

## ガス拡散/フローインジェクション分析法による 水中の総炭酸の定量

桑木 亨, 桐栄恭二, 秋庭正典, 大島光子, 本水昌二<sup>Ⓔ\*</sup>

(1987年6月22日受理)

水中の総炭酸(二酸化炭素, 炭酸塩及び炭酸水素塩)のガス拡散/吸光度 FIA 法について検討した。キャリアー液として硫酸を用い, 試料中の総炭酸をガス状の二酸化炭素にしてガス拡散装置で分離しガス状二酸化炭素のみ試薬溶液に吸収させる。試薬溶液として酸-塩基指示薬であるクレゾールレッドを含む水溶液を使用し, pH の変化による吸光度の変化から定量する。ガス拡散装置はフランジ型の接続方法を採用しており, 接着剤を用いる必要がなく接続部から液漏れしにくい。本法は  $1.2 \times 10^{-3} \text{ M}$  以下の総炭酸が定量でき 1 時間当たり 15 試料の分析が可能であった。又, 検出限界は  $5 \times 10^{-6} \text{ M}$  であり, 水道水 ( $4.7 \times 10^{-4} \text{ M}$ ) の 10 回繰り返し定量の相対標準偏差は, 0.8% と良好であった。環境水を本法で定量した結果と間接吸光検出イオンクロマトグラフィーで定量した結果はよく一致した。

### 1 緒 言

FIA におけるガス拡散法は, 室温で気体になりやすい化学種が少ないために非常に選択性の高い有用な方法である。これまでに報告されているガス拡散装置は, 2 枚のブロックに溝を掘り, このブロックの間にテフロン膜を挟む方法が一般的であったが<sup>1)</sup>, 加工が困難であった。そこで, Aoki らは多孔質ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) チューブ (ゴアテックス<sup>®</sup> チューブ) を用い接着剤で接合したガス拡散装置を製作し残留塩素の定量<sup>2)</sup>, アンモニアの蛍光光度定量に応用している<sup>3)</sup>。又, Nagashima らも, 硝酸及び亜硝酸の定量に応用している<sup>4)</sup>。著者らは, ゴアテックス<sup>®</sup> チューブとテフロンチューブの接続部分を合成樹脂 COP-55 で製作したガス拡散装置を試作し, 環境水中のアンモニアを定量した<sup>5)</sup>。今回はこの装置を用い, 総炭酸(二酸化炭素又は炭酸水素塩などの関連化合物)の定量を行った。ガス拡散法を用いた FIA による二酸化炭素の定量はこれまでに Baadenhujsen らが血しょう中の全二酸化炭素の定量<sup>1)</sup>に応用しているが, 低感度であった。今回著者らは彼らの方法に改善を加え, 自作したガス拡散装置により, 環境水中の二酸化炭素を容易に定量する方法を開発した。本法はキャリアー液として硫酸を用い, 試料中の総炭酸をガス状とし, 多孔質 PTFE チューブを利用し

てガス状二酸化炭素のみを通過させ, 定量する。ガス状二酸化炭素を吸収する試薬溶液としては酸-塩基指示薬を用い, 指示薬の酸型の吸光度の増加を測定する。

### 2 実 験

#### 2.1 装 置

FIA の流路系を Fig. 1 に示す。ポンプはサスキ工業製ダブルプランジャー型ポンプを用い, キャリヤー液, 試薬溶液ともに流量 0.9 ml/min で送液した。又, キャリヤー液及び試薬溶液が大気中の二酸化炭素を吸収するのを避けるために, それぞれの貯蔵瓶の上部に栓をシロダライムを入れたカラムを取り付けた。ガス拡散装置

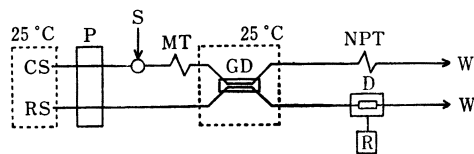


Fig. 1 Schematic diagram of flow system

CS: carrier solution (0.0018 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ); RS: reagent solution ( $1.25 \times 10^{-4}$  M Cresol Red,  $3 \times 10^{-3}$  M  $\text{NaHCO}_3$ , pH=9.0); P: double-plunger pump (0.9 ml/min); S: sample injection (140  $\mu\text{l}$ ); MT: mixing tubing (0.5 mm  $\times$  40 cm); GD: gas-diffusion unit; NPT: non-pressure tubing (1 mm  $\times$  50 cm); D: detector (Soma, S-3250, 410 nm); R: recorder, W: waste

