

Title	イオン電極を用いる水および含水溶媒中におけるフッ化物イオンの定量
Sub Title	Determination of fluoride ion in aqueous and aqueous organic solvents by ion-selective electrode method
Author	河村, 倫子(Kawamura, Michiko) 喜田, 陽子(Kida, Yoko) 小出, 裕子(Koide, Yuko) 鹿島, 哲(Kashima, Tetsu)
Publisher	共立薬科大学
Publication year	1982
Jtitle	共立薬科大学研究年報 (The annual report of the Kyoritsu College of Pharmacy). No.27 (1982.) ,p.7- 13
JaLC DOI	
Abstract	
Notes	原報
Genre	Technical Report
URL	https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=AN00062898-00000027-0007

慶應義塾大学学術情報リポジトリ(KOARA)に掲載されているコンテンツの著作権は、それぞれの著作者、学会または出版社/発行者に帰属し、その権利は著作権法によって保護されています。引用にあたっては、著作権法を遵守してご利用ください。

The copyrights of content available on the KeiO Associated Repository of Academic resources (KOARA) belong to the respective authors, academic societies, or publishers/issuers, and these rights are protected by the Japanese Copyright Act. When quoting the content, please follow the Japanese copyright act.

イオン電極を用いる水および含水溶媒中におけるフッ化物イオンの定量

河村倫子, 喜田陽子, 小出裕子, 鹿島 哲

Determination of fluoride ion in aqueous and aqueous organic solvents by ion-selective electrode method

Michiko KAWAMURA, Yoko KIDA, Yuko KOIDE and Tetsu KASHIMA

Fluoride ion in citrate-hydrochloric acid buffer at pH 5~6 and $\mu=0.01$, is determined with Orion fluoride ion-selective electrode. The response of the electrode is linear over the concentration ranges from 10^{-1} to $10^{-5}M$ and shows a Nernstian slope of 58 mV per concentration decade at 25.0°C. And in aqueous organic solvents, fluoride ion can be determined to $10^{-6}M$ with well reproducibility.

It may be said that fluoride ion can be determined even if ten mole times of Cl^{-} , Br^{-} , I^{-} , PO_4^{3-} , $CHCOO^{-}$, NO_3^{-} , Na^{+} or K^{+} are coexisted, but in the presence of more than equimolar Mg^{2+} or Ca^{2+} disturbs the determination of fluoride ion. Hydroxide ion in the solution hinders the determination, if the concentration is over that of fluoride ion.

1. ま え が き

フッ化物イオン電極¹⁾²⁾による水溶液中におけるフッ化物イオンの定量は広く用いられているが, さらに含水有機溶媒を用いて電極のフッ化物イオンに対する応答性および共存イオンの影響を検討したところ, 低濃度における測定の再現性も良好で感度も増加し, 微量のフッ化物イオンを定量することができた。

