



化石骨中のフッ素の光度定量法：
スルホサリチル酸鉄法

メタデータ	言語: jpn 出版者: 室蘭工業大学 公開日: 2014-06-02 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 下田, 信男, 井上, 守明 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10258/3215

化石骨中のフッ素の光度定量法

スルホサリチル酸鉄法

下田信男・井上守明*

Spectrophotometric Determination of the Fluorine in the Fossil Bones by the Sulfosalicylic Acid Fe (III) Complex Method

Nobuo Shimoda, Moriaki Inoue

Abstract

The spectrophotometric method are proposed for the determination of the fluorine in the fossil bones. The influences on the distillation of fluorine and on its spectrophotometric determination by the less soluble calcium sulfate and phosphoric acid formed were considered. When the fossil bones were decomposed by sulfuric acid. Those influences were negligibly small. Spectrophotometric methods of iron-sulfosalicylate method are investigated in this paper,

I. 緒 言

フッ素を過塩素酸を用いて、ケイフッ化水素酸として蒸留するさい、蒸留フラスコ中にりん酸が存在すると、 $0.2\sim 0.4 r P_2O_5/ml$ がフッ素とともに留出してくることおよび留出するりん酸の量は蒸留装置によってことなることが報告¹⁾されている。フッ素の光度定量は金属有機化合物の着色溶液のフッ素イオンによる褪色を利用しているため、金属とりん酸が結合すれば、着色溶液の色に重大な影響をおよぼす。化石骨中のフッ素を定量する場合、硫酸を用いて分解すれば、硫酸カルシウムとりん酸が生成する。そのために、硫酸カルシウムによるフッ素の蒸留の妨害とりん酸の光度定量におよぼす影響を考慮して実験をおこなった。又、前報²⁾のロダン鉄法にかわって、スルホサリチル酸鉄³⁾の着色溶液によるフッ素の定量法を検討した。

II. 実 験

II. 1 試 薬

II. 1. 1 フッ素標準溶液

特級フッ化ナトリウム 2,209 g を水 1 ℓ の溶液とし、この 100 ml を 1 ℓ とした。この溶液

* (当時) 北海道学芸大学釧路分校

** アリザリン、ヘマトキシリン法に比し、呈色が長い時間安定であり、呈色のこさはフッ素イオンの濃度によって急速に変化し、試薬が安定であるという点がまさまっているため採用した。

1 ml は 0.1 mg の F^- を含む。

II. 1. 2 塩化第二鉄溶液

一級塩化第二鉄をうすい塩酸にとかし、重量法により鉄の定量をおこない、その 1 ml が 2 mg の Fe^{3+} を含むようにした。この溶液 100 ml を 1 l とする。この溶液 8 ml は 1.6 mg の Fe^{3+} を含み、これを 50 ml にうすめたとき pH 1.4 付近になるようにし、フッ素の定量用の溶液とした。