\* 岡山大学理学部化学科: 700 岡山県岡山市津島中 3-1-1

は既報<sup>5)</sup>のものを用いた。拡散装置は二重構造になっており、実効長は 10cm のものを使用した。外管にキャリア液を、内管に試薬溶液を流し、キャリア液中に発生したガス状二酸化炭素のみが内管の細孔を通り抜けて試薬溶液に吸収される。検出器は 8  $\mu$ l のフローセルをもつ相馬光学製 S-3250 型 FIA 検出器を使用した。

## 2.2 試薬

キャリア液: 0.0018 M 硫酸

試薬溶液: クレゾールレッド (半井化学特級) 0.969 g を 0.1 M 水酸化ナトリウム水溶液 100 ml に溶かし、この溶液 5 ml と 0.2 M 炭酸水素ナトリウム水溶液 (1.7 g/100 ml) 15 ml を混合して蒸留水で 1 l とした後に、メンブランフィルター (0.45  $\mu$ m) で濾過し、塩酸で pH を 9.0 に調整したものを用いた。試薬溶液中の各濃度はクレゾールレッド  $1.25 \times 10^{-4}$  M、炭酸水素ナトリウム  $3 \times 10^{-3}$  M、pH 9.0 である。

標準溶液: 市販特級炭酸水素ナトリウム (和光純薬工業製) を減圧乾燥 (50 mmHg) し、1.0501 g を蒸留水に溶かして 250 ml とした。これにより貯蔵溶液は  $5 \times 10^{-2}$  M となる。使用に際してはこれを適宜希釈して用いた。

## 3 結果及び考察

### 3.1 測定波長

指示薬の酸型の吸光度と塩基型の吸光度の差が最も大きい 410 nm で測定を行った。

### 3.2 キャリヤー液中の硫酸濃度

キャリア液中の硫酸の濃度を  $1.8 \times 10^{-4}$  ~  $1.8 \times 10^{-2}$  M (pH 3.4 ~ 1.4) の範囲で検討した結果を Fig. 2 に示す。硫酸の濃度が  $9 \times 10^{-4}$  M (pH 2.7) 以上でピーク高さは一定となった。しかし濃度が高くなれば、多孔質 PTFE チューブを通過したわずかのキャリア

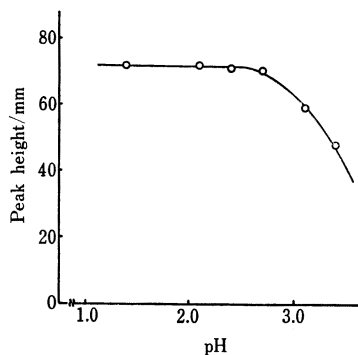


Fig. 2 Effect of sulfuric acid concentration in carrier solution on the peak height  
Sample:  $4.0 \times 10^{-4}$  M  $\text{NaHCO}_3$

液でもベースラインに悪影響を与えるため、硫酸の濃度は  $1.8 \times 10^{-3}$  M (pH 2.4) を用いることにした。

### 3.3 試薬濃度及び pH の影響

クレゾールレッド濃度: クレゾールレッド濃度の影響について  $5.0 \times 10^{-5}$  ~  $1.5 \times 10^{-4}$  M の範囲で検討した結果、クレゾールレッドの濃度を増加させると高感度となるが、試薬から試験値も高くなりベースラインが不安定になった。そこでベースラインの安定な  $1.3 \times 10^{-4}$  M を用いることにした。

炭酸緩衝液濃度: 炭酸水素ナトリウム濃度を  $2 \times 10^{-4}$  ~  $6 \times 10^{-4}$  M の範囲で検討したところ、緩衝液の濃度が低いとベースラインが不安定となり、高いと感度が下がった。そこで炭酸水素ナトリウム濃度は  $3 \times 10^{-4}$  M を用いることにした。

pH: pH を 8.75 ~ 9.25 の範囲で検討した結果、クレゾールレッドの  $pK_a$  である 8.3 に近いほど高感度となるが、ベースラインが不安定となった。そこで pH は 9.0 を用いることにした。

