イオン交換カラムを用いた塩水のフローインジェクション酸塩基滴定分析法*

桐榮 純一[®], 馬場 信行^{**}

(1986 年 5 月 6 日受理)

1 緒 言

FIA は試料を注入してから検出するまでの測定条件を一定にすることができるため、再現性が良く、迅速で経済的であるために数多くの比色分析を中心に利用されている¹⁾。又、Růžička らは FIA の応用の一環として、かき混ぜ機内蔵のミキサーを流路に介在させ試料の大拡散を巧みに利用した FIA 滴定法を提案している²⁾。これは試料の拡散が濃度の対数比に比例することを使ったもので、特に酸アルカリ滴定の簡便な手法と言える。しかし、実際には微小容量でしかも分析条件に柔軟に対応できるミキサーが製作しにくいことから応用データが少ない欠点があった。

そこで著者らは 0~200 μ l の間で任意に容積が可変で簡便な構造の新規ミキサーを開発し、前回フェノールフタレインを用いた水酸化ナトリウムの滴定分析に応用し、良好な結果を得た³⁾。今回は前回の結果を踏まえ、フロー中に陰イオン交換樹脂を充てんしたカラムを介在させ、注入した塩水をフロー中で自動的にアルカリ化することによる酸塩基滴定を応用した塩水の FIA 滴定法を開発し、塩水試料の分析を行い良好な結果を得た。

2 実験と装置

2.1 装 置

ミキサーの構造は前回と同じものを使用した(文献 3 を参照)。今回の実験においてはかき混ぜ部容積を約 85 μ l で一定にし、主に材質は Kel-F 製のものを使用した。かくはん子はマイクロスピンドル (Berart Products 製: 2 mm $\times$ 2 mm) を使用した。陰イオン交換樹脂は液体クロマトグラフ用の市販強アルカリ性陰イオン交換ゲル-N(CH₃)₃⁺ 型 TSK-Gel SAX (交換容量 3.7 meq/ml 以上、粒径 10 μ m) を内径 8 mm、長さ 10 mm のガラスカラムに充てんしたものを使用した。Fig. 1 に今

回設定したフローダイアグラムを示す。フロー中に注入された試料 (NaCl) はまず陰イオン交換カラムで水酸化ナトリウムに交換された後、ミキサーに搬送される。ポンプは CCPM (メタルフリー: 東洋曹達工業製) を、インジェクターは 20 あるいは 100 μ l のループのついた Leodyne 製 7125 型を、検出器は UV-8000 (東洋曹達工業製) を 575 nm の波長で、そしてデータ処理は CP-8000 (東洋曹達工業製) で行った。なおカラムの再生に 4 M 水酸化ナトリウムを 4 時間送液した。

Fig. 1 Schematic flow diagram

P: pump, I: injection valve, C: anion-exchange column, M: mixer, D: detector, CA: carrier, R: reagent solution

2.2 試 薬

フェノールフタレイン、塩化ナトリウム、水酸化ナトリウム、トリトン X-100 及びその他の塩は和光純薬工業製をそのまま使用し、酸塩基溶液はその都度滴定し随時希釈して使用した。試料をカラムに搬送する溶液 (キャリアー) には純水を、又、滴定液には純水に 10 mg/l のフェノールフタレインを 0.5% トリトン X-100 で沈殿が十分見えなくなるまでかき混ぜ、フィルターでろ過した溶液を使用した。又、試料として使用した塩水は生食塩水フィシザルツ (扶桑薬品工業製) をそのまま使用した。

2.3 測 定

検出器のフルスケールは 0.16 O. D. で、又、ピーク幅の測定はベースラインより 0.016 O. D. 上の位置に行った。

3 結果と考察

3.1 流速の影響

試料をカラムへ送る液の流速の影響について、流速を 0.5, 1.0, 1.5 ml/min と変化させて、試料を注入し、検量線の傾き及び範囲について調べた。どの流速においても検量線が得られたが、0.5 ml/min では分析に時間がかかり、又、1.5 ml/min ではやや系の圧力が上がったため、通常の流路は 1 ml/min とした。なおこの際の検量線の傾きの比は約 0.6:1:1.4 であった。Fig. 2 に典型的ピーク形状について、又、Fig. 3 に流速と検量線との関係について示した。

* 容量可変ミキサーを用いた FIA 滴定分析法, 第 2 報. 前報は 桐榮純一, 三枝由儀, 馬場信行: FIA 研究会会誌, 3, 27 (1986).

