

droborate. The detection limit was estimated to be 0.5 ng/ml of arsenic and the relative standard deviation was 2.8 % from ten replicate determinations by using 4 ml of standard solution containing 50 ng/ml of arsenic. More than 50 samples could be analyzed within one hour. This method was successfully applied to the analysis of biological and steel standard reference materials.

(Received February 6, 1984)

Keyword phrases

suction-flow hydride generation-heated quartz cell atomic absorption spectrometry; Teflon sampling suction cup; enhancement of sensitivity by air introduction; determination of arsenic(III, V) by hydride generation.

イオン選択性電極による臭化物イオン、ヨウ化物イオン及びフッ化物イオンの定量のための新技法

富田与志郎[®]， 加藤 典一， 安藤 貞一*

(1983 年 10 月 3 日受理)

濃度対電位の検量線法による各ハロゲン化物イオンの定量においては，相応するハロゲン化物イオン選択性電極の同一測定溶液(液温一定)への浸せきの繰り返しにより，徐々に測定電位が変化して，安定な測定が行えず，満足すべき正確さ，精度が得られない場合が多い．そこで，このドリフトの影響を取り除くための試みとして，各イオン電極を用いて，校正操作によりイオンメーターから電位を各イオンの濃度比例尺度値として読み取りうるようにし，各イオンの標準液と被検液とについて，全イオン強度 0.66 M, pH 5.2, 液温 (25.6±0.1)°C で，ほぼ一定の速度でかき混ぜながら，イオン電極の浸せき 5 分後ごとに，交互に濃度比例尺度で測定を繰り返し，被検液の値をその前後の標準液の値の平均値で除して，次々に濃度比を求めたところ，これらの比は，臭化物イオン，ヨウ化物イオン及びフッ化物イオンについて，正確で精度よい値となることが分かった．従って，このようにして得られる濃度比と標準液の濃度とから，被検液の濃度を正確に，精度よく求めることができる．

1 緒 言

各種のハロゲン化物イオン選択性電極¹⁾²⁾は，一定液温での使用時においても，同一測定溶液へのイオン電極の浸せきを繰り返すたびに測定電位がドリフトするので，濃度対電位の検量線法によるハロゲン化物イオンの定量では，十分満足すべき正確さと精度とを得ることが困難である．著者らの経験によれば，検量線法による限り，測定方法についていろいろ工夫をこらしても，この問題を解決することはできないと思われる．

著者らは，この現象が浸せきによるイオン選択性電極の感応膜面の状態変化に基づくものであると考え，ドリフトの影響を取り除くために，各イオン電極を用いて，校

正操作により電位を各イオンの濃度比例尺度値として読み取りうるようにし，各イオンの標準液と被検液とについて，一定液温でかき混ぜながら，交互に濃度比例尺度での測定を繰り返し，後述の方法で両液の濃度比を算出することを試みたところ，イオン選択性電極によるハロゲン化物イオンの定量の正確さ及び精度を向上させるための手掛かりを得ることができたので，報告する．

2 装置，電極及び試薬

タムゼン製恒温槽 TC 9 型
オリオン社製イオンメーター 407 型
小林鍍金工場製イオンコンピューター 61 型
堀場製作所製臭化物イオン電極 8005 型
オリオン社製ヨウ化物イオン電極 94-53A 型
オリオン社製フッ化物イオン電極 94-09A 型
堀場製作所製参照電極 2535A-05T 型

* 京都大学工学部工業化学教室：606 京都府京都市左京区吉田本町

全イオン強度調整用緩衝溶液³⁾ (TISAB): 特級硝酸ナトリウム 97 g, 特級酢酸ナトリウム 三水和物 116 g 及び特級酢酸 17 g を脱イオン水で 1 l にした。

3 実験及び結果

各実験に先立ち, それぞれのイオンの濃度既知の二つの水溶液を用いて校正を行った。溶液の調製, 浸せき時間, 付着液の除去, かき混ぜ, 液温, 塩橋, 参照電極及びその浸せき液, イオン電極などの浸せき部の温度などについては, 3.1 に記述する方法に準じた。この操作によって, 相応するイオン電極を用いて, 電位を各イオンの濃度比例尺度値としてイオンメーターで読み取ることができる。

