

報 文

モリブドリン酸アンモニウム沈殿の水晶発振子への付着を利用する
リン酸イオンのフロー分析法の開発江口 啓介¹, 樋上 照男^{®1}, 野村 俊明¹Determination of phosphate ion by adhesion of a precipitate of ammonium
phosphomolybdate onto a one-electrode-separated piezoelectric quartz
crystal in a flow systemKeisuke EGUCHI¹, Teruo HINOUE¹ and Toshiaki NOMURA¹¹ Department of Chemistry, Faculty of Science, Shinshu University, 3-1-1, Asahi, Matsumoto-shi, Nagano 390-8621

(Received 24 December 2003, Accepted 3 February 2004)

Utilizing the adhesion of a precipitate of ammonium phosphomolybdate onto a piezoelectric quartz crystal (PQC), phosphate ions in water could be determined as a frequency change of the PQC. The precipitate was formed in the tubing of the flow system by a precipitation reaction between phosphate and hexaammonium heptamolybdate ions, and adhered onto the PQC. The adhesion of the precipitate was largely dependent on a surface condition of the PQC. That is, the adhesion proceeded smoothly with time on a surface pretreated by coating with the precipitate of ammonium phosphomolybdate, although not smoothly on a clean surface. In order to obtain optimal conditions for the determination of phosphate ions, the effects of the composition, acid concentration and flow rate of the carrier solution, and the length of the reaction coil on the frequency change were examined by using a PQC pretreated by coating with the precipitate. Under the optimal conditions, the frequency change was proportional to the concentration of phosphate ions to $30 \mu\text{mol dm}^{-3}$. Phosphate ions in river and lake water samples were actually determined by the proposed method using a PQC. Results for the determination by the standard addition method were in fairly good agreement with those determined by spectrophotometry, *i.e.* a molybdenum-blue method. It is therefore suggested that the proposed method is applicable to the determination of phosphate ions in natural water.

Keywords : determination of phosphate ion; piezoelectric quartz crystal; ammonium phosphomolybdate; adhesion of a precipitate; flow analysis.

1 緒 言

1・1 緒 言

分析化学において水晶発振子が利用されるようになったのは, Sauerbrey によって電極上に付着した物質の質量と基本振動数の比例関係が報告されてからである¹⁾. 以前には水晶発振子は真空中や気体中のみで発振するとされている

たが, 1980 年代に溶液中でも発振することが報告²⁾されると, 溶液中での水晶発振子の発振挙動が詳しく研究され, 溶液中の各種金属イオンの分析など, 水晶発振子の重みセンサーとしての多方面にわたる応用が検討された^{3)~12)}. 現在では, 水晶発振子は被分析物質の振動子への直接的な付着による定量手段としてだけでなく, 振動子表面に機能性膜を塗布することによって, より高感度でかつ高選択的なセンサーへと発展している^{13)~16)}.

水晶発振子の型として幾つかの配置が提案されている.

¹ 信州大学理学部化学科: 390-8621 長野県松本市旭 3-1-1

水晶振動子の両面に電極が蒸着されているノーマル型、両面の電極を取り除き、代わりに白金板電極を水晶振動子の両側に一定の間隔を空けて設置した完全電極分離型¹⁷⁾、片面の電極を取り除き、代わりに白金板電極を一定の間隔を空けて設置した片面電極分離型¹⁸⁾やこれを二つ組み合わせた双型水晶発振子¹⁹⁾がある。また、重みセンサーとして水晶発振子を用いる定量法には、次の3通りが考えられる。第1に、溶液中の金属イオンを水晶振動子の電極上に電着させる方法^{3)~8)}。第2に、被分析物質を対イオンとのイオン会合体として水晶振動子上に付着させる方法^{9)~12)}。第3に、水晶振動子上に機能性膜を塗布し、これに被分析物質を選択的に付着させる方法である^{13)~16)}。

一方、水晶発振子の基本振動数は、物質の付着による質量の増加に対して変化するだけでなく、溶液の電気伝導度、密度、粘度及び誘電率によっても変化する²⁰⁾²¹⁾。このため、物質の付着による振動数変化だけを得たい場合、比較的高濃度の弱電解質溶液を用いて電気伝導度、密度、粘度及び誘電率を一定に保ち、それらの影響を除去する必要がある²⁾。

本研究の目的はフロー系においてリン酸イオンをモリブドリン酸アンモニウムの沈殿として水晶振動子上に付着させ、この付着による質量変化を振動数変化として検出するリン酸イオン定量法の開発である。水晶発振子の型は、モリブドリン酸アンモニウムの沈殿生成反応が高濃度の酸や塩溶液中で定量的に進行することを考慮して、片面電極分離型水晶発振子を採用した。この型的水晶発振子では、溶液は電極が取り除かれた水晶振動子面と白金板電極の間を流れるため、水晶振動子と電極の接合部分や電極とリード線の接点で直接溶液と接することはない。このため、片面電極分離型水晶発振子は高濃度の酸や塩溶液中での長期間の使用にもよく耐えることが期待できる。更に片面電極分離型水晶発振子が高電解質溶液中でも安定に発振するという特徴を持つことも本定量法の開発には非常に有効であると考えられる。

環境水中のリン酸イオンは、肥料、農薬、様々な排水等の人為的起源によるものであり、過剰になると湖沼の富栄養化を促進させるだけでなく有害な赤潮の原因ともなる。そのため、リン酸イオンの迅速で簡便な定量は水質試験においても重要である。以前、リン酸イオンは重量法²²⁾²³⁾や滴定法²²⁾により定量されていたが、近年ではより簡便なリンモリブデンブルー吸光度法²²⁾²³⁾が広く用いられている。しかし、リンモリブデンブルー法では、還元操作や反応時間のわずかな差異により定量値にばらつきが生じる場合がある。また、フロー系ではモリブドリン酸アンモニウムの沈殿生成のため、溶液の流れなどに支障が生じることもある。これに対して、水晶発振子を用いる本定量法では、還元操作が不要なため還元操作による定量値のばらつ

