

報 文

細管式等速電気泳動法による水溶性ボールペン用
インク液中の塩化物イオン及び硫酸イオンの定量村井 省二[®], 小沢 隆美, 牧 康行*

(1983年11月7日受理)

水溶性ボールペン用インク液中の塩化物イオン及び硫酸イオンを、細管式等速電気泳動法で定量するため電解液組成などの分析条件について検討した。電解液に硝酸カドミウム-ヘキサ酸系を用いると塩化物イオン、硫酸イオンは同時に分離定量できる。又リーディング液に、アセトン、エタノールなどの溶媒を加えると分離は更に明確になる。ただし溶媒混合率を30%以上にすると硫酸イオンはスルホン酸系染料と分離できなかつた。又水酸化カルシウム-ヘキサ酸系の電解液でも塩化物イオン、硫酸イオンは同時に分離定量可能で、試料により電解液を選択すれば、試料の希釈操作だけでインク液中の目的イオンを同時に定量でき、装置の保守も容易である。本法は種々の工業製品の品質管理などに幅広い活用が可能である。

1 緒 言

最近広く使用されるようになった水溶性ボールペンのインク液には、不純物である無機陰イオン（塩化物イオン、硫酸イオン）が含まれている。これらのイオンは、インク液の重要な原料となる染料にあらかじめ含まれており、高濃度になると不溶性の沈殿物を発生させたり、使用時に「かすれ現象」を起こすなどの影響があると考えられている。そのためインク液中の塩化物イオン、硫酸イオンの濃度を知ることは、品質管理上からも大変重要である。

従来塩化物イオンの分析には、硝酸水銀(II)、硝酸銀(I)などを用いる滴定法¹⁾²⁾、比色法³⁾、電位差滴定法⁴⁾などが、又硫酸イオンには滴定法⁵⁾、比色法¹⁾²⁾、重量法¹⁾などが用いられていた。しかしこれらの方法では染料の妨害が著しく、前処理として染料を取り除くなどの煩雑な操作を必要とし、分析は容易でない。そこで著者らは、操作法が比較的簡便で幅広く利用されはじめている細管式等速電気泳動法によるインク液中の塩化物イオン、硫酸イオンの分離定量を試みた。

細管式等速電気泳動法による硫酸イオンの定量は、塩化物イオンをリーディングイオンとして分析する方法が

報告されている⁶⁾。又本法による塩化物イオン、硫酸イオンの同時分析の例として、湖沼水、地下水中の各イオンの定量が行われている⁷⁾。いずれも試料の前処理を必要とせず、短時間で分析可能である。著者らは前処理として試料を適宜水で希釈し、直接装置に導入して目的イオンを分離定量する条件について検討した。その結果インク液中の塩化物イオン、硫酸イオンは同時に分離定量でき、染料による装置の汚れも電解液を試料の液性によって適当に選択すれば防ぐことができる。

2 実 験 法

2.1 装 置

測定には細管式等速電気泳動分析装置、島津 IP-2A型を用いた。泳動管は内径1mm、長さ4cmと内径0.5mm、長さ10cmを直列に連結して用いた。泳動電流は50~300 μ Aで調整し、恒温槽は15 $^{\circ}$ Cに設定した。

2.2 試 薬

標準溶液 (Cl^- , SO_4^{2-}): 特級試薬の塩化ナトリウム及び硫酸ナトリウムを水(脱イオン水、以下同じ)に溶かして適宜の濃度に調製した。

試料: 同一メーカーのボールペン用水溶性インクのうち、黒インク {3ロット, (1)~(3), 液体} と、赤, 黄, 青インク (各1ロット, 粉末) を適宜, 水で希釈した。

