

ノ ー ト

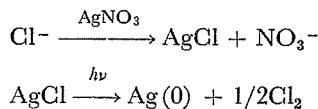
反射吸光度法による微量水溶液中の
低濃度塩化物イオンの定量

山岸 睦子, 片岡 正光*,
大関 邦夫**, 梅澤 喜夫®*

(1986年3月29日受理)

1 緒 言

イオン選択性液膜界面におけるイオン輸送と膜電位の基礎的研究を行う過程で、微量水溶液中の低濃度の塩化物イオンの測定が必要である。従来、塩化物イオンの定量法にはモール法¹⁾²⁾、チオンアン酸水銀法³⁾⁴⁾、イオン選択性電極法⁵⁾などがあるが、上記目的には容量、濃度の点で必ずしも適当でなかった。そこで、塩化物イオンを塩化銀として沈殿させ、紫外光を照射することにより銀イオンを還元し黒化した後、これを沈殿薄層として捕



集しその反射吸光度(ジグザグ走査による積算値)を測定することによる塩化物イオンの定量法を開発した。本法によると、試料溶液量 50~100 μl で 2~10 μM の範囲で塩化物イオンの定量が可能である。

2 実 験

2.1 試 薬

塩化物イオン標準溶液は市販特級の塩化カリウムを Milli-Q 水に溶解して標準原液 (1 molCl⁻/l) を調製し、これを希釈して使用した。硝酸銀溶液その他はすべて特級品を用いた。

2.2 装置, 器具

沈殿の捕集にはメンブランフィルター (Toyo, TM-2, 孔径 0.45 μm , 直径 25 mm), ポリフロンフィルター (Toyo, PF-3, 孔径 1.5 μm 直径 55 mm), フィルタ

ーホルダー (テフロン製, 孔径 3.5 mm) を用いた。

塩化銀中の銀(I)を還元するための紫外光は UVP 製の High-Intensity UV Lamp (UVGL-58) を使用した。

沈殿薄層の反射吸光度の測定は、島津クロマトスキャナー CS-920 で行った。

3 結果と考察

3.1 標準操作法

ポリフロンフィルターにメンブランフィルターを載せフィルターホルダーで挟みクリップで固定する。ポリフロンフィルターは疎水性であるためフィルターホルダーは容器となる。ここに塩化物イオンを含む試料溶液 100 μl (<10 μM) を入れ、0.1 M 硝酸銀溶液 100 μl を加えて軽く振動を与えて溶液を混合する。5分間静置して塩化銀の沈殿を生成させた後、溶液の上部 5 cm の位置から UV ランプを用いて紫外光を5分間照射する。吸引濾過によりメンブランフィルター上に黒色沈殿を捕集する。得られた直径 3.5 mm の沈殿薄層の反射吸光度をクロマトスキャナーを用いて、吸収極大を示す 500 nm で測定する。これは Ag(0) の黒色微細沈殿の吸収と思われる。

3.2 測定条件の検討

3.2.1 吸収曲線 Fig. 1 に 4×10^{-6} M の塩化物イオンを用いて標準操作に従って得られた沈殿薄層の反射吸光度(この場合のみリニア走査による平均値)と波長の関係を示す。吸収極大は 500 nm であり、測定にはこの波長を用いた。

3.2.2 反応時間 塩化銀の沈殿を生成させるための

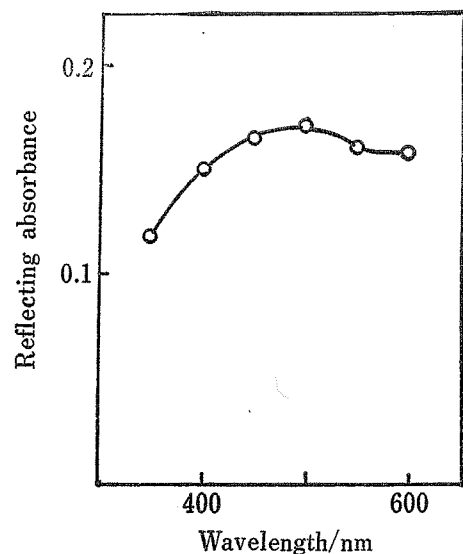


Fig. 1 Absorption spectra

* 北海道大学理学部化学科 : 060 北海道札幌市北区北 10 条西 8 丁目

** 弘前大学理学部化学科 : 036 青森県弘前市文京町 3

反応時間について検討した。溶液混合後3分以上反応させると得られる沈殿薄層の反射吸光度は最大一定となった。従って反応時間は5分間とした。

3.2.3 紫外光 銀(I)を還元するための紫外光の強度及び照射時間について検討した。反応溶液とUVランプの距離は近いほど反射吸光度は大きくなるので5 cmまで近づけた。又3分以上の照射で最大一定の反射吸光度が得られたので、照射時間は5分間とした。なおこのとき硝酸銀溶液のみによる黒色は、ほとんどみられない。更に溶液の段階で照射するほうが沈殿薄層としてから照射するよりも反射吸光度測定の見直し性がよかった。