II. 1. 3 スルホサリチル酸溶液

特級スルホサリチル酸の 2% 水溶液

II. 1. 4 緩衝溶液 (pH 1.4)

Clark-Lubs の処法により、特級塩酸と特級塩化カリウムを用いて調製した。

II. 1. 5 1 規定塩酸

特級塩酸より調製した。

II. 1. 6 0.4% 水酸化ナトリウム溶液

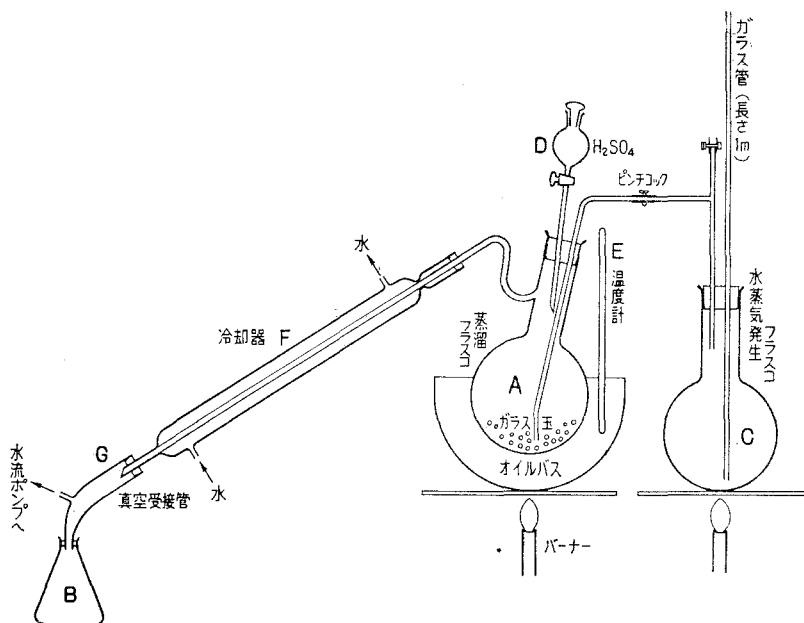
特級水酸化ナトリウムを用いて調製した。

II. 1. 7 濃硫酸 (化石骨分解用)

特級硫酸を用いた。

II. 1. 8 炭酸カルシウム。りん酸カルシウム

関東化学製特級試薬を用いた。



第 1 図 蒸留装置

II. 2. 装 置

吸光度の測定には、日立製、EPV-2型分光光度計を用いた。吸光度測定用セルとしては液層1 cmのガラス製セルを用いた。

II. 3 蒸留装置

奥野氏⁴⁾の装置に不波氏⁵⁾の方法を取入れたもので第1図に示す。

Aは硬質ガラス製の500 ml枝付フラスコで側枝を図のようにまげて、硫酸その他の物質等、フッ素以外の内容物の留出を妨げる。温度計Eはオイルバス内にひたした。Bは水蒸気発生用のフラスコである。Fは蛇管冷却管(約40 cm)でGなる真空蒸留用の受接管を通して受器Cに接続する。F、G、Cの接続はゴム栓により気密を保つ。

II. 4 蒸留操作

細粉試料の一定量をひょうりょうびんにはかりとり、500 ml蒸留フラスコへ1:1硫酸30 mlおよび少量の蒸留水で流しこむ。蒸留フラスコ内には小ガラス玉を10数個いれておく。分液ロート(D)には濃硫酸35 mlを入れて図のようにとりつける。冷却水を通じ、分液ロートのコックをひらき注意しながら硫酸を滴下する。オイルバスの温度が135°Cになってから、ピンチコックをはずし、それまで沸騰させておいた水蒸気発生装置から水蒸気を通じ軽く吸引する。受器に300 mlの三角フラスコを用い、あらかじめ0.4%の水酸化ナトリウム溶液5 mlをいれ、フェノールフタレインを2、3滴加えておく。オイルバスの温度は常に135~140°Cの間に保つようにする。三角フラスコにうけた留分はビーカーにうつし、アルカリ性のまま濃縮し、定量に供する。蒸留時間と留量別の回収率を表-1に示す。

表-1 蒸留時間と留量別による回収率
[フッ素添加量 2.5 mg]

蒸留時間 (分)	蒸留量 (ml)	留分中のフッ素 (mg)	回収率 (%)
28	100	2.430	97.3
49	100	0.062	2.5
72	100	0.020	0.8
72	300	2.512	100.6

以上の結果から、蒸留条件は蒸留時間50分、蒸留量200 mlとすれば、100%に近い回収率がえられるとし、化石骨の分析の場合、フラスコ内に生成する硫酸カルシウムとりん酸がフッ素の定量におよぼす影響の有無を知るために、炭酸カルシウムとりん酸カルシウムと共にフッ素標準溶液を蒸留フラスコに入れ、実験をおこなった。その結果を表-2に示す。