電解液: 特級試薬の硝酸カドミウム, 水酸化カルシ

* 神奈川県工業試験所: 236 神奈川県横浜市金沢区昭和町 3173

ウム、ヘキサン酸、アセトン及びエタノールを用いて Table 1 に示す 3 種の電解液システム {(I)~(III)} を調製した。

Table 1 Electrolyte systems

Electrolyte		System		
		(I)	(II)	(III)
Leading	Anion	NO ₃ ⁻	NO ₃ ⁻	OH ⁻
	Concentration	5 mM	5 mM	5 mM
	Cation	Cd(II)	Cd(II)	Ca(II)
	Additive	Acetone	Ethanol	—
Terminating		5 mM of hexanoic acid		

2.3 操作

黒インクを水で 2~5 w/v % に、その他のインクを 1 w/v % に希釈しその適量 (100 μl 以下) をマイクロシリンジで装置に注入した。なお各イオンの定性は次のように定義される PU 値⁹⁾を用いた。PU 値 = $(P_S - P_L) / (P_T - P_L)$ 、 P_S 、 P_L 、 P_T は各々試料、リーディングイオン、ターミナルイオンの電位こう配値である。

3 結果及び考察

3.1 アセトン混合系電解液の検討

リーディングに硝酸カドミウム、ターミナルにヘキサン酸を用いると、標準溶液の塩化物イオン、硫酸イオンを同時に分離定量できる。しかし各イオンの PU 値が小さく、検出は不明りょうである。この対策として Everaerts ら⁶⁾はリーディング液に界面活性剤を加え、八木ら⁹⁾はアセトンを加えて目的イオンの分離を明確にしている。いずれもリーディング液は塩酸-ヒスチジン系であるが、硝酸カドミウムを用いたときのアセトンの効果について検討した。塩化物イオン、硫酸イオンの PU 値の変化を Table 2 に示す。リーディング液中のアセ

Table 2 PU values of chloride and sulfate ions

Solvent/%	PU values	
	Chloride	Sulfate
Acetone		
0	0.03	0.06
10	0.05	0.12
20	0.06	0.18
30	0.08	0.21
40	0.17	0.43
50	0.27	0.55
Ethanol		
10	0.06	0.12
20	0.10	0.23
30	0.11	0.30
40	0.12	0.48
50	0.13	0.62

Each solvent was added in leading electrolyte solution.

トンの混合率を高くすると塩化物イオン、硫酸イオンの PU 値が高くなり、各イオンの分離は明確になる。アセトンを 50 % 混合すると各イオンともに PU 値は無添加時に比べ 9 倍にもなり、電位こう配値の差も大きく、分離は明確である。

実試料の、赤、黄、青の各インクの塩化物イオン、硫酸イオンは、アセトンを 40 % 混合しても、染料による妨害を受けずに分離定量できる。一方黒インクの塩化物イオン、硫酸イオンは、アセトンの混合率が 20 % 以下では分離されるが、30 % 以上混合すると塩化物イオンは分離できるが硫酸イオンと染料が分離不十分で、定量できない (Fig. 1)。ここで PG は電位こう配値を、Diff. は電位こう配の微分値を表す。

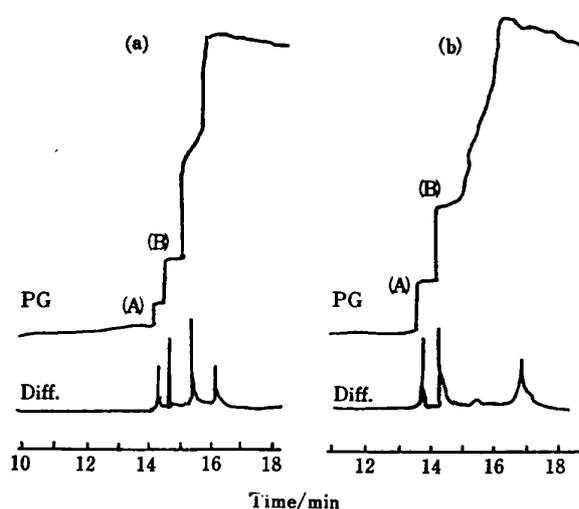


Fig. 1 Electropherograms of chloride and sulfate ions in the sample ink, black (1)

