

臭化物イオンを含む鉄(III)-鉄(II)系緩衝液との酸化還元反応を利用する微量臭素酸イオンのフローインジェクション電位差分析

大浦博樹, 今任稔彦*, 山崎澄男**, 石橋信彦®*

(1985 年 10 月 11 日受理)

酸化還元反応を利用する迅速で高感度な臭素酸イオンのフローインジェクション電位差分析法(FIA)を開発した。臭化物イオン (0.4 mol dm^{-3}) を含む 1.2 mol dm^{-3} 硫酸酸性の鉄(III)-鉄(II) (0.01 mol dm^{-3}) 系電位緩衝液の流れと、試料 (140 mm^3) を注入したキャリアー液(水)の流れを合流させ、混合、反応させる。緩衝液成分と臭素酸イオンとの酸化還元反応に伴う過渡的かつ鋭敏な電位変化を酸化還元電極によって計測した。この電位変化は FIA 系ではピーク形として表されるが、その高さから臭素酸イオンを定量した。 $1 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ の範囲で直線の検量線が得られた。分析処理速度は 1 時間に約 40 検体であった。 $3 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ の臭素酸イオンの分析に対する相対標準偏差は 0.98% ($n=9$) であった。塩化物イオン、硫酸イオン、硝酸イオン及びリン酸イオンの共存は 1000 倍量でも妨害を与えなかった。

1 緒 言

臭素酸カリウムは酸化還元滴定の容量分析用標準試薬として用いられているが、他方では、その酸化分解作用を利用して、食品添加物¹⁾として食パン製造用の小麦粉や魚肉ねり製品の品質改良剤などに広く使用されている。

しかし、最近、臭素酸カリウムのもつ変異原性²⁾や動物発がん性³⁾が報告されている。従って、食品に添加された臭素酸イオンの残存量を知ることは食品の安全性評価において重要であり、正確、迅速かつ高感度の分析法が求められている。

従来、臭素酸イオンの分析法にはヨウ素滴定法があり、又、試料を灰化後総臭素を測定し、間接的に定量⁴⁾する方法などがある。しかし、これらの方法は分析操作が煩雑で、かつ誤差を生じやすい。最近、渡辺ら⁵⁾及び及川ら⁶⁾はイオンクロマトグラフ(IC)法で定量分析ができることを報告しており、この方法は食品添加物分析法⁷⁾に採用されている。

本研究は、緩衝液を用いるフローインジェクション分析法(FIA)研究^{8,9)}の一環として、酸化還元反応と FIA

法を利用する臭素酸イオンの迅速微量電位差分析を検討した。まず、予備的検討として、鉄(III)イオンと鉄(II)イオンから成る電位緩衝液と臭素酸イオンとの反応における電位変化を酸化還元電極(ORP電極)を用いて調べた。その結果、反応過程で短時間かつ過渡的であるが、微量の臭素酸イオンに対しても著しい電位変化が認められた。この電位変化は上記の緩衝液に臭化物イオンを含ませたほうが、特に鋭敏であった。FIA法は反応時間や反応条件を容易に制御して分析できるのが特長¹⁰⁾であるので、この電位変化を利用する臭素酸イオンの高感度な FIA 定量法を検討した。その結果、実用への見通しを得たので報告する。

2 実 験

2.1 試薬及び溶液

試薬はすべて市販特級品を使用した。

臭素酸イオン標準溶液：臭素酸ナトリウム(純度 99.5%)を 3.772 g 採取し、イオン交換脱イオン水(以後、“脱イオン水”と呼ぶ)で溶解し 250 cm^3 に希釈して、 0.1 mol dm^{-3} 水溶液を調製し標準溶液とした。その濃度をヨウ素滴定法で標定した。臭素酸イオンの分析法の検討には、この標準溶液を脱イオン水で適宜希釈して用いた。

鉄(III)原液：硫酸鉄(III)アンモニウム十二水和物を 48.225 g 採取し、約 200 cm^3 の脱イオン水に溶解した後、濃硫酸 5 ml を加え、更に脱イオン水で 1 dm^3 に希釈して、 0.1 mol dm^{-3} 鉄(III)原液とした。

* 九州大学工学部工業分析化学教室：812 福岡県福岡市東区箱崎 6-10-1

** 九州産業大学工学部工業化学教室：813 福岡県福岡市東区松香台 2-327

鉄(II) 原液：硫酸鉄(II) アンモニウム六水和物を 39.40 g 採取し、以下、鉄(III) 溶液の場合と同様に調製し、 0.1 mol dm^{-3} 鉄(II) 原液とした。

