



干渉作用を利用した原子吸光光度滴定法によるリン酸イオンの定量

メタデータ	言語: Japanese 出版者: 北海道教育大学 公開日: 2012-11-07 キーワード: 作成者: 那須, 淑子, 阿部, 益太郎 メールアドレス: 所属:
URL	https://doi.org/10.32150/00002994

干渉作用を利用した原子吸光光度滴定法による リン酸イオンの定量

那 須 淑 子・阿 部 益太郎
北海道教育大学札幌分校化学教室

Determination of Phosphate by Atomic Absorption Inhibition Titration

Toshiko NASU and Masutaro ABE
Chemical Laboratory, Sapporo College, Hokkaido University of Education,
Sapporo 064

Abstract

Phosphate and certain other anions tend to form refractory compounds with alkaline earth metals, resulting in a depression or inhibition of the atomic absorption signal. It is possible to use these inhibition effects for the determination of anions.

The atomic absorption inhibition titration technique has been applied to phosphate determination. The method is based on the phosphate inhibition of the sensitive calcium atomic absorption. A standard calcium solution is titrated into the sample solution with simultaneous aspiration of the titration solution into a acetylene-air flame while monitoring the calcium signal. The titration end-point is indicated by a distinct increase in the calcium absorption.

The atomic absorption spectrophotometer used was a Hitachi-model 508 equipped with a pre-mix slot burner and a model 056 Hitachi-recorder for atomic absorption measurements.

The solution was aspirated directly from the titration vessel by means of a suitable length of fluorinated polyethylene tubing. A constant delivery rate of titrant was attained using a constant flow infusion micropump, fitted with a 50 ml buret and fluorinated polyethylene tubing. Aspirating and titrant delivery tubes were separated and supported by a suitable holder which was fitted with two stoppers containing short lengths of glass tubing.

The adopted titration procedure was as follows: The sample solution containing 50–950 μg phosphate was put in a 100 ml beaker (titration vessel) and diluted to 50 ml. The titration vessel was placed on a magnetic stirrer while aspirating and titrant delivery tubes were inserted. After the solution had begun aspirating into the flame, titrant flow and recording were initiated simultaneously via a common switch. Aspiration and titrant flow rate were 3–4 ml/min and calcium concentration was 50 $\mu\text{g}/\text{ml}$. Titration was carried out past the end

point to an absorbance of one (full scale). To obtain the titration blank 50 ml of deionized water was titrated by the above procedure.

Instrumental parameters were wavelength, 422.7 nm ; slit width, 0.18 mm ; lamp current, 8 mA ; fuel (C_2H_2) 2.5 l/min ; oxidant (air), 15 l/min and beam position, 1 mm above burner head.

The calibration curve of end points vs phosphate concentration showed linearity over the range of 50 to 950 $\mu\text{g}/\ell$ of phosphate. The composition of the refractory compounds formed is obtained from titration curves, which indicated a mole ratio of two phosphate to three calcium. Using this method, sulfate, silicate, aluminum and calcium ions interfere with phosphate determination. To remove cations, the sample solution was treated with a cation exchange resin. The proposed method was applicable for determination of the range of $(0.5 - 10) \times 10^{-6}$ mol/ ℓ of phosphate with the error of 5 per cent.

1 緒言

カルシウムやマグネシウムを原子吸光法によって定量するとき、リン酸や硫酸イオンあるいはケイ酸などが大きな干渉をおよぼし、その吸光度を低下させること、またこれらの干渉が多量のランタンやストロンチウムイオンを加えることによって抑制されることはよく知られている。さらに、干渉の機構についての報告¹⁾もいくつかあり、一般的には難解離性リン酸塩、硫酸塩あるいはケイ酸塩が生成し吸光度の低下をもたらすと考えられている。

一方、この干渉作用を逆にリン酸イオンなどの陰イオンの定量に利用することもできる。その一つとして、カルシウムイオンでリン酸イオンを光度滴定法によって定量することを試みた。この種の定量法は、Huber ら²⁾⁻⁴⁾が Atomic Absorption Inhibition Titration (AAIT)と呼んで、いくつかの報告をしている。