2. 実 験

2.1 試 薬

1) 試 料

フッ化物イオン標準液: 特級 NaF (キシダ化学) を用い, 0.5 M 水溶液をつくり用時希釈して使用した。

クエン酸ナトリウム-塩酸緩衝液: 0.1 M クエン酸ナトリウムおよび 0.1 M 塩酸との混合により pH 5.5 に調製した。

2) 共存イオン

各イオン溶液は 0.1 M 水溶液を調製し適宜希釈して用いた。

カルシウムイオン溶液: 特級 $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 国産化学。

マグネシウムイオン溶液: 特級 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 国産化学。

* 日本薬学会 第102年会 (1982年4月) で発表

塩化物イオン溶液：特級 KCl および NaCl メルク。

臭化物イオン溶液：特級 KBr, 岩井化学。

ヨウ化物イオン溶液：特級 KI, 岩井化学。

硝酸イオン溶液：特級 NaNO₃, 岩井化学。

酢酸イオン溶液：特級 CH₃COONa, 国産化学。

リン酸一水素イオン溶液：特級 Na₂HPO₄, 国産化学。

水酸化物イオン溶液：特級 NaOH, 国産化学。

3) 溶媒

純水：用時イオン交換樹脂法で精製したものを直ちに用いた。

エタノール：特級試薬を常圧で蒸留により精製 (96.0 w/w%) 使用。

メタノール：メルク, 特級試薬 (99.7 w/w%) を使用。

アセトン：メルク, 特級試薬 (99.7 w/w) を使用。

1,4-ジオキサン：和光純薬特級試薬 (99.0 w/w%) を使用。

2.2 装置

フッ化物イオン電極：Orion 社製 94-09 型。

参照電極：Orion 社製 90-01 型。

イオンメーター：Orion 社製デジタル pH/mV メーター 801 A 型。

プリンター：Orion 社製デジタルプリンター 751 型。

電子恒温槽：小松, ヤマト社製 CTE-2 型。

pH メーター：東亜電波 HM-5 A 型。

2.3 実験方法

フッ化物イオン標準液 10^{-1} ~ 10^{-5} M 溶液 5 ml にクエン酸ナトリウム-塩酸緩衝液を 5 ml 加えて pH 5~6 に調整し, 純水で全量 50 ml とし 25.0°C 電子恒温槽に接続したウォータージャケット付容器にとり, これにフッ化物イオン電極と参照電極を挿入して試料液をゆっくりと一定速度でかきまぜ, イオンメーター 801 A 型およびプリンター 751 型を用いて 30 秒毎に起電力を記録した。測定は低濃度試料液から行った。

有機溶媒としてメタノール, エタノール, アセトンおよび 1,4-ジオキサン等の溶媒をそれぞれ 20%, 50% さらに 70% となるようにまぜた含水溶媒試料液を用いた。

共存イオンを含む試料液の測定はフッ化物イオン濃度を 10^{-3} M に一定し, 共存する各イオンの濃度をその 1/10 モル濃度, 等モル濃度, 5 倍および 10 倍モル濃度を含む試料液を調製し, フッ化物イオン標準液測定操作と同様の方法で起電力を測定した。

2.4 実験結果

2.4.1 水溶液中のフッ化物イオンの定量

フッ化物イオン標準液 10^{-1} ~ 10^{-5} M 溶液では平均 58 mV/pC の起電力変化を示した。Table I ならびに Fig. 1 に示す。

2.4.2 pH と濃度の影響

電極の電位と試料液の pH の関係を検討したところ, 至適 pH 5~7 の範囲内であっても実際に, 10^{-6} M のフッ化物イオン溶液中では有効な pH 範囲は極めて狭い。このようにフッ化物イオン濃度が低いと pH 範囲は制約された。pH 3 以下ではフッ化物イオンの活動度が低下し妨害

Table I. Relationship between the concentration of F^- and the electromotive force of fluoride ion-selective electrode and saturated calomel electrode. 25.0°C

F^- , M	E.M.F. mv	S.D.	mv/pC	pH
10^{-1}	- 109.6	0.25		5.7
10^{-2}	- 53.1	0.35	56.5	5.8
10^{-3}	+ 5.6	0.58	58.7	5.8
10^{-4}	+ 64.3	0.60	58.7	5.8
10^{-5}	+ 116.9	1.37	52.6	5.8
10^{-6}	+ 123.7	3.10	6.8	5.8