鉄(III)-鉄(II) 系電位緩衝液 (以後、“鉄(III)-鉄(II) 系緩衝液”と呼ぶ)：臭素酸イオンの分析条件の検討においては、上記の調製した鉄(III) 及び鉄(II) の両原液を 1:1 に混合し、これに臭化ナトリウムを溶解させた後、硫酸を加え、更に、脱イオン水で希釈し、 0.01 mol dm^{-3} 鉄(III)-鉄(II) 系緩衝液として用いた。この緩衝液中の臭化物イオン濃度は 0.4 mol dm^{-3} とした。この緩衝液を“A 緩衝液”とする。別に、鉄(III) 及び鉄(II) の両原液を 1:1 に混合し、硫酸を加え、脱イオン水で希釈し 0.01 mol dm^{-3} 鉄(III)-鉄(II) 系緩衝液を調製した。この臭化物イオンを含まない溶液を“B 緩衝液”とする。A, B 両緩衝液の硫酸濃度は 0.6 mol dm^{-3} (FIA 系では 1.2 mol dm^{-3}) とした。

2.2 分析操作

2.2.1 FIA 法の予備的検討 FIA 法による臭素酸イオンの分析の検討を行う前に、以下のようにビーカー試験を行った。A 緩衝液 (0.6 mol dm^{-3} 硫酸酸性) 20 cm^3 を入れた 50 cm^3 ビーカーに ORP 電極を浸し、マグネチックスターラーでかき混ぜておく。別のビーカーに 1 mol dm^{-3} 塩化カリウム溶液を入れ、参照電極として銀-塩化銀電極を浸し、両ビーカーの液を塩橋 (飽和酢酸リチウム溶液-寒天) で連絡する。緩衝液側に 0.6 mol dm^{-3} 硫酸酸性とした臭素酸ナトリウム試料溶液 20 cm^3 を一時に添加し、参照電極に対する ORP 電極の電位変化を測定追跡した。この操作を以後“バッチ系”の操作とする。なお、臭化物イオンを含まない B 緩衝液についても同様に検討した。

2.2.2 FIA 系の実験操作及び装置 本研究で用いた FIA 系の模式図を Fig. 1 に示す。FIA 方式による臭素酸イオン定量の標準操作は、種々の予備的検討に基づいて、次のようにした。緩衝液 (R. S.) の流路に A 緩衝液 (1.2 mol dm^{-3} 硫酸酸性) を、キャリア液 (C. S.) の流路に水を流す。R. S., C. S. のいずれも溶液温度は $30 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 、流速は $0.9 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ に設定した。C. S. の流れの中に試料 140 mm^3 を注入し、C 点で緩衝液と合流させ、反応管 (R. T.) 内で R. S. と混合反応させた。試料注入バルブから C 点までの管の長さは 50 cm である。R. T. はこの長さの影響を調べる以外は 160 cm とした。試料ゾーンが検出部 (D) を通過する際の電位変化はピーク形として記録される。このピーク高さによって臭素酸イオン濃度を求める。送液ポンプはテクニコン製オートアナライザー I 型ペリスタ式ポンプを用いた。検出には電気化学計器 (DKK) 製電位差計型フローセル (FLC 11 型) を用いた。同セルのボデー

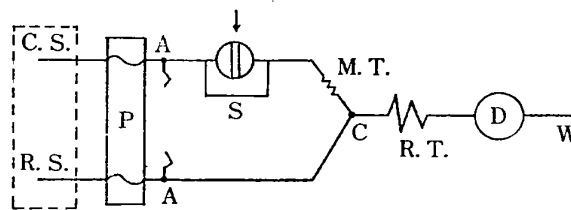


Fig. 1 Schematic diagram for flow injection analysis of bromate ion

C. S. : carrier (water); R. S. : reagent solution {iron(III)-iron(II) (0.01 mol dm^{-3})-bromide (0.4 mol dm^{-3})-sulfuric acid (1.2 mol dm^{-3})}; P : peristaltic pump (flow rate : $0.9 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ for C. S. and R. S.); A : air-damping tube (1 mm i.d., 600 cm); S : sample injector (sample volume : 140 mm^3); M. T. : Mixing tube (teflon tube, 0.5 mm i.d., 50 cm long); R. T. : reaction tube (teflon tube, 0.5 mm i.d., 160 cm long); D : ORP electrode detector; C : confluence point; W : waste. Temperature of R. S. and C. S. was controlled at $30 \pm 0.5^\circ\text{C}$