2 実験

2-1 試薬および装置

カルシウム標準溶液：炭酸カルシウム（和光純薬製特級）2.497 g を少過剰の塩酸に溶かして蒸発乾涸したのち、水にとかして正確に 1 l とし、 Ca^{2+} : 1000 mg 1 l の貯蔵溶液を調製した。滴定液としては、この溶液を 20 倍に希釈し Ca^{2+} : 50 mg/ ℓ 溶液として使用した。

リン酸イオン標準溶液：特級リン酸をうすめ、水酸化ナトリウム標準溶液で標定して、 9.73×10^{-2} mol/ ℓ 溶液を調製し、これを適宜希釈して使用した。

その他の試薬はすべて特級のものをを用いた。

使用した装置は、日立 508 型原子吸光分光光度計で、アセチレン-空気フレーム用スリースロットバーナーを用い、日立 HLA-3 型カルシウム・マグネシウム複合ホロカソードランプを使用して吸光度を測定した。記録計は日立 056-1001 型を接続させた。また、滴定液の流量調節のためには、東京理化学器械製 MP-101 型マイクロチューブポンプを使用した。

2-2 リン酸イオン滴定の標準操作

Fig. 1 に滴定装置の概略を示す。

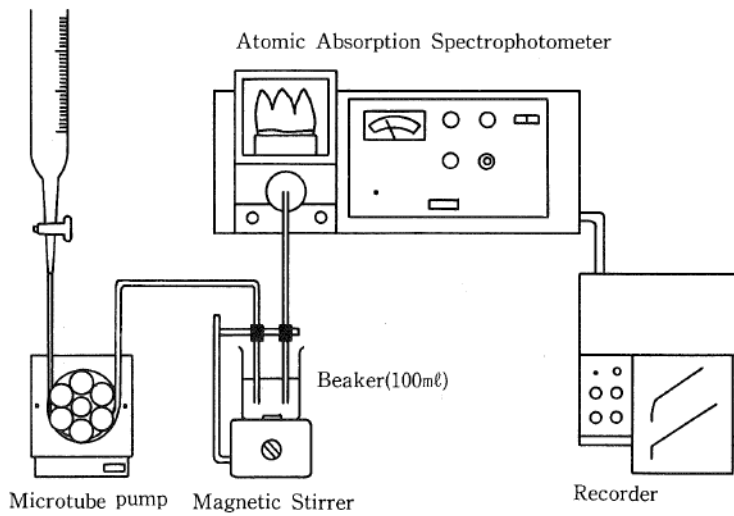


Fig. 1 Apparatus of Atomic Absorption Titration

100 mlビーカーに、リン酸イオン $50 \mu\text{g}$ から $950 \mu\text{g}$ までを含むように試料 50 ml をとり、マグネチックスターラーで攪拌する。ビーカーの中にバーナーのキャピラリーを接続する。原子吸光度滴定においては、ビーカー内の液量を一定にするため、フレーム中への吸上げ量と滴定液の滴下量を等しく保つ必要がある。このため、Fig. 1のようにマイクロチューブポンプを用いて、カルシウム 50 mg/l 滴定溶液の流量をキャピラリー吸い上げ量と等しくなるよう調節してビュレットから連続的に滴定液を加え滴定曲線を取り、使用した滴定液の量をビュレットの目盛から読み取る。チューブとキャピラリーとはビーカー内において互いに接触しないよう固定する。

測定条件は次の通りである。

吸光度測定波長：	422.7 nm
ランプ電流：	8 mA
アセチレン圧力：	0.5 Kg/cm ²
" 流量：	2.5 ℓ/min
空気圧力：	1.8 Kg/cm ²
" 流量：	15. ℓ/min
Hab	1 mm
スリット巾：	0.18 mm
チャートスピード：	60 mm/min

