

天然水中の微量ホウ酸とテトラフルオロホウ酸イオンの分別定量

磯 崎 昭 徳*

(1975 年 2 月 12 日受理)

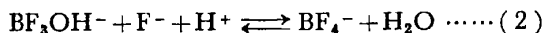
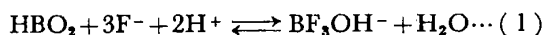
微量のホウ酸とテトラフルオロホウ酸イオン (BF_4^-) が共存しているとき、各々を正確に定量するために、メチレンブルーを用いた抽出吸光度定量法について検討した。

妨害物質が少ない試料では、 BF_4^- はメチレンブルーを加えジクロルエタンで抽出し定量する。水相に存在するホウ酸は、硫酸及びフッ化水素酸により BF_4^- を生成させてから、同様に定量する。妨害物質が多い試料では、あらかじめアルカリ性過酸化水素水で処理した後、全ホウ素を定量する。別に試料を採り、 BF_4^- を抽出し分離してからホウ酸のみ定量する。 BF_4^- は両者の差から求める。

基礎的な定量条件を吟味し、火山ガス凝縮水を含めた天然水に適用し満足すべき結果を得た。

1 緒 言

ホウ酸は酸性溶液中でフッ化水素酸により、テトラフルオロホウ酸イオンを生成する。



上記の生成反応は $[\text{HF}]/[\text{HBO}_2]$ を十分大きくし、又温度が高ければ短時間で平衡に達する。又、 BF_4^- はメチレンブルーと比較的安定なイオン対として、ジクロルエタンに抽出される。著者らはメチレンブルーを用いて極微量のホウ素を抽出吸光度定量するために、 BF_4^- の生成を含めた定量条件を詳細に検討した¹⁾。更にこの方法を適用して普通の天然水中の全ホウ素の定量法を報告した²⁾。

普通の天然水において、ホウ素は大部分ホウ酸として存在している。 BF_4^- は上記の反応式のように強酸性でしかもホウ素<フッ素である天然の物質——火山性の酸性泉、あるいは酸性の火山ガス凝縮水——などに含まれている。大西³⁾ は天然水における BF_4^- の存在について報告しているが、定量操作には検討すべき点がある。

なお、 BF_4^- は加水分解を受け、これを阻止するためには pH を低く保つ必要がある⁴⁾ と言われているが、細かい点については明らかでない。加水分解を考えると、 BF_4^- を含む試料の保存は注意しなければならない。

著者らは火山ガス凝縮水中の全ホウ素の定量法⁵⁾ を報告した。この定量法及び既報の定量操作²⁾ を応用し、更

に基礎実験を追加し、微量のホウ酸と BF_4^- を正確に分別定量する方法を試みた。

2 実験結果と考察

2.1 試薬と器具

BF_4^- 標準溶液 (0.25 $\mu\text{g B/ml}$) : 2.5 $\mu\text{g B/ml}$ のホウ酸標準溶液 50 ml をポリエチレン製メスフラスコにとり、これに 5% フッ化水素酸 5 ml を加えて 24 時間以上放置する。これを水で希釈して 500 ml にする。この標準溶液は長期間保存しても変化しない。又、この溶液に含まれる未反応のフッ化水素酸は以下の実験に対して影響を与えない。

分液漏斗：容量 50 ml、日本医理化プラスチック製。その他の試薬類並びに器具は既報¹⁾²⁾⁵⁾⁶⁾ に述べたものを使用した。

2.2 全ホウ素の定量法²⁾

普通の天然水を対象としたときの定量操作の要点は次のとおりである。

約 50 ml のポリエチレン製分液漏斗に試料を取り、これに 1N 硫酸 3 ml と 5% フッ化水素酸 3 ml を加え、更に水を加えて 20 ml にし、室温で約 30 分放置する。次に 0.001 M メチレンブルー溶液 3 ml とジクロルエタン 10 ml を加えて 1 分間激しく振り混ぜる。静置後有機相を完全に分離して、0.001 M 硫酸銀溶液 5 ml 入れてある別の分液漏斗に移し、1 分間振り混ぜて洗浄する。静置後ジクロルエタン相を 10 mm のセルに移し、ジクロルエタンを対照液として、波長 660 nm で吸光度を測定する。検量線は空試験の吸光度を差し引いて作成