に ORP 電極 (金電極) と銀-塩化銀電極 (参照電極) を取り付け、両電極間の電位差を DKK 製イオンメーター (IOC 10 型) で測定した。エアダンパー管以外の反応管、混合管及び連結管はすべて内径 0.5 mm のテフロン管を使用した。試料注入にはガスクロ工業製手動六方切り替えバルブ (HPV 6) (90 mm^3) にテフロン管 (50 mm^3) のループを付けて使用した。ポンプ出口直後にエアダンパー管 ($1 \text{ mm}\phi$, 600 cm) を取り付けた。

3 結果及び考察

3.1 緩衝液と臭素酸イオンとの反応による ORP 電極の電位変化

2.2.1 の操作に従って、まず、臭化物イオンを含まない鉄(III)-鉄(II) 系緩衝液、すなわち B 緩衝液に臭素酸イオン試料溶液を添加したときの電位変化をバッチ系で調べた。その結果を Fig. 2 に示す。添加前の電位は緩衝液によって定まる {緩衝効果を大にならしめるために、緩衝液における鉄(III) と鉄(II) の濃度比を 1 とした}。電極電位は試料液添加後、正電位側に大きく変化し、その変化は添加濃度が高いほど大きい。しかし、この電位変化は極大を経て減少し、約 8 分後にはほぼ定常的電位に達した。

試料添加前の電位と定常電位との差を求め、これと臭素酸イオン濃度との関係を Fig. 3 に示した。臭素酸イオンと鉄(III)-鉄(II) 系緩衝液との反応を鉄(II) イオンによる臭素酸イオンの還元とすると、反応式は式(1)で与えられる。

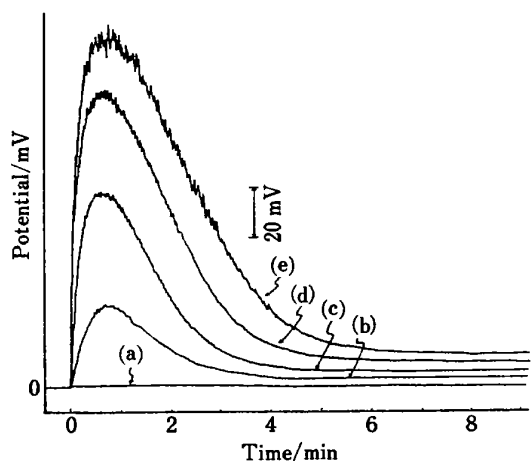


Fig. 2 Potential change of the ORP electrode by an addition of the bromate solution to the iron(III)-iron(II) buffer solution (without bromide ion)

To 20 cm³ of 0.01 mol dm⁻³ Fe(III)-0.01 mol dm⁻³ Fe(II) buffer solution was instantly added 20 cm³ of the BrO₃⁻ solution which contains H₂SO₄ at 0.6 mol dm⁻³. Concentration of the BrO₃⁻ solution added: (a) 0, (b) 1×10⁻⁴ mol dm⁻³, (c) 2×10⁻⁴ mol dm⁻³, (d) 3×10⁻⁴ mol dm⁻³, (e) 4×10⁻⁴ mol dm⁻³

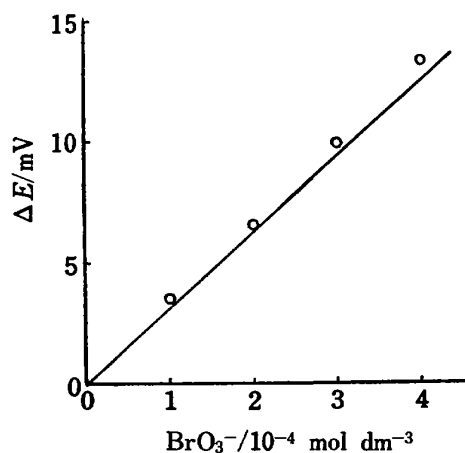
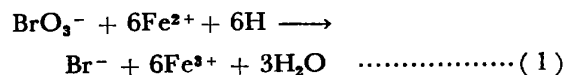


Fig. 3 Relationship between potential changes ΔE and bromate ion concentration

1) Open circles: observed potential changes after the reaction of 8 min. The reaction (1) was assumed to be concluded after 8 min-reaction (See Fig. 2). 2) Solid line: the potential change calculated according to Eq. (III) based on reaction (1).