きの恐れがない。更に本定量法はフロー分析法であるので、数多くの試料を連続して分析できる利点もある。水晶発振子を用いたリン酸イオンに関する研究も報告²⁴⁾されているが、環境水中のリン酸イオンの定量を目指した研究は、この研究が初めての試みであると思われる。

2 実験

2.1 装置

実験に用いたガラス製フローセルを Fig. 1 に示す。水晶発振子は AT カットされた直径 8 mm の円形（九州電通製）で、その基本振動数は 9 MHz であった。片面電極分離型水晶発振子は、両面に金電極が蒸着されている水晶発振子の片面の電極を王水で溶解して取り除き¹⁸⁾、この水晶振動子と白金板電極とをフローセル中に約 1 mm の一定の間隔を空けて設置した。

Fig. 2 は装置全体の概略図を示す。フローセル (a) 中の片面電極分離型水晶発振子の電極及び白金板電極を、リード線を介して自作のオシレーター (b) に接続し、直流通電圧電源 (c) (メトロニクス製, 521C) から 5.0 V の電圧を印加して発振子を発振させた。振動数は周波数計 (d) (アドバンテスタ製, TR5822) で読み取り、記録計 (e) (東亜電波工業製, FBR-251A) に記録した。試薬溶液や試料溶液等の溶液 (f~j) はぜん動式の定流量送液ポンプ (k) (Cole-Parmer MasterFlex 製, PA-26A) で供給し、各溶液は送液ポンプの出口と反応コイル (l) の入口の間で混合した。流量はフローセル (a) の出口 (m) で測定した。また、溶液の pH は pH メーター (東亜電波工業製, HM-30G) で測定した。

2.2 試薬

実験で用いた試薬は市販特級品 (和光純薬製) をそのまま用いた。硝酸アンモニウムと硝酸の混合溶液 (以後、硝酸塩溶液) は、4 mol dm⁻³ の硝酸アンモニウムを含む 4 mol dm⁻³ 硝酸溶液 (硝酸塩貯蔵溶液) を、実験の目的に応じて希釈した。0.1 mol dm⁻³ モリブデン酸塩貯蔵溶液は、7 モリブデン酸 6 アンモニウム 4 水和物から調製し、試薬溶液はこのモリブデン酸塩貯蔵溶液と硝酸塩貯蔵溶液を適当に希釈、混合して調製した。0.100 mol dm⁻³ リン酸塩貯蔵溶液はリン酸二水素カリウムから調製し、試料溶液はこのリン酸塩貯蔵溶液と硝酸塩貯蔵溶液を適当に希釈して調製した。付着した沈殿の溶離剤として 0.1 mol dm⁻³ 水酸化ナトリウム水溶液を用いた。溶液の調製に用いた水はオートスチル (ヤマト科学製, WG-25) により精製した脱イオン水を用いた。

2.3 定量操作

測定はフロー系で行った (Fig. 2)。二つの流路からそ

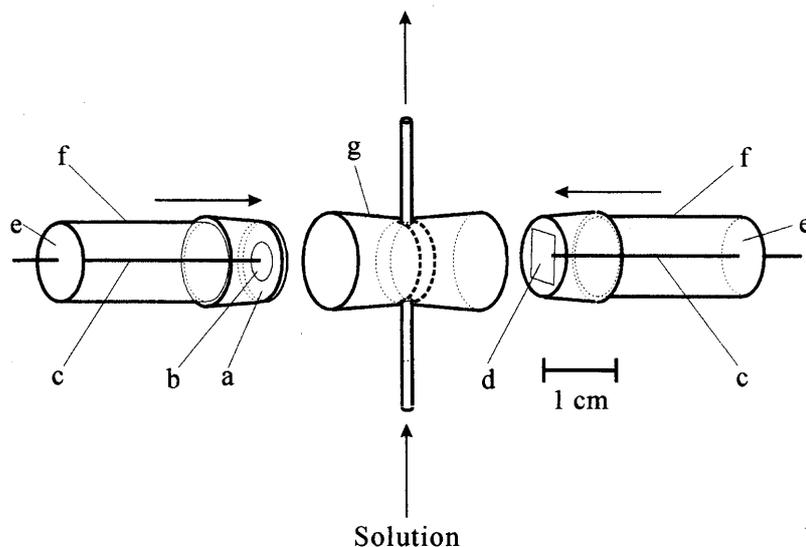


Fig. 1 Exploded view of the flow cell with the one-electrode-separated PQC (a) a PQC, (b) a gold electrode attached to the PQC, (c) a lead wire for the electronic contact, (d) a platinum-plate electrode, (e) epoxy cement for fixing the lead wire, (f) an inner joint, (g) an outer joint. The PQC and the platinum-plate electrode were attached to the inner joints with silicone resin.

