

微量硫酸イオンの分析法について

栗田 恵子 青木 一幸

1 はじめに

筆者らは、細孔内の分子拡散により汚染質を捕集する原理のサンプラー(ディフュージョンサンプラー)を開発し¹⁾、それをNO₂、NO、SO₂の測定に適用した²⁾³⁾。また現在は、汚染質のフラックスを直接測定するためのフラックスサンプラーを開発中である。これらのサンプラーでSO₂の長期間の測定を行なうには、SO₂を硫酸イオンの形にして捕集する方が安定性の点で有利である。また試料量が少ないという問題もある。そこで、微量の硫酸イオンを精度よく測定する方法を検討した。

硫酸イオンの分析に関しては、現在までに多数の研究がなされている。これらの中で比色法は特別な機器を用いなくてもある程度の感度が得られるので、イオンクロマトが出現した後においても広く用いられている。

比色法によって硫酸イオンを定量するためには、着色物質に変えなければならないが、これを定量的に着色誘導体に導く方法は知られていない。現在用いられている方法の大部分は、硫酸イオンを定量に都合のよい陰イオンに換えてから測るといふ、間接的なやり方によってい

る。すなわち、

$SO_4^{2-} + BaX \rightarrow BaSO_4 + X^{2-}$ という反応によって、SO₄²⁻を陰イオンX²⁻に置換しておいてからX²⁻を測って、SO₄²⁻濃度を求めるというものである。X²⁻の代わりに、BaXの減少量を測るやり方もある。もちろんBaSO₄を直接比濁法⁴⁾によって求めることもできるが、これは感度が悪く、微量の分析向きではない。

BaXの減少による方法には、トリン法⁵⁾、アルセナゾⅢ法⁶⁾などがあり、X²⁻の増加による方法には、クロム酸バリウム法⁷⁾、クロラニル酸バリウム法⁸⁾、ヨウ素酸バリウム法⁹⁾がある。この他に、バリウムを使わない方法として、2-アミノペリミジンによる方法がいくつか提案されている¹⁰⁾¹¹⁾。これは、2-アミノペリミジンがバリウムイオンと同様に、硫酸イオンと難溶性の沈澱を作ることを利用したものである。以上の方法はすべて、硫酸イオンが反応試薬と難溶性物質を作ることを利用して、この他に硫酸イオンとトリウムイオンが錯体を作ることを利用する方法もいくつか提案されている。¹²⁾¹³⁾¹⁴⁾

表1は、これらの方法をまとめたものである。感度と

表1 硫酸塩の比色分析法

測定法	文献	感度*1	溶媒	反応試薬	測定波長(nm)
トリン法	5	0.1	90% IPA	Barium Chloride	550
*2 クロム酸バリウム法	7	0.28	40% EtOH	Barium Chromate	545
クロラニル酸バリウム法	8	0.01	50% EtOH	Barium Chloranilate	530
"	15	0.27	80% IPA	"	330
ヨウ素酸バリウム法	9	0.355	70% MeCN	Barium Iodate	405
アミノペリミジン法	10	0.075	H ₂ O	2-Aminoperimidine Hydrochloride	305
トリウムアマラン スレーキ法	13	0.002	H ₂ O	Thorium Borate Amaranth	521
トリウムモリン法	14	0.090	40% EtOH	Morin Thorium Complex	410

*1 比色液中の濃度で示す(AU/(μg SO₄²⁻/ml))

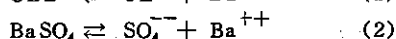
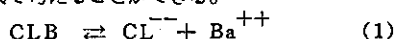
*2 シフェニルカルバジドで発色させる。

いう点からは、ヨウ素酸バリウム法が最も優れているが、ヨウ素酸塩が酸化剤であるために酸化還元に関与する物質の共存が不可能となり、これにより、この方法の適用範囲がせばめられることになる。そこで筆者らは、このような欠点がなく、感度も相当に高く、ブランク値が低い方法として、クロラニル酸バリウム法に着目し、改良を行なった。

これは、従来の方法が反応試薬としてクロラニル酸バリウムの結晶を用いる（固体法）のに対して、本法（溶液法）は、同試薬のフォルムアミド溶液を用いることを骨子とするものであるが、これにより少量の試料でも分析できるようになり、分析時間も短縮された。