* 日本大学理工学部工業化学科：東京都千代田区神田駿河台 1-8

する。検量線は Fig. 1 の (a) に示すようにわずかに曲がるが、(0.05~1.0) μg の極微量のホウ素が ± 0.02 μg 以内の誤差で簡単に定量できる。

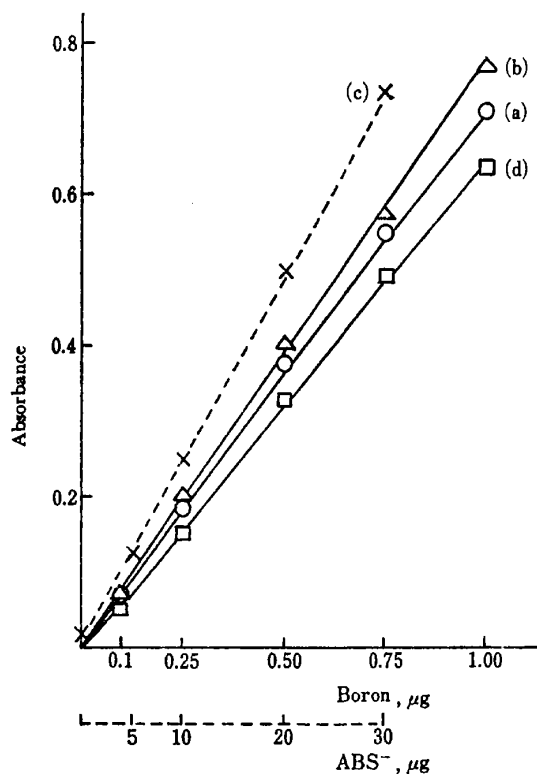


Fig. 1 Calibration curves

(a) Boric acid, (b) BF_4^- , (c) ABS^- : For ordinary natural waters; (d) Boric acid: For condensed water from a fumarole; (a), (b), (d): Against blank; Temperature: (20~23)°C

2.3 BF_4^- ・メチレンブルーイオン対の抽出実験

抽出率及び BF_4^- を水相から完全に分離する抽出回数を求めるために、抽出実験を行った。分液漏斗に BF_4^- 標準溶液 4 ml をとり、1N 硫酸 3 ml 及び 5% フッ化水素酸 3 ml を加えたとき、及びこれらの酸を加えない場合について、抽出時の水相を 20 ml とし放置せず、以下 2.2 に従い吸光度を測定する。有機相を分離した水相に再びジクロロエタン 10 ml を加えて同様に操作する。この操作を更に 2 回繰り返した。なお、空試験についても同様の実験を行った。抽出回数と吸光度との関係を Fig. 2 に示す。酸性溶液から BF_4^- を 99% 以上抽出するためには、3 回の抽出操作が必要であり、1 回では 70% が抽出される。酸を加えない場合は 2 回で 99% 以上抽出され、1 回で 90% が抽出される。

ホウ素が BF_4^- の状態であれば、生成条件である硫酸及びフッ化水素酸の添加は不必要であり、かつ抽出率から考えても添加しないほうが良い。2.4.1 の定量操作

(1) により検量線を作成したところ、Fig. 1 の (b) のようにホウ素 1.0 μg まで直線となり再現性が良く、酸を添加した場合より温度の影響も少なかった。

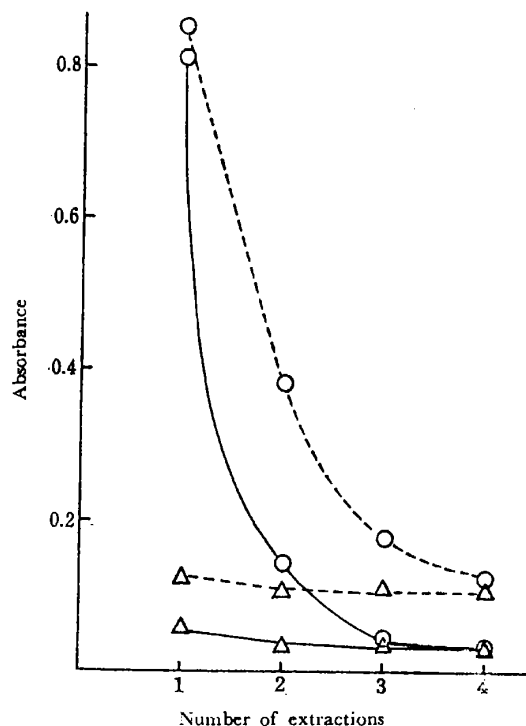


Fig. 2 Effect of number of extractions

---- Extraction from acid solution containing 3 ml of 1N H_2SO_4 and 3 ml of 5% HF; — Extraction from solution containing no acids; Δ Reagent blank; $\circ$ BF_4^- (1.0 μg as boron); Temperature: 23°C

