

〔原著〕 松本歯学 4 : 150~153, 1978

フッ素分離における拡散条件の検討

上条啓子, 近藤 武

松本歯科大学 口腔衛生学教室 (主任 近藤 武 教授)

Studies on Separation of Fluoride using Diffusion Method

KEIKO KAMIJOH and TAKESHI KONDO

*Department of Community Dentistry, Matsumoto Dental College
(Chief; Prof. T. Kondo)*

Summary

Separation is necessary to the determination of fluoride in most types of biological samples except bone and teeth. At present, the diffusion procedures have widely used because many samples can be dealt with at one time and high temperatures are not required. In 1967 D. R. Taves discovered that diffusion of fluoride was greatly accelerated by the presence of silicone grease containing acidified sample and led to the development of a new procedure for rapid diffusion of fluoride at room temperature, using hexamethyldisiloxane (HMDS).

Consequently, we studied several conditions concerning acidified samples containing HMDS in diffusion. Diffusion bottle on the market (Tupper Ware Minicup) was used and filter paper (12×25 mm) was hanged for trapping of fluoride. The results of several experiments are summarized as follows:

1. As trapping solution 0.5 M sodium hydroxide was effective in fluoride recovery rate compared with 0.5 M magnesium succinate.
2. The concentration of perchloric acid for evolution of fluoride ranging 2.7 to 2.7×10^{-2} M makes no difference in recovery of fluoride.
3. HMDS in sample solution shortened the diffusion time. In addition to that, shaking of diffusion bottle shortened the diffusion time up to 30 to 60 minutes at room temperature.

緒 言

従来フッ素の定量は一般に試料中の共存イオンに影響され易いレーキの褪色による方法であった。この為、共存イオンを除去する方法として水蒸気蒸留法、拡散法による前処理が行われていた。

しかし、最近では試料中の共存イオンの影響を比較的受けないフッ素電極法が普及している。この方法では一部の試料について、直接強酸下で溶解させ、PH調整を行えば測定が可能となった。従って、生物試料では歯牙、骨のようにその組成が明らかであり、有機質をほとんど含有しないものでは、直接強酸下で溶解させ測定することができる。しかし、他の有機質に富む試料ではその組成の均一性、又は有機質の妨害などがあり、直接定量は不可能な場合が多い。

このことから、有機質に富む試料では、一般に無機定量分析で行う階梯をふむ必要があろうと考える。この内特に、(1)試料を完全に溶解すること、(2)目的とする成分の定量を妨害する成分を分離すること、の2点が重要となる。(1)については灰化法を用いることが多い。この灰化法には湿性灰化法と乾性灰化法があるが、フッ素定量の場合には乾性灰化法のうち、Muffle 炉使用法により、約500℃で有機質を破壊、無機化した後酸溶液で溶解させている。これについてはほぼ一定の条件が確立しており、これに秀る方法は現在見出されていない。(2)については、フッ素電極法の開発により共存イオンの影響は受け難くなったとはいえ、先きに述べたように生物試料ではそれぞれ組成が異なる為、共存イオンを除去して測定することがより正確な定量法であり、精度の高い定量値が得られると考える。そこで共存イオンからのフッ素の分離法として、拡散法をとりあげ、より簡便なフッ素イオン抽出法として再検討してみた。

かつて、フッ素の拡散には50~60℃で数時間、またはそれ以上の拡散時間を要していたが、1967年 Taves^{1) 2)}が、拡散装置の密封剤として使用した silicone greases が拡散速度を著しく速めることを発見した。以後、Hall³⁾、Sara⁴⁾らにより、Hexamethyl disiloxane (以後 HMDS と略記)を放出試薬に飽和させる方法が行われてきた。著者らは、高江州⁵⁾により考案された拡散ビンを用い、HMDS を添加することによる拡散時間の短

縮など、フッ素定量法の能率化を求めて実験を行った。

実 験 方 法

1. 拡散装置：微量拡散ビンには市販の調理用容器 Tupper Ware ミニコップセット (6 コー組) を使用した。ビンの容量は約 50 ml で、耐化学性に秀れるとともに蓋の密閉も容易である。そしてこの蓋の内側にニッケルクロム製のフックを焼付け、これに捕集用濾紙 (12×25 mm) を吊した。また拡散時間の短縮をはかるため、図1に示す水平攪拌器 (東京理科機械製) を使用した。



図1：拡散瓶攪拌器

2. フッ素測定装置：フッ素測定はフッ素電極法により、使用した電極は Orion 社製 96-09 複合電極、また測定部には同様の Orion 社製 601 A 型 Ion mater を使用した。フッ素標準溶液は NaF を使用し、通法に従って調製した。

