H}$ のベリリウム(II) との反応は式 (9) で示される.

ここでは, $(\text{3MeAA})\text{H}$ の添加量を検討する目的で, フッ化物イオンがない場合にベリリウム(II) の 0.25 mg (2.77×10^{-5} mol) に $(\text{3MeAA})\text{H}$ の添加量を変えて, 2.3 で述べた定量操作に従い (9) の反応を行った.

Fig. 3 に示すように, ベリリウム(II) に対して 12 倍以上のモル比 (6 倍当量以上) の $(\text{3MeAA})\text{H}$ を加える必要があることが分かった. 従って定量条件としてはベリリウム(II) 0.25 mg に対して 12 倍モル比の $(\text{3MeAA})\text{H}$ 37.9 mg (33.24×10^{-5} mol) を加えることにした.

3.8 振り混ぜ時間の検討

(9) の反応の平衡到達に要する時間を調べる目的で, 次の二つの場合について振り混ぜ時間を変えて, 2.3 の定量操作を行った.

- (a) フッ化物イオンが全くない溶液中での反応
- (b) フッ化物イオン 0.5 mg を含む溶液中での反応

Fig. 3 Effect of concentration of $(\text{3MeAA})\text{H}$ on yield of $\text{Be}(\text{3MeAA})_2$

$\text{Be}(\text{II})$: 0.25 mg (2.77×10^{-5} mol); pH: 5.0; Shaking time: 1 h; Ref. (internal standard): 1.5 mg

Fig. 4 に示すように, (a) の反応の場合は 40 分以上振り混ぜる必要があるが, (b) の反応の場合は 1 時間以上振り混ぜる必要があることが分かった. 従って操作条件としては 1 時間振り混ぜることにした.

Fig. 4 Effect of shaking time on yield of $\text{Be}(\text{3MeAA})_2$

$\text{Be}(\text{II})$: 0.25 mg; $(\text{3MeAA})\text{H}$: 37.9 mg; pH: 5.0; Ref. (internal standard): 1.5 mg; (a) F^- : None; (b) F^- : 0.5 mg

3.9 検量線の検討

以上の検討結果に基づいて, フッ化物イオン濃度 0~0.5 mg/ml の試料溶液 1.00 ml の定量操作を 2.3 のように定め検量線を作成した. Fig. 5 に示すように,

Fig. 5 Calibration curve for fluoride ion

Be(II) : 0.25 mg; (3MeAA)H : 37.9 mg; pH : 5.0;
Shaking time : 1 h; Ref. (internal standard) : 1.5 mg

(0.2~0.5) mg の範囲で近似的に直線関係が得られた。0~0.25 mg/ml の試料溶液については、内部基準物質の添加量を増加して検量線を作成した。その結果、(0.05~0.25) mg の範囲で近似的に直線関係が得られた。検量線がフッ化物イオン濃度の低い範囲で直線からずれているのは、フッ化物イオン、ベリリウム(II)及び(3MeAA)Hの共存系での競争反応によるものと思われる。フッ化物イオン濃度 0.1 mg/ml 及び 0.3 mg/ml の試料溶液 1.00 ml について、2・3 で述べた定量操作に従って 15 回の繰り返し精度を求めた。変動係数はそれぞれ 4.89% 及び 4.86% であった。

3.10 共存イオンの検討

フッ化物イオン 0.3 mg に、Table 2 に示したイオンをそれぞれ単独に 1/3 倍、1 倍、2 倍、5 倍、10 倍、50 倍、100 倍量添加して、2・3 の定量操作を行い、これらの他種イオンの影響を調べた。

その結果を Table 2 に示す。リン酸イオンが 10 倍以上共存する場合は、フッ化物イオンを定量することはできない。これはリン酸ベリリウムの沈殿ができるために Be(3MeAA)₂ の生成量が減少しフッ化物イオンを定量することはできないためと思われる。アルミニウム(III)が共存する場合は、負の誤差を生じている。これは AlF₆³⁻ の錯イオンの生成にフッ化物イオンが使用され、その結果 Be(3MeAA)₂ の生成量が増加して負の誤差を生じるものと思われる。他のイオンが共存する場合は著しい誤差は認められなかった。

