トリメチルシリル化分離-冷却捕集-ガスクロマト グラフィーによる希薄溶液中のフッ化物の定量

山谷和久[®]， 大迫なぎさ， 塩田寛司， 近藤章司， 吉田 稔*

(1986 年 9 月 19 日受理)

生成したトリメチルフルオロシラン (TMFS) を冷却したカラム中に捕集濃縮し，これを水素フレイムイオン化検出器付き GC で測定して試料水中の ppb レベルのフッ化物の定量を行った。反応容器 (100 cm³) 中に試料溶液 50 cm³，塩酸 22 cm³，トリメチルクロロシラン飽和塩酸溶液 3 cm³ を加え，次に窒素を流量 50 cm³ min⁻¹ で流して生成した TMFS を溶液から分離し，ドライアイスとアセトンで冷却したカラム (充てん剤：2% OV-3 シリコン/ユニポート HP) に捕集して濃縮する。TMFS の全量を，市販 GC 装置の流路を改修した注入装置でカラムに瞬時に注入し，測定する。本法の定量範囲は 0.3 ppb 以上で，10 ppb 標準溶液の測定結果は，確率水準 95% で 10.0±0.18 ppb であった。天然試料中に存在するほとんどのイオンは妨害しなかった。

1 緒 言

フッ化物イオンの微量定量法としてはイオン選択性電極法及びアリザリンコンプレクソン吸光光度法が広く用いられている。これらの方法では 0.1~0.05 ppm 以下の低濃度の試料を正確に分析することは難しく，前処理としてフッ化物イオンを妨害成分から分離し，又濃縮する必要がある。

分離濃縮法としてはジルコニウム形陽イオン交換樹脂によるイオン交換吸着法¹⁾²⁾，ジルコニウム担持活性炭による吸着濃縮法³⁾⁴⁾，シリル化反応によるトリメチルフルオロシラン (TMFS) の有機溶媒抽出法⁵⁾ などがある。又，TMFS の揮発性 (bp. 16.4 °C) を利用する方法として微量拡散法⁶⁾⁷⁾ と蒸留法⁸⁾ がある。これらの方法はいずれも生成した TMFS をアルカリ溶液に捕集して電極法などで定量するもので，分離効率は優れているが TMFS としての定量が高感度で行えることを利用していない。

水素フレイムイオン化検出器 (FID) 付き GC 装置を用いた場合，フッ化物イオンの検出感度は 1~5 ng と高い。一般に GC では，少量の試料水に酸とトリメチルクロロシラン (TMCS) を添加し，生成した TMFS をベンゼン⁹⁾，トルエン¹⁰⁾，ヘキサン¹¹⁾ などの有機溶媒で抽出し，内標準として 2-メチルブタンを用いて定量す

る。この方法は共存イオンによる影響¹⁰⁾ がほとんどなく低濃度のフッ化物が定量できるが，TMFS の抽出率は低く濃縮効果はせいぜい 4 倍程度であり，又 GC 装置への注入量は 10 mm³ 以下と少ないため抽出液の利用効率が悪い。従って，更に低濃度のフッ化物を定量するには溶媒抽出による GC には限界がある。そこで本法では極低濃度 (0.3~10 ppb) のフッ化物試料水 50 cm³ に，TMCS 飽和塩酸溶液を加えて生成した TMFS を窒素でガス抽出し，冷却したカラム中に捕集濃縮して GC で定量した。又，アルミニウムイオンが原子比で 10000 倍共存しても 0.3 ppb 以上のフッ素が精度良く定量できた。

3 装置及び試薬

2.1 装 置

GC-FID：島津製 GC-4CM 型 GC-FID のキャリヤーガス流路の一部を改修して使用した。

データ処理装置：島津製クロマトパック C-R1B を使用した。

その他：Barnsted 製ナノビュー II 超純水製造装置，日本精機製作所製 NS-600 型超音波洗浄機などを使用した。又，器具としてフナコシ薬品製可変式精密マイクロビペット及びガスクロ工業製流路切り替え三方コックを用いた。