3. 放出試液 (HMDS 飽和過塩素酸溶液) の調製 (図2)：10% エタノール溶液で 2.7 M の過塩

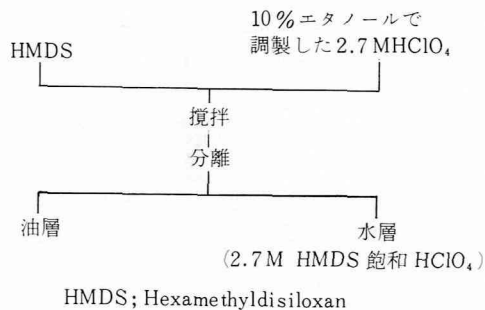


図2：2.7 M HMDS 飽和過塩素酸の調製

素酸溶液を調製する。次いで HMDS を添加し、分液漏斗で激しく混和した後、静置すると下層に 2.7 M HMDS 飽和過塩素酸溶液が調製される。

4. 実験操作：拡散が非常に速やかである為、拡散による損失を防ぐ為に、まず拡散ビンに試料を入れ、蓋のフックに吊した濾紙に捕集液を貼布し、最後に放出液を注入する方法をとった。拡散後は、捕集用濾紙をとり出し、0.5~1 ml の蒸留水に捕集されたフッ素を溶出させ、当量の TISAB（全イオン強度調整緩衝液）を加え、スターラーで攪拌しながら電極測定し、レコーダー上で2分以上の安定電位を読みとった。

実験結果及び考察

1. 捕集溶液と回収率について（表1）

従来の拡散法では放出液に 6 M 過塩素酸、捕集液には 0.5 M コハク酸マグネシウムを用いていた。先ず捕集液については、0.5 M コハク酸マグネシウムと 0.5 M 水酸化ナトリウムについて比較を行った。拡散は室温で1時間行った。結果は表1

表1：捕集溶液と回収率(%)

添加 F (μg)	捕 集 溶 液	
	0.5M Mg Succinate	0.5M NaOH
0.3	27	97
0.6	22	97
1	24	100
3	21	97

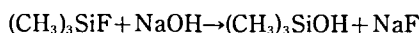
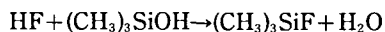
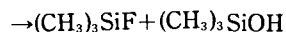
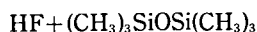
放出試液：27M HMDS 飽和HClO₄。

拡散時間：1時間

に示すようにコハク酸マグネシウムでは何れのフッ素量においても20%前後の回収しか得られなかった。これに対し、水酸化ナトリウムではほぼ100%に近い結果が得られ、水酸化ナトリウムが秀れていることが明らかとなった。

捕集液にコハク酸マグネシウムより水酸化ナトリウムの方が良い結果を得たことについては、次のように考える。放出試液の過塩素酸により解離したFイオンがHMDSと反応してTrimethyl fluorosilaneとなり、蒸散して捕集液に捕獲される。そして捕集液の水酸化ナトリウムと反応し、Trimethyl fluorosilaneは、Silanolか又はHMDSとなり、フッ素は捕集液の塩として固定

される。



従って HMDS を使用したことにより、捕集液はフッ素を固定するだけでなく、Trimethyl fluorosilane の解離もしなくてはならない訳である。コハク酸マグネシウムは水酸化ナトリウムと比べ、弱塩基のために解離速度が遅いと考えられ、この為、拡散サイクルが遅くなり回収率が低下したと考えられる。

表2：放出試液の濃度と回収率(%)

添加 F (μg)	HMDS 飽和 HClO ₄		
	2.7M	2.7×10^{-1} M	2.7×10^{-2} M
3	97	97	93
6	98	95	95
10	100	100	98

拡散時間：1時間

捕 集 液：0.5M NaOH

2. 放出試液の濃度と回収率について（表2）

従来の放出液は6M過塩素酸という高濃度であった。また、Sara⁴⁾は2.7M過塩素酸を用いて良い結果を得ている。そこで放出試液の過塩素酸濃度について検討してみた。

2.7Mを基準に、酸性度 pH 1の間隔で低濃度 HMDS 飽和過塩素酸を調製し、同条件で拡散を行った。拡散時間1時間で、 2.7×10^{-2} Mの酸性度でも十分放出可能であることがわかった。

