

determined by gas chromatography with a flame photometric detector. Recoveries of 2-MBT for a water sample were 75% and 40% at 100 μg and 1 μg added to samples, respectively. For determination of 2-MMBT, dibenzothiophene was used as an internal standard. Detection limits of 2-MBT in a water sample (1 l) and sediment sample (20 g) were 0.04 ppb, and 2 ppb, respectively. This method was applied to some environmental samples. 2-MBT was detected in the range of (4.6~44) ppb in river sediment samples, but not detected for the water samples and marine sediment samples examined.

(Received Apr. 7, 1978)

Keywords

Flame photometric detector
Gas chromatography
2-Mercaptobenzothiazole
Sediment
Trace analysis
Water

ジメチルホルムアミド中の金属塩のポーラログラフィー におけるカーボンブラックの極大抑制効果

吉村 長蔵, 安藤 浩*

(1977年12月28日受理)

ジメチルホルムアミド (DMF) 中において電導性微粉体であるカーボンブラック (以下 CB と略記) を分散させ、金属イオンのポーラログラムに及ぼす影響を調べた。直流ポーラログラムの測定時に、CB を (0.15~0.8) % (25°C) 分散させることにより、タリウム(I) など二、三の金属塩の極大抑制効果があることを見いだした。CB は塩基性極性溶媒である DMF 中では、その表面官能基類によって優れた分散性を示すことが知られている。作用電極として滴下水銀極を用い、対象金属塩としては、塩化タリウム(I)、塩化アンチモン(V)、塩化スズ(IV) を使用した。極大波は電極近傍における復極剤の吸着や、か流によって生ずると仮定されているので、復極剤に対する支持電解質の濃度、種類及び水銀滴下時間などについて検討した。その結果、電極近傍に多量の CB が存在することにより、復極剤の電極への吸着及びか流が防止されるため、極大抑制効果が生ずると考えられる。又、CB は固体であるので通常の可溶性極大抑制剤を添加した場合に見られる電解質溶液組成の変化及び粘度変化が起こらないと思われる。

1 緒 言

非水溶液中でのポーラログラフ法における極大抑制剤としては、通常コロイド物質や色素などが用いられているが、これらは溶液の粘度変化、溶液組成の変化などをもたらすため、電極反応に影響を与える。又、滴下水銀電極の場合、電解質溶液中に固体物質が共存すると電極反応の起こるヘルムホルツ層や拡散二重層に影響を与え、そのポーラログラムは乱される。だが、カーボン

ブラック (CB) をジメチルホルムアミド (DMF) 溶液中に分散させ、電解を行ってもポーラログラムの乱れは見られなかった。通常ポーラログラム上に極大を生ずるような条件下において、この CB を添加することにより、極大抑制効果が認められた。一般に、CB は粒子直径が (10~20) nm の黒鉛類似の微結晶で、その表面に含酸素官能基を持つことが赤外吸収スペクトルやポーラログラフ法^{1)~3)}などによって明らかにされている。この表面官能基のため金属イオンの吸着が考えられるので、吸着率の測定及び表面官能基の遊離による電気伝導率の変化を測定した。CB の添加による電気毛管曲線への影響及び

* 近畿大学理工学部応用化学科：大阪府東大阪市小若江 3-4-1

極大抑制に必要な CB 添加量についても測定した. 又, 支持電解質の種類による CB の添加の影響及び CB の種類による極大抑制効果の影響, CB 以外の二, 三の固体微粒子の分散効果などについても比較検討した.

2 試薬及び装置

2.1 試薬

標準溶液: 塩化タリウム(I) は市販特級品を用い, この一定量を DMF に溶解した. 塩化アンチモン(V) 及び塩化スズ(IV) は乾燥窒素ガスを充てんしたグローブボックス中で DMF に溶解後, EDTA による伝導度測定法⁴⁾ により標定した.

CB: コロンビアンカーボン社製 Excellsior を使用した. 又, 比較対象として三菱化成(株)製 #600 及びデグサ社製 Corax-L を使用した.

