

ノ ー ト

金属イオンのテフロンキャピラリーチューブへの吸着現象と
その抑制効果を利用するフローインジェクション分析渡辺 邦洋^{®*}, 岡田 卓也*, 艾尔肯 依不拉音*, 板垣 昌幸*The adsorption of metal ions to the inner surface of a Teflon tube
and its inhibition effect for FIA

Kunihiro WATANABE, Takuya OKADA, Arkin IBURAIM and Masayuki ITAGAKI*

*Department of Industrial Chemistry, Faculty of Science and Technology, Science University of Tokyo, 2641, Yamazaki, Noda-shi, Chiba 278-8510

(Received 27 November 2000, Accepted 22 April 2001)

The adsorption of metal ions to the inner surface of a Teflon tube was investigated. A Teflon tube is used in flow analysis, such as in the catalytic method and the chemiluminescence method, as a reaction coil and as a means to transport solvents containing analyte, reagents and a pH buffer agent. A Teflon surface obtained by treating with an alkaline solution (2 M NaOH, 3 h) adsorbed metal ions in the flow solution. The species adsorbed on the inner surface of the Teflon tube interfered with the determination owing to an increase in the blank values. The adsorbed species were metal cations in an alkaline solution. The site of adsorption was presumed to be the anion site based on dissociation of the hydroxy group introduced by the substitution of fluorine. Therefore, a method for decreasing the adsorption sites was examined. As a result, the addition of magnesium(II) was effective to decrease the blank values. In the case of a catalytic analysis for manganese(II) with 2-hydroxy-1-(2-hydroxy-4-sulfo-1-naphthylazo)-3-naphthoic acid, the reagent blank decreased down to the minimum value upon the addition of magnesium(II). The number of adsorption sites obtained with the determination of fluorine eliminated by an alkaline treatment agrees with the result ($3.1 \times 10^{12}/\text{cm}^2$) calculated from saturated adsorbents.

Keywords : adsorption of metal ions; Teflon tube; effect of suppressor; site of adsorption.

1 緒 言

テフロン (ポリテトラフルオロエチレン, PTFE) は化学的に安定で, 分子, イオンの吸着性が低く, 高温にも耐えることから, 反応容器や溶液の保存容器に使用されている¹⁾. また, テフロン製のチューブは化学的に安定である特長を生かし, フローインジェクション分析 (FIA) における流路として一般に用いられている. しかし, 吸着性の低い性質を有するとはいえ, 全く吸着しないわけではなく, 有機物の濃縮にテフロンチューブが吸着材として使用

された例もある^{2)~4)}. 濃縮効率の優れた吸着材は, 溶出に高濃度の酸やアルカリ又は錯化剤を必要とする. 著者らも溶出の容易さの点に注目し, テフロンチューブを吸着材として検討し, 金属イオンの優れた濃縮法を報告している⁵⁾⁶⁾. このようにテフロンチューブは吸着材としての一面を有し, 分析目的化学種が流路に濃縮され, FIA における高い空試験値をもたらすことがある. したがって, それによる再現性の低下が無視できない場合もある. 特にアルカリ溶液中での反応を利用する FIA ではその影響は著しい. その理由として, アルカリで処理されたテフロン表面は一部フッ化物イオンが脱離し, 吸着サイトに変化することが考えられている⁶⁾. それ故, アルカリ溶液中での反応

* 東京理科大学理工学部工業化学科: 278-8510 千葉県野田市山崎 2641

をフロー法で連続的にモニターし定量する，アゾ化合物の分解を利用する接触分析法，又はアルカリ溶液中で行う化学発光検出法などでは影響が大きい．しかし，このような欠点を有するもののテフロンは，ほかの材料に比較し長所も多く，現在ではテフロンに代わる材料は見当たらない．そこで，テフロンのような欠点を改善する目的で，分析に影響しない多量成分を添加する方法を試みた．本法はアゾ化合物の分解反応を利用する接触分析に適用され，多量成分にマグネシウムイオンを利用することにより，テフロンの吸着サイトは占有され，吸着現象は抑制された．結果として低い空試験値を得ることができた．