3.1 同一溶液の濃度比例尺度での測定

$1 \times 10^{-3} \text{ M}$ の臭化ナトリウム水溶液に臭化物イオン電極を 5 分ごとに浸せきすることを繰り返して, 濃度比例尺度でのドリフトの様子を調べた。測定溶液は臭化ナトリウム原液に 1/2 倍量の TISAB を加えて調製したもので, 全イオン強度 0.66 M, pH 5.2 である。従って, 臭化物イオンの活量係数は, 同イオンの濃度が $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ 程度以下で, 一定値をとるとみなすことができる(他のイオンについても同様なことが言える)。イオン電極は, 5 分浸せき後, イオンメーターで測定値を求めてから浸せきをやめ, 濾紙(東洋濾紙 No. 2)で感応膜面及びその付近をぬぐって付着液を取り除き, 水洗をしないで直ちに浸せきし直した。溶液はマグネチックスターラーではば一定の速度でかき混ぜた。液温は恒温槽で $25.6 \pm 0.1^\circ\text{C}$ に保った。この際, 参照電極は 15% 硝酸カリウム水溶液に浸せきし, この浸せき液を液温 $25.6 \pm 0.1^\circ\text{C}$ で緩やかにかき混ぜ, 塩橋(硝酸カリウムを含む寒天橋)で浸せき液と測定溶液とを接続した。塩橋の浸せき部は, 浸せきし直す前, 濾紙で付着液をぬぐうだけにした。なお, イオン電極及び塩橋の各浸せき部は上記と同じ温度に保った。

Table 1 は S_n (濃度比例尺度での読みで, n は測定順序を示す) が時間とともにドリフトしてゆく様子を示したもので, 約 1 時間でかなり変化しており, $S_1 \sim S_{10}$ の相対標準偏差は約 2.4% に達する。これに対して, データの経時変化を考慮して, S_{n+1} をその前後の値 S_n 及び S_{n+2} の平均値で除して濃度比 r_n ($n=1 \sim 8$) を算出してみると, その相対標準偏差 (R.S.D.) は 0.42% と大幅に減少することが認められた。平均値 (Av.) は期待値 1.0000 に極めて近い。

Table 1 Readings by bromide ion-selective electrode and calculated concentration ratios (same solution)

n	Total dipping time/min	Reading (S_n)	Ratio
1	5	320	
2	10	318	1.0047 (r_1)
3	15	313	0.9952 (r_2)
4	20	311	1.0000 (r_3)
5	25	309	1.0049 (r_4)
6	30	304	0.9935 (r_5)
7	35	303	1.0008 (r_6)
8	40	301.5	0.9983 (r_7)
9	45	301	1.0033 (r_8)
10	50	298.5	
			Av. 1.0001 ($\bar{r}$)
			R. S. D. 0.42 %

$[\text{Br}^-] = 1 \times 10^{-3} \text{ M}$; $r_1 = 2S_2/(S_1 + S_3)$, $r_2 = 2S_3/(S_2 + S_4)$,; Expected ratio = 1.0000

3.2 2 溶液の濃度比例尺度での測定と濃度比の算出

上述の知見に基づいて, 二つの溶液について種々の濃度比で実験した。濃度比の選択に当たっては, イオン電極の感応膜面の変化の影響は濃度比が 1 からずれるほど大きくなることが予想されたので, まず最も良好な結果が得られると期待される場合, すなわち濃度比が比較的 1 に近い場合について試み, その後, 濃度比が多少 1 からずれた場合, 濃度比がかなり 1 からずれた場合の順に実験を行った。

3.2.1 濃度比が比較的 1 に近い場合

約 $5 \times 10^{-4} \text{ M}$ の臭化ナトリウムの二つの水溶液について, 一方を標準液, 他方を被検液として, 臭化物イオン電極を用いて浸せき 5 分後ごとに交互に測定を繰り返した。

Table 2 の S_n 及び U_n は両液の濃度比例尺度での

Table 2 Readings by bromide ion-selective electrode and calculated concentration ratios (two solutions, I)

n	Total dipping time/min	Reading		Ratio
		Standard solution (S_n)	Unknown solution (U_n)	
1	5	362		
2	10		368	1.0208 (r_1)
3	15	359		
4	20		361	1.0169 (r_2)
5	25	351		
6	30		357.5	1.0214 (r_3)
7	35	349		
8	40		353	1.0202 (r_4)
9	45	343		
10	50		350	1.0234 (r_5)
11	55	341		
				Av. 1.0205 ($\bar{r}$)
				R. S. D. 0.23 %