3.2.4 硝酸銀溶液 沈殿剤として加える硝酸銀溶液の濃度、液量について検討した。10⁻¹、10⁻²、10⁻³ Mの硝酸銀溶液を用いたところ低濃度になるにつれ反射吸光度の減少がみられたので、加える硝酸銀溶液は10⁻¹ Mとした。次にその液量を50~200 μ lの範囲で検討したところ、液量の増加に伴い反射吸光度が約1.5倍増加したので100 μ lを適量とした。

3.2.5 試料溶液の量 試料の微量化を目的としているため、塩化物イオンを含む試料溶液の量を300~30 μ lの範囲で変化させたところ液量の減少につれ反射吸光度も減少したが、50 μ lまでは定量可能であった。

3.2.6 検量線 標準操作法に従って作成した検量線をFig. 2に示す。傾きは小さくなるものの試料溶液50 μ lでも直線関係が得られた。このときの測定精度は、試料溶液量100 μ lでは4 μ M Cl⁻に対して相対標準偏差(R. S. D.)=8.2% (n=8)、50 μ lでは4 μ M Cl⁻に対してR. S. D.=14.2% (n=8)となった。

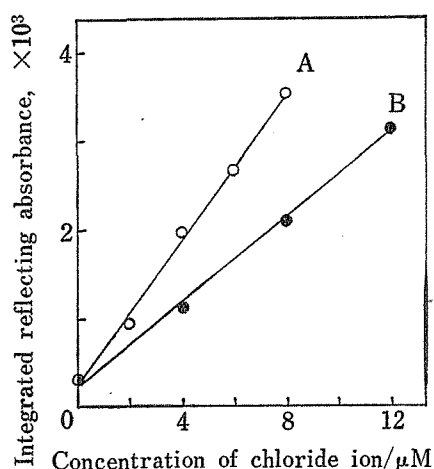


Fig. 2 Calibration curves for chloride ion
Sample volume: A 100 μ l, B 50 μ l

3.2.7 妨害イオンの影響 他のハロゲン化物イオンの妨害について検討した。同濃度の臭化物イオンは塩化物イオンに対して105%、ヨウ化物イオンは87%の反射吸光度を与え、ほぼ等価に妨害することが分かった。

4 結 語

本法は定量すべきハロゲン化物、特に塩化物イオンが単独で含有されている試料について、微量容量 (<100 μ l) 中の2~10 μ Mレベルのイオンの定量法としては簡便で良い方法と言える。緒言で述べたように、本法は例えば、イオン選択性液膜界面におけるイオン輸送の化学量論を定量的に実測することを目的として、液膜が接する試料溶液の容量を100~200 μ lオーダーにしてイオン輸送を行い、試料溶液中の塩化物イオン濃度を定量する際に有用である。

最近、イオンクロマトグラフィーにより、100 μ lレベルの液量中の10⁻⁶ Mオーダーの種々の陰イオンの定量が可能になっている⁶⁾。本法はこれとは異なり、単独の塩化物イオンないし、他のハロゲン化物イオンの同レベルの定量をバッチで行うための興味深い方法の一つであると思われる。

文 献

- 1) “上水試験方法”, p. 334 (1978), (日本水道協会).
- 2) “下水試験方法”, p. 136 (1974), (日本下水道協会).
- 3) 内海 諭: 日化, **73**, 835 (1952).
- 4) JIS K0101, 工業用水試験方法 (1986).
- 5) H. Freiser: “Ion-Selective Electrodes in Analytical Chemistry”, Vol. 2 (1980), (Plenum Press, New York).
- 6) H. Small, T. S. Stevens, W. C. Bauman: *Anal. Chem.*, **47**, 1801 (1975).

☆

Determination of low concentration of chloride ions in small volume aqueous sample by reflectance spectrophotometry. Mutsuko YAMAGISHI, Masamitsu KATAOKA,* Kunio OHZEKI** and Yoshio UMEZAWA* (*Department of Chemistry, Faculty of Science, Hokkaido University, Kita 10, Nishi 8, Kitaku, Sapporo-shi, Hokkaido 060; **Department of Chemistry, Faculty of Science, Hirosaki University, 3, Bunkyo-cho, Hirosaki-shi, Aomori 036)

A method for the determination of trace amounts of chloride ion in small sample volume has been developed. The method is based on the formation of the precipitate of silver chloride, reduction of silver(I) by irradiation of UV rays and collection of the resulting black precipitate on the membrane filter. Then the reflecting absorbance of the thin layer of the precipitate (3.5 mm ϕ) is measured at 500 nm. In the present method, the sample volume can be minimized to 50~100 μ l and a good linearity

was observed in the chloride ion concentration range from 2 to 10 μM . The relative standard deviation for the determination of 4 μM of chloride ion in 100 μl sample solution was 8.2% ($n=8$). Interference of the same concentration of bromide and iodide was found to be 105% and 87%, respectively.

(Received March 29, 1986)

Keyword phrases

trace determination of chloride ion in small sample volume; reflectance spectrophotometry.