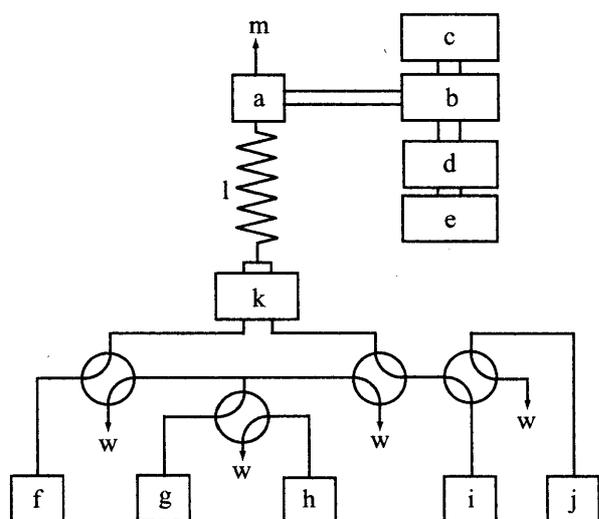


Fig. 2 Experimental arrangement of the flow system for the determination of phosphate ions by using the one-electrode-separated PQC

(a) a flow cell with the one-electrode-separated PQC, (b) an oscillator, (c) a power supply, (d) a frequency counter, (e) a Y-t recorder, (f) a reagent solution $\{\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{HNO}_3 + (\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\}$, (g) deionized water, (h) an eluent ($0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaOH}$), (i) a sample solution ($\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{HNO}_3 + \text{KH}_2\text{PO}_4$), (j) a blank solution ($\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{HNO}_3$), (k) a peristaltic pump, (l) a reaction coil, (m) and (w) a waste.

それぞれ空試験溶液 (リン酸イオンを含まない硝酸塩溶液) と試薬溶液 (モリブデン酸アンモニウムを含む硝酸塩溶液) を $2.0 \sim 14.0 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ の一定流量で流し, 一定に達した

水晶発振子の振動数を F_1 とする. 次に空試験溶液を試料溶液 (リン酸イオンを含む硝酸塩溶液) に切り換え, この溶液を一定時間流した. 本研究では試料溶液を流す時間, すなわち水晶振動子への沈殿付着時間を 5 あるいは 10 分間とした. 試料溶液を流した後, 再び空試験溶液に切り換え 3 分後の振動数を F_2 とした. 沈殿の付着による振動数変化量 ΔF は, $F_1 - F_2$ (通常 ≥ 0) により求めた.

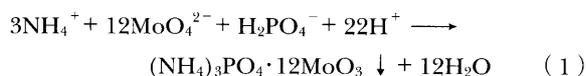
後述するように, 研究当初は水晶振動子表面が清浄な状態で測定を行ったが, このときの沈殿の付着による振動数変化量は小さく, 良い再現性が得られなかった. しかし, 水晶振動子表面にあらかじめモリブドリン酸アンモニウムの沈殿を付着させることにより振動数変化量は著しく大きくなり, また再現性も改善された. そのため, 測定の前に試薬溶液とリン酸イオン濃度が 2 mmol dm^{-3} の試料溶液を流し, 振動数変化量として約 10 kHz 分のモリブドリン酸アンモニウム沈殿を振動子表面に付着させた. 測定開始後は, 測定ごとに付着した沈殿の溶離は行わず, 測定開始後の振動数変化量が約 10 kHz に達したとき, $30 \mu\text{mol dm}^{-3}$ 水酸化ナトリウム水溶液を流し, 沈殿の一部が水晶振動子表面に残るように沈殿を溶離した. その後, 再び空試験溶液と試薬溶液を流して実験を続した. 水晶振動子表面を元の清浄な状態に戻すために, すなわち, 水晶振動子表面のすべてのモリブドリン酸アンモニウム沈殿を溶解するためには 0.1 mol dm^{-3} 水酸化ナトリウム水溶液を 5 分間流す必要があった.

前述したように, 定量にはモリブドリン酸アンモニウム沈殿を付着させた水晶振動子を用いる必要があった. この

付着処理のために、新たに付着処理を施した水晶振動子を用いた測定間では、同じ試料溶液に対する振動数変化量に変動が見られた(新たに付着処理した水晶振動子を用いた同じ条件での23回の測定に対する相対標準偏差は15.5%であった)。しかし、いったん、付着処理した水晶振動子を継続して使用する限り、同じ試料溶液に対する振動数変化量には、ほとんど変動は見られなかった。

3 結果と考察

酸性条件下でのモリブドリン酸アンモニウムの沈殿生成反応は



である²²⁾。本研究では、この反応で生成するモリブドリン酸アンモニウム沈殿 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$ を水晶振動子上に付着させ、付着による振動数変化を用いてリン酸イオンを定量する。以下に、定量に影響を及ぼす装置及び反応の諸因子の検討結果について述べる。

3.1 水晶振動子表面の影響

Fig. 3(a)は、 0.1 mol dm^{-3} 水酸化ナトリウム水溶液で付着物を完全に溶離した水晶振動子上に沈殿を付着させたときの振動数の時間変化を示す。Fig. 3(a)から分かるように、振動数は付着時間とともに一定の速度では減少せず、減少が始まるまでに1~2分間ほどの誘導時間が見られた。更にこの誘導時間は測定ごとに異なった。この結果、所定時間内での沈殿の付着による振動数変化量にもばらつきが生じ、また、その変化量も小さく感度が悪かった。これを克服するために、水晶振動子上に一定量のモリブドリン酸アンモニウム沈殿をあらかじめ付着させた後、それに試料溶液を流して沈殿を付着させ、振動数変化を観測した。Fig. 3(b)は、このような付着処理を施した水晶振動子を用いたときの振動数の時間変化を示す。振動数は時間とともに直線的に減少し、所定時間内での付着による振動数変化量は良好な再現性を示した。また、振動数変化量も、付着物を完全に溶離した水晶振動子に比べて大きく、感度も向上した。

水晶振動子に付着させるモリブドリン酸アンモニウム沈殿の量についての検討を行った結果、5 kHz以下及び20 kHz以上分の付着量では感度の再現性に問題が生じた。したがって、リン酸イオンの定量には、モリブドリン酸アンモニウム沈殿を振動数変化量として約10 kHz分だけあらかじめ付着させた水晶振動子を用いた。