又, 同体積の試料液と緩衝液とを混合した場合, この反応が完結後の電位変化は式(III)¹¹⁾で計算される。

$$\Delta E \text{ (mV)} = 59 \log \left\{ \frac{1+6[\text{BrO}_3^-]_0/[\text{Fe}^{3+}]_0}{1-6[\text{BrO}_3^-]_0/[\text{Fe}^{2+}]_0} \right\} \quad \text{..... (III)*}$$

Fig. 3 の実線は鉄(III)-鉄(II)系緩衝液の $[\text{Fe}^{3+}]_0$ と $[\text{Fe}^{2+}]_0$ を同濃度にした場合の式(III)による計算曲線である。実測電位値は計算値とよく一致しており, 予測どおり反応が式(1)に従うことを示している。なお, 臭素酸イオン添加 10 分後の溶液について鉄(III)の吸光度分析を行った。鉄(III)の極大吸収波長 305 nm { ϵ (0.6 mol dm⁻³ H₂SO₄) = 2115 dm⁻³ mol⁻¹ cm⁻¹} における吸光度から鉄(III)の濃度の増加量を求めた結果, 式(1)を満足する量論関係が確認された。

以上の結果は, 定常電位に達したときの電位値により臭素酸イオンの分析が可能であることを示している。しかし, この定常電位を利用する分析法よりも, 定常電位に達する前の過渡的電位変化を用いたほうが感度的に優れた分析法になることが期待される。

次に, 同じ 2・2・1 の操作に従って, 臭化物イオンを含む緩衝液, すなわち A 緩衝液に種々の濃度の臭素酸イオンを添加し, その電位変化を調べた結果を Fig. 4 に示す。この場合も, 臭化物イオンを含まない場合 (Fig. 2) と同様に, 極大をもつ過渡的電位変化が認められたが, その変化は著しく速くかつ大である。10⁻⁶ mol dm⁻³ 程度の臭素酸イオンの添加に対しても 20~30 mV の変化が約 10 秒程度の反応時間で現れる。この変化量は B 緩衝液の場合と比べて 20 倍程度大である。従って, この過渡的電位を分析に利用できれば, 感度並びに迅速性に関して, B 緩衝液の場合より更に優れたものと期待される。そこで, このように迅速で過渡的過程の変化を計測し分析に利用するのに適している FIA 法を後述 (3・2 以後) のように検討したが, その前に, 電位変化

* 試料注入前の電位は鉄(III)-鉄(II)系緩衝液により定まり, その電位 E_1 (mV) は式 (I) で示される。

$$E_1 = E^\circ + 59 \log \{ [\text{Fe}^{3+}]_0 / [\text{Fe}^{2+}]_0 \} \quad \text{... (I)}$$

$[\text{Fe}^{3+}]_0$, $[\text{Fe}^{2+}]_0$ は Fe^{3+} 及び Fe^{2+} の初濃度, E° は Fe^{3+} , Fe^{2+} の活量係数に関する量を含む定数。

緩衝液と臭素酸イオン試料液との反応が式 (1) に従うとし, 両液の混合比を 1:1 とすると, 反応完結後の電位 E_2 (mV) は式 (II) となる。

$$E_2 = E^\circ + 59 \log \{ ([\text{Fe}^{3+}]_0 + 6[\text{BrO}_3^-]_0) / ([\text{Fe}^{2+}]_0 - 6[\text{BrO}_3^-]_0) \} \quad \text{..... (II)}$$

$[\text{BrO}_3^-]_0$ は Fe^{2+} と反応する以前の BrO_3^- の濃度。

従って, $\Delta E = E_2 - E_1$ は式 (III) で表される。

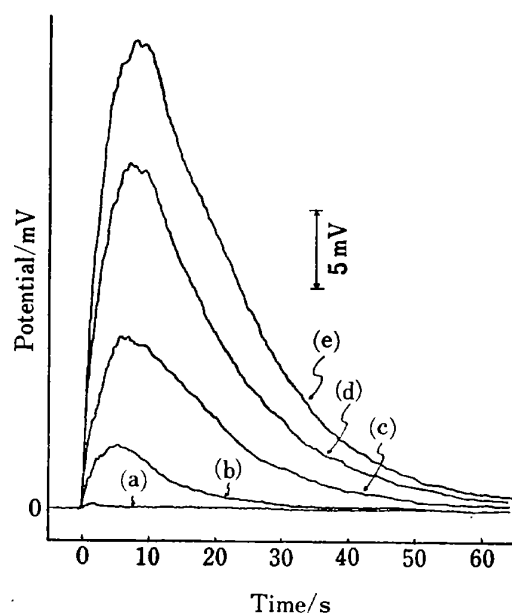
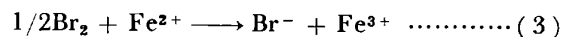
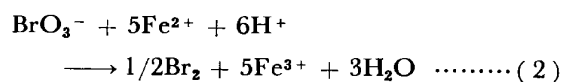


Fig. 4 Potential change on the reaction of the bromate ion with iron(III)-iron(II) buffer solution (containing bromide ion) as a function of time