$[\text{Br}^-] \approx 5 \times 10^{-4} \text{ M}$; $r_1 = 2U_2/(S_1 + S_3)$, $r_2 = 2U_4/(S_3 + S_5)$,; Expected ratio = 1.0224

読みを測定順序数 n に対して示したものである。読みはドリフトしているが、これらの変化の傾向は両液についてはほぼ同じである（この場合は時間がたつにつれて減少している）。測定溶液の調製及び測定方法は 3.1 に準じて行った（以下他のイオンについてもほぼ同様である）。

臭化物イオン電極の感応膜面の経時変化を考慮して、被検液についての読み U_{n+1} を、その時間的前後の標準液についての読み S_n 及び S_{n+2} の平均値で除して、濃度比を算出すると、これらの比は正確で精度よい値を示す。計算結果を $r_1 \sim r_5$ として Table 2 の中に示す。

同様にして、約 $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ のヨウ化カリウムの二つの水溶液についてヨウ化物イオン電極で測定し、Table 3 に示す結果を得た。更に、約 $2 \times 10^{-3} \text{ M}$ のフッ化ナトリウムの二つの水溶液についても、フッ化物イオン電極で測定し、Table 4 に示す結果を得た。いずれも臭化物イオンの場合に準じて計算を行ったが、濃度比は正確で精度よい値となっている。

Table 3 Readings by iodide ion-selective electrode and calculated concentration ratios (two solutions, I)

n	Total dipping time/min	Reading		Ratio
		Standard solution (S_n)	Unknown solution (U_n)	
1	5	362		
2	10		325	0.8990 (r_1)
3	15	361		
4	20		327	0.9058 (r_2)
5	25	361		
6	30		324	0.8938 (r_3)
7	35	364		
8	40		328	0.8913 (r_4)
9	45	372		
10	50		340	0.9055 (r_5)
11	55	379		
				Av. 0.8991 ($\bar{r}$)
				R. S. D. 0.74 %

$[\text{I}^-] \approx 5 \times 10^{-3} \text{ M}$; $r_1 = 2U_2/(S_1 + S_3)$, $r_2 = 2U_4/(S_3 + S_5)$,; Expected ratio = 0.9000

Table 5 Concentration ratios calculated from readings by bromide ion-selective electrode (two solutions, II)

Solution pair	Calculated ratio					Av. ($\bar{r}$)	R. S. D., %	Expected ratio
	r_1	r_2	r_3	r_4	r_5			
A - B	1.3251	1.3158	1.3235	1.3314	1.3352	1.3262	0.57	1.3333
	0.7610	0.7557	0.7531	0.7515	0.7515	0.7546	0.53	0.7500
A - C	1.9963	1.9908	1.9896	1.9907	1.9824	1.9900	0.25	2.0000
	0.5027	0.5019	0.5023	0.5041	0.5044	0.5031	0.22	0.5000
A - D	3.9703	3.9934	4.0085	4.0316	4.0429	4.0093	0.73	4.0000
	0.2526	0.2482	0.2487	0.2480	0.2473	0.2490	0.84	0.2500

A: $[\text{Br}^-] = 1.2 \times 10^{-3} \text{ M}$; B: $[\text{Br}^-] = 9 \times 10^{-4} \text{ M}$; C: $[\text{Br}^-] = 6 \times 10^{-4} \text{ M}$; D: $[\text{Br}^-] = 3 \times 10^{-4} \text{ M}$

Table 4 Readings by fluoride ion-selective electrode and calculated concentration ratios (two solutions, I)

n	Total dipping time/min	Reading		Ratio
		Standard solution (S_n)	Unknown solution (U_n)	
1	5	350.5		
2	10		352.5	1.0036 (r_1)
3	15	352		
4	20		352.5	1.0007 (r_2)
5	25	352.5		
6	30		353	1.0021 (r_3)
7	35	352		
8	40		356	1.0071 (r_4)
9	45	355		
10	50		356	1.0042 (r_5)
11	55	354		
				Av. 1.0035 ($\bar{r}$)
				R. S. D. 0.24 %