3. HMDS の添加と拡散時間による回収率の比較（図3）

従来の拡散法と HMDS を添加した場合の比較を行った。従来法では、放出試液に6M過塩素酸を、捕集液に0.4Mコハク酸マグネシウムを用い、50℃で放置した。HMDS添加の場合は、放出試液に2.7M HMDS 飽和過塩素酸、0.5M水酸化ナトリウムを捕集液とし、室温で放置した。グラフに添加フッ素量、1μgと3μgの場合を比較してみた。従来法では拡散時間を延長することにより良い回収を得る方向にあるが、6時間から9時間で70~80%の回収であるのに対し、HMDS添加の場合、1時間で90%以上の回収を得た。この比較

により、放出試液に HMDS を添加することにより、拡散は迅速に行われ、しかも良い回収率を得られることが確認された。

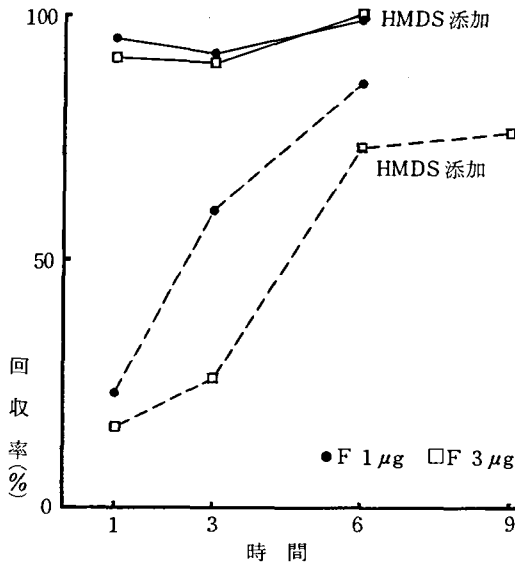


図3：HMDSの添加と拡散時間によるF回収率の比較

表3：攪拌の有無と回収率(%)

添加 F (μg)	拡 散 時 間					
	0.5時間		1 時間		2 時間	
	ナシ	攪拌	ナシ	攪拌	ナシ	攪拌
0.3	97	103	110	110	106	110
0.6	83	100	97	100	97	102
1	72	96	88	96	92	100
3	87	87	80	86	87	97
10	78	88	89	98	88	88

放出試液；2.7M HMDS 飽和 HClO₄、
捕集液；0.5M NaOH

4. 攪拌の有無と回収率 (表3)

拡散が一層速やかに行われるように拡散ビンを振盪させることにした。8の字振盪機を用い、ストローク、1分当り60～80回の回転とした。攪拌したもの、しないものとを比較すれば、拡散時

間30分でその差ははっきり現れ、1時間、2時間の場合にも攪拌したものの方が良い結果を得たと言える。しかし、攪拌しない場合でも2時間放置で良い回収は得られる。が、それと同程度の回収は攪拌して30分で得ることができる。

5. 最大フッ素捕集量について

今回の実験では全て捕集液として0.5M水酸化ナトリウム0.03mlを用いたが、この場合、計算上285μgのフッ素が捕集される筈である。しかし、今実験では生物試料中フッ素の捕集として40μgまでを考え、攪拌して2時間の拡散を行った。回収は40μgまでは100%であった。

結 論

1. 捕集液については、拡散時間1時間でコハク酸マグネシウムでは回収率が約20%。対して水酸化ナトリウムはほぼ100%であった。
2. 放出試液の過塩素酸濃度は、2.7M—2.7×10⁻²Mでは放出能力に差が現われなかった。
3. 放出試液に HMDS を飽和させると拡散は速やかに行われ、室温、1時間放置で十分な回収を得た。さらに攪拌を伴うと拡散時間が短縮され、より確実な回収を得た。
4. 使用に供した拡散ビンの最大フッ素捕集量については、40μgまでは100%回収できた。

文 献

- 1) Taves, D. R. (1968) Effect of silicone grease on diffusion of fluoride. *Anal. Chem.* 40: 204—206.
- 2) Taves, D. R. (1968) Determination of submicro-molar concentrations of fluoride in biological samples. *Talanta*, 15: 1015—1023.
- 3) Hall, R. J. (1969) The diffusion of fluoride with hexamethyl disiloxane. *Talanta*, 16: 129—133.
- 4) Sara, R. and Wänninen, E. (1975) Separation and determination of fluoride by diffusion with hexamethyldisiloxane and use of a fluoride-sensitive electrode. *Talanta*, 22: 1033—1036.
- 5) 高江州 義矩(1966) Alizarin Complexan による弗素の微量および超微量定量法とその応用(第2編)。口衛誌, 16: 13—21.