表-2の結果から、この蒸留装置、蒸留操作によって化石骨中のフッ素含有量を測定すれば、フッ素含有量をもととして化石骨の新旧を判定する目的は十分に達せられると思う。

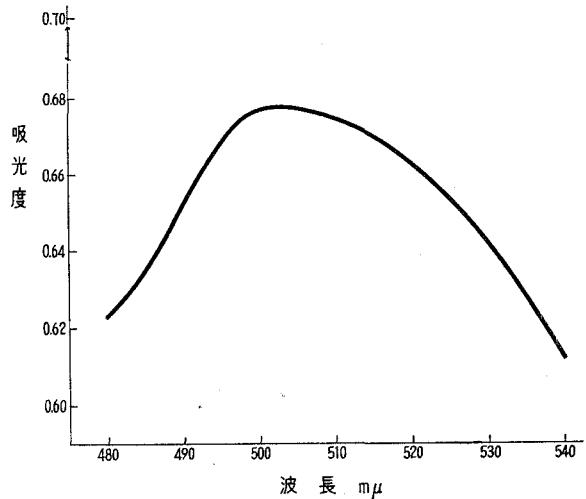
表 - 2

実験番号	炭酸カルシウム りん酸カルシウム 混合物* 添加 量 (mg)	フッ素標準溶 液添加量 (mg)	測定値 F (mg)	誤差 (mg)	回収率 (%)
1	0	2.50	2.53	+0.03	101.2
2	0	2.50	2.50	0	100.0
3	0	2.50	2.52	+0.02	100.8
4	0	2.50	2.52	+0.02	100.8
5	0	2.50	2.49	-0.01	99.6
6	0	0	0	0	0
7	0	2.00	1.97	-0.03	98.5
8	0.3	2.00	1.90	-0.10	95.0
9	0.3	2.00	1.97	-0.03	98.5
10	0.3	2.00	1.93	-0.07	96.5
11	0.5	2.00	1.90	-0.10	95.0
12	0.5	2.00	1.90	-0.10	95.0

* 炭酸カルシウム1に対しりん酸カルシウムの6の割合(重量比)

II. 5 光度定量のさいの条件の 検討

スルホサリチル酸鉄の赤色溶液のフッ素イオンによる褪色を利用してフッ素を定量するさいの条件は被定量溶液の鉄イオン濃度, スルホサリチル酸の濃度, 測定波長ならびに温度によって定まる。スルホサリチル酸鉄溶液の吸収曲線は図-2のようになり500 m μ の付近が一番吸収が大きいので, 測定波長は500 m μ を採用した。実験の結果, 全溶液



第2図 スルホサリチル酸鉄の吸収曲線

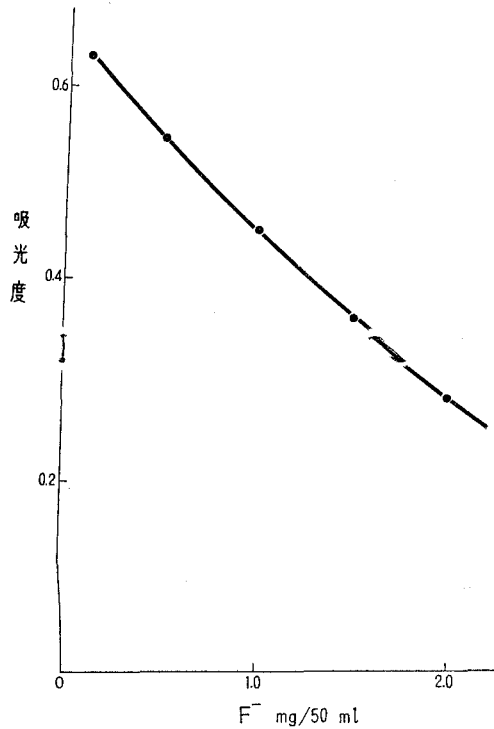
表-3 吸光度と温度との関係

F ⁻ mg/50 ml	温度 (°C)		差
	16°C	6°C	
0	0.630	0.590	0.040
0.5	0.550	0.520	0.030
1.0	0.460	0.412	0.048
2.0	0.305	0.270	0.035