$[\text{F}^-] \approx 2 \times 10^{-3} \text{ M}$; $r_1 = 2U_2/(S_1 + S_3)$, $r_2 = 2U_4/(S_3 + S_5)$,; Expected ratio = 1.0041

なお、フッ化ナトリウム原液の調製及び保存にはガラス器具は一切使用しなかったが、後続の操作ではガラス器具の使用が避けられなかった。

3.2.2 濃度比が多少 1 からずれた場合及びかなり 1 からずれた場合 イオンメーターと同じ機能を持つイオンコンピューターを用いて、臭化物イオン、ヨウ化物イオン及びフッ化物イオンの各々の濃度比が多少 1 からずれた 4/3, 3/4 の場合及びかなり 1 からずれた 2, 1/2, 4, 1/4 の場合について、上記と同様な実験を試みた。結果をまとめて Table 5, 6 及び 7 に示す。濃度比例尺度値は、やはり変化してゆく傾向を持つが、算出された濃度比は予想に反しすべて正確で精度のよいものとなっている。なお、相対的な正確さ及び R. S. D. 値は 3.2.1 の場合と同程度であり、これまでに述べてきた濃度比の算出方法をとる限り、濃度比 1 付近にこだわる必要はないと言える。

Table 6 Concentration ratios calculated from readings by iodide ion-selective electrode (two solutions, II)

Solution pair	Calculated ratio					Av. ($\bar{r}$)	R. S. D., %	Expected ratio
	r_1	r_2	r_3	r_4	r_5			
A-B	$\begin{Bmatrix} 1.3198 \\ 0.7560 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 1.3318 \\ 0.7457 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 1.3424 \\ 0.7446 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 1.3382 \\ 0.7454 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 1.3448 \\ 0.7468 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 1.3354 \\ 0.7477 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 0.75 \\ 0.63 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 1.3333 \\ 0.7500 \end{Bmatrix}$
A-C	$\begin{Bmatrix} 1.9931 \\ 0.5027 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 1.9882 \\ 0.5017 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 2.0030 \\ 0.4980 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 2.0005 \\ 0.5049 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 1.9703 \\ 0.5034 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 1.9910 \\ 0.5021 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 0.65 \\ 0.52 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 2.0000 \\ 0.5000 \end{Bmatrix}$
A-D	$\begin{Bmatrix} 3.9888 \\ 0.2492 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 3.9953 \\ 0.2498 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 4.0185 \\ 0.2497 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 3.9950 \\ 0.2497 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 4.0119 \\ 0.2516 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 4.0019 \\ 0.2500 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 0.32 \\ 0.37 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 4.0000 \\ 0.2500 \end{Bmatrix}$

A: $[\text{I}^-] = 1.2 \times 10^{-3} \text{ M}$; B: $[\text{I}^-] = 9 \times 10^{-4} \text{ M}$; C: $[\text{I}^-] = 6 \times 10^{-4} \text{ M}$; D: $[\text{I}^-] = 3 \times 10^{-4} \text{ M}$

Table 7 Concentration ratios calculated from readings by fluoride ion-selective electrode (two solutions, II)

Solution pair	Calculated ratio					Av. ($\bar{r}$)	R. S. D., %	Expected ratio
	r_1	r_2	r_3	r_4	r_5			
A-B	$\begin{Bmatrix} 1.3273 \\ 0.7532 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 1.3277 \\ 0.7541 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 1.3303 \\ 0.7512 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 1.3311 \\ 0.7499 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 1.3319 \\ 0.7518 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 1.3297 \\ 0.7520 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 0.15 \\ 0.22 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 1.3333 \\ 0.7500 \end{Bmatrix}$
A-C	$\begin{Bmatrix} 1.9995 \\ 0.4999 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 2.0050 \\ 0.4999 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 1.9965 \\ 0.4997 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 2.0010 \\ 0.4996 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 2.0045 \\ 0.4983 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 2.0013 \\ 0.4995 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 0.18 \\ 0.13 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 2.0000 \\ 0.5000 \end{Bmatrix}$
A-D	$\begin{Bmatrix} 4.0050 \\ 0.2502 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 3.9970 \\ 0.2501 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 4.0030 \\ 0.2495 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 4.0030 \\ 0.2498 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 4.0020 \\ 0.2500 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 4.0020 \\ 0.2499 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 0.07 \\ 0.11 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 4.0000 \\ 0.2500 \end{Bmatrix}$