### 3.4 流路系

試料注入量を 100 ~ 280  $\mu$ l の範囲で検討したところ、注入量が多くなるほど高感度となるが分析速度が低下する。そこで、試料注入量は 140  $\mu$ l とした。ガス拡散法においては、温度の影響が大きいためキャリア液、試薬溶液の貯蔵瓶及びガス拡散装置は恒温槽に入れた。恒温槽の温度を 25 ~ 45  $^{\circ}$ C の範囲で検討したところ、高温になると高感度になるがベースラインのノイズも大きくなった。恒温槽の温度が 25  $^{\circ}$ C の場合でも環境水の定量に支障がない感度が得られたので 25  $^{\circ}$ C で行うことにした。ガス拡散装置内でわずかでもキャリア液が多孔質 PTFE チューブを通過するとベースラインに直接影響するので、キャリア流れには圧力ができるだけからないようにするため、ガス拡散装置後はノンプレッシャーチューブ (1.0 mm i. d. PTFE チューブ) を使用した。以上の条件下での検量線は  $1.2 \times 10^{-3}$  M 以下で直線性を示し、1 時間当たり 15 試料の分析が可能であった。又、水道水 ( $4.7 \times 10^{-4}$  M) を 10 回注入したときの相対標準偏差は 0.8% であり、検出限界は  $5 \times 10^{-6}$  M ( $S/N=3$ ) であった。Fig. 3 に検量線作成の一例としてのシグナルを示す。

### 3.5 共存イオンの影響

共存イオンの影響について調べた結果を Table 1 に示す。(A) は  $4 \times 10^{-4}$  M 炭酸水素ナトリウム水溶液に

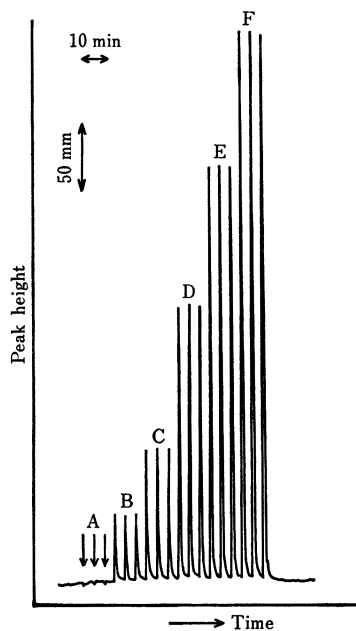


Fig. 3 Flow signals for carbon dioxide

[HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>]/10<sup>-4</sup> M: A=0; B=1; C=2; D=4;  
E=6; F=8

Table 1 Effect of coexisting ions

(A) Ion	Added as	Concn./M	Recovery†, %
Na <sup>+</sup>	NaCl	0.5	99
Cl <sup>-</sup>	NaCl	0.5	99
K <sup>+</sup>	KCl	0.1	100
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NaNO <sub>3</sub>	0.1	103
Br <sup>-</sup>	KBr	0.1	103
I <sup>-</sup>	KI	0.1	102
ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	NaClO <sub>4</sub>	10 <sup>-3</sup>	99
S <sup>2-</sup>	Na <sub>2</sub> S	5×10 <sup>-6</sup> ††	101

† HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 4.0×10<sup>-4</sup> M; †† Tolerance limit

(B) Concn./M	Ions
0.1	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Al <sup>3+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>
2×10 <sup>-3</sup>	SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
8×10 <sup>-5</sup>	Cl <sub>2</sub>

These ions and chlorine were dissolved in 1.8×10<sup>-3</sup> M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and carbon dioxide was removed by degassing using an ultrasonic cleaner before injection. These solutions gave peak heights below 1 mm.

それぞれのイオンを共存させ、これがどれだけ回収できたかを示した。硫化物イオンは酸性溶液中で硫化水素を発生し、5×10<sup>-6</sup> M以上存在すると妨害となったが、他のイオンは普通の環境水中に含まれる濃度では妨害しな

いと考えてよい。又、検討するイオンの塩が酸性塩あるいは不純物として炭酸塩を含んでいる可能性がある場合は、あらかじめ共存イオン溶液を酸性にし不純物の炭酸塩を二酸化炭素として超音波で脱気した後、注入し、それらの影響を調べた。その結果は (B) に示してあり、これらのイオン及び塩素の溶液は 1 mm 以下のピーク高さを与えるにすぎない。