Table 2 Effect of diverse ions on determination of fluoride ion

Foreign ions	Added as	Amount added (mg)	Determined F ⁻ (mg)	Error in F ⁻ (%)
Cl ⁻	NaCl	30.0	0.29	- 3.3
Br ⁻	KBr	30.0	0.29	- 3.3
NO ₃ ⁻	KNO ₃	30.0	0.27	-10.0
SO ₄ ²⁻	Na ₂ SO ₄	30.0	0.27	-10.0
HSO ₃ ⁻	Na ₂ SO ₃	30.0	0.34	+13.3
		3.0	0.32	+ 6.7
HCO ₃ ⁻	Na ₂ CO ₃	15.0	0.19	-36.7
		3.0	0.32	+ 6.7
H ₂ PO ₄ ⁻	KH ₂ PO ₄	30.0	not determined	
		3.0	not determined	
		0.3	0.31	+ 3.3
B ₄ O ₇ ²⁻	Na ₂ B ₄ O ₇	1.5	0.28	- 6.7
Ca(II)	CaCl ₂	30.0	0.29	- 3.3
Fe(III)	Fe(NO ₃) ₃	30.0	0.48	+60.0
		3.0	0.31	+ 3.3
Al(III)	Al ₂ (SO ₄) ₃	0.6	0.01	-96.7
		0.3	0.04	-86.7
		0.1	0.14	-53.3

F⁻ : 0.3 mg; Be(II) : 0.25 mg; (3MeAA) H : 37.9 mg; Ref. (internal standard) : 1.5 mg; pH : 5.0; Shaking time : 1 h

4 結 語

GLC を利用して金属キレートの分析を行い、間接的にフッ化物イオンを定量する方法を検討した。

フッ化物イオン濃度 (0.01~0.5) mg/ml {(10~500) ppm} の試料溶液 1.00 ml に、一定過剰量のベリリウム(II)、pH 5.0 の緩衝溶液、(3MeAA)H 及びテトラデカンのベンゼン溶液を加えて 1 時間振り混ぜ、未反応のベリリウム(II) から生成した Be(3MeAA)₂ をテトラデカンを内部基準として GLC により定量しこれからフッ化物イオンを定量することができた。フッ化物イオンの分析値の変動係数は 5% 以内であった。リン酸イオン及びアルミニウム(III)はこの定量法を著しく妨害する。

終わりに、本研究を行うに当たり終始御指導、御助言をいただいた九州大学工学部合成化学教室上野景平教授、九州大学生産科学研究所小林 宏教授及び当日色和夫、田中 孝、中根正典の諸氏に深謝します。

(1979 年 10 月、日本分析化学会)
(第 28 年会において一部講演)

文 献

- 1) 木藤 晃, 三宅義造, 小林 宏, 上野景平 : 分化, **20**, 1363 (1971).
- 2) 木藤 晃, 中根正典, 三宅義造 : 分化, **26**, 19 (1976).
- 3) 木藤 晃, 中根正典, 三宅義造 : 分化, **27**, 1 (1978).
- 4) 木藤 晃, 中根正典, 三宅義造 : 分化, **27**, 7 (1978).
- 5) R. Bock, H. -J. Semmler : *Fresenius' Z.*

- Anal. Chem.*, **230**, 161 (1967).
- 6) J. A. Fresen, F. H. Cox, M. J. Witter : *Pharm. Weekbl.*, **103**, 909 (1968).
 - 7) R. Bock, S. Strecker : *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **266**, 110 (1973).
 - 8) G. Nota, R. Palombari : *J. Chromatogr.*, **84**, 37 (1973).
 - 9) K. Funazo, K. Kusano, M. Tanaka, T. Shono : *Anal. Lett.*, **13** (A9), 751 (1980).
 - 10) H. A. Russel : *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **9**, 374 (1970).
 - 11) J. MacGee, K. G. Allen : *Anal. Chem.*, **42**, 1672 (1970).