A: $[\text{F}^-] = 5.2 \times 10^{-4} \text{ M}$; B: $[\text{F}^-] = 3.9 \times 10^{-4} \text{ M}$; C: $[\text{F}^-] = 2.6 \times 10^{-4} \text{ M}$; D: $[\text{F}^-] = 1.3 \times 10^{-4} \text{ M}$

4 考 察

以上述べたように, イオン選択性電極の浸せきの繰り返しにより, イオンメーターの濃度比例尺度での読みは, 徐々にドリフトして当初の読みからかなりずれる. しかし, この場合においても実電位こう配は一定液温で一定に保たれていると考え, 更に不斉電位⁴⁾について後述のように考えると, 著者らが行った濃度比算出法をうまく説明することができる.

すなわち, 一定液温, 一定活量係数のもとでの電位と濃度との関係は, イオン選択性電極の感応膜面の変化と関連している不斉電位の項を浸せき順序数 $n, n+1, n+2$ の関数として, 次のように示される.

$$E_n = E_0 + (pRT/zF) \ln \gamma C_s + E_a(n) \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$E_{n+1} = E_0 + (pRT/zF) \ln \gamma C_u + E_a(n+1) \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$E_{n+2} = E_0 + (pRT/zF) \ln \gamma C_s + E_a(n+2) \quad \dots\dots\dots (3)$$

ここで E_n, E_{n+1}, E_{n+2} は全電位, $E_a(n), E_a(n+1), E_a(n+2)$ は不斉電位, R は気体定数, T は絶対温度, z は対象イオンの価数, F はファラデー定数, p は実電位こう配の RT/zF に対する割合, γ は対象イオンの活量係数, C_s, C_u は標準, 被検各測定溶液の対象イオンの濃度 (M), E_0 は対象イオンの活量が 1 (M) で不斉

電位が 0 のときの電位である.

対象イオンの濃度が近い二つの溶液 (濃度 C_s, C_u) について交互に測定を行う場合, 不斉電位は浸せき順序数に対して少なくとも部分的にはほぼ直線的に変化すると考えると式 (4) が成り立つ.

$$E_a(n) + E_a(n+2) = 2E_a(n+1) \quad \dots\dots\dots (4)$$

ところが, イオンメーターは, 電位と濃度比例尺度値 S_n, U_{n+1} 及び S_{n+2} との間に,

$$E_n = E_0' + (p'RT/zF) \ln k S_n \quad \dots\dots\dots (5)$$

$$E_{n+1} = E_0' + (p'RT/zF) \ln k U_{n+1} \quad \dots\dots\dots (6)$$

$$E_{n+2} = E_0' + (p'RT/zF) \ln k S_{n+2} \quad \dots\dots\dots (7)$$

(k : 定数; E_0' : 濃度比例尺度値が $1/k$ のときの電位; p' : イオンメーターに設定された電位こう配の RT/zF に対する割合)

なる関係を満足するように, あらかじめ校正操作により調整しておくから, 式 (1)~式 (7) から式 (8) を得る. ただし, $\sqrt{S_n S_{n+2}} = (S_n + S_{n+2})/2$ とする.

$$p \ln (C_u/C_s) = p' \ln \{2U_{n+1}/(S_n + S_{n+2})\} \quad \dots\dots\dots (8)$$

$p=p'$ とおくと式 (9) を得る.

$$C_u/C_s = 2U_{n+1}/(S_n + S_{n+2}) \quad \dots\dots\dots (9)$$

著者らの濃度比算出法は式 (9) に基づいている.