2 原 理

クロラニル酸バリウム法は、1957年 Bertolacini らが50パーセントエタノールを溶媒とし、波長530nmで定量する方法を開発した⁸⁾。これは、上に述べたバリウム塩と硫酸イオンの反応を利用する方法で、溶媒を加えた試料にクロラニル酸バリウム (CLB) の結晶を加えて振とうし、遊離したクロラニル酸イオンを定量するものである。これは、クロラニル酸バリウムおよび硫酸バリウムの溶媒中での溶解平衡を基にした方法であり、次の式で考えることができる。



簡単のために(2)式の逆反応を無視すると、 $(\text{Ba}^{++}) = (\text{CL}^{--}) - (\text{SO}_4^{--})$ となる。

Kを(1)式の平衡定数(溶解度積)とすると、

$$(\text{CL}^{--}) \{ (\text{CL}^{--}) - (\text{SO}_4^{--}) \} = K \quad (3)$$

$$\text{故に } (\text{SO}_4^{--}) = (\text{CL}^{--}) - K / (\text{CL}^{--}) \quad (4)$$

が得られる。クロラニル酸イオンは強く着色しているので、吸光度の測定により、濃度を求めることができる。従って、(4)式から硫酸イオン濃度が求まる。(4)式は、溶解度が低いか、濃度が高ければ $(\text{SO}_4^{--}) = (\text{CL}^{--})$ となり、検量線は直線になる。しかし、溶解度が高いと低濃度域で直線からはずれ、ブランク値は高くなり感度は低くなる。従って溶媒としては、溶解度が小さくなるようなものが望ましい。しかし一方では、溶媒にCLBを加えて振とうしてクロラニル酸イオンを遊離させなければならないので、溶解速度は大きい方がよい。結晶の溶解速度は一般に、溶解度が大きい程大きい。従って、

溶解度は余り小さくすることはできず、溶解速度とブランク値との兼ね合いから、溶媒を選ばなければならない。1967年 Schafer は、この方法を改良し、80パーセントイソプロピルアルコール (IPA) を溶媒とし、波長330 nmで定量することを提案した¹⁵⁾。この溶媒の変更は、上に述べた溶解度を下げ、ブランク値を下げるという方向にそったものであるが、測定波長の変更と相まって、これにより感度は大巾に向上した。しかし、溶媒の変更により溶解速度は低下するので、平衡に達するのに長時間の振とうが必要である。また後述するように、使用するクロラニル酸バリウムのロットによって、結果が異なってくる場合がある。また、これは固体法に共通の欠点であるが、充分振とうするためにはかなりの液量が必要であり、少量化は難しい。

これらの問題はすべて、溶解度の低い溶媒にクロラニル酸バリウムを溶かさなければならないために生ずるものである。そこで筆者らは、CLBの結晶を加える代わりに、試料にCLBの溶液を加え、最後に非溶媒であるイソプロピルアルコールを加えることにより、クロラニル酸バリウムを析出させる方法を検討した。すなわち、固体法では低濃度の側から溶解平衡に近づくのに対し、本法では高濃度の側から平衡に近づくことになる。これにより、固体法で問題となる溶解速度の条件は取り除かれ、振とう操作も省くことができる。

3 実 験

(1) 試 薬

CLBはドータイト製、スルホランは東京化成製GRグレード、IPAは精密分析用、その他は特級試薬を用いた。〈CLB溶液〉15mg CLBに水0.2mlを加え、固まらなないように混ぜてから、フォルムアミド10mlを加えて溶解した。

〈緩衝液0.2M〉酢酸-酢酸ソーダ系を用いた。

〈試料〉N/10硫酸を希釈し、この液1mlに対してpH 5.2の緩衝液を36μlの割合で混合した。

(2) 分析法

〈固体法〉Schaferの方法¹⁵⁾に従い分析する。すなわち、あらかじめpH 5程度に調整した試料2mlにIPA 8mlを混合した後、CLB 50mgを加え振とう器で1時間振とうする。その後遠心分離し、上澄みを取り、波長330 nmで1cm石英セルで定量する。