(A) : Chloride, (B) : Sulfate; Sample : 10 μl of 2 % aqueous solution of black (1); Migration current : 100 μA {both (a) and (b)}; Electrolyte system : (I) (in Table 1); (a) : Added acetone 20 % to leading electrolyte; (b) : Added acetone 40 % to leading electrolyte

3.2 エタノール混合系電解液の検討

リーディング液にエタノールを添加する系である電解液 (II) を用いても、標準溶液の塩化物イオン、硫酸イオンを同時に分離定量することができる。エタノールの混合率変化に伴う、塩化物イオン、硫酸イオンの PU 値の変化を Table 2 に示す。リーディング液中のエタノール混合率を高くすると塩化物イオン、硫酸イオンの PU 値も高くなる。又各イオンの電位こう配値の差も大きくなり分離もより明確になる。電解液 (II) では、エタノールの混合率が 20 % 以上で塩化物イオンの PU 値はほぼ一定であるが、硫酸イオンの PU 値が大きくな

るため、塩化物イオン、硫酸イオンの分離に及ぼす効果も大きくなる。

実試料の、赤、黄、青の各インク中の塩化物イオン、硫酸イオンは、リーディング液中のエタノールを 40% 混合しても分離定量できる。又黒インクの塩化物イオン、硫酸イオンは、エタノールの混合率が 20% 以下であれば分離できるが、混合率を 30% 以上になると硫酸イオンは、染料との分離が不十分で定量できない。塩化物イオンは、この条件下でも硫酸イオンと分離され、定量可能である。

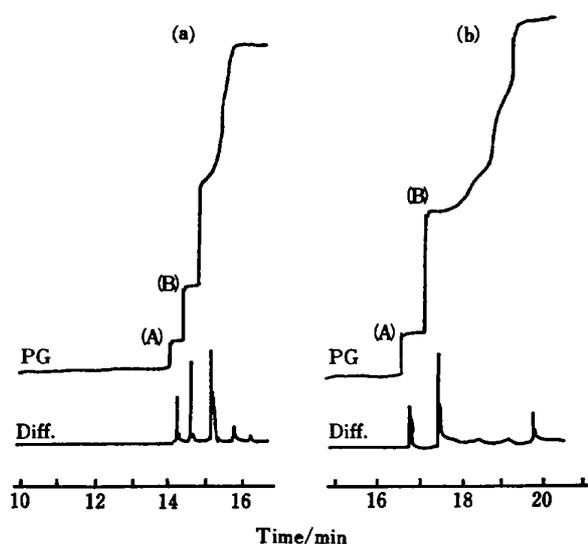


Fig. 2 Electrophoregrams of chloride and sulfate ions in the sample ink, black (1)

(A) : Chloride, (B) : Sulfate; Sample : 10 μl of 2% aqueous solution of black (1); Migration current : (a) 100 μA , (b) 75 μA ; Electrolyte system : (II) (in Table 1); (a) Added ethanol 20% to leading electrolyte, (b) Added ethanol 40% to leading electrolyte

3.3 水酸化カルシウム系電解液の検討

電解液(III)を用いても標準溶液の塩化物イオン、硫酸イオンを同時に分離定量できる。この系の塩化物イオンの PU 値は 0.241 で、電解液(I)におけるアセトンを 50% 混合したときの値とほぼ等しい。又硫酸イオンの PU 値は 0.321 で、電解液(II)においてエタノールを 30% 混合したときの値とほぼ等しい。このように電解液(III)は塩化物イオン、硫酸イオンに対し極めて良好な分離能をもつ。又有機溶媒を使用しないため、電解液(I), (II)に見られるような泳動中の気泡の発生によるノイズもほとんどない。ただしカルシウムイオンが存在するため多量の硫酸イオンを導入すると沈殿を生成すると考えられるが、硫酸イオンは 3 μg 以下で検量線に問題はない。又電解液(I), (II)に比べ泳動時間が長く