なお、Habとは Height above the burner の略で、バーナー上端から光軸までの距離を表わす。

3 結果および考察

干渉作用を利用してリン酸イオンを定量するためには、リン酸イオン濃度とそのカルシウムに対する干渉の大きさの間に一定の関係が成立していなければならないが、その最適条件を見出すため以下の実験を行なった。

3-1 アセチレンおよび空気流量

Fig. 2 は、カルシウムイオンの濃度を $5.0 \text{ mg}/\ell$ 、空気流量 $15 \text{ l}/\text{min}$ 、Hab 1 mm とし、アセチレン流量を変化させたときのリン酸イオン濃度と吸光度比（リン酸イオンを添加しないカルシウムだけの溶液の吸光度に対するリン酸イオンを含む各溶液の吸光度の比）との関係を示したものである。

リン酸イオン濃度が増加すると、それに伴って干渉の程度は大きくなるが、その大きさはアセチレン流量に支配される。リン酸イオンの定量には、干渉が大きく、リン酸イオン濃度に比例していることが望ましい。しかし精度の良い測定値を得るためには、カルシウムの吸光度もある程度の大きさが保たなければならない。これらを総合して Fig. 2 より、アセチレン流量は $2.5 \text{ l}/\text{min}$ が適当と判断し、以下この流量を用いることにした。一方、空気流量については、 $12 \sim 16 \text{ l}/\text{min}$ の範囲で検討した。流量の多いほど干渉は大きい、その差はあまり大きくない。操作の容易さも考慮して空気流量は $15 \text{ l}/\text{min}$ とすることにした。

また、アセチレンと空気の圧力も種々変化させて検討したが、干渉の程度におよぼす影響はさほどないので、フレームの安定のために、それぞれ、 $0.5 \text{ Kg}/\text{cm}^2$ 、 $1.8 \text{ Kg}/\text{cm}^2$ と定めた。

3-2 Hab の効果

カルシウムに対するリン酸イオンの干渉は難解離性化合物の生成にその原因があると考えられている。また、フレームはその部分によって温度が異なり、したがってカルシウム原子の生成濃度が違うため、ランプからの輝線がフレームセルを通過する位置によって吸光度の値が異なるはずである。リン酸イオンの分析を行なうためには、前述のように干渉の程度が大きいほど高感度が得られるわけで、したがって輝線の通る位置を調節することで条件を選定できる。その位置は、バーナーの高さを変えて調節することが可能でそれを Hab として表わしている。Fig. 3 と Fig. 4 に、干渉の大きさにおよぼす Hab の効果を示す。

Fig. 3 は、ガス流量、圧力を固定し、Hab を三種変えた状態でリン酸イオン濃度の増加に伴う

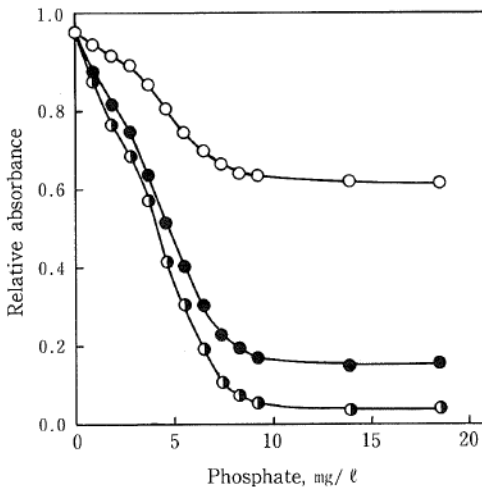


Fig. 2 Effect of flow rate of acetylene
 C_2H_2 : ○ $3.5 \text{ l}/\text{min}$., ● $2.5 \text{ l}/\text{min}$
 ● $2.0 \text{ l}/\text{min}$.
 Air $15 \text{ l}/\text{min}$. Hab : 1 mm
 Ca^{2+} : $5.0 \text{ mg}/\ell$.