Table 1 Properties of carbon black used

Type of carbon black	Excellsior	#600	Corax-L
Particle diameter (nm)	20	14	23
Surface area (m ² /g)	156	285	150
pH	5.0	7.0	8.0
Volatile matter (%)	4.8	3.5	4.3
Manufacturing process	Channel	Channel	Furnace

DMF: 市販品を無水硫酸ナトリウムで脱水後, 減圧蒸留 (30 mmHg, 63°C) を行うことにより精製したもの及び常圧における 153°C 留分のものを用いた (本研究においては両者による差は認められなかった). 減圧蒸留した DMF 中の水分は, カールフィッシャー法により測定した結果, 約 0.003% であった. 使用した試薬類はすべて市販特級品を使用した.

2.2 装置

ポーログラフ: 柳本製作所製 (PA-102 型)

電解セルは H 型セルを用い, 対極として多段塩橋付き SCE を用いた. 測定溶液の温度はすべて 25°C に保った.

電気伝導度測定装置: 東亜電波社製 (CM-2A 型)

原子吸光度計: 第二精工社製 (SAS-722 型)

超音波発生器: BRANSON 社製 (BRANSONIC-220 型)

3 実験結果及び考察

3.1 CB の添加量と極大抑制効果

CB 分散溶液は一定重量の CB を精ひょうし, これを DMF 溶液中に添加後, メスフラスコに移して希釈し, 調整後, 超音波照射 (45 kHz) を数分間行い, 直ちにポーログラムを測定した. 試料溶液中の CB は超音波の照射により (20~30) 分間均一分散状態を保つことができる.

$2 \times 10^{-3} M$ の塩化タリウム(I) 及び $0.1 M$ の過塩素酸リチウムを含む DMF 溶液に乾燥窒素ガスを約 30 分間通じた後にポーログラムを測定すると Fig. 1 (a) のような極大波を生ずる. これに Excellsior 型 CB を 0.1% 以上分散させると Fig. 1 (b) に示すように極大波が消失した. 他の CB を使用しても同様に極大抑制効果がみられた. 又, DMF と安定な付加物を形成するルイス酸である塩化アンチモン(V) や塩化スズ(IV) の還元波に対する CB 添加効果をタリウムの場合と比較検討した. その結果, アンチモン(V) 及びスズ(IV) もその還元波に極大を生ずる条件下で CB を 0.1% 以上添加することにより極大抑制効果が現れた. このような極大抑制効果は CB 添加量が 0.1% 以上においてみられるが, CB を 0.8% 以上添加すると超音波を照射しても完全に分散させることは困難である.

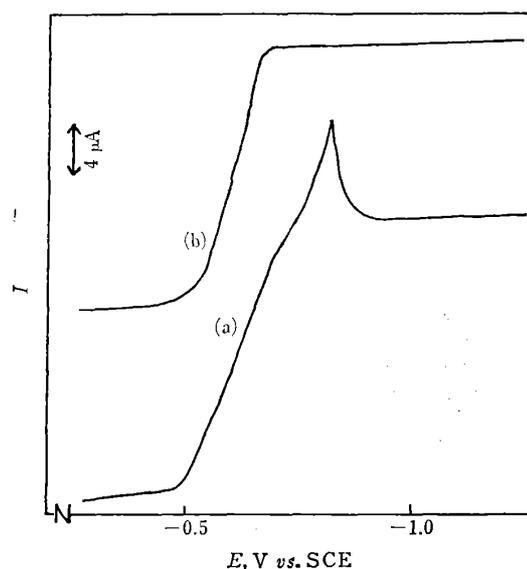


Fig. 1 Polarograms of Tl(I) ($2 \times 10^{-3} M$ TlCl) in DMF solution containing $LiClO_4$ ($1 \times 10^{-1} M$)

(a) Without CB; (b) 0.3% CB; Temp. at 25°C

CB は表面官能基に伴う表面電荷を持つので分散性が優れていると考えられ, 従って, 滴下水銀電極近傍に存在する CB は印加電圧によって電極表面にひかれ, 復極剤の電解挙動に影響を与えるものと推察される. CB を約 (0.15~0.6)% 分散させた場合に極大抑制効果が顕著に現れる.