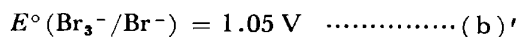
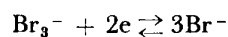
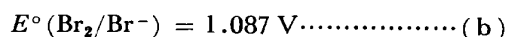
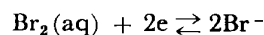
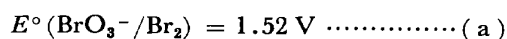
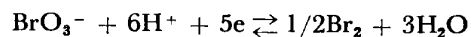
Fe(III)-Fe(II) buffer solution : 0.01 mol dm^{-3} (containing $0.4 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaBr}$ and $0.6 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$). Concentration of the BrO_3^- added : (a) 0, (b) $1 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$, (c) $2.5 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$, (d) $5 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$, (e) $7.5 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$. The experimental conditions were the same as those in Fig. 2.

の過程について若干の考察を加えてみる。

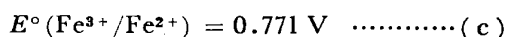
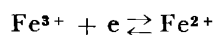
臭化物イオンを含まないB緩衝液の場合、緩衝液に臭素酸イオン試料液を添加したときの反応過程については式(2), (3)が考えられる¹²⁾ {両式を総合すると式(1)の反応になる}。



又、これらに対応して、電極反応として次の(a)(b)(c)が考えられる。



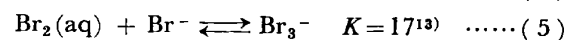
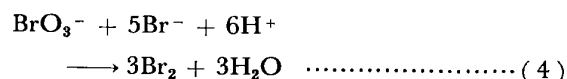
及び



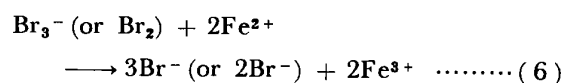
ここで、 E° はそれぞれの標準電位¹³⁾である。

緩衝液に試料添加前の電位は $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 系で支配されるが、添加後の電位上昇には $\text{BrO}_3^-/\text{Br}_2$ 系又は Br_2/Br^- 系が関与しているものと考えられる。後者の両系のいずれが電位上昇に対して支配的かを検討するために、まず、臭素水 ($5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} \text{ Br}_2$) に臭素酸ナトリウム溶液を添加し電位変化を実測してみた。その結果、臭素酸イオンをバッチ系の実験の濃度範囲 (Fig. 2 の添加濃度 $5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) まで加えても電位の上昇は認められなかった。次に、臭化ナトリウム溶液 (0.4 mol dm^{-3}) に臭素水を Br_2 濃度が $10^{-7} \sim 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ の範囲になるように添加した結果、大きな電位上昇 (200 ~ 300 mV) を示した。このことから、臭素の生成が電位上昇の原因であり、電位は Br_2/Br^- 系 {主として (b)} で支配されているものと推測される。極大電位後の電位低下は式(3)による臭素の減少のためと推測される。

次に、臭化物イオンを含むA緩衝液の場合、電位上昇に対応する反応は式(4)及び式(5)であると考えられる。



このことを確かめるために、鉄(III)及び鉄(II)イオンを含まない硫酸酸性の臭化ナトリウム溶液に微量 ($10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$) の臭素酸イオンを添加した場合の電位変化を実測してみると、電位上昇速度は Fig. 4 の場合と同様に極めて迅速であった。又、B緩衝液では $10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ 以上の臭素酸イオンを添加すると電位変化が起こるが、 $10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ 程度の添加では電位変化はほとんど認められなかった。このこともA緩衝液における臭化物イオンの効果を示すものである。従って、A緩衝液の場合、反応式(4)に基づく臭素の生成が電位上昇に関与しているものと推測される。電位上昇に関係する主な電極反応はB緩衝液の場合とほぼ同様であると考えられるが、A緩衝液には臭化物イオンを多量に含んでいるので式(5)の反応が起こり、(b)'の寄与が大であろう。極大後の電位降下は式(6)によるものと推測される。



更に、A緩衝液とB緩衝液の極大電位変化を比較した場合、A緩衝液のほうがその変化は著しく速くかつ大であるが、これは式(4)の反応が式(2)よりも迅速であ

り, その迅速性により生成した臭素の濃度が過渡的に高くなるとすれば理解できる。

3.2 フロー系における過渡的電位変化と試料濃度との関係

3.1 で臭化物イオンを含む鉄(III)-鉄(II)系緩衝液(B緩衝液)に臭素酸イオンを添加すると, 添加量が微量(10^{-6} mol dm $^{-3}$)でも鋭敏に電位変化が認められた。この電位変化を FIA 法により計測すれば, 臭素酸イオンの高感度迅速分析が可能と期待されるが, そのためには適切な反応時間の設定が必要である。FIA 系では反応管の長さあるいは Fig. 1 の C. S. 又は R. S. の流速を変えることにより反応時間*を調節できる。ここでは反応管の長さを変えて反応時間を変化させた。すなわち送液速度(0.9 cm 3 min $^{-1}$)を一定として, 反応管を 25~255 cm の間に変えた場合の反応時間と試料ゾーンが検出部(D)を通過する際の電位変化(ピーク高さ)との関係を種々の濃度の臭素酸イオンを用いて調べた。その結果を Fig. 5 に示す。反応管 50 cm (この長さは約 3.25 秒の反応時間に相当する)付近で電位変化は最