2.4 妨害イオンの少ない試料

2.4.1 定量操作 (1) ホウ素がホウ酸の状態では、メチレンブルーによりジクロロエタンに抽出されないことを確認した²⁾。ホウ酸と BF_4^- を含む試料をポリエチレン製分液漏斗に取り、0.001 M メチレンブルー溶液 2 ml 及び水を加えて 15 ml とする。ジクロロエタン 10 ml を加えて 1 分間振り混ぜる。静置してきれいに 2 相に分かれたら、ジクロロエタン相を完全に分離して 0.01 M 硫酸銀溶液 5 ml で洗浄し、以下 2.2 と同様にして吸光度 (I) を求める。Fig. 1 の検量線 (b) から BF_4^- を定量する。

抽出後の水相に再びジクロロエタン 10 ml を加え、1 分間振り混ぜて静置後ジクロロエタン相を完全に分離する。水相に 1N 硫酸 3 ml と 5% フッ化水素酸 3 ml を加え、室温で約 30 分放置する。次に 0.001 M メチレンブルー溶液 2 ml とジクロロエタン 10 ml を加え、以下 2.2 と同様にして吸光度 (II) を求める。Fig. 1 の検量線 (a) からホウ酸を定量する。

この定量法は海水、雨水などに適用でき、かつ BF_4^-

の加水分解を追求する実験に有効である。

2.4.2 共存イオンの影響 2.2 の定量操作における妨害イオンの除去法は詳細に報告した²⁾。すなわち、上記の BF_4^- の定量操作 (1) のように、洗浄液に 0.01 M 硫酸銀溶液 5 ml (銀イオンとして 10mg) を用いることにより、通常試料に存在する程度の妨害イオンは除去できた。一方塩素イオン 5mg, 臭素イオン 1mg, ヨウ素イオン及びチオシアン酸イオン 0.01mg が各々存在すると、 BF_4^- の定量値は約 (10~15)% のプラスの誤差を生じた。しかし抽出する前に 0.01 M 硫酸銀溶液 5 ml を添加すると、このような誤差は生じなくなる。なお、この方法でも 0.01 mg の硝酸イオン及びクロム酸イオンの妨害は除去できない。

又、河川水中に含まれるアルキルベンゼンスルホン酸イオン (ABS^-) は、2.4.3 に従って分離しなければならない。

2.4.3 定量操作 (2) 著者らは先に微量の ABS^- のメチレンブルーによる吸光度定量法について報告した⁶⁾。 ABS^- ・メチレンブルーイオン対はジクロロエタン及びクロロホルムなどに抽出されるが、妨害物質の影響の少ないクロロホルムを抽出溶媒に用いている。0.1 ppm 程度の BF_4^- が存在しても、クロロホルムにはほとんど抽出されずかつ ABS^- の定量値に影響を及ぼさない。ジクロロエタンを用いた場合、 ABS^- と BF_4^- の分離は困難であった。なお大西³⁾は ABS^- をメチレンブルーを用いずジクロロエタンだけで抽出しているが、試みたところ全く ABS^- は抽出されず水相に残留した。

ABS^- 、 BF_4^- 及びホウ酸を含む試料 10 ml をポリエチレン製分液漏斗に取り、0.1N 硫酸 0.5 ml と 0.015 %メチレンブルー溶液 1 ml を加え、次いでクロロホルム 10 ml を加えて 1 分間振り混ぜる。静置後クロロホルム相を酸性メチレンブルー溶液 10 ml 入れてある別の分液漏斗に移し 1 分間振り混ぜる。静置後クロロホルム相を 10 mm のセルに入れ、水を対照液にして 653 nm で吸光度 (III) を求める。Fig. 1 の検量線 (c) から ABS^- を定量する。一方、抽出後の水相に再びクロロホルムを加え、残っている ABS^- を抽出し分離する。水相からは 2.4.1 に従って BF_4^- 及びホウ酸を定量する。

定量値の信頼性を確認するために、ホウ酸、 BF_4^- 及び ABS^- の既知量を取り 2.4.1 並びに 2.4.3 の操作に従って得た結果を Table 1 に示す。