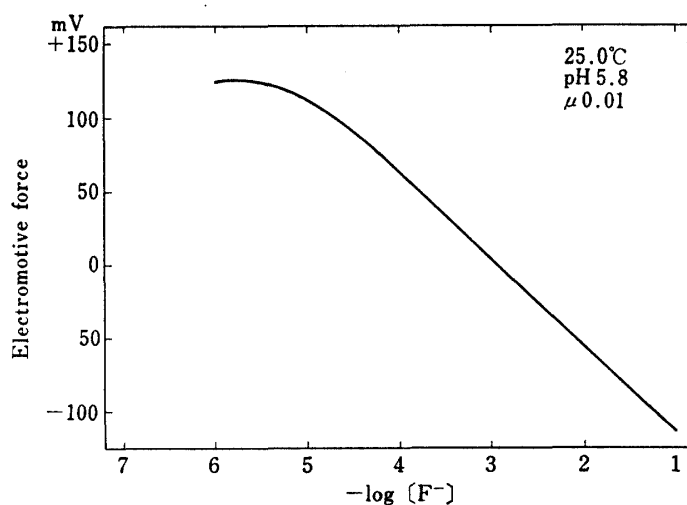


Fig. 1. Electromotive force between fluoride ion-selective electrode and saturated calomel electrode

された。

2.4.3 共存イオンの影響

電極膜が平衡に達する速度および測定電位の再現性が良好な $10^{-3} M F^-$ に対するそれぞれの共存イオンの影響を検討したところ、 Cl^- , Br^- , I^- のハロゲンイオンをはじめ PO_4^{3-} , NO_3^- , CH_3COO^- などの陰イオンは、それぞれフッ化物イオンの 10 倍モル濃度共存しても妨害を示さなかった。また、 Na^+ , K^+ も同様に妨害しなかったが、 Mg^{2+} , Ca^{2+} は 5 倍モル濃度以上含むとき、試料液は酸性を示し起電力もやや低下した。もっとも妨害する OH^- は濃度が $[OH^-] \geq [F^-]$ のとき電位の低下と pH の大きな変化が表われた。(Table II, Fig. 2)

2.4.4 含水溶媒中におけるフッ化物イオンの定量

低濃度のフッ化物イオンを測定するため、水より比誘電率の小さいメタノール ($\epsilon=32.6$) エタ

Table II. The effect hydroxide ion of the electromotive force of fluoride ion-selective electrode in the sample.

OH ⁻ M	10 ⁻³ MF ⁻ -29.6 mV		10 ⁻⁴ M F ⁻ 29.7mV		10 ⁻⁵ M F ⁻ 93.5mV	
	E.M.F. mV	pH	E.M.F. mV	pH	E.M.F. mV	pH
10 ⁻²	-29.5	11.6	+16.4	11.7	+28.8	11.7
5×10 ⁻³	-29.6	11.1	+21.4	11.2	+39.7	11.2
10 ⁻³	-29.7	6.5	+29.9	6.5	+90.1	6.5
10 ⁻⁴	-29.8	5.8	+29.7	5.8	+92.3	5.8

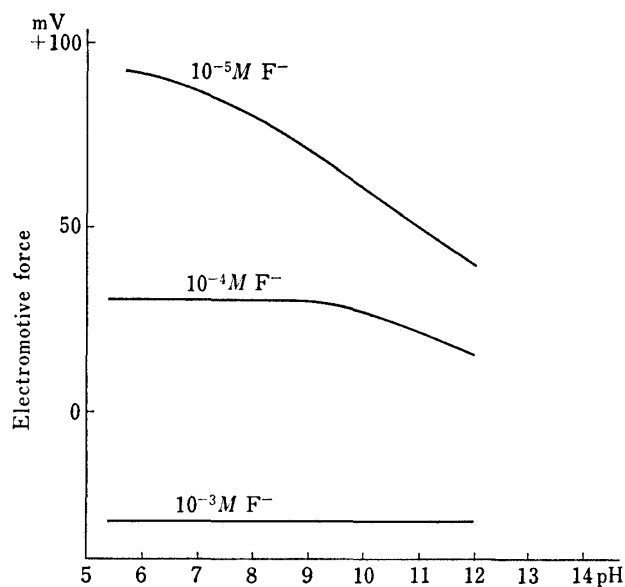


Fig. 2. Electrode response in alkaline solutions.