〈溶液法〉 ポリカーボネート試験管(10ml)に固体法と同様の試料0.8ml, スルホラン0.2mlを混合し, それにCLB溶液0.1mlを混合し, IPA 4mlを加えて混ぜた後4000回転/分で20分間遠心分離する。固体法と同様に定量する。

尚, 緩衝液濃度およびpH依存性の実験はスルホランを添加せずに行ない, pH依存性の実験は310nmで定量した。

〈器具および装置〉 溶液法は, ねじ口付ポリカーボネート試験管を用いた。振とう器はKM式万能シェーカーV-6型(イワキ製), 吸光度測定は島津マルチパーパス自記分光光度計MPS-5000, 遠心分離は遠心機H-11C型(国産遠心機製)を用いた。

4 結果と考察

〈検量線〉 固体法と溶液法, 分析容器の材質, スルホランの添加の有無, CLBのロット, などを変えて検量線をとった。その結果を3次までの直交多項式で近似し, その係数を表2に示した。ここで α_1 は検量線を直線とした時の傾きに相当し, α_2 と α_3 は直線からのずれに相当する。

固体法と溶液法の比較は, ①②⑥⑦に示されている。

A (Lot. No 836526) は赤褐色の結晶で, B (Lot. No 836525) は赤灰白色で, 結晶の大きさはAがBより大きい。この表からわかるように, 固体法ではロットにより感度に3倍以上の差がみられた。しかし溶液法では, CLBのロットが違ってもかわらず, 結果はよく一致した。これより, 固体法での感度の違いは, 不純物などによるものではなく, 結晶の溶解に関係したもので, CLBを製造する際の結晶の生成のされ方の違いが原因と考えられる。これらの検量線はいずれも, 低濃度域で多少わん曲している。このわん曲による直線からの偏差は, 表2の $\sqrt{\alpha_2^2 + \alpha_3^2}$ で表わされ, それを硫酸イオン濃度に換算すると右端に示すようになる。Aの結晶を使用した固体法と溶液法では, 検量線のわん曲は同程度で, 直線からの偏差は $0.025 \mu\text{g SO}_4^{2-}/\text{ml}$ と小さい。

次に試験管の材質による違いをみると, ポリカーボネート(①, ②)はガラス(④)よりもわん曲の程度が少なくなっている。他の実験でもガラス試験管ではポリカーボネートに比べて, 特に低濃度域で再現性が悪く, わん曲の程度も一定しなかった。これは, CLBおよび硫酸バリウムの析出に容器の表面の状態が関係しているため, 親水性と疎水性の材質で異なった結果になると考えられ

表2 検量線を3次までの直交多項式 ($f = \alpha_0 \phi_0 + \alpha_1 \phi_1 + \alpha_2 \phi_2 + \alpha_3 \phi_3$) で近似した場合の係数

	分析法	CLBのロット	スルホランの有無	容器の材質	α_0	α_1	α_2	α_3	$\sqrt{\alpha_2^2 + \alpha_3^2}$	直線からのずれの根2乗平均 ($\mu\text{g SO}_4^{2-}/\text{ml}$)
①	溶液法	B	有	ポリカーボネート	1157.3	661.1	14.1	-2.4	14.3	0.025
②	"	A	"	"	1184.4	657.8	4.3	-4.4	6.1	0.011
③	"	"	無	"	846.8	568.4	84.8	-20.1	87.1	0.177
④	"	"	有	ガラス	1075.0	689.2	9.9	-35.4	36.8	0.062
⑤	"	"	無	"	880.5	554.7	42.0	-32.6	53.2	0.111
⑥	固体法	A	"	"	1005.0	567.9	11.9	-11.6	16.6	0.034
⑦	"	B	"	"	442.2	187.3	26.3	-0.52	26.3	0.162

$x = 0 \sim 4$ ($\mu\text{g SO}_4^{2-}/\text{ml}$) における正規直交多項式

$$\begin{cases} \phi_0 = 1/2 \\ \phi_1 = \sqrt{3}/4 (x-2) \\ \phi_2 = 3\sqrt{5}/16 (x^2 - 4x + \frac{8}{3}) \\ \phi_3 = 5\sqrt{7}/32 (x^3 - 6x^2 + \frac{48}{5}x - \frac{16}{5}) \end{cases}$$