☆

Determination of anion by gas-liquid chromatography I; Indirect determination of fluoride ion Akira KITO and Koji KOMATSU (Government Industrial Research Institute, Osaka, Midorigaoka, 1-8-31, Ikeda-shi, Osaka)

A method of gas-liquid chromatographic analysis of metal chelates has been applied to the determination of fluoride ion. A specified excess of beryllium (II) and 3-methyl-2,4-pentanedione {(3MeAA)H} are added to a sample solution containing fluoride ion. The fluoride ion is converted to BeF_4^{2-} and the remaining beryllium(II) to bis(3-methyl-2,4-pentanedionato)-beryllium(II) $\{\text{Be}(\text{3MeAA})_2\}$. The gas-liquid chromatographic analysis of the $\text{Be}(\text{3MeAA})_2$ can lead to the indirect determination of the fluoride ion. The recommended procedure is as follows. One ml of a sample solution containing (0.2~0.5) mg/ml {(200~500) ppm} of fluoride ion is taken into an about 15

ml vial (73.5 mm×20.5 mm o.d.). To the solution are added 1.00 ml of aqueous beryllium(II) chloride {0.25 mg/ml as $\text{Be}(\text{II})$ }, 3.00 ml of a buffer solution of 1 M acetic acid-1 M sodium acetate (pH 5.0), and 1.00 ml of a benzene solution containing 37.9 mg of (3MeAA)H and 1.5 mg of tetradecane as an internal standard. The whole solution is shaken for an hour and allowed to stand for five min. The liberated $\text{Be}(\text{3MeAA})_2$ in the upper benzene extract is analyzed under the following gas-liquid chromatographic conditions. For determining small amount of fluoride ion, i.e., (0.01~0.25) mg/ml {(10~250) ppm}, a benzene solution containing 2.0 mg of tetradecane is used. The coefficients of variation less than 5 % are obtained in the case of 0.1 to 0.3 mg/ml of fluoride ion. Phosphate and aluminum(III) interfere with the determination, but the other ions commonly encountered do not interfere significantly. Gas-liquid chromatographic conditions are as follows—column: 75 cm×3 mm i.d., stainless steel tube, packed with 0.5 % Micro wax on silanized glass microbeads (60/80 mesh); column temperature: programmed from 95 to 195 °C at 6 °C/min; helium flow rate: 30 ml/min; detector: flame ionization detector; injection volume; 6 µl; sensitivity: 1/10; attenuator: 1/64.

(Received Mar. 11, 1982)

Keyword phrases

indirect determination of fluoride ion; application of GLC of the metal chelate; beryllium tetrafluoride complex; bis (3-methyl-2,4-pentanedionato) beryllium(II).

放射化分析法による石炭及びフライアッシュ中の微量元素の定量

鈴木 章悟, 平井 昭司[Ⓐ]*

(1982 年 3 月 1 日受理)

石炭及びフライアッシュ中の微量元素を機器中性子放射化分析法により非破壊・多元素・同時定量した。試料は NBS 標準物質の石炭 (SRM 1632 a, SRM 1635) 及びフライアッシュ (SRM 1633 a) を用いた。試料量 (25~150) mg を武蔵工大炉で短時間照射 (2 分間) 及び長時間照射 (5 時間) を行い、冷却時間を変えてそれぞれ 2 回ずつ γ 線スペクトルの測定を行い、約 50 元素を定量した。長時間照射試料については井戸型 NaI(Tl) 検出器と Ge(Li) 検出器を用いて、反同時・同時計数法によっても γ 線測定を行った。12 元素について反同時計数法で定量し、3 元素についてエネルギー範囲を限定した同時計数法で定量した。分析結果を NBS の保証値と比較したところ一部の元素を除いて良い一致を示した。

* 武蔵工業大学原子力研究所: 神奈川県川崎市多摩区王禅寺 971