かかる。

希釈された試料の水素イオン濃度 (pH) は Table 3 に示すように、黒インクが 8.9~9.5, その他のインクが 6.3~7.6 である。又電解液(I), (II)は液性が酸性で、試料(特に黒インク)の分析回数が多くなると、試料中のスルホン酸系染料が泳動管や検出器に付着して汚れ、出力ノイズが大きくなる。これは細管式等速電気泳動装置の泳動部及び検出部が細いため、非水溶性化した染料による「つまり」や「汚れ」によって起こされる現象と思われる。そこで液性がアルカリ性である電解液(III)を用いて実試料を分析した。その結果どのインク中の塩化物イオン、硫酸イオンもこの系で分離定量することができた。Fig. 3に、黒インク(1)及び黄インクの電気泳動図の例を示す。又染料による泳動管及び検出器の汚れはほとんど見られず、電解液(I), (II)で見られた染料による妨害も認められない。

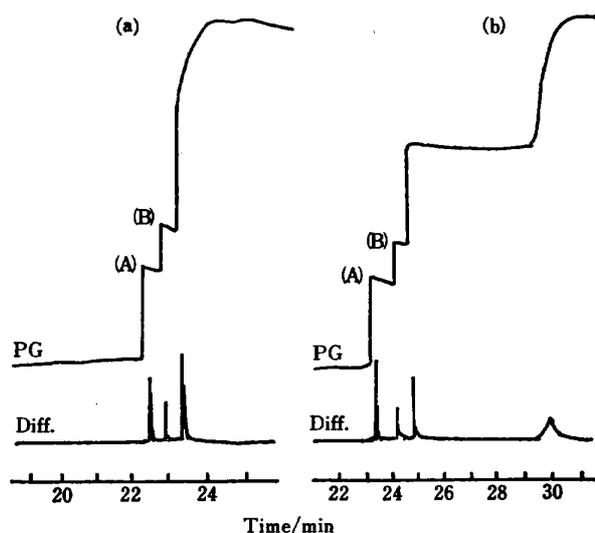


Fig. 3 Electrophoregrams of chloride and sulfate ions in the sample ink, black (1) and yellow

(A) Chloride, (B) Sulfate; Sample : (a) 10 μl of 2% aqueous solution of black (1), (b) 20 μl of 1% aqueous solution of yellow; Migration current : 150 μA {both (a) and (b)}; Electrolyte system : (III) (in Table 1)

3.4 定量結果の検討

各インクの塩化物イオン、硫酸イオンの定量結果を Table 3 に示す。黒インク(1)は、ボールペンの製造工程でインク液中に沈殿が生じるなどの問題を起こしたロットである。定量結果からも外のロットに比べ塩化物イオン、硫酸イオン量が多い。又粉末状である赤、黄、青の各インクは水に溶かして使われるため実際のインク液

Table 3 Determination of chloride and sulfate ions in the sample ink

Sample	Black (1)	Black (2)	Black (3)	Red	Yellow	Blue
Electrolyte system ^{a)}	III	III	III	I	III	II
(Solvent/%)	(-)	(-)	(-)	(20)	(-)	(20)
Migration current/ μ A	150	150	150	100	150	100
Chloride/%	0.85	0.23	0.19	2.4	0.79	0.17
Sulfate/%	0.90	0.31	0.22	0.81	0.50	0.38
pH	8.9	9.4	9.5	7.1	7.6	6.3
(Concentration ^{b)} of the sample)	(2 %)	(5 %)	(5 %)	(1 %)	(1 %)	(1 %)
Results by other methods						
Chloride/% ^{c)}	0.98	0.28	0.27	2.5	1.1	0.20
Sulfate/% ^{d)}	1.1	0.53	0.40	1.2	0.81	0.41

a) Shown in Table 1; b) : w/v % of aqueous solution; c) Potentiometric titration analysis; d) Gravimetric analysis

中の塩化物イオン、硫酸イオンの濃度は黒インクに比べて低くなり、トラブルは起きていない。なお各試料の定量結果は同一条件で3回繰り返し、その相加平均値を示した。いずれも相対標準偏差は5~12%である。