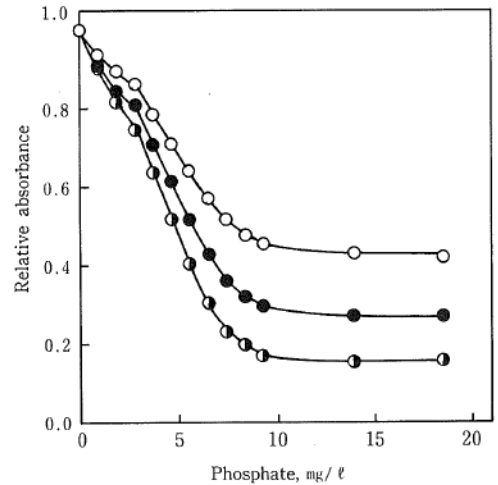


Fig. 3 Effect of Height above the burner
 Hab : ○ 11 mm , ● 6 mm , ● 1 mm
 Ca^{2+} : $5.0 \text{ mg}/\ell$ C_2H_2 : $2.5 \text{ l}/\text{min}$.
 Air : $15 \text{ l}/\text{min}$.

干渉の変化を調べたものである。この図より、Hab を小さくすると、すなわち、光をフレームの下部を通過させるとき、干渉が大きくあらわれることがわかる。このことは、空気流量を 15 l/min、アセチレン流量を 3.5 l/min、および 2.5 l/min とし、カルシウム 5.0 mg/l およびこれにリン酸イオンを一定量ずつ加えた溶液について、Hab とカルシウムの吸光度を直接比較した Fig. 4 からより明らかになる。すなわち、Hab が小さい程、カルシウムの吸光度は大きく、リン酸イオンによる干渉の程度も大きい。また、この傾向は、アセチレン流量が 2.5 l/min のとき著しい。

これらのことから、Hab として 1 mm が適当であり、アセチレン流量も 3-1 に述べたように 2.5 l/min が妥当であることが再び確認できる。

3-3 ランプ電流値の影響

ホローカソードランプの電流値の効果について、Fig. 4 に示した Hab の変化とカルシウムの吸光度およびリン酸イオンの干渉の大きさを調べたと同様の方法で検討した。その結果を Fig. 5 に示す。

Fig. 5 より、ランプ電流が 8 mA の方が 10 mA のときよりも、カルシウムの吸光度は小さいが干渉の程度は大きいことがわかる。また 8 mA よりも低い電流でランプを使用するとカルシウムの吸光度も小さくなりすぎ、輝線の安定性も悪くなるので、測定にはランプ電流は 8 mA が適当と判断した。

3-4 カルシウム滴定液の濃度

以上の諸条件を決めたうえで、カルシウムの濃度とリン酸イオンの干渉の大きさを調べた結果が Fig. 6 である。

図より明らかなように、干渉の大きさはカルシウム濃度によって大きく異なる。ある濃度範囲のリン酸イオンを滴定するときは、干渉の大きさやカルシウムの吸光度および滴定に要する時間（滴定曲線の傾き）が適当で、もっとも正確に定量できる滴定液の濃度を決めなくてはならない。Fig. 6 と測定されるカルシウムの吸光度の値などより検討した結果、リン酸イオン 1~20 mg/l の濃度範

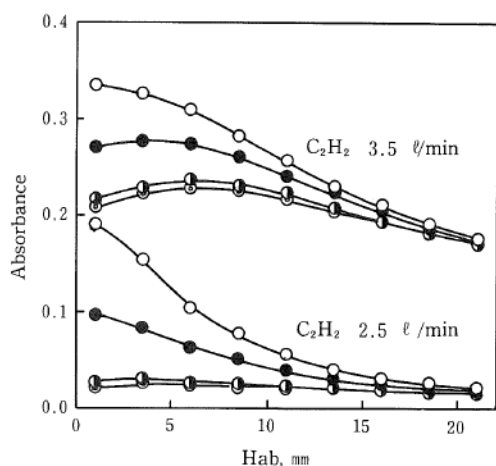


Fig. 4 Effect of Height above the burner
 PO_4^{3-} (mg/l): ○ 0.0, ● 4.6, ◐ 9.3,
 ◎ 14.2 Ca^{2+} : 5.0 mg/l Air: 15 l/min.

