

速 報

クロラニル酸バリウム塩を含むポリ塩化ビニル膜 硫酸イオン選択性電極

小嶋 健博[®], 奥 野 哲, 重富 康正^{*}

(1991 年 10 月 17 日受理)

1 緒 言

有機化合物中のハロゲンや硫黄の微量定量法として、装置及び操作の簡単な酸素フラスコ燃焼法が広く用いられている¹⁾²⁾。分解後、硫黄は硫酸イオンとしてバリウム塩による沈殿滴定法¹⁾やイオンクロマトグラフィー³⁾により分析されている。

近年種々のイオン選択性電極⁴⁾が開発され市販されているが、硫酸イオンの選択性電極に関する報告^{5)~7)}は数少ない。

著者らは化学修飾した樹脂中の硫黄を測定する目的で、クロラニル酸バリウムを含むポリ塩化ビニル (PVC) 膜型硫酸イオンの選択性電極を開発した。電位は $10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$ から $10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ まで硫酸イオン濃度に対し非ネルンスト的であるが、直線の応答を示し、濃度変化に対する平均電位変化は 25°C で -14 mV であった。又、樹脂中の硫黄や海水中の硫酸イオン濃度の測定に応用した結果、良好な値が得られた。

2 実 験

2.1 試薬と装置

クロラニル酸バリウム塩 (CLB) は同仁化学研究所製、PVC は和光純薬工業製 (重合度 1100) を用いた。その他の試薬は市販品特級を用いた。

電位の測定には三和電気計器製デジタルマルチメーター 9100CA, 又参照電極としては堀場製比較電極 2080A-06T 及び 2535A-06T を用いた。

2.2 PVC 膜の作製

30 mg の CLB, 0.05 g の PVC 粉末及び 50 μl のセバシン酸 (2-エチルヘキシル) をテトラヒドロフラン (THF) 10 cm^3 に溶解し、その溶液を直径 42 mm のシ

ヤーレに流し込み、3 日以上室温に放置して膜厚約 0.05 mm の PVC 膜を調製した。

2.3 電極の作製法

直径約 10 mm, 長さ約 80 mm のガラス管の一端に 2.2 で作製した感応膜をビニル系ボンドではり付けた。これを電極本体とし、内部液として $10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ 硫酸カリウムを入れ塩橋を挿入した。この電極と参照電極二重液絡型を試料溶液 200 cm^3 のビーカーに入れ、塩橋の片方は 0.01 mol dm^{-3} 硫酸カリウム溶液を含む 100 cm^3 のビーカーに浸し、比較電極を挿入した。

3 結果と考察

3.1 膜組成の検討

PVC は 0.05 g と固定し、CLB の量を 1.5 mg から 30 mg と変化させ、感応膜を作製した。CLB 含有量の影響は認められなかったので、感応膜は PVC 0.05 g に対し CLB 30 mg の混合割合で作製し、これを用いた電極で硫酸濃度に対し電位を測定した。 $10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$ から $10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ の範囲内で、濃度の 10 倍変化に対する電位変化の平均値を求め、膜中の CLB の含有量との関係を検討した。膜中の CLB が約 16.6% から 37.5% の範囲内で最も高い電位変化を示した。硫酸イオン濃度と電位との関係を測定した結果は Fig. 1 に示した。

3.2 応答速度

CLB による硫酸イオンの比色定量の場合、最適 pH 領域は 4.6 付近と報告⁸⁾⁹⁾されているが、pH 7 で検討した。電極を $10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ の硫酸イオンを含む溶液に浸漬し、これに同量の水を急速に添加して硫酸イオンの濃度を $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ にした。その結果、水の添加から 30 s で安定な電位に達することが分かった。