2 実験

2.1 試薬

和光純薬製の原子吸光分析用 Mn(II)，Mg(II)，Ti(I) 標準溶液と光電用 F 標準溶液を使用し，指示反応試薬に 2-ヒドロキシ-1-(2-ヒドロキシ-4-スルホ-1-ナフチルアゾ)-3-ナフトエ酸 (NANA)，フッ化物イオン検出試薬にアルフソン，緩衝剤に *N*-シクロヘキシル-1-3-アミノプロパンスルホン酸 (CAPS) (いずれも同仁化学研究所製) をそれぞれ使用した．また，アンモニア水，水酸化ナトリウム，アセトン，硝酸，塩酸，酢酸は和光純薬製の特級試薬，過酸化水素は三菱瓦斯化学製の 31% の特級試薬を用いた．

2.2 装置

吸光度測定に島津製 UV-1600PC と相馬光学製 S-3702，蛍光測定に島津製 RF-10A，pH 測定に東亜電波製 HM-20E 型 pH メーターを，粉体の比表面積測定に Fisons Instruments 製 SORPTIY1750 を使用した．配管にはすべて内径 0.5 mm の PTFE チューブ (中興化成製) を用いた．

2.3 使用した反応系と基本操作

アゾ化合物の分解による Mn(II) 接触定量法は，Fenton 反応に基づき生成するラジカルが，アゾ化合物の発色を消失させることを利用している．その消失速度は Mn(II) 濃度に比例することから，マンガンの濃度の関数である速度定数を求め，定量される．速度定数は次の式で求められる．

$$\ln\{[R]_0/[R]_t\} = kt$$

k は擬 1 次反応の速度定数で

$$k = k[H_2O_2][Mn^{2+}]$$

である． $[R]_0$ ， $[R]_t$ はアゾ化合物の初期濃度と t 分後の濃度である．

本研究で使用した測定システムを Fig. 1 に示す．100

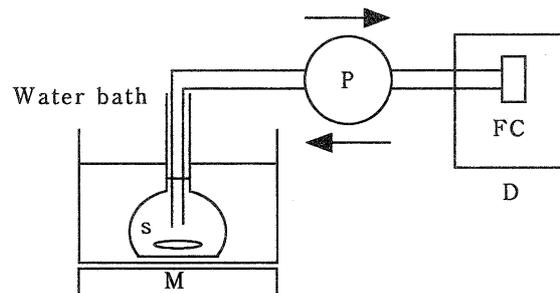


Fig. 1 Apparatus block diagram

P: pump; FC: flow cell; M: magnetic stirrer; D: photometer; S: sample solution; Teflon tube length: 1 m, id, 0.5 mm

ml ビーカーに Mn(II) 標準溶液，指示反応試薬 (5×10^{-4} M NANA 溶液 2 ml)，0.5 M CAPS 溶液 10 ml とアンモニア水を加えて pH を調整した後，50 ml メスフラスコに移し定容とする．かくはん子を入れかくはんしながら 30°C の恒温槽中で 5 分間放置し，これをペリスタポンプで吸光光度計に送液し，ベースラインが安定した後 7.5% H_2O_2 水 2 ml を添加して反応を開始する．このときから 1 分後と 10 分後の吸光度 A_1 ， A_{10} を記録した．測定波長は 600 nm とした．

Ti(I) の飽和吸着量測定では，濃縮チューブ 3.0 m に Ti(I) を濃縮した後，一定量の水を流し，未吸着の Ti(I) を洗い流した．その後希塩酸 0.159 ml で溶離し，蛍光測定した．

テフロンのアルカリ処理によって溶出したフッ化物イオンの定量では，アルフソンを使用した．精ひょうしたアセトン 50 ml と 2 M NaOH 水溶液 50 ml の混合溶液中で，テフロン粉末 5 g を一定時間かくはんし，汙液を酢酸で pH 5.1 に調整して試料溶液 (全量 100 ml) とした．