なお、測定溶液の蒸発率は 10 回目の測定終了時に約 1.5% と実測されたが、これを考慮に入れても式(9)を導き出すことができる。

5 結 語

3種のハロゲン化物イオンについて、おおむね良好な結果を得た。濃度比の算出は、イオン電極の感応膜面の経時変化を考慮して行われており、理論的にも実際的にもイオン電極の性質及び使用方法を示すことができた。

従って、このようにして濃度比を求めることによって、標準液の濃度を知って、被検液の濃度を正確に精度よく求めることができ、相応するハロゲン化物イオン選択性電極による臭化物イオン、ヨウ化物イオン及びフッ化物イオンの定量が可能になると考えられる。

本研究では、一般的な有機化合物の分析⁶⁾への応用を前提としたためもあるが、妨害イオン(例えば臭化物イオンの定量におけるヨウ化物イオン、フッ化物イオンの定量におけるアルミニウムイオンなど)の共存下における実験は行っていないが、妨害イオンが共存する場合には、その濃度や対象イオンに対する濃度比などに応じて正確度が低下し、はなはだしいときには感応膜面が侵されるため、イオン電極が使用できない(オリオン社の各イオン電極の使用説明書参照)。ただし、妨害イオンの影響を打ち消す試みも報告されており⁷⁾、例えばフッ化物イオンの定量におけるアルミニウムイオンの妨害を取り除くには、TISABにクエン酸イオンを添加するなどの工夫を加えればよいと思われる。その際には、あらためて本報記載の技法を検討する必要がある。

フッ化物イオンに対する使用ガラス器具の構成成分(ケイ素、ホウ素など)の影響は、Table 4及び7の実験結果にはほとんど現れていないとみることができ、穂積らの見解とも一致している⁸⁾。

かき混ぜについては、その条件を定量的に記述することは困難であるが、液温を均一に一定に保つという目的が達成されている限り、近接する2個のスターラーの磁氣的相互作用やイオン電極の浸せきによって必然的に生ずる多少の速度変化は実験結果に大きな影響を及ぼさない。

今後は、本法を酸素フラスコ燃焼法と組み合わせて、できる限り簡易な有機微量元素分析法⁹⁾の確立を目指す予定であるが、その際、少しでも分析所要時間の短縮化を図るため、精度の点から考えて、何個濃度比を求めれば十分であるかについて統計的検討を試みるつもりである(特に、フッ化物イオンでは、相対標準偏差値が小さく、短縮化が可能と思われる)。

なお、本法では、水洗は感応膜面の状態を著しく変化させるので、イオン電極などの付着液を濾紙でぬぐうだけにしたが、これは幾分操作の簡易化をもたらしている。

終わりに、本研究に先立ち、イオン選択性電極に関して種々の試みを行い、示唆を与えられた本学卒業生牧豪氏の労苦を多とし、感謝する。又、実験の一部を手伝っていただいた本学在学生若林茂夫氏にも感謝する。

文 献

- 1) 宗森 信, 日色和夫共訳: “イオン選択性電極”, p. 69 (1977), (共立出版); {G. J. Moody, J. D.R. Thomas: “*Selective Ion Sensitive Electrodes*”, (1971), (Marrow Pub., Watford)}.
- 2) E. Pungor, K. Tóth: “*Ion-Selective Electrodes in Analytical Chemistry*”, Vol. 1, Edited by H. Freiser, p. 143 (1978), (Plenum Press, New York).
- 3) 大島喜美子, 柴田則夫: 分化, **23**, 392 (1974).
- 4) 古賀正三: “pH 概説”, p. 136 (1953), (共立出版).
- 5) 富田与志郎, 岡野真治, 安藤貞一: 分化, **25**, 161 (1976).
- 6) 穂積啓一郎, 秋元直茂: 分化, **20**, 467 (1971).
- 7) C. R. Edmond: *Anal. Chem.*, **41**, 1327 (1969).

☆

A new technique for determination of bromide, iodide, and fluoride ions by ion-selective electrodes. Yoshiro TOMIDA, Norikazu KATO, and Teiichi ANDO (Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Kyoto University, Yoshida Hon-machi, Sakyo-ku, Kyoto-shi, Kyoto, 606)

The potential response of ion-selective electrodes generally shows a slow drift as immersion of the electrode is repeated even in the same solution. Such a drift can cause a large error in the determination if the concentration *vs.* potential calibration curve method is used. To minimize the error due to this type of drift, the following procedure was applied to the determination of bromide, iodide, and fluoride ions by ion-selective electrodes: The total ionic strength and the pH of the reference and the sample solutions are adjusted at 0.66 M and 5.2, respectively, throughout the measurements. The solutions are stirred at a nearly constant rate with a magnetic stirrer at 25.6 ± 0.1 °C. A bromide, iodide, or fluoride ion-selective electrode is first immersed in the reference solution, and the potential is read as a concentration-proportional scale (S_1) by use of an ion meter after 5 min. After the surface of the electrode is wiped with a sheet of filter paper, the electrode is immersed in the sample solution and the concentration-proportional scale (U_2) is measured after 5 min. These operations are repeated until eleven values, $S_1, U_2, S_3, \dots, S_{11}$, are obtained. By dividing U_{n+1} ($n=1, 3, \dots, 9$) by $(S_n + S_{n+2})/2$, five concentration ratios, $r_1, r_2, \dots, r_5$, are obtained and their average, $\bar{r}$, is calculated. The concentration of the