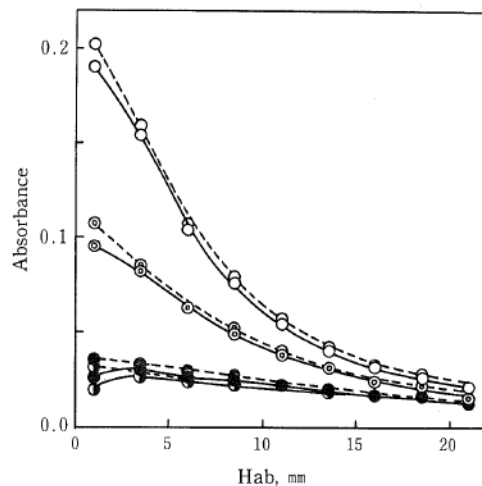


Fig. 5 Effect of lamp current
 PO_4^{3-} (mg/l): ○ 0.0, ◎ 4.6, ● 9.3,
 ◐ 14.2 Ca^{2+} : 5.0 mg/l
 C_2H_2 : 2.5 l/min. Air: 15 l/min
 Lamp current: — 8mA, --- 10mA.

囲の滴定には 50 mg/ℓ のカルシウム溶液を用いることにした。

3-5 チャートスピード, スリット幅の選択

チャートスピードは, 滴定に要する時間と滴定曲線の形状を考え 60 mm/min とした。スリット幅は通常のカルシウム測定に用いる 0.18 mm とした。

3-6 滴定曲線と検量線

前述までの実験結果から, 2-2 に述べた測定条件が決定されたので, この測定条件でカルシウム滴定液の添加速度をバーナーへの吸い上げ速度と等しくなるようマイクロチューブポンプを用いて調節した。その後, 2-2 標準操作に従って滴定を行なったときの滴定曲線の例を Fig. 7 に示す。Fig. 7 中, 曲線 1 は脱イオン水 50 ml を, 曲線 2~4 はそれぞれ一定量のリン酸イオンを含だ溶液 50 ml を滴定して得られたものである。また図の横軸はカルシウムの量 (mol) に換算してある。滴定の終点を直線補外法によって求め, 滴定に要したカルシウムの量を求める。このようにして求めた滴定値をもとに作製した検量線を Fig. 8 に示した。くり返し実験の結果, 各滴定値について相対誤差 ± 5% 以内の精度で滴定可能であった。また, Hab を 1 mm から 6 mm に変えて同様の実験を行ったところ, 測定時の吸光度は小さくなるが, 検量線は Fig. 8 とほとんど同一のものが得られた。この検量線より, フレーム中で生成される難解離性化合物の組成を求めると, カルシウム対リンのモル比は 3 : 2 であることがわかる。

3-10 共存イオンの影響

Table 1 に種々の陽イオンの影響を示す。リン酸イオンに対して等濃度あるいは二倍濃度の各陽イオンを加えたとき, ストロンチウム, アンモニウム, アルミニウムイオンを除く他のものは誤差 ± 5% 以内と定量誤差にとどまり影響はない。

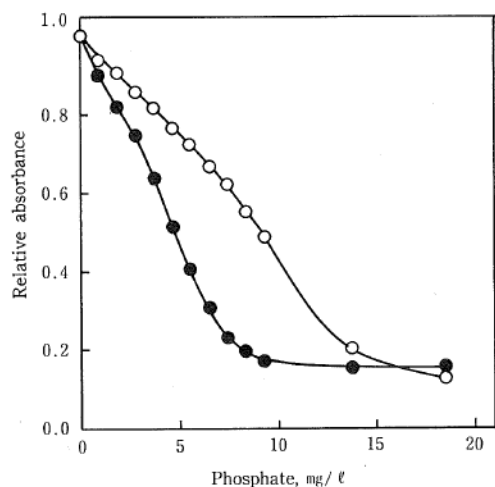


Fig. 6 Effect of concentration of calcium
 Ca^{2+} : ○ 10 mg/ℓ, ● 5 mg/ℓ
 C_2H_2 : 2.5 ℓ/min. Air: 15 ℓ/min.
 Hab: 1 mm