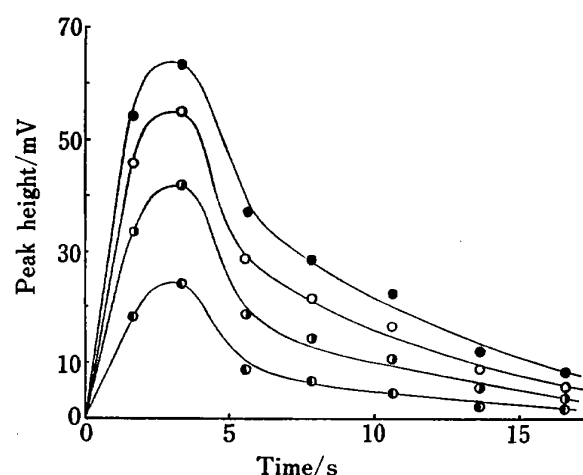


Fig. 5 Relationship between peak heights and the reaction time

Reagent solution : 0.01 mol dm $^{-3}$ Fe(III)-Fe(II), (0.4 mol dm $^{-3}$ NaBr, 1.2 mol dm $^{-3}$ H $_2$ SO $_4$). Concentration of the BrO $_3^-$: $\bullet$ 1×10^{-6} mol dm $^{-3}$, $\circ$ 2×10^{-6} mol dm $^{-3}$, $\circ$ 3×10^{-6} mol dm $^{-3}$, $\bullet$ 4×10^{-6} mol dm $^{-3}$. The experimental condition is the same as that in Fig. 1. Length of reaction tube is varied from 25 cm to 255 cm. The reaction time was calculated based on lengths of the reaction tube and flow rate.

* ここでの反応時間は C. S. の流れの中に注入された試料が C 点で緩衝液と混合した時から, 検出部(D)の電極面に到達するまでの時間を意味する。

大で, 更に, 反応管を長くすると電位変化は急激に減少する。これは, バッチ系の結果から予測されることである。なお, 電位の減少には流れに伴う試料の分散の影響が考えられる。しかし, この程度の反応管の長さでは試料の分散は小さい。すなわち反応管の長さを 255 cm (反応時間: 約 16.6 秒) と長くしても試料ゾーンの分散度** D は検出部で 1.2 程度であった。

試料濃度とピーク高さとの関係を各反応管ごとにプロットし Fig. 6 に示す。(a)を除いて, いずれの反応管の系でも電位変化が最高値を示す時間後の電位変化を測定している。従って, 反応管が短いほど, すなわち反応時間が短いほど検出感度(ピーク高さ)は高い。しかし, 試料濃度とピーク高さとの間の直線関係が狭い。ピーク高さの再現性及びベース電位の安定性は反応管の長さで約 100 cm 以上, すなわち約 6.5 秒以上の反応時間の場合が良好である。

3.3 フロー系における緩衝液中の鉄(III)-鉄(II)イオン, 臭化物イオン及び硫酸濃度の影響

フロー系における電位変化(ピーク高さ)及び迅速性

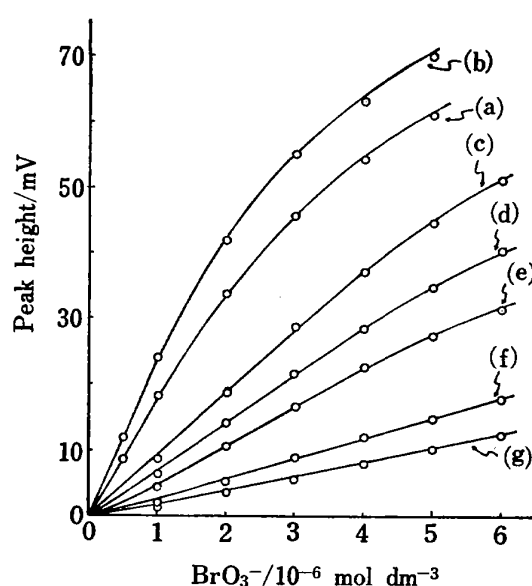


Fig. 6 Effect of length of reaction tube on the peak height

Length of reaction tube (cm) : (a) 25, (b) 50, (c) 85, (d) 120, (e) 160, (f) 210, (g) 255. The experimental condition is the same as that in Fig. 5.