ホウ素として 3.0 μg の BF_4^- が存在すると、水相に BF_4^- が残留し (II) の吸光度が増大し見掛け上ホウ酸として定量される。しかし 1 μg 以下では $\pm 0.02 \mu\text{g}$ 以内の精度で、 BF_4^- と同時にホウ酸が定量される。又、

Table 1 Determination of BF_4^- , H_3BO_3 and ABS^- by the procedure (1), (2)

Taken (μg)			Absorbance			Found (μg)		
BF_4^- -boron	H_3BO_3 -boron	ABS^-	I	II	III	BF_4^- -boron	H_3BO_3 -boron	ABS^-
—	—	—	0.060	0.097	—	—	—	—
1.00	—	—	0.813	0.114	—	1.00	(0.02)	—
—	0.10	—	0.068	0.175	—	—	0.11	—
—	1.00	—	0.070	0.817	—	—	0.99	—
0.10	0.10	—	0.115	0.176	—	0.09	0.11	—
1.00	1.00	—	0.821	0.809	—	1.01	0.98	—
3.00	—	—	1.34	0.202	—	—	(0.14)	—
—	—	—	0.056	0.071	0.008	—	—	—
—	—	5	0.060	0.085	0.124	—	—	5
—	—	30	0.057	0.081	0.735	—	—	30
0.10	0.10	5	0.122	0.168	0.129	0.09	0.12	5
1.00	1.00	30	0.830	0.805	0.745	1.02	1.02	31

ABS^- が含まれているときも、同一試料から 3 成分をほぼ満足すべき結果で分別定量できることが分かった。

2.5 妨害イオンの多い試料

火山ガス凝縮水は塩素イオンを含む強酸性である試料もあり、多量の硫化物、亜硫酸イオンを含んでいる。多量の妨害イオンを硫酸銀だけで除去することは困難で、従って BF_4^- とホウ酸は 2.4.1 の操作で同時に定量できない。

そこで、妨害物質をアルカリ性過酸化水素水を用い加熱分解し、全ホウ素を定量する⁵⁾。別に試料をとりメチレンブルーとジクロロエタンを加え BF_4^- を分離する。水相をアルカリ性過酸化水素水で処理し、ホウ酸のみを定量する。 BF_4^- は両者の差から求められる。

2.5.1 塩酸性における BF_4^- の分離 BF_4^- を抽出するために、試料 (火山ガス凝縮水) を採取し下記の条件にしたときの塩酸濃度は、今回の試料では 0.01 N 以下であった。 BF_4^- 標準溶液 4 ml をとり、0.001 M メチレンブルー溶液 1 ml 及び塩酸を抽出時 0.01 N になるように加え、更に水を加えて 12 ml とする。ジクロロエタン 10 ml を加え抽出し、静置後ジクロロエタンを対照液にして 660 nm で吸光度を求める。抽出回数と吸光度の関係を空試験を含めて検討すると、 BF_4^- を 99% 以上抽出するためには、抽出操作は 3 回必要であった。

2.5.2 メチレンブルーの紫色化合物の除去 メチレンブルーはアルカリ性で煮沸すると、Methylene Violetなどを生成する⁷⁾。白金ざらに 0.001 M メチレンブルー溶液 1 ml をとり、0.5 N 水酸化カリウム溶液 1 ml と 30% 過酸化水素水 0.5 ml を加え、更に水を加えて 18.5 ml とする。沸騰している水浴中で蒸発乾固後、1

N 硫酸 4 ml と水 13 ml で溶解し、ジクロロエタン 10 ml で抽出する。有機相の吸収スペクトルは 660 nm にわずかの吸収極大を残し、570 nm 付近に強い吸収極大を示す。この紫色化合物が存在する中で、ホウ素の定量操作 (2・2) を行うと検量線の感度が非常に低下しばらつきを生じた。種々検討の結果、ジクロロエタン 10 ml で紫色化合物を 1 回抽出し分離すると、空試験の吸光度はわずか高くなるが、Fig. 1 の (d) に示す検量線が得られた。