る。スルホランを添加しない場合の結果は③、⑤のようであり、図1から明らかなように、わん曲が大きく感度

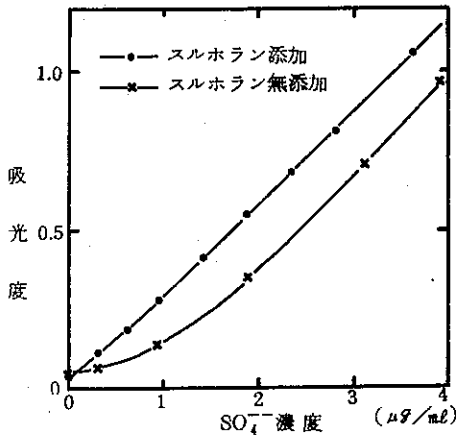


図1 検量線

も悪い。これを改善するため、ピロリドン、メチルピロリドン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジメチルスルホキシド、スルホラン、プロピレンカーボネートなどを添加して実験した。この結果、ブランク値が低く、検量線の直線性が最も良かったスルホランを選択した。

<緩衝液> pH 5.2の緩衝液の濃度を0~70mM(比色液中)まで変化させ、硫酸イオン濃度0および2.0 μg/mlの吸光度を測定したものが図2である。緩衝液の濃

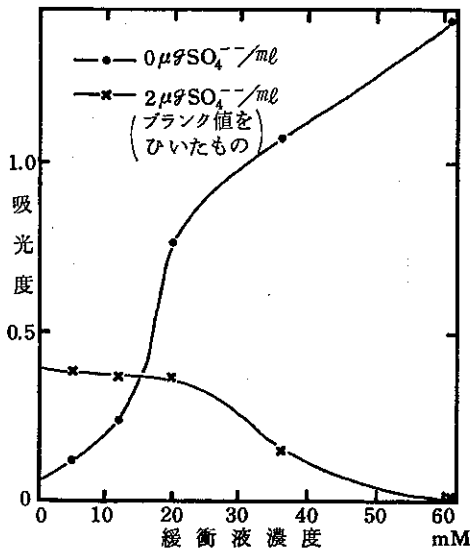


図2 緩衝液濃度の影響

度が增加すると、CLBの溶解度が増加し、ブランク値が高くなることがわかる。また、感度は低下しているが、これは前述したように、CLBの溶解度の増加によるものと考えられる。実際の分析では、ブランク値がなるべく低くなるように、比色液中1mM程度になるようにした。

次に、pHによる変化を求めた結果が図3である。ただ

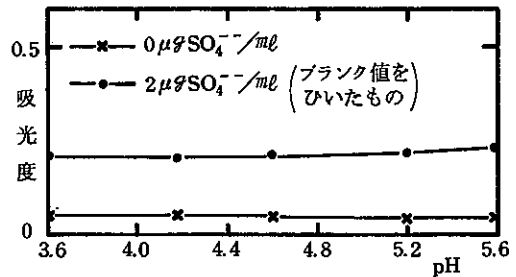


図3 pH依存性

し有機溶媒中のpHは測定が難しいため、使用した緩衝液のpHを示してある。ここではクロラニル酸イオンの解離平衡による吸光度の変化を避けるために、測定は310nmで行なった(等吸収点¹⁵⁾)。実験したpH領域では、ブランク値、2.0 μg SO₄²⁻ / mlの吸光度共pHに依存してない。すなわち、溶解平衡はpHに依存しないと見ることができる。しかし実際の分析は、最大感度の得られる330nmで行なうので、pHが高い方がやや感度が高くなる。一方、余り高いpHだと炭酸塩の影響が懸念されるため、pH 5前後が良い。(実際はpH 5.2で実験した。)

<CLBの量> 溶液法での分析の原理は前述のとおりであるが、試料をなるべく希釈しないで分析するためには、高濃度のCLB溶液を少量用いる必要がある。CLBの水への溶解度は、この目的には不十分であったため、種々の溶媒への溶解度を調べた所、フォルムアミドへの溶解度が適当であった。このため、フォルムアミドが分析の際妨害とならないことを確かめ、これを使用した。