3 結果と考察

3.1 空試験値と反応 pH の関係

基本操作に従って，空試験値と反応 pH の関係について調べた．結果を Fig. 2 に示す．得られた結果が既報のものとは比べ低い値を示しているのは，使用した過酸化水素の濃度差が原因である⁷⁾．また，ピークは EDTA 添加で消失することから，試薬中不純物として含まれる金属イオンが原因と考えられる．図中のピークを示す pH は，不純物金属イオンが過酸化水素からラジカルを生成させる最適 pH である．その pH は既報と一致していないが，二つのピークが得られた点では一致している．このピークは 2 成分の不純物金属イオンの存在を示唆しており，pH 10.1 にピークを示すものは Mn(II) と考えられる．また，過酸化水素を高濃度で使用すると気泡を生じやすくなり，測定に影響するため既報⁷⁾の 0.5% より低い 0.3% を用いた．

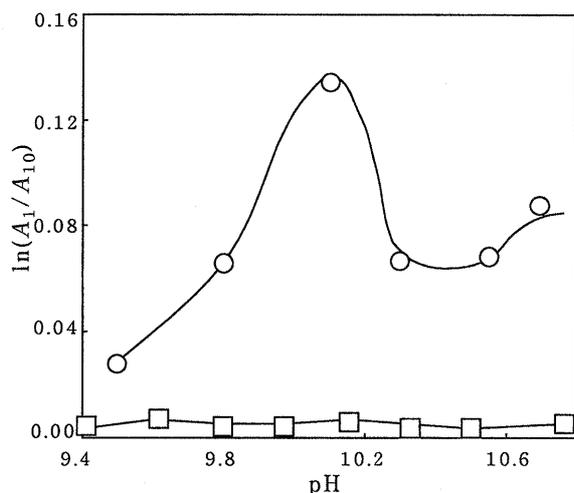


Fig. 2 Effect of pH on reagent blank

NANA: 2.0×10^{-5} M; CAPS: 0.1 M; H_2O_2 : 0.3%;
Temperature: 30°C; ○: EDTA 0 M; □: EDTA 4×10^{-3} M

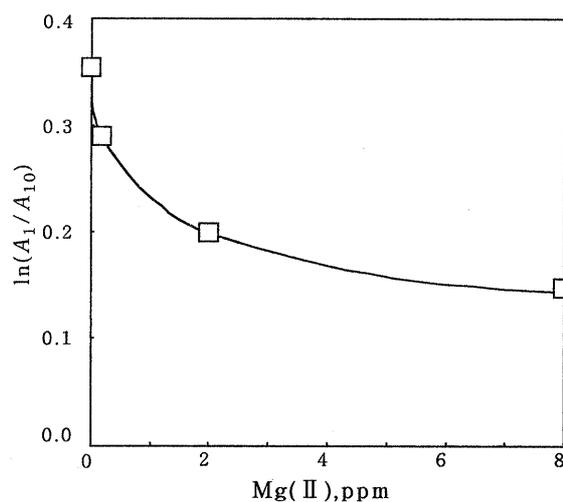


Fig. 3 Effect of Mg(II) concentration on $\ln(A_1/A_{10})$

NANA: 2.0×10^{-5} M; CAPS: 0.1 M; H_2O_2 : 0.3%;
Temperature: 30°C; pH: 10.1; Mn(II): 0 ppt (reagent blank);
Teflon tube: contamination with 2 ppb Mn(II)

3.2 Mn(II) による流路の汚染

空試験測定において, 2 ppb の Mn(II) 溶液を流路に通じた後, 二次蒸留水で流路を洗浄した場合と, 0.5 M 硝酸で流路を洗浄した場合で, 前者は後者の約 2 倍の空試験値を記録した. このことから, Mn(II) は流路に吸着するので, 再現性の良い結果を得るためには測定の度に, 酸による十分な洗浄を必要とすることが分かった.

3.3 Mg(II) 添加による測定値への影響

Mg(II) は, テフロンチューブ予備濃縮法を用いた Fe(III) と Cu(II) の定量⁹⁾において, pH 9 付近で強い妨害を示したことから, テフロンへの吸着率が高いと予想された. 同様に Ca(II) も Fe(III), Cu(II) の吸着を抑制した. 中性の水酸化物, 又は陰イオン性水酸化物を生成しない化学種であれば, その多量の添加により吸着抑制効果が見られるものと考えられる. そこで弱塩基性溶液中でも陽イオンとして存在でき, 接触分析を妨害しないイオンである Mg(II) について, その抑制効果を検討した.