2.2 試 薬

フッ素標準溶液 (100 ppm)：特級フッ化ナトリウムを用い 100 ppm 保存溶液を調製¹⁰⁾ し，50 ppb 以下の溶

* 東京工業大学理学部化学科：152 東京都目黒区大岡山 2-12-1

液は使用時に調製した。

TMCS 飽和塩酸溶液: 分液漏斗の塩酸 100 cm^3 に TMCS (Merck 製, GC 用標準品) 1 cm^3 を加え, 15 分間振り混ぜてこれを飽和させた。静置後, 下層の塩酸溶液をガラス瓶に保存した。

カラム充てん剤: 2% シリコン OV-3/ユニポート HP 80~100 メッシュを使用した。

冷却剤: 市販のドライアイスを砕き, 小塊状のものをアセトンと混合して使用した。

その他の試薬類はすべて特級品を用いた。

3 実 験

3.1 捕集装置

試料溶液中のフッ化物イオンを TMCS と反応させ, 生成した TMFS を窒素で抽出し, 冷却捕集する装置を Fig. 1 に示す。

Fig. 1 Schematic diagram of apparatus for generation and collection of trimethylfluorosilane (TMFS)

(A): gas flow rate regulator, (B): TMFS-generating vessel, (C): water trap and collecting column; a: glass tube with conc. phosphoric acid, b: level flask, c: polyvinylchloride tube, h_1 and h_2 : layer height, d: reaction vessel (100 cm^3), e: gas inlet tube with sintered glass filter ball (pore size $20\sim30\mu\text{m}$), f: ball joint, g: water trap, i: collecting column, j: dewar flask, k: acetone-dry ice, l: wire gauze

3.1.1 ガス流量調整部 ガス流量調整器 {Fig. 1 (A)} の 2 本のガラス管 ($40\phi\times1200\text{ mm}$) にはリン酸 (85%) を入れた。目的の流量を得るには水準器 (b) を上下させて液圧を調整し, 気泡が連続的に液面から出る状態にして高圧ガス容器から窒素を流した。せっけん膜流量計により流量を正確に測定し, 液柱 (h_2) と流量の関係を作図しておく。

3.1.2 TMFS 生成部 TMFS 生成部 {Fig. 1 (B)} の反応容器はすり合わせ付き試験管 (100 cm^3) を用い, 生成した TMFS を効率よく気相抽出するためにガス導入管の先端にボールフィルター (孔径 $20\sim30\mu\text{m}$) を付けた。

3.1.3 水分除去部 TMFS 抽出ガス中の水分は Fig. 1 (C) に示す水分トラップ管 (外筒管 15ϕ , 内管 $6\phi\times400\text{ mm}$) を用いて凍結除去した。

3.1.4 TMFS 捕集部 捕集カラムは内径 3 mm , 長さ 75 cm のガラス U 字管に充てん剤を詰め, 窒素を流しながら約 260°C で 48 時間加熱処理しておく。作製した捕集カラムとそのアダプターを Fig. 2 に示す。捕集装置からカラムを円滑に脱着させるために, ジュワー瓶 ($145\phi\times450\text{ mm}$) 中のカラムとトラップ管が入る場所を金網で囲み, ドライアイスが詰まるのを防いだ。又, このジュワー瓶はジャッキに載せ上下にスライドさせた。捕集装置の冷却していない部分にはシリコンゴム被覆ニクロム線を巻き, 加熱して水分や TMFS の吸着を防いだ。

Fig. 2 Collecting column

a: ball joint, b: adaptor, c: special four way stopcock, d: Teflon coupling joint, e: silica wool, f: collecting column ($3\phi\times700\text{ mm}$) packed with 2% OV-3 on Uniport HP 80/100, g: syringe needle, h: Teflon plug

3.2 捕集 TMFS の GC 装置導入方法

GC 装置のキャリアーガス流量に変化を与えずに捕集 TMFS を GC 装置に導入する装置の概略図を Fig. 3 に示す。市販 GC 装置のキャリアーガス流路管に切り換え三方コックを付け, その出口の一方を正規の流路 (e)

Fig. 3 Schematic diagram of an injection device of the gas chromatograph

A : analyzing unit, B : pressure regulating unit, C : basic unit; a : sample injection port, b : syringe needle and Teflon plug, c : adaptor for collecting column, d : swage lok joint, e : carrier gas injection part, f : greaseless three way stopcock, g : copper tube