細管式等速電気泳動法で塩化物イオン、硫酸イオンを同時に定量する場合、硝酸カドミウム-ヘキサ酸系の電解液が多く用いられる⁷⁾。しかしこの電解液ではリーディングイオンの電気泳動図に凹凸状のノイズが発生してPU値の小さい塩化物イオンを検出ににくい場合がある。今回この問題の解決法の一つとして、リーディング液に有機溶媒を加えた。その結果、溶媒混合率を高くすると各イオンのPU値は大きくなり、各ゾーンの界面も鮮明に検出できる電気泳動図が得られる。ただし試料の黒インクは多種類の染料が混合しているため溶媒混合率を高くすると染料による妨害が見られた。そのため今回の泳動条件では20%溶媒を混合したときが最適条件であった。又水酸化カルシウム-ヘキサ酸系電解液はカルシウムイオンと硫酸イオンの溶解度積が小さく硫酸イオンの分析にはあまり用いられない。しかしカルシウムイオンを5mMにすると電解液中での硫酸イオンとのイオン積は溶解度積以下になり、泳動中に沈殿の発生はないものと思われる。理論上硫酸イオンは1000ppm程度の試料の注入も可能であり、希釈などの前処理をすれば実際の分析でも支障ないものと思われる。

本法の外、塩化物イオンには電位差滴定法を、硫酸イオンには塩化バリウムによる重量法を用いて各インク中の塩化物イオン、硫酸イオンを定量した。その結果をTable 3に示す。塩化物イオンの両方法による相違は4~20%であり、インク液中の塩化物イオンの管理面からは十分役立つ結果である。一方硫酸イオンは、両方法間のばらつきが大きく、かつ重量法による結果は常に大きな値を示した。これは硫酸イオンの外、スルホン

酸系の染料もバリウムイオンと沈殿生成物を作り、硫酸イオンと分離できないためと思われる。本法は今回用いた他の方法と比べ、試料の前処理及び定量操作が簡便でインク液のような試料には大変有効である。

(1982年9月、日本分析化学会)
第31年会において一部発表)

文 献

- 1) JIS K 0101, 工業用水試験方法 (1979).
- 2) JIS K 0102, 工場排水試験方法 (1981).
- 3) 無機応用比色分析編集委員会編: "無機応用比色分析", 2巻, p. 3 (1974), (共立出版).
- 4) 藤永太郎: "分析化学講座" B6, 日本分析化学会編, p. 21 (1957), (共立出版).
- 5) J. S. Fritz: *Anal. Chem.*, **26**, 1953 (1954).
- 6) F. M. Everaerts, Th. P. E. M. Verheggen: *J. Chromatogr.*, **73**, 206 (1973).
- 7) 八木孝夫: "島津科学器械ニュース", **20**, No. 1, 10 (1979).
- 8) H. Miyazaki, K. Katoh: *J. Chromatogr.*, **119**, 369 (1976).
- 9) 八木孝夫, 児嶋佳世子: "島津科学器械ニュース", **20**, No. 6, 12 (1979).

☆

Determination of chloride and sulfate ions in water-soluble ink for ball-point pens by capillary tube isotachopheresis. Shoji MURAI, Takami OZAWA, and Yasuyuki MAKI (Industrial Research Institute of Kanagawa Prefecture, 3173, Showa-machi, Kanazawa-ku, Yokohama-shi, Kanagawa, 236)

It is very important to know the amounts of Cl^- and SO_4^{2-} in water-soluble ink for ball-point pens because large amounts of these ions cause various troubles such as blurring and precipitating. The capillary tube isotachopheresis has been applied to the simultaneous determination of Cl^- and SO_4^{2-} in ink. In order to determine the optimum conditions for the separation of these ions, three electrolyte systems have been investigated; (I): the leading electrolyte (L) contains 5 mM cadmium nitrate and acetone, the terminal electrolyte (T) contains 5 mM hexanoic acid, (II): (L) 5 mM cadmium nitrate and ethanol, (T)