2 ppb Mn(II) 溶液に Mg(II) を添加して, 3.2 と同様に測定を行った. 結果は Fig. 3 に示すように, Mg(II) の添加量が増えるほど空試験値は減少し, 流路の汚染を抑制する傾向が見られた.

一方, 通常の方法で Mn(II) を分析するときの, NANA 溶液の退色速度に対する Mg(II) の影響を調べた結果を Fig. 4 に示す. Mg(II) を多量添加すると, 空試験値は増加した. これは Mg(II) 中に含まれる微量不純物の影響と考えられる. これに反し, Mn(II) 100 ppt では測定値が低下している. これはラジカルによる分解が困難な錯体⁹⁾を, NANA と Mg(II) で生成するために見られる現象である.

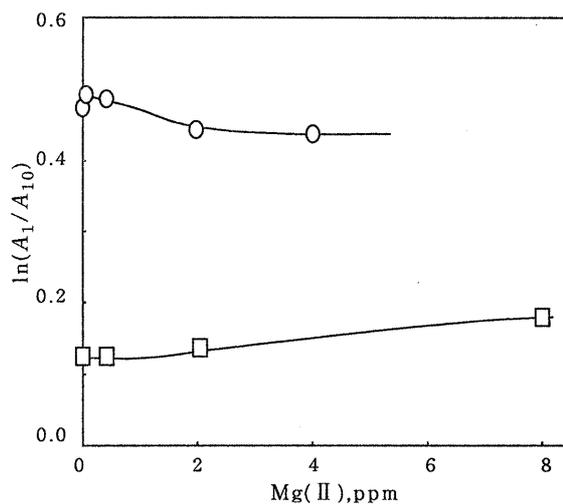


Fig. 4 Effect of Mg(II) on the determination of Mn(II) with NANA by catalytic analysis

NANA: 2.0×10^{-5} M; CAPS: 0.1 M; H_2O_2 : 0.3%;
Temperature: 30°C; pH: 10.1; ○: Mn(II) 100 ppt; □: Mn(II) 0 ppt

しかし約 400 ppb までは大きな影響がなかったので, Mg(II) の最適添加量を以後の実験では 400 ppb とした.

3.4 Mg(II) 添加による空試験値抑制効果

Mn(II) 200 ppt (pH 10.1) を装置に 40 分間循環させ, 排液した後の空試験値を求めたものを A, Mn(II) 200 ppt 溶液に Mg(II) を 400 ppb 添加して同様に行った場合を B としたとき, A は正常値 ($\ln A_1/A_{10} = 0.12$) より高い値 ($\ln A_1/A_{10} = 0.19$) であり, 空試験値の変動範囲 (± 0.02) より大きい結果であった. 一方 B の測定結果は正常値に

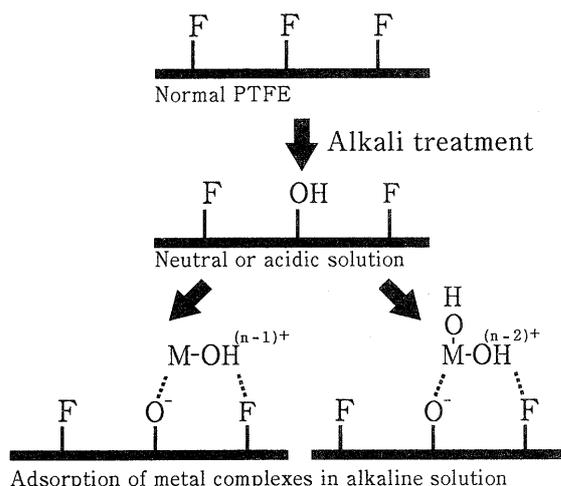


Fig. 5 Surface conditions of PTFE

近い値 ($\ln A_1/A_{10} = 0.13$) であった。結果として Mg(II) を添加することで空試験値が減少し、更に変動の抑制効果が明らかにされた。これらの結果は、Mn(II) の吸着サイトを Mg(II) が占有し、Mn(II) の吸着を抑制したことを示唆している。