3.2 CB への復極剤の吸着

CB はその表面に含酸素官能基を持つため DMF 中に

において金属イオンの吸着が考えられる。そこで、スズを対象として吸着実験を行った。すなわち、0.1 M 過塩素酸リチウム及び 1×10^{-3} M 塩化スズ(IV) を含む DMF 溶液中に CB を 0~1% まで添加し、超音波分散した後、10 分間放置して CB を遠心分離で沈降させ、上澄液中のスズを原子吸光法により測定した。比較のため活性炭も同様操作のうえ測定した。その結果を Fig. 2 に示した。CB は活性炭に比べて粒子直径が小さく分散状態も良い。従って、活性炭に比べて CB はスズの吸着率も大きくなるため Fig. 2 の吸着現象がみられたと思われる。復極剤の CB への吸着量はスズ(IV) の場合、約 10% であり、このため溶液中の濃度が低下するので拡散電流値は小さくなると思われる。

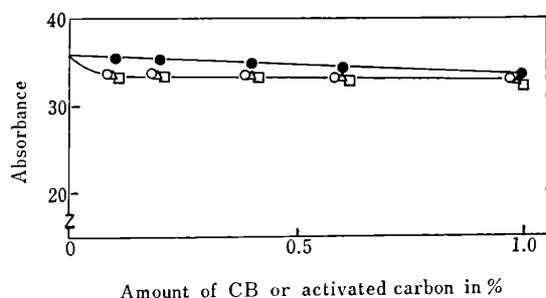


Fig. 2 Relationship between absorbance of Sn and amount of dispersed carbon black or activated carbon

—●— Activated carbon; —○— Excelsior CB;
—△— Corax-L CB; —□— #600 CB

3.3 CB 添加時の電気毛管曲線

滴水銀電極近傍に多量の CB が存在する場合、水銀の表面張力の変化が考えられる。0.1 M 過塩素酸リチウム溶液について水銀滴下時間を測定した。CB は Excelsior を用い、電極加電圧 0~-2.0 V (vs. SCE) における測定結果を Fig. 3 に示した。CB の添加量が多くなると支持電解質である過塩素酸リチウムの電極への吸着が CB により妨害され、水銀の表面張力が増大してくると推察される。

3.4 CB 分散溶液の電気伝導度

DMF 中に CB を分散させた場合の電気伝導度の変化を測定した結果、Table 2 を得た。

CB がコロイド状態で分散している場合、CB の表面官能基の遊離や不純物の溶出が考えられるが、Table 2 からはそれらの影響はほとんどみられない。又、CB を沈降させた後の上澄液について電気伝導度を測定した結

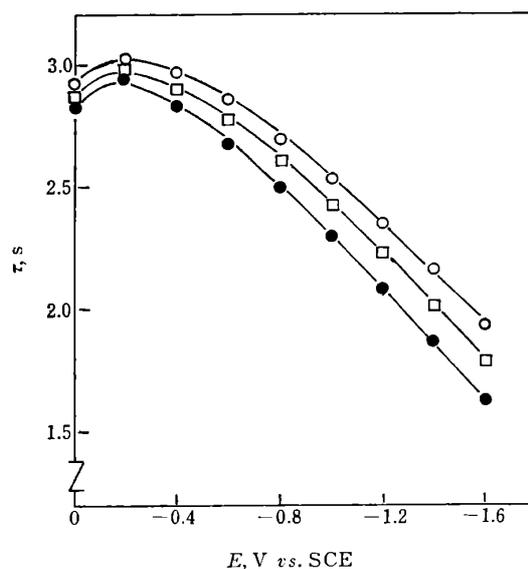


Fig. 3 Electrocapillary curves for DMF containing 0.1 M LiClO_4 and carbon black at 25°C