reference solution multiplied by $\bar{r}$ gives the concentration of the sample solution. The values thus obtained are satisfactorily accurate and precise.

(Received October 3, 1983)

Keyword phrases

new technique for determination of halide ions; method of concentration-ratio calculation; ion-selective electrodes.

シアン化物イオンの蛍光誘導体化高速液体クロマトグラフィー

鈴木 義仁[®], 井上 利洋*

(1984 年 2 月 6 日受理)

水中のシアン化物イオンを *p*-ベンゾキノンと反応させて 2,3-ジシアノヒドロキノン蛍光誘導体とした後, 高速液体クロマトグラフィー (HPLC)-蛍光検出による分離・定量操作について研究した. 2,3-ジシアノヒドロキノン誘導体の蛍光は共存する試薬や溶媒などの影響を受けやすいが, HPLC で共存物と分離することにより精度良く定量でき, 従来法の吸光光度法よりも更に高感度分析が可能となった. 共存する試薬や溶媒との分離は, 2 種類の固定相を使用して検討した結果, 移動相に水・メタノール混合溶媒, 固定相にポーラスポリマー系カラム (日立ゲル #3011) を用いて 共存物相互の完全分離が達成できた. 誘導体化反応はジメチルスルホキシド中, 室温で迅速に進行し, シアン化カリウム水溶液による検出限界は 0.05 µg/ml であり, 再現性も良好であった.

1 緒 言

シアン化物イオンは水質汚濁防止法において有害物質として指定されており, 全国の河川, 湖沼, 港湾などに汚染が広がっている. 現在の環境基準は環境庁告示によってシアン化物イオンは検出されないことと定められており, ピリジン-ピラゾロン吸光光度法¹⁾の定量下限は 0.1 ppm となっている. 従って更に高感度な分析法が必要であり, 最近では蛍光分析によって定量する方法が報告されている²⁾. しかし, 蛍光分析ではマトリックスの影響が大きく, 環境試料を対象とする際には, この影響を極力小さくする工夫が必要である.

本研究では, シアン化物イオンを *p*-ベンゾキノンと反応させて蛍光誘導体化し, 高速液体クロマトグラフィー (以下 HPLC と略記) によって共存物と分離した後, 蛍光検出を行うことによってシアン化物イオンを更に高感度に検出する方法について検討し, シアン化物イオンの微量分析法として確立することができたので報告する.

2 実験と結果の考察

2.1 試薬と装置

シアン化水素標準溶液は市販のシアン化カリウム試薬特級品を用い, 日本工業規格¹⁾に記載の方法で調製した. 誘導体化試薬の *p*-ベンゾキノンは, 市販品を昇華・精製して使用した. 反応溶媒として用いたジメチルスルホキシド (以下 DMSO と略記) は凍結精製して使用した. HPLC に使用した移動相はメタノール・水混合溶媒で, いずれも使用前に蒸留し, 脱気操作を行った後使用した.

実験に使用した HPLC 装置は, 高速液体クロマトグラフ (島津 LC-3A), 検出器は, 蛍光検出器 (島津 RF-530) 及び紫外検出器 (日本分光 UVIDEK-100IV) の 2 台を連結し, 蛍光検出と紫外検出を同時に行った. 記録計はクロマトパック (島津 C-R1A) を使用した. 又, カラムは Polygosil 60-10 C₁₈ (ナーゲル社製 ODS) 及びポーラスポリマー (日立ゲル #3011) の 2 種類の充てん剤をそれぞれ 250×4.6 mm のステンレスカラムにスラリー充てんした自製のカラムを用いた.

2.2 標準物の合成

シアン化物イオンは *p*-ベンゾキノンと次のように

* 山梨大学工学部: 400 山梨県甲府市武田 4-3-11