に、他方をアダプター (c) に接続する。アダプターの側枝の先端にはテフロンプラグを付け、注射針を通して捕集 TMFS を GC 装置に導入した。

3.3 定量操作

Fig. 1 のようにセットした水分トラップ管と捕集カラムを 15 分間予備冷却する。その間に、反応容器に水 75 cm³ を入れ、キャリアガスに対する抵抗を定量条件と同一に調整しておく (ガス流量 50 cm³ min⁻¹)。

次に新たな反応容器中に試料溶液 50 cm³、濃塩酸 22 cm³ 及び TMCS 飽和塩酸溶液 3 cm³ を加え、捕集装置にセットし、窒素を 14 分間流して TMFS を捕集する。次にジュワー瓶を下げてカラムを装置から取り外し、これを GC 装置の注入装置 (Fig. 3) のアダプター (c) に連結し、キャリアガスを f→c→a 方向にベースラインが安定するまで流す。その間、捕集カラムを温水 (約 80 °C) で 3 分以上暖めておく。次にガスを捕集カラム中を通して TMFS を GC に導入する。TMFS の保持時間は 18.6 秒で、このピーク面積を計算しフッ素を定量する。GC 装置の設定条件は、カラムの径及び長さ 3 φ×1 m、キャリアガス流量 60 cm³ min⁻¹、カラム温度 60 °C、注入温度 140 °C、感度 10 Mohm、レンジ 0.08 V である。

4 実験結果及びその考察

4.1 水分トラップ管と捕集カラムの予備冷却時間

水分トラップ管と捕集カラムの予備冷却は 10 分間以上を要したため、安全を見込み 15 分間冷却することに

した。TMFS 抽出ガスを直接カラムに通すとガス中の水分が凍結し流量が変化したり、充てん剤の劣化を促進するため、水分は除去する必要がある。

4.2 捕集カラムの長さ

窒素流量と捕集時間を一定にして捕集カラムの長さとその捕集量について検討した。冷却していないカラム、又冷却していても充てん剤の入っていないカラムは TMFS を全く捕集しない。TMFS 捕集量はカラムを長くするほど増大するが、長すぎると GC 装置に注入するときガス漏れを起こす。GC カラムの長さを 1 m としたときのガス漏れを起こさない限界の長さは、67 cm であったため、本法では捕集カラムの長さを 63 cm とした。

4.3 キャリヤーガス流量と捕集時間の関係

10 ppb のフッ素標準溶液 50 cm³ を用いてキャリアガス流量と捕集時間の検討を行った。その結果を Fig. 4 に示す。窒素で運ばれてきた TMFS が冷却された充てん剤に吸着されると同時に、吸着された TMFS の一部がキャリアガスによって脱離されるため、TMFS の捕集量はある捕集時間で極大を示す。極大捕集量はカラムの冷却温度に依存し、キャリアガス流量と捕集時間に大きく影響される。流量が大きいほど捕集

Fig. 4 Optimum nitrogen-passing time for the collection of TMFS as a function of flow rate

● : 68 cm³ min⁻¹, ● : 60 cm³ min⁻¹, ◐ : 48 cm³ min⁻¹, ○ : 39 cm³ min⁻¹

極大値に達する時間が短く, 又離脱速度も早かった. TMFS の捕集はキャリアガス流量を $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, 捕集時間を 14.0 分としたとき再現性の良い結果が得られた. 作製したガス流量調整器による流量調整の精度は大変良く, 液柱の高さ (h_1+h_2) を 156 cm に固定すると, $50.07 \pm 0.17 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ($n=10$) となった. 本実験では実用性を重視し, 冷却剤として入手が容易なドライアイスとアセトンを使用した. ジュワー瓶の中心部の温度は -75°C であった.

4.4 TMCS を飽和させる酸の種類と濃度

試料溶液に極微量の TMCS を添加する方法として, TMCS が水溶液にほとんど溶解しないことを利用し, TMCS を使用する酸に飽和させ, その溶液を数 cm^3 添加する方法を用いた. TMCS を飽和させるのに最適な酸の種類の検討を行った結果, TMFS のピーク面積感度は塩酸>過塩素酸, 硫酸, リン酸>硝酸の順となり, 塩酸が最適であり, 塩酸濃度が高いほど増大し, 濃塩酸を用いたときが最大であった.