** 東洋曹達工業(株)科学計測企画開発部: 252 神奈川県綾瀬市早川 2743-1

Fig. 2 Typical peak shapes

Sample: NaCl (1: 0.001 M, 2: 0.004 M, 3: 0.01 M, 4: 0.1 M); Carrier: 1 ml/min; Reagent solution: 0.5 ml/min

Fig. 3 Effect of flow rate of carrier

Sample: NaCl; Sample volume: 20 μ l; Reagent solution: 0.5 ml/min; $\square$ 0.5 ml/min, $\triangle$ 1 ml/min, $\circ$ 1.5 ml/min

3.2 注入量

0.01 M の塩水試料を注入量を変えてピークの幅を測定したものを Fig. 4 に示した。30 μ l までは注入試料の対数とピーク幅は直線性を示したもののそれ以上の注入量においてはピーク幅は徐々に理論値より増加傾向を示した。これは 30 μ l 以上の注入量では試料のカラム中での分散が最終的なピーク幅の増加に影響したものと考えられる。そこで以後の実験においては試料量は 20 μ l とした。

3.3 検量線の直線性

検量線はキャリア流速 1 ml/min, 試料注入量 20 μ l

Fig. 4 Effect of sample volume

Sample: 0.01 M NaCl; Carrier: 1 ml/min; Reagent solution: 0.5 ml/min

において 0.001~0.4 M の範囲で直線性を示した。0.001 M 以下の濃度ではピークが小さくてピーク幅の測定はできず、又、0.1 M 以上の濃度ではピーク幅は検量線より増加の傾向を示した。これは前報³⁾の水酸化ナトリウムの検量線と同じ傾向であり、フェノールフタレインを用いた当分析方法に特有の傾向であると推定される。なお流速が遅いと Fig. 3 のように直線性の上限が低下した。

3.4 再現性

Table 1 に試料量 20 μ l で 0.01, 0.04 M の試料を注入した際の再現性を示した。高い再現性を示したが、これはポンプの流速の再現性が極めて良いことと、ミキサー中でのかき混ぜが完全であり試料が十分に拡散したことによるものであろう。

Table 1 Reproducibility test

NaCl/M	Times	R. S. D., %
0.01	10	1.57
0.04	8	0.65

Sample volume: 20 μ l

3.5 試料の pH の影響

当分析方法で塩濃度を測定する場合、試料中の陰イオ

ンは自動的に樹脂にて交換されるため試料の pH は分析に影響を及ぼさないことも予想されるが、Table 2 に試料中の塩酸濃度とピークの幅についての関係を示した。塩酸濃度が低い場合にはピーク幅はほとんど影響を受けなかったものの、塩酸濃度が高くなるにつれて徐々にピーク幅は広がる傾向が見られ、0.1 M の添加ではピークがブロードすぎて正常な測定はできなかった。これは塩酸の存在でカラム中での交換反応が変化したものと推定され、試料の pH の調節に配慮が必要となった。

Table 2 Effect of HCl

HCl added/M	Peak width/s
0	23.52
0.0001	23.63
0.001	24.96
0.01	39.90

Sample volume : 20 μ l

3.5 カラムからの漏出

当分析法の一つの欠点として、試料を多数注入するとイオン交換樹脂の交換能力が飽和し試料の分析が正しく行えなくなることが予想される。そこで試料量を 20 μ l で 1 M の塩水試料を繰り返し注入し続けてカラム漏出の評価を行った。その結果 19 回の注入で初めてピーク幅がやや減少し始めた。これは通常の実験においてかなりの数の試料の注入ができることを示唆しているが、それはカラムに充てんした陰イオン交換樹脂の交換容量が非常に高いことによるものである。

3.6 水酸化ナトリウムの滴定について

当分析手法の特徴に、塩水の滴定に限らず同時に水酸化ナトリウムの滴定も行えることが挙げられる。そこで同じ濃度の塩化ナトリウムと水酸化ナトリウムの滴定を行った結果を Fig. 5 に示した。両者の比較から塩化ナトリウム試料中のほとんどの塩化物イオンが交換されたものと考えられる。検量線の傾き・切片ともやや異なったものとなった。下記の Růžička らの基本的な理論式

$$t_{eq} = \frac{V_m}{Q} \ln 10 (\log C_{NaOH} - \log C_{HCl}) \quad \cdots (1)$$

(V_m = ミキサーの体積, Q = 流速)

から推論すると²⁾、水酸化ナトリウムのほうが塩化ナトリウムよりも流速が遅いこととなるが、これは水酸化ナトリウムの粘度が塩化ナトリウムよりかなり高いためカラム中での移動速度に差が生じたためであろう。

Fig. 5 Calibration curves for sodium chloride and sodium hydroxide

Sample volume : 20 μ l; $\circ$: NaOH, $\triangle$: NaCl; Carrier : 1 ml/min; Reagent solution : 0.5 ml/min

3.7 実試料の分析

基礎化学工業特にソーダ工業あるいは臨床化学の分野においては迅速な塩濃度の分析法の開発が要求されている。そこで当 FIA 滴定方法により試料 5 μ l を用いて生理食塩水の分析を行った結果実測値 (0.155 M) と表示値 (0.154 M) とはほとんど一致した。