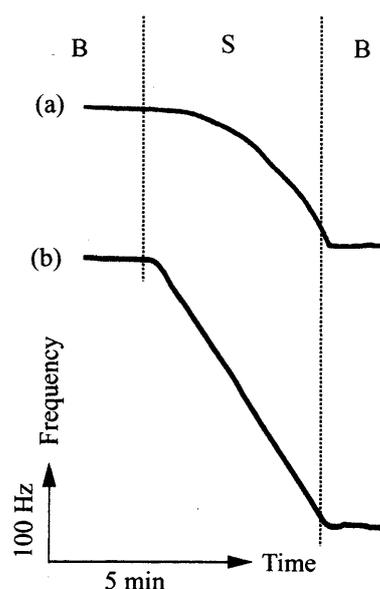


Fig. 3 Frequency behavior of the one-electrode-separated PQC on adhesion of a precipitate formed with phosphate and hexaammonium heptamolybdate ions

(a) on the clean surface, (b) on the surface pretreated by coating the precipitate. In the region of B, the reagent solution $\{0.4 \text{ mol dm}^{-3} \text{NH}_4\text{NO}_3 + 0.4 \text{ mol dm}^{-3} \text{HNO}_3 + 10 \text{ mmol dm}^{-3} (\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\}$ and the blank solution $(0.4 \text{ mol dm}^{-3} \text{NH}_4\text{NO}_3 + 0.4 \text{ mol dm}^{-3} \text{HNO}_3)$ were supplied from two separate bottles. In the region of S, the reagent solution and the sample solution $\{0.4 \text{ mol dm}^{-3} \text{NH}_4\text{NO}_3 + 0.4 \text{ mol dm}^{-3} \text{HNO}_3 + 2 \text{ mmol dm}^{-3}$ (a) or $10 \mu\text{mol dm}^{-3}$ (b) $\text{KH}_2\text{PO}_4\}$ were supplied from two separate bottles. A total flow rate was $6 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ and a reaction coil used for the precipitation reaction was 50 cm long.

3.2 酸の種類と濃度の影響

モリブドリン酸アンモニウムは酸性条件下で生成するため²³⁾、振動数変化量に対する酸の種類と濃度の影響を検討した。酸として塩酸、硝酸、硫酸を用いたところ、すべての酸において濃度の増加に伴い振動数変化量は大きくなる傾向を示した。しかし、式(1)の沈殿反応からも予想されるように、酸だけでは付着による振動数変化量は十分な感度を得るほどには大きくなかった。そのため、次節で述べるように、硝酸に硝酸アンモニウムを加えた混合溶液を用いて感度の向上を図った。

3.3 硝酸塩溶液濃度の影響

硝酸だけでは十分な感度が得られなかったので、これに硝酸アンモニウムを加えた混合溶液(硝酸塩溶液)を用いて振動数変化量を検討した。実際、モリブデン酸アンモニウムを用いたリン酸イオンの重量分析法では、沈殿生成のために硝酸と硝酸アンモニウム溶液の混合溶液が用いられる²²⁾²³⁾。Fig. 4は振動数変化量に対する硝酸塩溶液濃度の

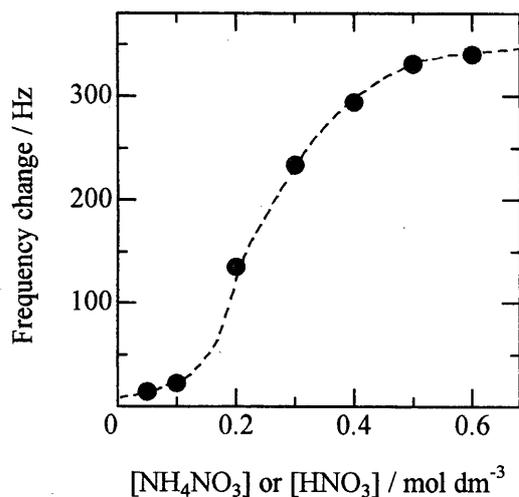


Fig. 4 Effect of a concentration of the mixed nitrate solution on the frequency change

The reagent solution $\{x \text{ mol dm}^{-3} \text{ NH}_4\text{NO}_3 + x \text{ mol dm}^{-3} \text{ HNO}_3 + 10 \text{ mmol dm}^{-3} (\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\}$ and the sample solution $(x \text{ mol dm}^{-3} \text{ NH}_4\text{NO}_3 + x \text{ mol dm}^{-3} \text{ HNO}_3 + 10 \mu\text{mol dm}^{-3} \text{ KH}_2\text{PO}_4)$ were supplied from two separate bottles at a total flow rate of $6.0 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. A period of 5 min was employed for the adhesion of the precipitate and the reaction coil was 50 cm long.

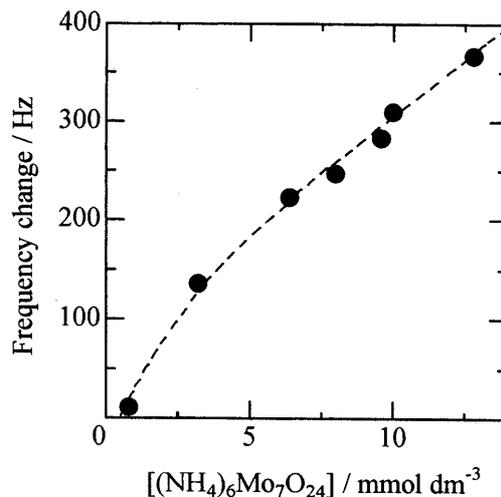


Fig. 6 Effect of a concentration of hexaammonium heptamolybdate in the mixed nitrate solution on the frequency change

The reagent solution $\{0.4 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NH}_4\text{NO}_3 + 0.4 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HNO}_3 + x \text{ mmol dm}^{-3} (\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\}$ and the sample solution $(0.4 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NH}_4\text{NO}_3 + 0.4 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HNO}_3 + 10 \mu\text{mol dm}^{-3} \text{ KH}_2\text{PO}_4)$ were supplied from two separate bottles at a total flow rate of $6.0 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. The other conditions are as in Fig. 4.