** 分散度は次のようにして求めた。試料液を連続的に流して定常状態の電位変化(H^0)を求める。次に, 同濃度の試料液の注入体積 140 mm 3 における電位変化のピーク高さ(H)を測定して分散度 $D (=H^0/H)^{10}$ を算出した。

に対する緩衝液成分の濃度の影響について検討した。まず、鉄(III)と鉄(II)イオンの濃度比を1:1とし、各鉄の濃度を 0.01 mol dm^{-3} から 5×10^{-3} , $1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ と減少させるとピーク高さは増加するが、テイリング幅が大きくなることを認めた。特に鉄(III)-鉄(II)を含まない硫酸酸性の臭化ナトリウム溶液の場合はテイリングが大きく、電位値が極大値からベース電位に復帰するのに約30分間を要した。

次に、臭化物イオン濃度とピーク高さとの関係については、臭化物イオン濃度を 1×10^{-3} , 5×10^{-3} , $5 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ と増加させると、 $10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ 程度の臭素酸イオンに対するピーク高さは増加することが認められたが、 $0.1 \sim 0.5 \text{ mol dm}^{-3}$ の範囲の臭化物イオン濃度になるとピーク高さはほぼ一定値を示した。更に、濃度を増すと逆にピーク高さは減少する傾向が見られた。なお、 0.4 mol dm^{-3} の臭化物イオンを含ませたA緩衝液を用いた場合、検出下限濃度は $4 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$ (検出電位: 1.5 mV) であった。この濃度は臭化物イオンを含まないB緩衝液を用いた場合の検出下限濃度 ($1 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$) と比べて、検出感度(ピーク高さ)として約25倍高い。

又、A緩衝液の場合、硫酸濃度が増加するに伴ってピーク高さは増加するが、 1.2 mol dm^{-3} 以上ではピーク高さはほぼ一定となった。

3.4 検量線

3.2, 3.3 の検討の結果を考慮して、本FIA法の標準分析操作として2.2.2を設定した。これに基づき、種の濃度の臭素酸イオン標準溶液を繰り返し注入したときの応答ピークの例をFig. 7の(A)部分に示す。 $1 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ の範囲では試料濃度とピーク高さとの間にはほぼ直線関係が得られた。更に、高濃度になると徐々に直線からずれる。直線部分についての検出感度は $6 \text{ mV}/10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ である。緩衝液のベース電位の変動は 0.7 mV 以下である。ドリフトは約 2.3 mV/h 以内であった。 $3 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ の試料を繰り返し分析した場合の相対標準偏差は 0.98% ($n=9$) であった。C. S. 及び R. S. の流速が $0.9 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ の場合、分析速度は毎時約40試料であった。

3.5 共存イオンの影響と従来法との比較

食パン製品に含まれているイオンには塩化物イオン(通常1~3%)、リン酸イオン及び硫酸イオンなどが挙げられている⁵⁾。そこで、これらのイオン種及び硝酸イオンと亜硝酸イオンの影響を $3 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ の試料

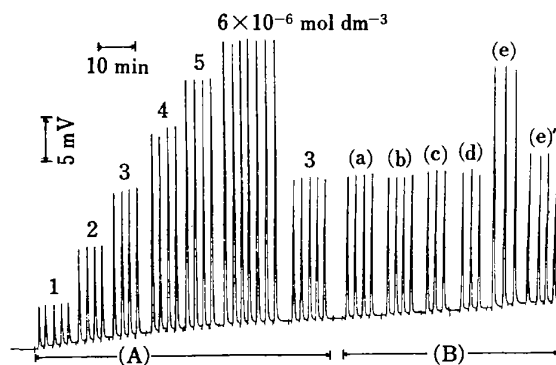


Fig. 7 FIA peaks for bromate ion

(A): calibration peak; (B): effects of diverse anions on the calibration peaks of $3 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3} \text{ BrO}_3^-$. Concentration of coexisting anions in (B): (a) $3 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ Cl}^-$, (b) $3 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ NO}_3^-$, (c) $3 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ SO}_4^{2-}$, (d) $3 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ PO}_4^{3-}$, (e) $3 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \text{ NO}_2^-$, (e') $3 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} \text{ NO}_2^-$. The experimental condition is the same as that in Fig. 1. Sampling rate is ca. 40 samples per hour.