2・5・3 定量操作 (3) 火山ガス凝縮水や温泉水中の全ホウ素の定量法は既に報告した⁵⁾。試料中のホウ酸のみの定量は、上記の検討結果により、下記の操作に従う。

分液漏斗に試料をとり、0.001 M メチレンブルー溶液 1 ml を加え液量を 12 ml とする。ジクロロエタン 10 ml を加え 1 分間振り混ぜ、静置後有機相を完全に分離する。更に 2 回ジクロロエタンを加え抽出及び分離を繰り返す。水相を白金ざらに移し、分液漏斗を洗浄した水 5 ml を加える。これに 0.5 N 水酸化カリウム溶液 1 ml と 30% 過酸化水素水 0.5 ml を加え、沸騰水中で蒸発乾固する。1 N 硫酸 4 ml と水 13 ml で溶解し分液漏斗に移し、ジクロロエタン 10 ml を加え 1 分間振り混ぜ有機相を分離する。水相に 5% フッ化水素酸 3 ml を加え約 30 分放置する。以下 2・2 の操作に従い吸光度 (IV) を求める。Fig. 1 の検量線 (d) からホウ酸を定量する。

定量操作の信頼性を確かめるために、既知量のホウ酸、 BF_4^- 及び塩酸などを添加し、上記の操作に従って得た結果を Table 2 に示す。

なお、火山ガス凝縮水試料 (Table 3, 試料番号 3) に

Table 2 Determination of H_3BO_3 by the procedure (3)

H_3BO_3 -boron taken (μg)	Added		Absorbance IV	H_3BO_3 -boron found (μg)
	BF_4^- -boron (μg)	Other substances		
—	—	—	0.173	—
0.10	—	—	0.242	0.10
1.00	—	—	0.816	1.00
0.10	1.00	—	0.257	0.13
1.00	1.00	—	0.820	1.01
—	—	0.12N HCl 1 ml	0.169	—
1.00	1.00	0.12N HCl 1 ml	0.809	0.98
—	—	0.12N HCl 1 ml S^{2-} 1 mg SO_3^{2-} 1 mg	0.205	(0.04)†
1.00	1.00	0.12N HCl 1 ml S^{2-} 1 mg SO_3^{2-} 1 mg	0.851	(1.06)†

† These values contain the amount (about 0.03 μg) of boron in sulfur compounds

ついて、ホウ素 (ホウ酸) 0.20 μg を添加し、回収実験を試みたところ回収量と添加量との差は 0.03 μg で、ほぼ満足すべき回収率であった。

2・6 天然水中のホウ酸及び BF_4^- の定量結果

1 例として河川水、海水中のホウ酸と BF_4^- 並びに ABS^- について定量操作 (2) により、又火山ガス凝縮水中のホウ酸と BF_4^- について定量操作 (3) により定量した結果を Table 3 に示す。なお、海水は 100 倍に希釈したものを試料として 10 ml 用いた。既報²⁾で海水中に BF_4^- が存在しないことを示唆したが、本報で河川水を含めて再確認した。この点については大西³⁾も同様な結論を報告している。又、火山ガス凝縮水には BF_4^- を含むものがあり、ホウ酸と BF_4^- の割合は試料によってかなりの相違が認められた。

Table 3 Analytical results of BF_4^- , H_3BO_3 and ABS^- in natural waters

No.	Sample	Date of analysis	Total boron (ppm)	H_3BO_3 -boron (ppm)	BF_4^- -boron (ppm)	ABS^- (ppm)
1	River water, Tama-river Oct. 31, 1974	Dec. 5, 1974	{ 0.088 0.085 0.084	{ 0.088 0.085 0.082	{ 0 0 (0.002)	{ 0.60 0.65 0.60
2	Sea water, Tori-island March 12, 1974	Oct. 31, 1974	{ 4.6 4.5	{ 4.6 4.5	{ 0 0	{ 0 0
3	Condensed water Kagoshima Iō-zima Okabeshita, Aug. 24, 1973	Aug. 9, 1974	{ 0.44 0.45	{ 0.44 0.42	{ 0 (0.03)	—
4	Condensed water Kagoshima Iō-zima Arayama, Aug. 23, 1973	Sept. 28, 1974	{ 23.8 24.0 24.0	{ 3.5 3.3 3.5	{ 20.3 20.7 20.5	—

火山ガス凝縮水原液を希釈して定量し、数日後、同希釈試料を再び定量したところ、 $[\text{H}_3\text{BO}_3]/[\text{BF}_4^-]$ が非常に大となった。これは原液を希釈したため、酸及びフッ素濃度低下により、加水分解によって BF_4^- がホウ酸に変化したと考えられる。なお、火山ガス凝縮水は試料採取時から定量する時点までの、原液保存中にホウ酸と BF_4^- との濃度比が変化する可能性があり、又上記に述べた加水分解による影響を考慮すると、分別定量には十分注意しなければならない。