ノール ($\epsilon=24.3$), アセトン ($\epsilon=20.7$) ならびに 1,4-ジオキサン ($\epsilon=2.21$) などの有機溶媒をそれぞれ 20%, 50% さらに 70% となるようにまぜた含水有機溶媒試料を調製して測定した。試料液をよく溶かし, 比誘電率の小さい 1,4-ジオキサンは再現性も他のものより良好であった。その結果, 実用上 $10^{-6} M$ まで測定することができた。(Table III, Fig. 3)

2.4.5 共存イオンの影響

水溶液の場合と同様の方法でハロゲン化物およびアルカリ土類金属について特に検討を行った。有機溶媒の含有量に大きく左右されるため, 有機溶媒の含量を 20% と 50% について検討した。その結果, I⁻ は 1,4-ジオキサンを溶媒として測定したとき, F⁻ の 1/10 モル濃度以上共存すると I⁻ を遊離して黄色となるが, 電位に全く影響はなかった。その他の共存イオンに対しては水溶液の場合と同様に妨害とならなかった。しかし, Mg²⁺, Ca²⁺ は溶媒の種類により等モルから 10 倍モル濃度で影響が表われた。Mg²⁺ は 1,4-ジオキサン溶液では 5 倍モル濃度以上共存するとき, Ca²⁺ は 20% 溶媒において 10 倍モル濃度共存すると試料液は白濁した。50% エタノール, メタノールおよびアセトン溶液を用いたとき試料液に白沈が生じたので測定は不可能であっ

Table III. Relationship between the concentration of F^- and the electromotive force of fluoride ion-selective electrode and saturat electrode in aqueous 1,4-dioxane.

F^- M	20 vol%		50 vol%		70 vol%	
	E.M.F.mV	mV/pC	E.M.F.mV	mV/pC	E.M.F.mV	mV/pC
10^{-2}	- 123.3		- 197.7		- 250.4	
		57.4		53.4		36.9
10^{-3}	- 65.9		- 144.3		- 213.5	
		59.9		58.9		56.1
10^{-4}	- 6.0		- 85.4		- 157.4	
		58.2		57.8		58.9
10^{-5}	+ 52.2		- 27.6		- 98.5	
		51.5		54.2		55.4
10^{-6}	+ 103.7		+ 26.6		- 43.1	
		6.8		8.6		6.5
10^{-7}	+ 110.5		+ 35.2		- 36.6	

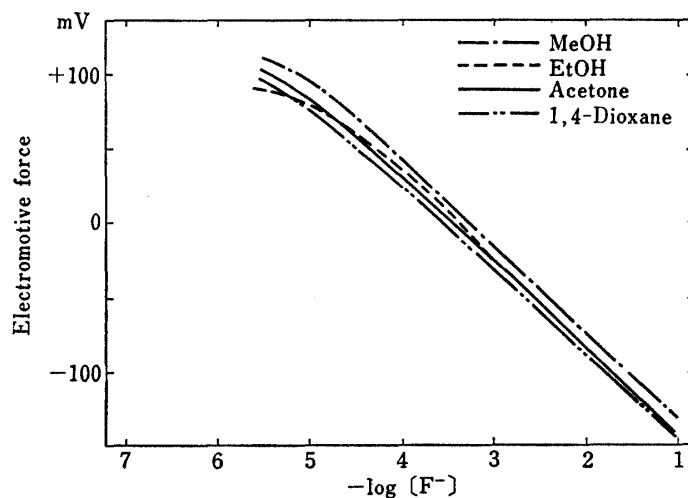


Fig. 3. Response of fluoride ion-selective electrode with sodium fluoride concentration in 20 vol % organic solvent-water mixture.