5 mM hexanoic acid, (III): (L) 5 mM calcium hydroxide, (T) 5 mM hexanoic acid. Cl^- and SO_4^{2-} in the standard solution are determined successfully with each electrolyte system. For both electrolyte (I) and (II), the more the amount of solvent increases, the more the potential unit (PU) values of Cl^- and SO_4^{2-} increase, and therefore, these ions are separated more clearly. PU values vary as follows: no organic solvent, Cl^- : 0.03, SO_4^{2-} : 0.06, 50 % of acetone, 0.27, 0.55, 50 % of ethanol, 0.13, 0.62. In case that 20 % of acetone or ethanol is added, Cl^- and SO_4^{2-} in ink can be separated and determined. Adding above 30 % of these organic solvents, SO_4^{2-} is separated from Cl^- but not separated from the sulfinate dyes in ink. The dyes become insoluble in the electrolyte (I) and (II), and stick to

the capillary tube and detector as each electrolyte is acidic. On the contrary, electrolyte system (III) which is basic gives good results for basic ink. Cl^- and SO_4^{2-} are separated without interferences of the dyes. PU values are also high (Cl^- : 0.24, SO_4^{2-} : 0.32). The detection limit of Cl^- and SO_4^{2-} by the present method is 3 ppm.

(Received November 7, 1983)

Keyword phrases

capillary tube isotachopheresis; simultaneous determination of chloride and sulfate ions; investigation on leading and terminal electrolytes; water-soluble ink for ball-point pen.

水-水素同位体交換反応を利用する重水濃度の迅速定量法

高橋富樹, 大越純雄, 神力就子, 佐藤俊夫^{Ⓐ*}

(1983年10月3日受理)

軽水中の重水の迅速定量を図る目的で, 疎水性白金触媒を用いて常温常圧で水-水素交換反応を行わせ, 反応平衡時の重水素濃度をガスクロマトグラフで測定し, 重水濃度を決定する簡便な方法を確認した. これによれば 0.01~99.5% の濃度領域の重水を間接的に分析することができる. 分析に要する時間は 30 分で, 分析誤差は高濃度域重水では 1%, 低濃度域重水では約 3% であった. 本法は装置の構成が簡単であり, 熟練を要しない. 触媒の活性が低下した場合には, 空気又は酸素で処理することにより回復でき長期間の使用が可能である.

1 緒 言

近年重水をトレーサーとする生体内水分代謝の研究^{1)~3)}や, 重水による稲の水吸収の変化⁴⁾⁵⁾などの研究が行われるようになってきている. 軽水中の重水濃度を測定する方法としては, 比重計による方法や変温式浮子法, 質量分析計による方法などがあるが, これらは多量の試料あるいは熟練を要したり, 又高価な機器を必要とする. そこで著者らは先に開発した疎水性白金触媒⁶⁾⁷⁾を用いて, 常温常圧で重水と水素間で水-水素同位体交換反応を行わせることにより, 反応平衡時の重水素量をガスクロマトグラフで測定し, 重水濃度を決定する簡便な分析法を確立した.

2 試薬及び装置

2.1 試 薬

重水は Merck 社製重水 (99.75%) を用いた. これを蒸留した天然水で各濃度 (Excess 濃度) に希釈調製して試料とした.

触媒はスチレンジビニルベンゼン共重合体の試作品 HD4-08 担体 (粒度 177~250 μm)⁸⁾⁹⁾ を 230 °C の水素気流中で 20 時間前処理した後, 塩化白金酸-エタノール溶液を担体重量当たり, 白金が 2% になるように担持させ, 空気中でかき混ぜながら, 80~100 °C で蒸発乾燥した後, 230 °C, 20 時間水素気流中で還元し調製した⁶⁾⁹⁾. 塩化白金酸, エタノールはキシダ化学特級品を用いた.

ガスクロマトグラフィーのキャリアーガスであり同時に反応ガスである水素は, 市販水素をパラジウム合金膜で透過精製した超高純度水素である.

* 工業技術院北海道工業開発試験所: 061-01 北海道札幌市豊平区月寒東 2 条 17 丁目