3.5 テフロンチューブ表面の吸着サイト数の検討

3.5.1 TI(I) の飽和吸着量による吸着サイト数の推定
既報⁹⁾では 2 M NaOH 溶液でテフロンチューブを 3 時間処理して濃縮用チューブとして利用したが、このアルカリ処理によってテフロン表面のフッ素が溶出し、その溶出部位に OH⁻ が入ることで吸着サイトとなると推定した。したがって、溶出したフッ化物イオン数は吸着サイト数と一致するものと考えられる。模式図を Fig. 5 に示す。このアルカリ処理によってどの程度の吸着サイトが生成したのかを、加水分解されにくい金属である TI(I) の吸着等温線から推定した。Fig. 6 に示すように 30 ppm 以上で吸着飽和に達し、蛍光強度は一定となった。また、吸着量を測定する濃度範囲で蛍光強度による検量線は、直線の範囲内であった。しかし溶出曲線はブロードなものであったので、チャート上の面積で検量線を作成した。飽和量のピーク面積は 1.40 cm² であった。一方 TI(I) 800 ppb, 0.159 ml {内径 0.9 mm × 25 cm, 1.5 M HCl, TI(I) 1.27 × 10⁻⁷ g} を濃縮なしで蛍光測定した場合のピーク面積は 1.85 cm² であった。これより、1.27 × 10⁻⁷ × 1.40/1.85 = 9.61 × 10⁻⁸ g (4.7 × 10⁻¹⁰ mol) が 3 m の濃縮チューブにおける最大吸着量となる。この結果より、3 m の濃縮チューブ内表面積は 47.1 cm² であるから、したがって吸着サイト数は 6.0 × 10¹² 個/cm² と計算された。

3.5.2 フッ化物イオン溶出量による吸着サイト数の推定 飽和吸着量から吸着サイト数を仮定すると、内径

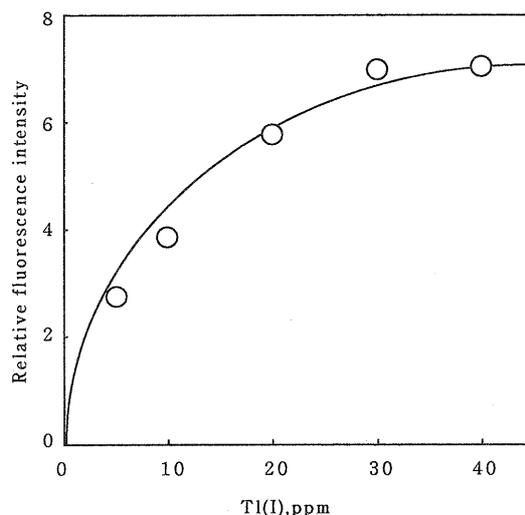


Fig. 6 Adsorption isotherm of TI(I) on Teflon tube
pH: 10; Teflon tube: 3 m; Flow rate: 1.4 ml/min;
Measurement wavelength: Ex233 nm, Em419 nm;
Eluent volume: 0.159 ml

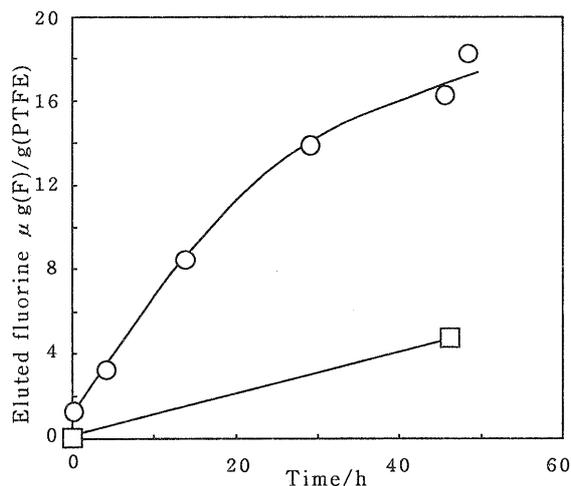


Fig. 7 Effect of alkali treatment time on the fluorine concentration in eluate

Treated with: ○: 2 M NaOH (50 ml) + acetone (50 ml); □: acetone (100 ml); Wavelength: 620 nm; Alfusone: 0.5%; Method: JIS K0101, K0102; Final sample volume: 25 ml (sample taken 5 ml); Teflon powder taken: 5 g