又、CLB は PVC 膜中で不均一に存在するが、その

^{*} 岡山理科大学理学部化学科: 700 岡山県岡山市理大町 1-1

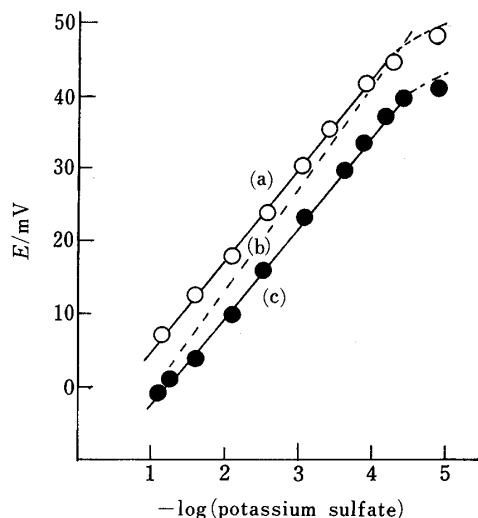


Fig. 1 Plots of potential *vs.* $-\log(\text{SO}_4^{2-}$ concentration or activity) (a) and (b), and $-\log(\text{SO}_4^{2-}$ concentration) (c) at 0.1 mol dm^{-3} potassium chloride

影響は認められなかった。又、膜からの遊離のクロラニル酸イオンの試料溶液への溶出は認められなかった。

3・3 実試料への適用

球状 PVC を骨格としたジチオカルバミン酸残基を持つ吸着剤 (PVC-DTC) を合成し、ジチオカルバミン酸基の導入率と海水中の硫酸イオンの測定に応用した。

酸素フラスコ燃焼法の場合、妨害として過酸化水素が考えられるので、その影響について検討した結果、試料溶液は 0.5% の過酸化水素溶液でも影響は認められなかった。海水は約 0.5 mol dm^{-3} の塩化ナトリウムを含むので、塩化ナトリウムの影響について検討した結果、 0.1 mol dm^{-3} まで、影響は認められなかった。

Table 1 Determination of sulfur and sulfate ion

Seawater ^{a)}	SO_4^{2-} , ppm	
	2540	2640 ^{b)}
PVC-DTC ^{c)}	S, % (wt/wt)	
	12.9	13.4 ^{d)}

a) collected at the coast of Shibukawa, Okayama; b) a result by a nephelometry; c) it should be described independently from the text; d) ref. 1

PVC-DTC と海水中の硫酸イオンを測定した結果を Table 1 に示す。

現在、本電極の耐久性、選択性について検討中であるが、工場廃水、河川水や鉱山廃水中の硫酸イオンの測定などの応用が期待される。

文 献

- 1) 太田茂樹: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **15**, 689 (1966).
- 2) 太田茂樹: 分析化学, **17**, 1322 (1968).
- 3) 長島 潜, 窪山和夫, 小野菊繁: 分析化学, **34**, 381 (1985).
- 4) 宗森 信, 日色和夫訳 “イオン選択性電極”, (1977), (共立出版); {G. J. Moody, J.D.R Thomas: “*Ion Selective Electrode*”, (1971), (Marrow, Watford Herts)}.
- 5) S. K. Srivastava, C. K. Jain: *Water Res.*, **19**, 53 (1985).
- 6) F. Persin, G. Durand: *Analisis*, **2**, 212 (1984).
- 7) P. T. Veltsistas, M. I. Karayannis: *Analyst* (London), **112**, 1579 (1987).
- 8) W. C. Broad, 上野景平, A. J. Bamard: 分析化学, **9**, 257 (1960).
- 9) K. Yakata, F. Sagara, I. Yoshida, K. Ueno: *Anal. Sci.*, **6**, 711 (1990).



Sulfate ion selective electrode based on poly(vinyl chloride) membrane containing barium chloranilate. Takehiro KOJIMA, Satoshi OKUNO and Yasumasa SHIGETOMI (Department of Chemistry, Faculty of Science, Okayama University of Science, 1-1, Ridai-cho, Okayama-shi, Okayama 700)

A solid membrane electrode selective to sulfate ion was prepared from barium chloranilate (CLB) with poly(vinyl chloride) (PVC). The electrode exhibited sub-Nernstian response within the sulfate ion concentration range $10^{-1} \sim 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ at pH range of 4~7. The membrane electrode showed good selectivity to sulfur ion and was applied to determine sulfur in polymer and sulfate ion in seawater.

(Received October 17, 1991)

Keyword phrases

sulfate ion; barium chloranilate; PVC membrane; sulfate ion selective electorode.