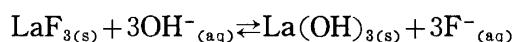
た。

3. 考 察

フッ化物イオン電極を用いて水溶液中のフッ化物イオンを定量するためにはクエン酸ナトリウム-塩酸緩衝液を加えて pH 5~6 とし、(実際には約 pH 5.5) 電位差測定法で定量するとき、イオン濃度 $10^{-5} M$ まで 58 mV/pC とネルンスト応答に従った。しかし、 $10^{-6} M$ 以下のフッ化物イオン溶液では電極の活性物質であるフッ化ランタン結晶膜がわずかに溶解するため、電極の応答が不正確となる。理論的にフッ化物イオン電極の検出限界を溶解度積より計算すると、水溶液

中におけるフッ化物イオンの定量ではフッ化ランタンの溶解度積は通常 10^{-18} であり $10^{-4.5}MF^-$ までが測定限界と考えられる。そこで測定溶液中に有機溶媒を加えてフッ化ランタンの溶解度積を減少させることを試みることにしたのである。そのため試料液をよく溶かし、水より比誘電率が小さく、水と自由にまじり合う有機溶媒を選んだ。メタノール、エタノール、アセトンならびに 1,4-ジオキサンなどをそれぞれ 20%, 50% そして 70% の有機溶媒-水系として調製し検討を行った。使用するイオン電極は膜面を安定させるため、測定前、約 1 時間フッ化物イオン標準液 $10^{-3} \sim 10^{-4} M$ に浸した。この前処理によって含水溶媒を用いたときの再現性が著しく良好となった。また、参照電極も溶媒の種類やイオン強度など測定条件を変える都度新しく内部液を取り替えて再現性をうるよう努めた。また、参照電極とフッ化物イオン電極の先端を接近させることにより、抵抗をできるだけ少なくすることによって安定化をはかった。特に低濃度の測定では試料液をかき混ぜ膜にその液がふれるようにして速く平衡に達するようにした。流動電位による影響を避けるため、常に一定速度でかきまぜて測定した。試料液の測定は普通 pH 5~7 で行なわれているので、文献よりクエン酸ナトリウム-塩酸緩衝液を選び検討の結果、pH 5.5 附近で溶液のイオン強度 $\mu=0.01$ とほぼ一定に保ち測定した。pH 3 以下では HF と HF_2^- が形成され、フッ化物イオンの活量の低下となる。試料液の pH が塩基性になると、 $10^{-5} M$ のフッ化物イオン溶液では著しく電位が変化した。このように pH 範囲が狭く制約されるのはフッ化物イオンといわれているものに種々の化学種が存在するためと思われる。

共存イオンは測定イオンの活動度に変化をもたらすと考えられるが、全体に $\mu=0.01$ に近い値であるため、影響は少ないものと思われる。実際にハロゲンイオンの他 NO_3^- , CH_3COO^- および PO_4^{3-} などの陰イオンならびに Na^+ , K^+ の陽イオンは全く妨害しなかった。しかし、 I^- は 1,4-ジオキサンの溶媒を用いるとき、黄色を呈した。これはデンプン溶液で青色となったので、 I_2 が遊離したことが確認された。しかし、電位にはほとんど影響を示さなかった。水と有機溶媒の混合液は各溶液とは著しい性質の違った中間の性質の溶媒が作られると考えられる。たとえば、水と 1,4-ジオキサンでは、ジエーテル $O \begin{matrix} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{matrix} O$ の構造式をもつ混合溶媒となる。また、別の妨害としては、測定イオンとの錯体^{6),7)}の生成によるものがある。 Ca^{2+} や Mg^{2+} のように試料液の pH が低下して起電力が変化したのは、フッ化物 CaF_2 , MgF_2 の形成のためと考えられる。含水溶媒を用いるとき、水より比誘電率の低い有機溶媒により白濁を生じ、イオンの活動度が低下したと考えられる。妨害イオンとより安定な錯体を生成する錯化剤を加えてマスキングして沈殿の生成を除くことは可能である。 Mg^{2+} のマスキングに対してクエン酸が有効とされているが、逆に電極のフッ化ランタン膜の溶解度を増加させるおそれもあるので濃度が問題となる。電極はフッ化物イオン以外に水酸化物イオンに応答する。これは F^- と OH^- とのイオン半径がほとんど同じであるからフッ素の水酸化物の沈殿が生じ妨害となる。