CB (Excelsior type) : —○— 0.8%, —□— 0.4%,
—●— without CB

Table 2 Conductivity of DMF containing dispersed carbon black

Amount of carbon black (%)	Excelsior ($\mu\Omega^{-1}/\text{cm}$)	#600 ($\mu\Omega^{-1}/\text{cm}$)	Corax-L ($\mu\Omega^{-1}/\text{cm}$)
0	1.000	1.000	1.000
0.05	1.010	1.010	1.010
0.10	1.015	1.015	1.015
0.20	1.025	1.020	1.025
0.40	1.045	1.035	1.035
0.60	1.065	1.050	1.055
0.80	1.085	1.070	1.070
1.00	1.095	1.085	1.095

果、Table 2 と同様の値が得られた。従って、CB の濃度の添加量に比例するわずかの電気伝導度の上昇は、CB 表面の微量官能基及び不純物の溶出によって生ずると思われる。しかし、この溶出した不純物、もしくは表面官能基の還元波については、CB 添加量が 1% 以内であればポーログラム上には全く認められない。

3.5 支持電解質の影響及び他の固体微粒子の極大抑制効果

支持電解質として過塩素酸リチウム以外に過塩素酸テトラエチルアンモニウムを用い、復極剤に塩化タリウム(I) を使用して、CB による極大抑制効果を検討した結果、CB を 0.1% 以上添加すると、過塩素酸リチウムを用いた場合と同様にその抑制効果が認められた。

又, 市販活性炭を CB と同量分散させ, 支持電解質に過塩素酸リチウム, 復極剤に塩化タリウムを用いてポーラログラムを測定した.

硫酸バリウムはその沈殿粒子が極めて小さいため, これを真空乾燥後, CB と同様に分散させ, タリウムのポーラログラムを測定した.

更に, 硫黄微粉についても過飽和硫化水素からの析出硫黄を取り出して真空乾燥後, 同様に電解質溶液中に分散させ, 極大抑制効果について検討した.

しかし, いずれの場合も CB に比べて分散性が悪く, 電解質溶液中で凝集して沈降するため, CB と同条件下での測定が困難であった.

4 結 論

DMF 溶液に対する直流ポーラログラフィーにおいて極大波を抑制するため, DMF 中において分散性の優れた固体微粒子である CB を添加し, タリウム(I), アンチモン(V), スズ(IV) のポーラログラムに対する影響を調べた. その結果, CB 添加により極大抑制効果を生ずるが, 特に電気毛管極大電位より負領域の極大波には抑制効果が顕著に認められた. この因子として, CB は DMF などの非プロトン性塩基性溶媒中においては, その表面官能基によって分散し, 加電圧された滴下水銀表面において復極剤の吸着もしくはか流を抑制すると考えられる.

文 献

- 1) J. V. Hallum, H. V. Drushell: *J. Phys. Chem.*,

62, 110 (1958).

- 2) V. I. Lygin, N. V. Kovaleva, N. N. Kartaradze: *A. V. Kiselev, Chem. Abst.*, **55**, 9000 (1961).
- 3) J. S. Mattson, H. B. Mark: *J. Colloid and Interface Sci.*, **31**, 131 (1969).
- 4) 吉村長蔵, 田村邦彦: 本誌, **20**, 3 (1971).

☆

Polarographic maxima suppressive effects of carbon black in dimethylformamide. Chozo YOSHIMURA and Hiroshi ANDO (Department of Applied Chemistry, Faculty of Science and Engineering, Kinki University, 3-4-1, Kowakae, Higashiosaka-shi, Osaka)

The suppressive effect on the polarographic maxima was observed by dispersing carbon black in the sample solutions of antimony(V) chloride, tin(IV) chloride and thallium(I) chloride in dimethylformamide. Carbon blacks {Excelsior (20 nm), # 600 (14 nm) and Corax-L (23 nm)} was dispersed by a ultrasonic irradiation method. Optimum dispersion range of carbon black was (0.15~0.8)%. It was observed from the polarograms of the investigated metal ions that the suppressive effect of maxima was not affected by the kind of supporting electrolyte. The reduction waves of the surface functional group and the other metal ions on carbon black were not observed in blank test.

(Received Dec. 28, 1977)

Keywords

Carbon black
Dimethylformamide
Polarographic maxima
Polarographic reduction