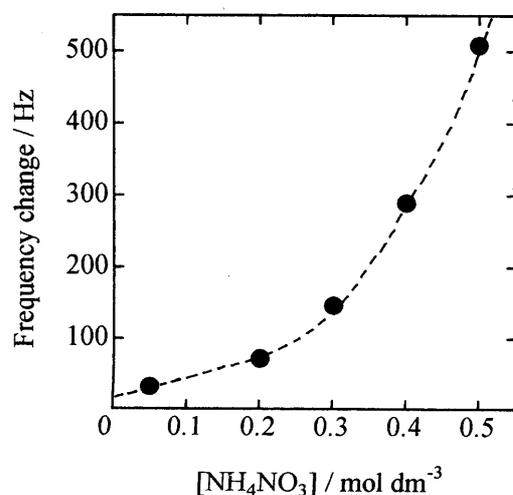


Fig. 5 Effect of a concentration of ammonium nitrate in the mixed nitrate solution on the frequency change

The reagent solution $\{x \text{ mol dm}^{-3} \text{ NH}_4\text{NO}_3 + 0.4 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HNO}_3 + 10 \text{ mmol dm}^{-3} (\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\}$ and the sample solution $(x \text{ mol dm}^{-3} \text{ NH}_4\text{NO}_3 + 0.4 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HNO}_3 + 10 \mu\text{mol dm}^{-3} \text{ KH}_2\text{PO}_4)$ were supplied from two separate bottles at a total flow rate of $6.0 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. The other conditions are as in Fig. 4.

影響を示す。ここで用いた硝酸塩溶液では硝酸と硝酸アンモニウムの濃度を等しくした。Fig. 4の横軸はその等しい濃度を示す。振動数変化量は、硝酸塩溶液濃度が0.05

mol dm⁻³から高くなるにつれて大きくなったが、0.5 mol dm⁻³以上ではほぼ一定に達した。これは、硝酸塩溶液濃度の増加に伴う水素イオンやアンモニウムイオン濃度の増加により、式(1)の沈殿生成反応がより容易になったためである。0.5 mol dm⁻³以上の濃度では水晶発振子の発振が不安定になり測定が難しくなった。このため、硝酸塩溶液としては0.4 mol dm⁻³の硝酸アンモニウムを含む0.4 mol dm⁻³硝酸溶液を用いた。一方、硝酸濃度を0.4 mol dm⁻³に固定し、振動数変化量に対する硝酸アンモニウム濃度の影響も調べた (Fig. 5)。硝酸アンモニウム濃度が高くなるにつれ、振動数変化量は急激に大きくなったが、やはり0.5 mol dm⁻³以上の濃度では高い電気伝導度 (100 mS cm⁻¹以上) のために水晶発振子の発振が不安定になり、記録紙上での振動数のトレースに細かい振動が現れた。この結果からも、硝酸アンモニウムの濃度として0.4 mol dm⁻³が妥当であると考えられる。

3・4 モリブデン酸アンモニウム水溶液の影響

モリブデン酸アンモニウムの濃度の影響を Fig. 6 に示す。振動数変化量はモリブデン酸アンモニウムの濃度にほぼ比例して増加した。これは、モリブデン酸アンモニウムの濃度が約 15 mmol dm⁻³までは、その濃度に比例してモリブドリン酸アンモニウム沈殿が水晶振動子に付着することを示す。しかし、15 mmol dm⁻³以上の濃度では試薬溶液調製直後にモリブデン酸アンモニウムの白色沈殿が析出

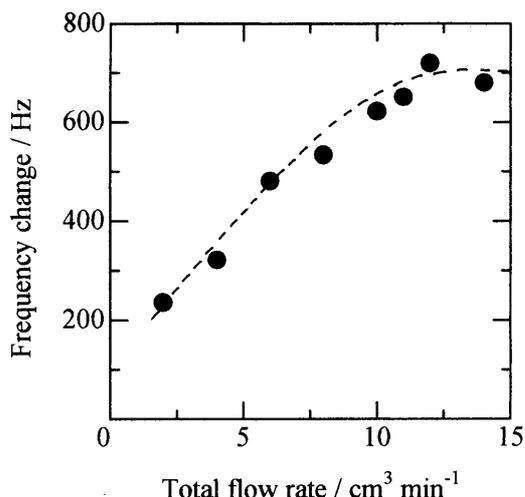


Fig. 7 Effect of a total flow rate on the frequency change

The reagent solution {0.4 mol dm⁻³ NH₄NO₃ + 0.4 mol dm⁻³ HNO₃ + 10 mmol dm⁻³ (NH₄)₆Mo₇O₂₄} and the sample solution (0.4 mol dm⁻³ NH₄NO₃ + 0.4 mol dm⁻³ HNO₃ + 10 μmol dm⁻³ KH₂PO₄) were supplied from two separate bottles at a total flow rate of x cm³ min⁻¹. The other conditions are as in Fig. 4.