4 結 語

簡便で迅速な塩濃度の分析法を開発し、実試料の分析に応用し良好な結果を得た。通常分析時間は 30~40 秒と短く多試料分析に有利な方法と言える。しかしイオン交換樹脂を使用することからカラムからの漏出が重要な問題であり、これからはイオンクロマトグラフィーで使用されているようなサプレッサーチューブによる再生の必要のないイオン交換手法の開発が必要であろう。

文 献

- 1) J. Růžička, E. H. Hansen : "Flow Injection Analysis", (1981), (Wiley & Sons, New York).
- 2) J. Růžička, E. H. Hansen, H. Mosbaek : *Anal. Chim. Acta*, **92**, 235 (1977).
- 3) 桐柴純一, 三枝由儀, 馬場信行 : FIA 研究会会誌, **3**, 27 (1986).
- 4) E. H. Hansen, J. Růžička : *J. Chem. Educ.*, **56**, 677 (1979).

☆

Flow injection titration analysis for the determination of brines using an ion exchange column. Jun-ichi TōEI and Nobuyuki BABA (Development Department, Scientific Instrument Division, Toyo Soda Mfg. Co., Ltd., 2743-1, Hayakawa, Ayase-shi, Kanagawa 252)

A titration method utilizing an anion exchange

column (8 mm i.d. $\times$ 10 mm length; TSK-Gel SCX 10 μ m) and a low volume mixer has been developed for the determination of salt concentration of brines by flow injection system. Samples are pumped through the column and alkalised. The alkalised samples are mixed with a reagent (phenolphthalein) and sent to a detector. And the peak width is observed. This method gives wide dynamic range (0.001~0.4 M) with low sample volume (20 μ l). Precision of the method is better than 1.5 % R.S.D. ($n=10$) at the 0.01 M level for sodium chloride and the sampling rate is 120 samples/h. This method was successfully applied to the analysis of isotonic saline solutions. (Received May 6, 1986)

Keyword phrases

volume-variable mixer; on-line dechlorination of brine; flow injection titration analysis for sodium hydroxide.

2,7-フルオレンジアミンを用いる

水道水中の残留塩素の定量

松崎浩司[®], 百衣正昭, 藤本 稔*

(1986 年 4 月 30 日受理)

1 緒 言

水道水中の残留塩素の定量法としては、 α -トリジンや N, N' -ジエチル- p -フェニレンジアミンを用いる比色法¹⁾が行われている。桐柴ら²⁾は 4,4'-ビス-ジメチルアミノ-チオベンゾフェノンを用いる吸光度法を報告した。

2,7-フルオレンジアミン (FDA) は酸性の水溶液中で塩素と反応して、 α -トリジンと同じように黄色を発する。著者らは、この反応に注目し、水道水に FDA 溶液を加えて発色させ、吸光度法により残留塩素を簡単に定量する方法を確立した。

2 実 験

2.1 試薬及び装置

FDA 溶液: FDA は既報³⁾の方法で合成し、精製した。その 20 mg を 0.1 M 塩酸 100 ml に溶解し貯蔵液とし、これを水で希釈して用いた。

次亜塩素酸標準溶液: 市販の次亜塩素酸ナトリウム溶

液を、あらかじめ標定したチオ硫酸ナトリウムで滴定した⁴⁾。これを冷暗所に保存し、使用の都度希釈して標準溶液 (Cl_2 として 1.6 ppm) として用いた。

島津分光光度計 UV-200A 型を用い、10 mm 石英セルを使用した。

2.2 定量操作

15 ml 共栓付き試験管に水道水 (残留塩素として 1.5 ppm 以下) 10 ml を採り、2.0 M 硝酸 1 ml 及び 40 mg/l の FDA 溶液 1 ml を加える。よく振り混ぜ、3 分間放置後 422 nm における吸光度を測定する。検量線から残留塩素を定量する。

3 実験結果及び考察

3.1 吸収曲線

前記定量操作に従って描いた吸収曲線を Fig. 1 に示す。422 nm に吸収極大を示す。この波長におけるから試験値は認められない。溶液の吸光度は反応後徐々に減少した。光を遮断すればこの減少速度は小さくなった。

Fig. 1 Absorption spectra of 2,7-fluorenediamine (FDA)

(1) Cl_2 -FDA against reagent blank, Cl_2 : 1.6 ppm; (2) FDA against water

3.2 酸及びその濃度の影響

添加する酸として、塩酸、硫酸及び硝酸について比較検討した。硝酸を用いた場合吸光度が最大であり、その減少速度も最も遅くなることが分かった。更に、定量操作に従い添加する硝酸の濃度を変化させ、その影響について調べた。0.1~10 M では、発色後 3 分における吸光度は、濃度による差がほとんど認められなかった。しかし、添加する硝酸の濃度が高いほど吸光度の減少速度が小さくなる傾向があり、2 M 以上で減少速度は一定になった。この結果から、2 M 硝酸を 1 ml 添加することにした。

* 山口大学工業短期大学部工業化学科: 755 山口県宇部市常盤台