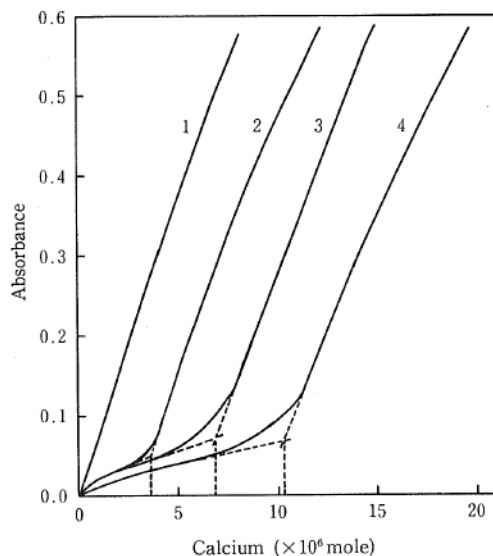


Fig. 7 Titrations curves of phosphate with calcium

1: Deionized distilled water 50 ml
 2: 2.43×10^{-6} mole PO_4^{3-}
 3: 4.78×10^{-6} mole PO_4^{3-}
 4: 7.31×10^{-6} mole PO_4^{3-}
 Titrant: 50 mg/ℓ Ca^{2+}

しかし、実際に試料を滴定する場合には、水素イオンとイオン交換することにより良い結果が得られると思われる。

陰イオンのうち、硫酸イオンもまたリン酸イオンと同様にカルシウムによって滴定が可能である。リン酸イオンと同じ方法で作製した検量線は Fig. 9 のようになり、難解離性化合物の組成はカルシウムと硫酸イオンが 1 : 1 なるモル比を示した。しかし、リン酸と硫酸両イオンの混合溶液を滴定すると、Fig.10 に示すように、単純な滴定曲線は得られず、それぞれの終点を容易に決めることは

Table 1. Effect of diverse ions

Ion 10 mg/ℓ (Added as Chloride)	PO ₄ ³⁻ (×10 ⁶ mole)			
	Taken 2.43		Taken 4.87	
	Found	Error (%)	Found	Error (%)
Na ⁺	2.51	3.25	5.00	2.88
K ⁺	2.51	3.25	4.80	-1.24
NH ₄ ⁺	2.20	-9.50	4.40	-9.50
Mg ²⁺	2.62	3.71	4.92	1.24
Sr ²⁺	1.10	-5.50	2.40	-5.10
Ba ²⁺	2.10	-1.36	4.35	-1.05
Fe ²⁺	2.40	-1.24	4.65	-4.32
Cu ²⁺	2.42	-0.41	4.65	-4.32
Zn ²⁺	2.35	-3.25	4.65	-4.32
Al ³⁺	3.05	25.5	—	—