4.5 TMCS 飽和濃塩酸溶液の添加量

試料溶液 50 cm^3 に濃塩酸を加え最終塩酸濃度を 4 M に調整し, TMCS 飽和濃塩酸溶液の添加量を検討した. TMFS の面積感度は 3 cm^3 添加したときが最大で, 3 cm^3 以上ではわずかに減少した. TMCS 飽和濃塩酸溶液を 3 cm^3 添加したときクロマトグラムのピークは 7 個存在し, TMFS の保持時間は最も短く 18.6 秒であった. 残り 6 個のピークは TMCS の加水分解生成物により, それらの保持時間は $28.2, 31.2, 40.2, 57.6, 62.4$ 及び 81.0 秒である. これらのピーク面積を比較すると, フッ化物イオン量が 5 ppb に相当する TMFS のピーク面積を 100 とすると, TMCS の加水分解生成物の各ピーク面積は保持時間の小さい順に $0.58, 0.49, 1160, 2.05, 21.76$ 及び 8.08 であった. この条件下では TMFS ピークに最も近いピーク面積は無視できる. しかし TMCS 飽和濃塩酸溶液の添加量を更に増すと, 最も近い加水分解生成物のピークが無視できなくなるため, 本法では TMCS 飽和濃塩酸溶液の添加量を 3 cm^3 とした.

4.6 反応溶液の酸濃度

試料溶液 50 cm^3 に TMCS 飽和濃塩酸溶液 3 cm^3 と濃塩酸を添加し, 反応溶液中の酸濃度の検討を行った. 酸濃度が高いほど面積感度が増大したが, 使用した反応容器 (100 cm^3) では濃塩酸添加量 22 cm^3 が体積の上限

であり, このときの酸濃度は 4 M であった.

4.7 試料採取量

$0.5 \mu\text{g}$ のフッ化物イオンを含む水溶液を用いたとき, 試料量が 30 から 50 cm^3 でフッ素の回収率は 100% であった. 本法では試料採取量を反応容器の許容量の限界である 50 cm^3 とした.

4.8 検量線

3.3 の定量操作に従って作成した検量線は, 使用した塩酸中に極微量のフッ化物イオンが存在するため (一例で, 7.0 ppb) 原点を通らないが直線となり, 0.3 ppb 以上のフッ化物が精度良く定量できた. 10 ppb フッ素標準溶液の分析値の測定結果は, 確率水準 95% において $10.0 \pm 0.18 \text{ ppb}$ であった. 本法は従来の溶媒抽出法^{9)~11)}と異なり, 多量の試料溶液から濃縮捕集した TMFS の全部を GC 装置に注入するため, 従来法では不可能であった低濃度のフッ化物イオンが定量できる.

Table 1 Effect of main components of igneous rocks on the recovery of $0.5 \mu\text{g}$ of fluoride

Ion	Amount/ mg	Weight ratio	Found/ μg	Recovery, %
I				
Al ³⁺	0.5	1000	0.49 ₅	99.0
	2.5	5000	0.49 ₈	99.6
II				
Al ³⁺	5.6	11200	0.50 ₆ 0.51 ₆	101 103
Ca ²⁺	2.5	5000		
Mg ²⁺	1.3	2600		
Fe ³⁺	3.0	6000		
Ti(IV)	0.49	980		
Mn ²⁺	0.16	320		
K ⁺	8.00	16000		
Na ⁺	170		0.51 ₄	103
SiO ₂	4.0	8000		
III				
Al ³⁺	5.0	10000	0.51 ₄	103
Ca ²⁺	5.0	10000		
Mg ²⁺	11.0	22000		
Fe ³⁺	5.5	11000		
Ti(IV)	1.08	2160		
Mn ²⁺	0.3	600		
K ⁺	7.2	14400		
Na ⁺	110			
SiO ₂	4.0	8000		

Simulated solutions which contain possible maximum amounts of main components of crustal igneous rocks(II) or ultrabasic rocks(III) in 50 ml (Assuming 50 mg rock sample are dissolved after fusion with $300 \text{ mg Na}_2\text{CO}_3$).