この反応により遊離される F^- が試料中のフッ化物イオン濃度を高める結果となる。(Fig. 2) しかし、 $10^{-3} MF^-$ 試料液はまったく妨害されなかったが、 $10^{-5} MF^-$ 以下では pH が変化して起電力も低下した。これは pH が低いためとは別に、フッ化物イオンの活量または濃度に依存し、フッ化物イオン濃度が低いと有効 pH 範囲が極めて狭くなるためである。

Table I, Fig. 1 に示したように水溶液中では、 $10^{-5} MF^-$ までしかネルンスト応答に従わなかったが、含水有機溶媒を用いると電位も大きくなり、 $10^{-6} MF^-$ まで直線性を示した。特に、

1,4-ジオキサンのように比誘電率の低い有機溶媒を用いるとき、電極の活性物質であるフッ化ランタンの溶解度が減少するため、感応膜の感度が増加することがわかった。さらに再現性も良好であった。70% 1,4-ジオキサンを用いたとき、フッ化物イオン濃度が高いと応答性が悪くなった。多量の有機溶媒を加えることは、希釈度が大きくなり望ましくない。そこで低濃度のフッ化物イオンの感度を増し、溶解性を考えて実用上 20% を用いる方がよいと考えられる。高濃度の溶液では容量パーセントで測定することは希釈誤差が大きくなるため、重量法の方がよいが、期待するフッ化物イオンのモル濃度の試料調製が困難である。測定中の室温変化は約 2°C 以内で試料液 50 ml で実際に温度変化による誤差は 0.07 ml と極小さい値なので、全体的にあまり大きな違いがないと思われる。

溶媒に侵されにくい固体膜電極の応用面で含水および非水溶媒中での応用が一層重要であると思われる。

4. 結 論

フッ化物イオンの定量はクエン酸ナトリウム-塩酸緩衝液で pH 5~6, $\mu=0.01$ として、フッ化物イオン選択性電極で測定するとき、イオン濃度 10^{-1} ~ 10^{-5} M まで 58 mV/pC の電位で測定することができた。また、含水有機溶媒を用いて低濃度において測定の感度が増加し、その結果 10^{-6} MF⁻ まで再現性の良い定量ができた。Cl⁻, Br⁻, I⁻ の他 NO₃⁻, CH₃COO⁻ および PO₄³⁻ また、Na⁺, K⁺ は F⁻ の 10 倍モル濃度共存してもほとんど起電力に影響を示さなかった。Mg²⁺ や Ca²⁺ の等モル濃度の共存は妨害しなかったが、それ以上共存するときは起電力が低下し妨害した。OH⁻ はフッ化物イオン溶液 10^{-3} M 以下の低い濃度に対して濃度 $[\text{OH}^-] \geq [\text{F}^-]$ のとき、電位が低下し、pH は塩基性となり妨害した。

文 献

- 1) 鈴木周一：“イオン電極と酵素電極”，1981，講談社サイエンティフィク。
- 2) G.J. Moody, J.D.R. Thomas：宗森 信，日色和夫訳：“イオン選択性電極”，1977，共立出版。
- 3) J.F. Coetzee, M.W. Martin：Anal. Chem., 1980, 52, 2412~2416.
- 4) 谷川 伸，安達太起夫，白石真典，中川元吉，小玉数信：分析化学，1976, 25, 646~648.
- 5) 伊豆津公佑，中村俊夫：ぶんせき，1981, 7, 502~504.
- 6) 中川元吉：ぶんせき，1978, 10, 758.
- 7) 武藤義一，李 龍根，黄 圭子，野崎 健：日本化学会誌，1971, 20, 1271~1276.