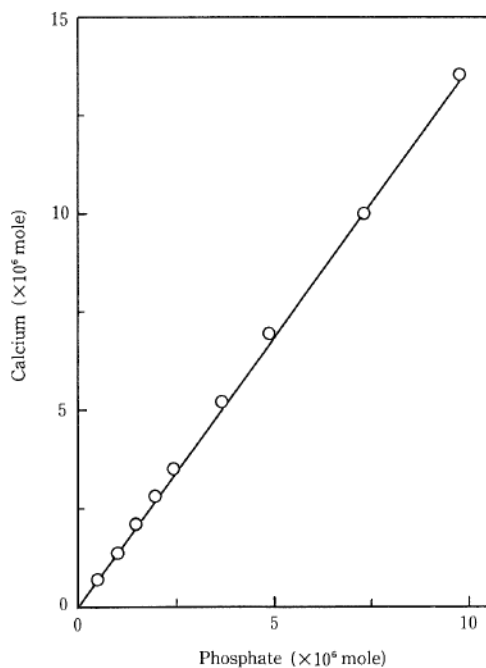


Fig. 8 Calibration curve of phosphate with calcium

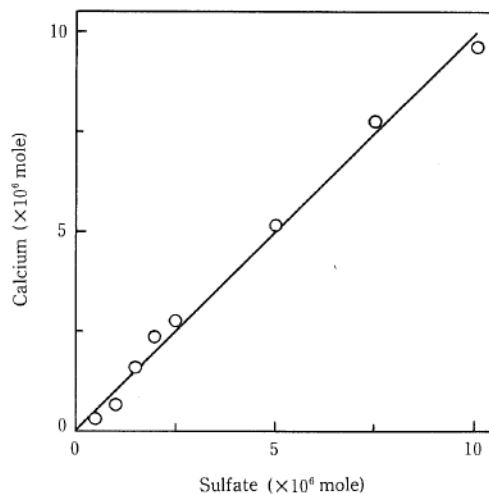


Fig. 9 Calibration curve of sulfate with calcium

できなかった。また、ケイ酸も同じ理由で妨害となる。

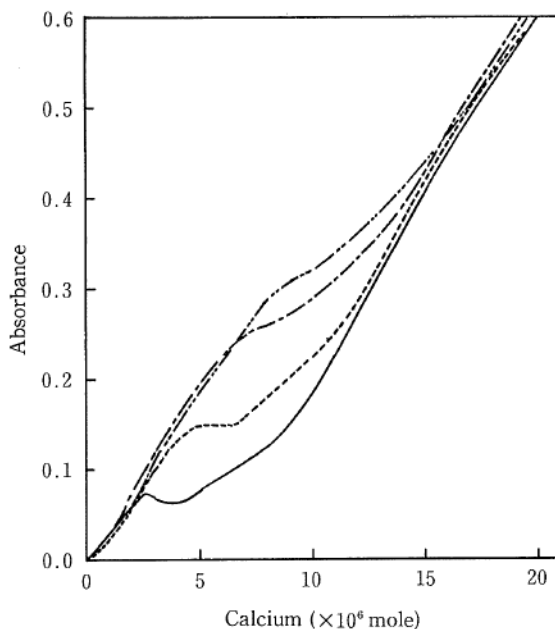


Fig. 10 Titration curves of mixed solutions of phosphate and sulfate with calcium
 PO_4^{3-} : 4.9 μmol
 SO_4^{2-} : — 2.5 μmol , - - - 5.0 μmol ,
 - · - 7.5 μmol , - - - - 10.0 μmol
 Titrant : 50 mg/ℓ Ca^{2+}

4 結 語

リン酸、硫酸両イオンおよびケイ酸は、この原子吸光度滴定法により定量可能である。しかし、これらの混合溶液の滴定は、終点決定法など検討すべき点が多い。

この光度滴定法は、干渉現象解明のとき問題となるフレイム中での難解離性化合物の組成決定に有用な手段でもある。なお、間接的にリン酸イオンを定量するには、このような滴定法によらず Fig. 6 に示した曲線を検量線として用いることも可能である。しかし、リン酸イオン濃度の増加にともなう吸光度比の減少割合は一定でなく、定量可能なリン酸イオン濃度範囲も狭い。これに対して滴定法は、滴定剤の濃度を適当に選択するならば、かなり高濃度のリン酸イオンについても検量線は直線となり精度のよい定量が可能である。

文 献

- 1) 津波古充朝, 関戸栄一: 分析化学 **19**, 525 (1970)
- 2) R. W. Looyenga and C. O. Huber : *Anal. Chem.*, **43** 498 (1971);
Anal. Chim. Acta **55**, 179 (1971)
- 3) C. I. Lin and C. O. Huber : *Anal. Chem.*, **44**, 2200 (1972)
- 4) W. E. Crawford, C. I. Lin and C. O. Huber : *Anal. Chim. Acta*
64, 387 (1973)