について調べた。その結果をFig. 7(B)に示す。(a)は塩化物イオン、(b)は硝酸イオン、(c)は硫酸イオン及び(d)はリン酸イオンの共存の場合であるが、臭素酸イオンのみの場合のピーク高さとほぼ同じ高さである。すなわち、これらのイオンは臭素酸イオンの約1000倍の濃度であるにもかかわらず、いずれも妨害しないことを示している。ただ、亜硝酸イオン(e)(e')は100倍量の共存で約70%、10倍量の共存で約3%程度の正誤差を示した。

食品添加物分析法として定められているIC法⁵⁾と本法を比較すると、IC法では定量限界濃度が1 ppm ($7.8 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$)、分析必要時間は試料注入後4~7分間である。又、塩化物イオン共存では前処理を要するとされている。これらの点から、本法のほうが感度ではやや優り、又迅速である。

文 献

- 1) 丹治敏英: 食品衛生研究, **31**, 723 (1981).
- 2) 河内 卓: 昭和51年度厚生省がん研究助成金による研究報告集, p. 744 (1976), (国立がんセンター).
- 3) Y. Kurokawa, Y. Hayashi, A. Maekawa, M. Takahashi, T. Kokubo: *Gann*, **73**, 335 (1982).
- 4) 厚生省食品化学課: 食品衛生研究, **28**, 11 (1978).
- 5) 渡辺 功, 田中涼一, 榎本 隆: 食衛誌, **23**, 135 (1982).
- 6) K. Oikawa, H. Saito, S. Sakazume, M. Fuji: *Bunseki Kagaku*, **31**, E 251 (1982).
- 7) 厚生省環境衛生局食品化学課編: “食品中の食品

- 添加物分析法”, p. 41 (1982), (講談社).
- 8) N. Ishibashi, T. Imato : *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **323**, 244 (1986).
 - 9) N. Ishibashi, T. Imato, C. Azemori, Y. Asano : “*Ion-Selective Electrode*, 4”, Edited by E. Pungor, p. 479 (1985), (Akademiai Kiado, Budapest).
 - 10) 石橋信彦, 与座範政共訳 : “フローインジェクション分析法”, (1983), (化学同人); {J. Růžička, E. H. Hansen : “*Flow-Injection Analysis*”, (1981), (J. Wiley & Sons Inc., New York)}.
 - 11) 今任稔彦, 石橋信彦 : 第 44 回分析化学討論会講演要旨集, p. 99 (1983).
 - 12) J. P. Birk : *Inorg. Chem.*, **12**, 2468 (1973).
 - 13) W. M. Latimer : “*Oxidation Potentials*”, 2nd ed., p. 60 (1952), (Prentice-Hall, Englewood cliffs, N. T.).

☆

Potentiometric flow injection analysis of trace bromate based on its redox-reaction with the iron(III)-iron(II) buffer solution containing bromide. Hiroki OHURA, Toshihiko IMATO*, Sumio YAMASAKI** and Nobuhiko ISHIBASHI* (*Department of Applied Analytical Chemistry, Faculty of Engineering, Kyushu University, 6-10-1, Hakozaki, Higashi-ku, Fukuoka-shi, Fukuoka 812; **Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Kyushu Sangyo University, 2-327 Matsugadai, Higashi-ku, Fukuoka-shi, Fukuoka 813)

A rapid and highly sensitive method for the de-

termination of bromate ion has been developed by applying to potentiometric detection of the flow injection technique (FIA). The method was based on the transient change of the potential in the redox-reaction of bromate ion with the iron(III)-iron(II) potential buffer solution containing bromide ion and sulfuric acid. The sample solution (140 mm³) injected into a carrier water stream is, at a confluence point, merged with the stream of the buffer solution containing sulfuric acid (1.2 mol dm⁻³), sodium bromide (0.4 mol dm⁻³) and the iron(III)-iron(II) (0.01 mol dm⁻³). The reaction takes place during flowing of the sample zone through the reaction tube to the flow-through type ORP electrode detector. The potential change is observed as a peak-shaped signal. A linear relationship between the peak height and concentration of bromate ion was observed in the range of 1×10^{-6} to 5×10^{-6} mol dm⁻³. At the sampling rate of ca. 40 samples per hour, the relative standard deviation was 0.98% ($n=9$) for the determination of 3×10^{-6} mol dm⁻³ bromate ion. Chloride, sulfate, nitrate and phosphate ions in 1000 times excess to bromate did not interfere with the determination of bromate ion.

(Received October 11, 1985)

Keyword phrases

highly sensitive analysis of bromate ion; potentiometric flow injection analysis; iron(III)-iron(II) buffer solution containing bromide ion and sulfuric acid.