0.5 mm, 長さ 3 m のチューブ (内表面積は 47.1 cm²) を 2 M NaOH で 3 時間 (180 ml) 処理したとき、8.97 × 10⁻⁹ g のフッ化物イオンの溶出が期待できる。アルフッソンを用いたフッ化物イオンの定量範囲は 80 ~ 1200 ppb であり¹⁰⁾、チューブのアルカリ処理でこの条件を満たす溶液を調製するのは困難であった。そこで広い表面積を持つテフロン粉末を使用した。使用した和光純薬製テフロン粉末の比表面積は測定の結果 1.8 m²/g となり、1 g 当たり 1.8 ×

10^{-7} mol のフッ化物イオンの溶出が見込まれた。テフロン粉末試料のアルカリ処理は 2 M NaOH 溶液のみでは凝集し困難であったが, アルフッソン法¹⁰⁾において増感剤の役目を持つ, アセトン 50 ml と 2 M NaOH 水溶液 50 ml の混合溶媒を用いることで, 粉末は溶液中によく分散した。試料溶液にアルフッソン法を適用した結果を Fig. 7 に示す。処理時間 0 における測定値は, 使用したものと等量の NaOH 水溶液を酢酸で中和した溶液の測定結果である。アルカリ処理時間に伴ってフッ化物イオンの溶出量は増加し, アセトンのみでテフロン粉末を処理した場合も若干のフッ化物イオンが検出された。したがって, 2 M NaOH で 3 時間の処理では, Fig. 7 よりテフロン粉末 1 g から 6.3×10^{-8} mol のフッ化物イオンが溶出した結果となった。

3・5・3 吸着サイト数の検討 3・5・1 の結果では, 吸着サイト数 6.0×10^{12} 個/cm², サイト間距離 4.1 nm となった。3・5・2 の結果では吸着サイト 2.1×10^{12} 個/cm², サイト間距離 6.9 nm となった。この不一致は次のように考えられる。飽和吸着量から求めたサイト数は表面積の単位が見掛け上のものであり, BET 法で測定して求めたものを使用していない。これは表面積測定装置の性能に問題があり, 正確には測定できなかったためである。これらのことを考えると, 飽和吸着量から求めた値は更に低い値にな

るはずである。したがって溶出フッ化物イオン量から求めた値が, 吸着サイト数を表しているものと考えられる。Fig. 5 で示した模式図は, 平均吸着サイト間距離が BET 法で測定した表面積を基に 6.9 nm であることを考慮して推定された。

(2000年5月, 第61回分)
析化学討論会で一部発表

文 献

- 1) 牧 廣, 小林力夫: “エンジニアリングプラスチック”, p. 105 (1983), (産業図書).
- 2) Z. Fang, T. Guo, B. Welz: *Talanta*, **38**, 613 (1991).
- 3) Z. Fang, S. Xu, L. Dong, W. Li: *Talanta*, **41**, 2165 (1994).
- 4) H. Chen, S. Xu, Z. Fang: *Anal. Chim. Acta*, **298**, 167 (1994).
- 5) 渡辺邦洋, 大庭邦洋, 艾尔肯 依不拉音, 板垣昌幸, 小浦延幸: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **47**, 179 (1998).
- 6) 艾尔肯 依不拉音, 板垣昌幸, 渡辺邦洋: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **47**, 273 (1998).
- 7) 渡辺邦洋, 武澤潤枝, 板垣昌幸: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **45**, 239 (1996).
- 8) 艾尔肯 依不拉音, 板垣昌幸, 渡辺邦洋: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **49**, 515 (2000).
- 9) 上野景平: “キレート滴定”, p. 126 (1989), (南江堂).
- 10) 無機応用比色分析編集委員会編: “無機応用比色分析 2, Cl~Ge”, p. 293 (1973), (共立出版).