4.9 共存イオンの影響

10 ppb フッ化物イオン溶液 50 cm³ に含まれる各種陽イオンの影響を Table 1 に示す。岩石試料 50 mg を炭酸ナトリウムで融解し、直接本法で定量することを考慮し、人工火成岩試料溶液(II)と人口超塩基性岩試料溶液(III)を調製し、フッ素の回収率を検討した結果妨害が認められなかった。10 ppb 標準溶液の回収率は確率水準 95% において $101.1 \pm 2.3\%$ であった。

著者らはさらにアルミニウムやシリカが多量に共存する試料中のフッ素を、ヘキサメチルジシラザンを用いてシリル化蒸留後、イオン選択性電極を用いて定量する方法を報告した⁸⁾。ヘキサメチルジシラザンを用いた場合シリル化時の酸濃度は比較的低く、アルミニウムイオンが妨害するのでピロリン酸でマスキングした。本法で共存イオンの影響がほとんどなかったのは、シリル化時の酸濃度が 4 M と非常に高いためと思われる。

(1985 年 7 月, 第 46 回分析
化学討論会において一部発表)

文 献

- 1) 國分信英, 小林稔季, 山崎 昶: 分化, **29**, 106 (1980).
- 2) N. Kokubu, A. Yamasaki: *Rep. Univ. Electro Comm.* 33-2 (Sci. & Tech. Sect), 257 (1983).
- 3) H. Hashitani, M. Okumura, K. Fujinaga: *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **320**, 774 (1985).
- 4) 橋谷 博, 奥村 稔, 藤永 薫: 日化, **1986**, 847.
- 5) R. Bock, H. J. Semmler: *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **230**, 161 (1967).
- 6) R. Sara, E. Wannien: *Talanta*, **22**, 1033 (1975).
- 7) 吉田 稔, 横原頼子, 桂 敬: 日化, **1978**, 1375.
- 8) K. Tsuchiya, T. Imagawa, K. Yamaya, M. Yoshida: *Anal. Chim. Acta*, **176**, 151 (1985).
- 9) J. A. Fresen, F. H. Cox, M. J. Witter:

Pharm. Weekblad., **103**, 909 (1968).

10) 山谷和久, 吉田 稔: 日化, **1984**, 563.

11) M. Noshiro, T. Yarita, S. Yonemori: *Bunseki Kagaku*, **32**, E403 (1983).

☆

Determination of fluoride in very dilute solutions after separation and concentration as trimethylfluorosilane by GC. Kazuhisa YAMAYA, Nagisa OOSAKO, Hiroshi SHIOTA, Shoji KONDO and Minoru YOSHIDA (Department of Chemistry, Faculty of Science, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1, Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152)

Fluoride ion in aqueous matrix is determined at the parts per billion level by a combination of trimethylfluorosilane (TMFS) generation, concentration in cryogenic column and gas chromatographic determination with flame ionization detector. A 50 cm³-aliquot of a sample solution is transferred into a reaction vessel. To it are added 22 cm³ of hydrochloric acid and 3 cm³ of hydrochloric acid saturated with trimethylchlorosilane (TMCS). The produced TMFS is stripped from solution by passing nitrogen through a sintered glass filter ball (flow rate: 50 cm³ min⁻¹). Then, it is collected for 14 min in a concentrating column cooled in an acetone-dry ice bath. The TMFS thus collected is injected all at once into the GC column (packing: 2% OV-3 on Uniport HP) and the fluoride is determined from the calibration curve for computing peak area. The proposed method is applied to determine 0.3 to 10 ppb of fluoride in aqueous solution. The average value obtained by measuring of the 10.0 ppb standard solution with the 95% confidence limit is 10.0 ± 0.18 ppb. Most ions encountered in natural samples do not interfere.

(Received September 19, 1986)

Keyword phrases

determination of fluoride; trimethylsilylating volatilization; trimethylfluorosilane concentration by cooling; trimethylfluorosilane determination by GC; concentrating column cooled in acetone-dry ice bath.