表-4 吸光度と時間との関係

F ⁻ mg/50 ml	経 過 時 間 (分)				
	15	30	45	60	120
0	0.675	0.675	0.665	0.660	0.630
0.5	0.575	0.570	0.570	0.570	0.550
1.0	0.480	0.480	0.475	0.475	0.460
2.0	0.322	0.320	0.320	0.320	0.312

50 ml 中に鉄イオン 1.6 mg, スルホサリチル酸 20 mg, pH 1.4 の場合が感度が最も大であったので, これを実際の分析に適用した。また, 温度が吸光度におよぼす影響は無視できないが, 各測定毎にフッ素の標準液を測定し検量線を補正することによって解決できる。時間の影響については, 発色後 60 分以内は安定であるが, それ以上になると吸光度の減少がめだつので, 60 分以内の吸光度の測定がのぞましい。温度による吸光度の変化および時間の経過による吸光度の変化を表-3 と表-4 に示す。上記の条件により作製した検量線を第 3 図に示す。測定可能な濃度範囲は F⁻ が 0~3 mg であるが, 適当な測定濃度範囲は 2 mg 以下である。なお, 対照溶液には蒸留水を用いた。



第 3 図 検 量 線

II. 6 定 量 操 作

蒸留した試料溶液の一定量 (35 ml 以下) を 50 ml のメスフラスコにとり, 1-N 塩酸で中和する。同時に, フッ素標準液の一定量 (0~2.5 mg の間の数点) をとる。これは, 吸光度と温度との関係を考慮するためである。おのおのに, 鉄標準液 (0.2 mg/ml) を 8 ml, 2% スルホサリチル酸 1 ml および緩衝溶液 (pH 1.4) 2 ml を加え, 更に水を加えて 50 ml とする。そして, 約 15 分後, 波長 500 mμ, スリット幅 0.035 mm で吸光度を測定し, 検量線から濃度を求める。

本法によりフッ素を定量する場合の誤差は, 標準フッ化ナトリウム溶液を用い, 3 回のくりかえし測定をした結果の相対誤差は, 0.1 mg F/50 ml から 2.0 mg F/50 ml の間では ±2% であった。

III. 結 論

化石骨中のフッ素を定量するさい、化石骨を濃硫酸で分解し、フッ素をケイフッ化水素酸として蒸留するが、多量の難溶性硫酸塩およびりん酸が生成するので、蒸留および光度定量に支障があると考え、化石骨と類似の組成の炭酸カルシウム、りん酸カルシウム混合物を用いて蒸留の条件（蒸留時間、蒸留量、蒸留温度）および回収率を検討した結果、135~140°Cの温度で、50分間の蒸留で留出液200 mlをえて、ほぼ100%に近い回収率をえた。また、化石骨中のフッ素含有量は広い範囲にわたるので前報のロダン鉄法では、測定濃度範囲がせまく(0~1 mg/100 ml)、多くの試料をあつかうのには不便である。それで測定濃度範囲が比較的広く、呈色が安定で、感度も比較的よいスルホサリチル酸鉄¹⁾溶液のフッ素イオンによる褪色を利用する方法を用い、それによる定量条件を定めた。スルホサリチル酸鉄法はロダン鉄法よりも精度はよい。フッ素標準溶液を添加した炭酸カルシウム、りん酸カルシウム混合物を用いた繰返し実験では、回収率は100%をわずかに下まわるが、測定値は5%の誤差以内で一致し、本報のような装置を使用するとき、りん酸および硫酸カルシウムの生成による妨害はほとんど考慮しなくても化石骨の新旧の判定に用いられることがわかった。本報により、化石骨中のフッ素を定量した結果は別報⁶⁾で報告した。

文 献

- 1) F. S. Grimaldi: Anal. Chem., **27**, 918 (1955).
- 2) 下田・栗山: 分析化学, **8**, 744 (1959).
- 3) M. L. Nichols, A. C. Condo: Anal. Chem., **26**, 704 (1954).
- 4) 奥野: 日化, **62**, 1158 (1941).
- 5) 不波: 分析化学, **3**, 98 (1954).
- 6) 本誌投稿中