溶液として加えるCLBの濃度を4.3, 3.5, 2.7mMと変化させ、検量線をとった結果が図4である。この結果CLBの量は、試料中の硫酸イオンの量よりも多ければ、量による違いはほとんどないことがわかった。ここでは、フォルムアミド0.1ml(最終分析液の2%)を加えることとし、CLB濃度は4.3mMとした。

<溶媒> Schafer¹⁵⁾と同様80パーセントIPAを用い

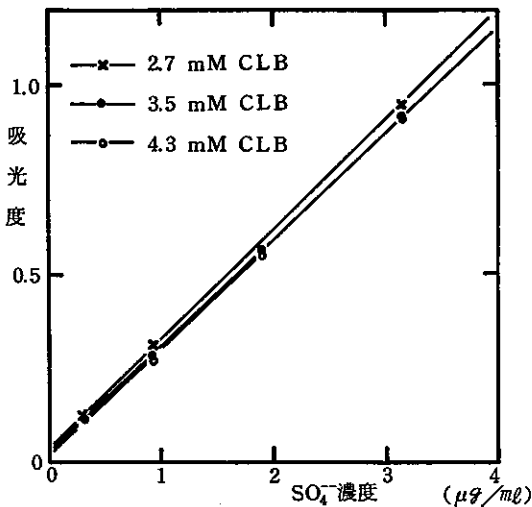


図4 CLB 濃度の影響

た。

<遠心分離> 析出したCLB および硫酸バリウムを分離するために、4000回転/分で10分以上の時間が必要であった。そこで4000回転20分に定めた。

5 ま と め

微量の硫酸イオンを、精度よく測定できる方法を確立した。この方法は、試料の量1ml以下で分析可能であり、操作も簡単で、CLB 試薬の結晶の種類にも依存しないものである。

- 1) 青木一幸：分子拡散を利用したサンプリング法について、第19回大気汚染学会予稿集，240（1978）
- 2) 青木一幸：二酸化窒素簡易測定法の開発，東京都公害研究所年報，38（1980）
- 3) 青木一幸，栗田恵子：分子拡散を利用したサンプリング法について，東京都公害研究所年報，86（1983）
- 4) 大喜多敏一：環境汚染分析法6，大日本図書，105（1974）
- 5) 竹内重二，伊藤英一：Thorin 試薬による大気中の硫酸測定方法，大気汚染測定ならびに微量分析に関する討論会講演予稿集（分析化学会），5～7（1963）

- 6) 日本化学会：硫黄酸化物，丸善，54（1975）
- 7) 岩崎岩次他：微量硫酸イオンの光度定量法（その1～3），日化誌，79，33，38，44（1958）
- 8) R. J. Bertolacini, J. E. Barney: Colorimetric Determination of Sulfate with Barium Chloranilate, *Anal Chem.*, 29, 281（1957）
- 9) D. Klockow, G. Röncke: An Amplification Method for the Determination of Particle—Sulfate in Background Air, *Atmos. Environ.*, 7, 163（1973）
- 10) W. I. Stephen: A New Reagent for the Detection and Determination of Small Amounts of Sulphate Ion, *Anal. Chim. Acta*, 50, 413（1959）
- 11) P. A. Jones, W. I. Stephen: The Indirect Spectrophotometric Determination of the Sulphate Ion with 2-Aminoperimidine, *Anal. Chim. Acta*, 64, 85（1973）
- 12) S. Prevost: Spectrophotometric Study of Pyrocatechol Violet—thorium Complexes in Aqueous Solution at pH 3.2 and the Reaction of Sulfate Ions with these Complexes., *J. Chim. Phys.*, 64, 1533（1967）; *Chem. Abstr.*, 68, 74850（1968）
- 13) J. L. Lambert *et al*: Colorimetric Determination of Sulfate Ion, *Anal. Chem.* 27, 800（1955）
- 14) 那須淑子：トリウム—モリン錯体を利用する微量硫酸イオンの吸光度定量，分析化学，18，1183（1969）
- 15) H. N. S. Schafer: An Improved Spectrophotometric Method for the Determination of Sulfate with Barium Chloranilate as Applied to Coal Ash and Related Materials, *Anal. Chem.* 39, 1719（1967）