したため、これを考慮して、モリブデン酸アンモニウムの濃度を 10 mmol dm⁻³ とした。

3.5 流量の影響

流量は水晶振動子への沈殿の付着に大きく影響する。流量の影響を Fig. 7 に示す。流量が大きくなるにつれ付着による振動数変化量は直線的に増加したが、12 cm³ min⁻¹ 以上の流量では振動数変化量はわずかに減少した。12 cm³ min⁻¹ 以上の流量での振動数変化量の減少は、沈殿がセルに到達するまでに生成せず、水晶振動子に付着しなかったためと考えられる。この結果からは 10 cm³ min⁻¹ 程度の流量が適当と考えられたが、このように大きい流量ではぜん動式送液ポンプの脈流の影響が顕著に現れ、振動数変化量の読み取りが難しくなった。このことを配慮して、流量として 6 cm³ min⁻¹ を採用した。

3.6 反応コイルの影響

内径 2 mm のシリコンゴム管とガラス管を用いて、反応コイルの材質と長さの影響を調べた。シリコンゴム管とガラス管とでは付着による振動数変化量に差異はほとんど認められなかった。そこで、ガラス管を用いて混合管の長さの影響を調べた。その結果を Fig. 8 に示す。振動数変化量は反応コイルの長さが 40 cm までは増加し、40~75 cm の間ではほぼ一定となり、それ以上の長さでは減少した。以前の研究でも報告されているように¹²⁾、十分に熟成した沈殿は水晶振動子には付着しにくく、むしろ生成の初期にあ

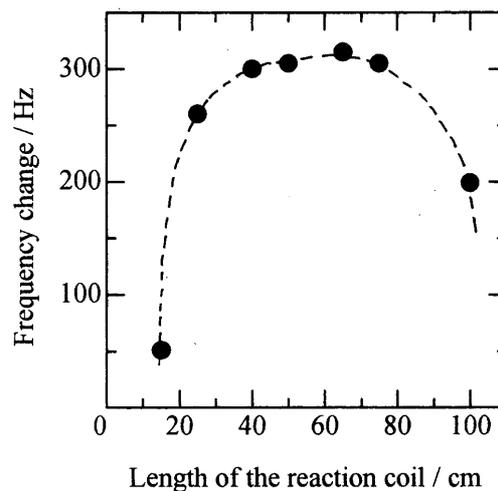


Fig. 8 Effect of a length of the reaction coil on the frequency change.

The reagent solution {0.4 mol dm⁻³ NH₄NO₃ + 0.4 mol dm⁻³ HNO₃ + 10 mmol dm⁻³ (NH₄)₆Mo₇O₂₄} and the sample solution (0.4 mol dm⁻³ NH₄NO₃ + 0.4 mol dm⁻³ HNO₃ + 10 μmol dm⁻³ KH₂PO₄) were supplied from two separate bottles at a total flow rate of 6 cm³ min⁻¹. A period of 5 min was employed for the adhesion of the precipitate and the reaction coil was x cm long.

る活性な沈殿が付着しやすい。このことから、反応コイルが短いときは沈殿の生成が不十分であり、一方、反応コイルが長いときは沈殿が十分に熟成したために付着しにくくなり、振動数変化量が小さくなったと考えられる。この結果より、反応コイルの長さを 50 cm とした。

3.7 検量線

以上の定量条件を用いてリン酸イオン濃度と振動数変化量の関係（検量線）を検討した。沈殿付着時間を 5 分間としたとき、0~30 μmol dm⁻³ の濃度範囲において振動数変化量は濃度に比例した。相関係数は 0.9958 ± 0.0028 ($n=5$) で、1 μmol dm⁻³ のリン酸イオンが検出可能であった。また、10 μmol dm⁻³ のリン酸イオンを含む試料溶液に対する相対標準偏差は 3.3% ($n=8$) であった。一方、沈殿付着時間を 10 分間としたとき、0~10 μmol dm⁻³ の濃度範囲で振動数変化量と濃度には良好な比例関係（相関係数 0.9989）が得られた (Fig. 9)。また、5 μmol dm⁻³ リン酸イオンの試料溶液に対する相対標準偏差は 3.8% ($n=8$) であった。

3.8 共存イオンの影響

10 μmol dm⁻³ のリン酸イオンを含む溶液に種々のイオンを添加し、沈殿付着時間を 5 分間として、共存イオンの影響を調べた。その結果を Table 1 に示す。リン酸イオ

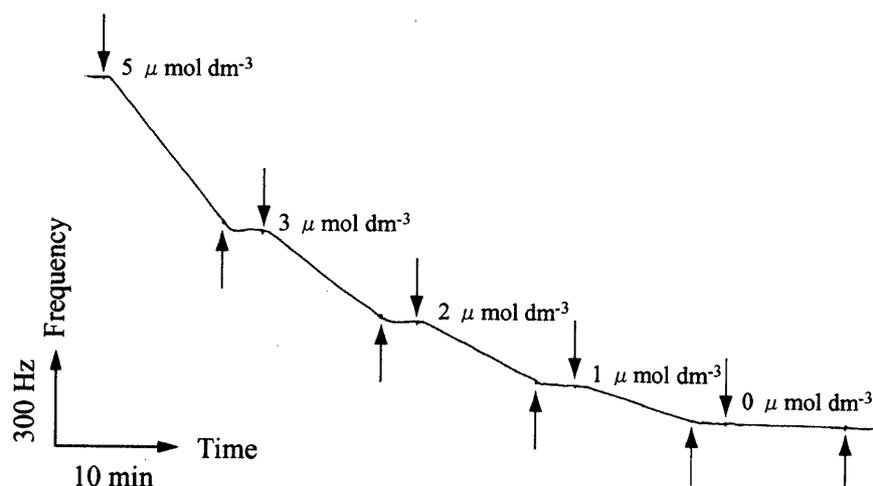


Fig. 9 An example of the frequency change on construction of the calibration curve

The reagent solution $\{0.4 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NH}_4\text{NO}_3 + 0.4 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HNO}_3 + 10 \text{ mmol dm}^{-3} (\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\}$ and the sample solution $(0.4 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NH}_4\text{NO}_3 + 0.4 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HNO}_3 + x \text{ μmol dm}^{-3} \text{ KH}_2\text{PO}_4)$ were supplied from two separate bottles at a total flow rate of $6 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. A period of 10 min was employed for the adhesion of the precipitate and the reaction coil was 50 cm long. The upward and downward arrows indicate points from which the reagent and blank solutions, and the reagent and sample solutions were supplied into the flow system, respectively.