### 3.6 環境水中の総炭酸の定量

環境水中の総炭酸を本法で定量した結果と間接吸光検出イオンクロマトグラフィーで定量した結果<sup>6)7)</sup>及び回収率の実験結果を Table 2 に示す。回収率実験は、実際試料 10 ml に 5×10<sup>-3</sup> M 炭酸水素ナトリウム水溶液 2 ml を加え 25 ml とし、加えた炭酸水素ナトリウムがどれだけ回収できたかを求めたものである。実際試料を定量する場合には、試料注入口に 0.45 μm のメンブランフィルターを取り付け、濾過した後、注入した。本法で定量した結果と、間接吸光検出イオンクロマトグラフィーで定量した結果はよく一致しており、回収率実験の結果も良好であった。

Table 2 Determination of total CO<sub>2</sub> in water

Sample	Added as	Found (10 <sup>-4</sup> M)		Rec., %
		FIA	IPC <sup>a)</sup>	
Asahi R.	A (1) <sup>b)</sup>	4.0		99
	B (2) <sup>b)</sup>	4.6	4.5	
	C (2)	4.7	4.7	
Yoshii R.	(1)	4.0		100
Takahashi R.	A (1)	7.7		100
	B (2)	8.9	8.9	
	C (2)	10.0	9.8	
Zasu R.	(3) <sup>b)</sup>	5.2	5.3	
Tap water	(3)	4.6	4.3	
Kojima Lake	(1)	13.2		99
Kojima Bay	(1)	10.2		103

a) indirect photometric ion chromatography (ref. 7).

b) Date of sampling: (1) May 5, 1986; (2) January 21, 1987; (3) January 30, 1987

### 文 献

- 1) H. Baadenhujisen, H. E. H. Seuren-Jacobs: *Clin. Chem.*, **25**, 443 (1979).
- 2) T. Aoki, M. Munemori: *Anal. Chem.*, **55**, 209 (1983).
- 3) T. Aoki, S. Uemura, M. Munemori: *Anal. Chem.*, **55**, 1620 (1983).
- 4) K. Nagashima, M. Matsumoto, S. Suzuki: *Anal. Chem.*, **57**, 2065 (1985).
- 5) 桑木 亨, 秋庭正典, 大島光子, 本水昌二: 分析化学, **36**, T81 (1987).

- 6) 本水昌二, 沢谷郁夫, 弘中孝志, 大島光子, 桐栄 恭二: 分析化学, **36**, 77 (1987).
- 7) 弘中孝志, 大島光子, 本水昌二: 分析化学, **36**, 503 (1987).

☆

**Determination of total carbonate-carbon in water by FIA with gas-diffusion unit.** Tohru KUWAKI, Kyoji TÔEI, Masanori AKIBA, Mitsuko OSHIMA and Shoji MOROMIZU (Department of Chemistry, Faculty of Science, Okayama University, 3-1-1, Tsushima-naka, Okayama-shi, Okayama 700)

In FIA, a gas-diffusion technique is highly selective, because there are only a few species which are generated as gases at room temperature. In this paper, the authors determined the total carbonate-carbon content in water by FIA with gas-diffusion unit assembly with a tubular microporous polytetrafluoroethylene (PTFE) membrane, which was reported previously. In this method, the sample was injected into a carrier stream of sulfuric acid in which carbonate and hydrogen-

carbonate ions injected were converted to gaseous carbon dioxide. The reagent stream which contained Cresol Red and was adjusted to pH 9.0, and the carrier stream, were fed to the gas-diffusion unit. Carbon dioxide passed through the PTFE membrane: the color change of Cresol Red to the acidic form was measured at 410 nm in a flow-through cell. The detection limit was  $5 \times 10^{-6}$  M ( $S/N=3$ ), the response was linear up to  $1.2 \times 10^{-3}$  M, the sampling rate was  $15 \text{ h}^{-1}$ , and the relative standard deviation obtained by ten injections of tap water ( $4.7 \times 10^{-4}$  M) was 0.8%. The results obtained by the proposed method were in good agreement with those obtained by indirect photometric ion chromatography.

(Received June 22, 1987)

#### **Keyword phrases**

determination of total carbonate-carbon; FIA with a gas-diffusion unit; tubular microporous polytetrafluoroethylene; absorbance measurement of Cresol Red.