河川水試料 (Table 3, 試料番号 1) について、ホウ素 (ホウ酸) の 8 回の定量の標準偏差率は 4.1% であり、火山ガス凝縮水 (Table 3, 試料番号 4) は 6.7% を得た。

3 結 言

定量操作 (1) は海水及び BF_4^- の加水分解などを基礎的に検討する方法として、定量操作 (2) は ABS^- を含む河川水に対して適用される。又、定量操作 (3) は地球化学の面から、特に火山ガス凝縮水や温泉水中の分別定

量に好都合である。

この研究に対し、終始御指導賜りました日本大学理工学部内海 諭博士に深謝します。なお、貴重な試料を提供していただいた東京工業大学理学部小沢竹二郎博士、吉田 稔博士に深謝します。

文 献

- 1) 内海 諭, 伊藤舜介, 磯崎昭徳: 日化, **86**, 921 (1965).
- 2) 内海 諭, 磯崎昭徳, 同上, **88**, 545 (1967).
- 3) T. Onishi: *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **42**, 127 (1969).
- 4) J. Coursier, et al.: *Anal. Chim. Acta*, **13**, 379 (1955).
- 5) A. Isozaki, S. Utsumi: *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **47**, 2891 (1974).
- 6) 内海 諭, 伊藤舜介, 町田 弥, 磯崎昭徳: 本誌, **16**, 1213 (1967).
- 7) A. Bernthsen: *Ann. Chem.*, **230**, 169 (1885).

☆

Fractional determination of the micro amounts of boric acid and tetrafluoroborate ion in natural water. Akinori ISOZAKI (College of Science and Technology, Nihon University, 1-8, Kanda-surugadai, Chiyoda-ku, Tokyo)

Boric acid and BF_4^- in ordinary natural waters are determined by the following procedure. Thirteen milliliters of the sample solution, 2 ml of 0.001 M methylene blue and 10 ml of dichloroethane are added to a polyethylene separatory funnel, and the mixture

is shaken. The organic phase is separated from the aqueous phase and washed with silver sulfate solution. Its absorbance is measured at 660 nm for the determination of BF_4^- . Three milliliters of 1 N H_2SO_4 and 5% HF are added to the aqueous phase, and the mixture is allowed to stand for 30 min. Then, boric acid is determined by the same procedure as used for the determination of BF_4^- . The determination of boric acid and BF_4^- in a condensed water from a fumarole is as follows. After the decomposition of disturbing materials in the sample by oxidation with hydrogen peroxide, the total boron is determined by the above procedure for boric acid. Part of the sample is taken into a separating funnel, and boric acid is determined by the procedure for total boron from the aqueous phase in which the BF_4^- has been removed by extracting with methylene blue and dichloroethane. The amount of BF_4^- is the difference between the total boron and boric acid. The existence of BF_4^- in condensed water from a fumarole in Satsuma Iō-zima was confirmed. However, the presence of BF_4^- in sea and river water was not confirmed within the detection limit (0.02 μg as boron) of this method.

(Received Feb. 12, 1975)

Keywords

Boric acid in natural water

Fractional determination

Spectrophotometry

Tetrafluoroborate ion

アンチモンのヨウ化物錯体の高分子量アミン抽出による原子吸光分析

後 藤 尚*

(1975 年 3 月 13 日受理)

原子吸光法によるアンチモン定量の感度向上の目的で、アンチモンとヨウ化物イオンによりヨウ化アンチモン錯陰イオンを形成し、高分子量アミン-酢酸エチル溶液に抽出し、有機相を原子吸光分析で定量する方法と精度などについて検討した。

水相をヨウ化カリウム濃度 0.25 M, 塩酸濃度 0.8 N に調節し、1 vol% 高分子量アミン溶液を用いてアンチモン錯陰イオンを抽出し、空気-アセチレンフレイムで 2175.8 Å の波長を用いて測定した。検量線はアンチモン量 100 μg まで直線を示す。アンチモン量 50 μg における標準偏差パーセントは 1.13%であった。

共存イオンとして鉄(III), 銅(II), 鉛(II), カドミウム(II), 亜鉛(II)などは妨害しないが、スズ(II)は 1000 μg の存在で 30% の負の誤差を生ずる。

本法をガラス中のアンチモンの定量と銅地金中のアンチモンの定量に応用し好結果を得た。

* 日本大学工学部工業化学科: 福島県郡山市田村町徳定