Table 1 Effect of diverse ions^{a)}

Ions	Added as	Error, %	Ions	Added as	Error, %
Na ⁺	NaCl	-1.0	Ag ⁺	AgNO ₃	±0.0
K ⁺	KCl	+0.4	Zn ²⁺	Zn(NO ₃) ₂	-1.6
Mg ²⁺	MgCl ₂	±0.0	Cd ²⁺	CdCl ₂	-1.5
Ca ²⁺	Ca(NO ₃) ₂	-1.5	Al ³⁺	Al(NO ₃) ₃	-3.5
Ba ²⁺	Ba(NO ₃) ₂	+0.5	Pb ²⁺	Pb(NO ₃) ₂	-0.5
Cr ³⁺	Cr(NO ₃) ₃	+3.3	SiO ₃ ²⁻	Na ₂ SiO ₃	+1.0
Mn ²⁺	MnSO ₄	+0.5	Cl ⁻	KCl	+1.2
Fe ³⁺	Fe ₂ (SO ₄) ₃	-13.7(-2.8) ^{b)}	SCN ⁻	KSCN	+3.8
Co ²⁺	Co(NO ₃) ₂	+1.0	CO ₃ ²⁻	NaHCO ₃	-0.5
Ni ²⁺	Ni(NO ₃) ₂	-4.5	NO ₂ ⁻	NaNO ₂	-1.8
Cu ²⁺	Cu(NO ₃) ₂	-1.5			

a) Concentrations of the diverse ions were 1 mmol dm^{-3} . A concentration of phosphate ion was 10 μmol dm^{-3} .

b) A concentration of Fe³⁺ was 0.1 mmol dm^{-3} .

ン濃度に対して100倍の濃度を添加したとき、すなわち 1.0 mmol dm^{-3} の共存イオンが存在したときも検討したほとんどのイオンは妨害しなかったが、鉄(III)だけが妨害した。これは、鉄(III)とリン酸イオンとの沈殿生成によるためであろう²³⁾。しかし、 0.1 mmol dm^{-3} 鉄(III)の存在下では、妨害は無視できる程度(-2.8%)であった。ヒ素やケイ素のイオン種もリン酸イオンと同様にモリブデン酸イオンと反応するが、ヒ素は河川水などに通常ほとんど含まれておらず、この妨害は無視し得る。一方、ケイ酸イオンはリン酸イオンの100倍までほとんど妨害しなかった。これは、pHが低いためにケイ酸イオンよりリン酸イオンのほうが優先的に沈殿するためであると考えられる²³⁾。タングステン酸イオンはモリブデン酸イオンと同様

にリン酸イオンと反応してタングストリン酸を生成するが²³⁾、タングステン酸イオンも湖沼や河川水などにはほとんど含まれないため妨害の影響は少ないと考えられる。

3・9 実試料への適用

実試料として河川水と湖水を用い、リン酸イオンの定量を試みた。定量に際しては検量線法と標準添加法を用いた。また、リンモリブデンブルー吸光光度法とも比較した。河川水と湖水はそれぞれ千曲川、犀川、諏訪湖、美鈴湖(松本市)から採取した。採取した水は採取直後に孔径 0.4 μm のメンブランフィルター(ADVANTEC製, K040AA047A)で汙過した後、定量に供した。分析手順は以下のとおりである。

Table 2 Determination of phosphate ion^{a)}

Sample	The proposed method using the PQC/ $\mu\text{mol dm}^{-3}$		Absorption spectrophotometry/ $\mu\text{mol dm}^{-3}$
	Calibration curve	Standard addition	Calibration curve
Chikuma river ^{b)}	0.89 ± 0.03	1.22 ± 0.03	1.34 ± 0.07
Sai river ^{c)}	1.41 ± 0.02	1.36 ± 0.02	1.55 ± 0.07
Suwa lake ^{d)}	1.63 ± 0.03	1.77 ± 0.01	1.71 ± 0.04
Misuzu lake ^{e)}	0.94 ± 0.05	1.71 ± 0.02	1.57 ± 0.04

a) The results are based on four measurements. b) Nagano-shi, 27 August 2003. c) Ooka-mura, 27 August 2003. d) Okaya-shi, 28 August 2003. e) Matsumoto-shi, 28 August 2003.

実試料 40 cm^3 の入った 50 cm^3 メスフラスコに 4.0 mol dm^{-3} 硝酸塩溶液 5 cm^3 を加え、脱イオン水で正確に 50 cm^3 に希釈した。沈殿の付着を増やして振動数変化量を大きくするために沈殿付着時間は 10 分とした。定量結果を Table 2 に示す。検量線法では、リンモリブデンブルー吸光度法に比べ定量値が小さくなる傾向を示した。妨害イオンの影響 (Table 1) からは、検量線法で定量値が小さくなる原因をうまく説明することはできない。可能性の一つとして、実試料中に含まれる有機態物質が水晶発振子に付着するため、モリブドリン酸アンモニウム沈殿の付着が妨害されることが挙げられる。一方、標準添加法の結果は吸光度法の結果とほぼ一致した。したがって、本定量法では標準添加法による定量が望ましいと考えられる。

4 結 言

片面電極分離型水晶発振子において、振動子上へのモリブドリン酸アンモニウム沈殿の付着に対する振動数変化量が、試料溶液中のリン酸イオン濃度に比例することを確認した。これを基にして、環境水中のリン酸イオンの定量法を開発した。水晶振動子の表面状態はモリブドリン酸アンモニウム沈殿の付着に大きく影響し、沈殿は付着物のない清浄な表面には付着しにくく、あらかじめモリブドリン酸アンモニウム沈殿を付着させた表面には再現性よくかつ定量的に付着した。硝酸塩溶液濃度、流量、反応コイルの長さなどの影響を検討し、最適条件では $\mu\text{mol dm}^{-3}$ レベルのリン酸イオンを定量することができることを示した。現段階では、水晶発振子を用いる本定量法の感度は、リンモリブデンブルー法に比べ 10 倍ほど劣る。しかし、リンモリブデンブルー法とは異なり、還元操作を必要としないため、簡便で迅速な方法として期待できる。今後、高い基本発振振動数をもつ水晶発振子の利用やフロー系の改善により感度や再現性の更なる向上が期待できよう。

文 献

1) G. Z. Sauerbrey: *Z. Phys.*, **155**, 206 (1959).

- 2) 野村俊明, 嶺村昭子: 日本化学会誌, **1980**, 1621 (1980).
- 3) 野村俊明, 長棟 隆, 伊豆津公佑, T. S. West: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **30**, 494 (1981).
- 4) T. Nomura, T. Nagamune: *Anal. Chim. Acta*, **155**, 231 (1983).
- 5) T. Nomura, M. Iijima: *Anal. Chim. Acta*, **131**, 97 (1981).
- 6) H. J. Schmidt, U. Pittermann, H. Schneider, K. G. Weil: *Anal. Chim. Acta*, **273**, 561 (1993).
- 7) C. Sanchez-Pedreno, J. A. Ortuno, D. Martinez: *Anal. Chim. Acta*, **263**, 143 (1992).
- 8) S. Z. Yao, X. T. Zhang, Z. H. Zhou, L. H. Nie: *Fenxi Shiyanshi*, **9** (1), 30 (1990).
- 9) T. Nomura, M. Kumagai, A. Sato: *Anal. Chim. Acta*, **343**, 209 (1997).
- 10) 野村俊明, 湯本さえ子: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **40**, 417 (1991).
- 11) Z. Mo, M. Zhang, M. Li, Z. Xia: *Anal. Lett.*, **30**, 663 (1997).
- 12) T. Nomura, M. Isawa, H. Matsuzawa, Y. Shibukawa: *Anal. Chim. Acta*, **286**, 205 (1994).
- 13) S. H. Bao, T. Nomura: *Anal. Sci.*, **18**, 881 (2002).
- 14) T. Nomura, M. Sakai: *Anal. Chim. Acta*, **183**, 301 (1986).
- 15) Y. Okahata, G. En-na, H. Ebata: *Anal. Chem.*, **62**, 1431 (1990).
- 16) K. Wakamatsu, K. Hosoda, H. Mitomo, M. Ohya, Y. Okahata, K. Yasunaga: *Anal. Chem.*, **67**, 3336 (1995).
- 17) T. Nomura, T. Yanagihara, T. Mitsui: *Anal. Chim. Acta*, **248**, 29 (1991).
- 18) T. Nomura, F. Tanaka, T. Yamada, H. Itoh: *Anal. Chim. Acta*, **243**, 273 (1991).
- 19) 野村俊明, 稲野邊重理, 藤田 宏: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **47**, 583 (1998).
- 20) T. Nomura, M. Okuhara: *Anal. Chim. Acta*, **142**, 281 (1982).
- 21) T. Nomura, M. Watanabe, T. S. West: *Anal. Chim. Acta*, **175**, 107 (1985).
- 22) I. M. Kolthoff: "Treatise on Analytical Chemistry", part II, Vol. 5, p. 339 (1961), (John Wiley & Sons, New York).
- 23) W. J. Willams: "Handbook of Anion Determination", p. 445 (1979), (Butterworths, UK).
- 24) K. Iitaka, Y. Tani, Y. Umezawa: *Anal. Chim. Acta*, **338**, 77 (1997).

要 旨

フロー系において、硝酸アンモニウムを含む硝酸溶液中でリン酸イオンとモリブデン酸イオンの反応によりモリブドリン酸アンモニウム沈殿を生成させ、沈殿を片面電極分離型水晶発振子の水晶振動子上に付着させた。この沈殿付着による水晶発振子の振動数変化を用いてリン酸イオンを定量するフロー分析法を開発した。モリブドリン酸アンモニウムの沈殿付着は、水晶振動子の表面状態に非常に強く影響された。すなわち、清浄な表面の水晶振動子では、振動数の時間的変化量は小さく、その再現性も悪かった。しかし、あらかじめ適量のモリブドリン酸アンモニウム沈殿を付着させた水晶振動子では、振動数は良い再現性で時間にほぼ比例して変化した。これらの振動数変化量の挙動は、清浄な振動子表面には沈殿が付着し難く、あらかじめ沈殿を付着させた振動子表面には沈殿が容易に付着することを示す。リン酸イオンの定量に対する最適条件を決定するために、あらかじめ沈殿を付着させた水晶振動子を用いて、硝酸アンモニウム、硝酸、モリブデン酸アンモニウムの濃度、溶液の流量、反応コイルの長さ及び妨害イオンの影響を検討した。検討した条件を基にリン酸イオンを定量したところ、10分間の付着時間では $0\sim 10\ \mu\text{mol dm}^{-3}$ の濃度範囲において相関係数が0.99以上の検量線を作成することができた。また、 $5\ \mu\text{mol dm}^{-3}$ のリン酸に対する相対標準偏差は3.3% ($n=8$)であった。実試料として河川水と湖水を用い、リン酸イオンを検量線法と標準添加法により定量した。標準添加法による定量値は、吸光光度法(リンモリブデンブルー法)の定量値とほぼ良い一致を示したが、検量線法による値は、吸光光度法の値に比べ相当小さかった。以上のことから、水晶発振子を用いる本法は標準添加法を併用することで、河川水や湖水中など環境水中のリン酸イオンの定量に適用可能であると考えられる。