

カチオン色素によるホウ素の自作PVCフィルム分析

長沼 健・Sieng SOVANNA・近藤 俊

理科教育講座 (化学)

Determination of Boron with Cation Dye by PVC Film

Takeshi NAGANUMA, Sieng SOVANNA and Satoshi KONDO

Department of Science (Chemistry), Aichi University of Education, Kariya

1 はじめに

平成11年, 環境庁によって告知された「水質汚濁に係わる人の健康の保護に関する環境基準及び地下水の水質汚濁に係る環境基準の項目の追加」によって, 新たにホウ素 1 mg/ℓ (1 ppm) が基準に加えられた。現在一般的な溶液中の微量ホウ素イオンの定量分析法は溶媒抽出法である。

一方, 著者らはこれまでにピロニンGを用いたホウ素の抽出法を開発しており¹⁾, 今回溶媒抽出法に代わる分析法として, 溶媒の代わりにポリ塩化ビニル (PVC) フィルムを用い, カチオン色素によるイオン対比色分析法を検討した。とくに可塑剤の種類を中心に検討し, 環境基準の 1 ppm 以下を測定可能な簡易分析法を開発した。

また, 今までのフィルム法と比較²⁾することで, 同法の新しい利用を促進することもできた。

2 実 験

2・1 機器および試薬

吸光度測定は, 日本分光製 UVIDEC-340型分光器を用い, フィルムの測定はセルの窓枠に両面テープで貼り付けフィルム対照で測定を行った。溶液の攪拌はスターラーを用いた。

色素は主にキサンテン系のカチオン色素を用いた。ピロニンGの溶液は, ピロニンG C₁₇H₁₉N₂OCl (CHROMA 製) の0.3%溶液を調整し, 適宜希釈して用いた。その他, ローダミンB, クリスタルバイオレット, アクリジンオレンジなどを用いた。

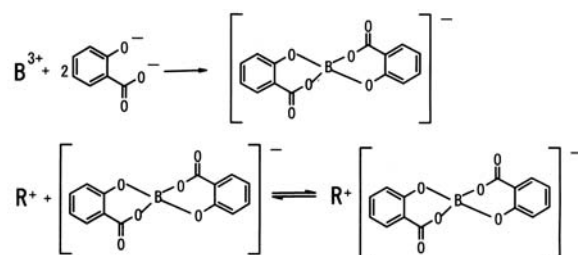
自作PVCフィルム作成には, ナカライテスク製PVC粉末 (重合度1020) を用いた。

3 サリチル酸系による分析

長沼のピロニンGによるホウ素の蛍光法のホウ素—サリチル酸—カチオン色素の報告³⁾を基にフィルム法

を検討した。反応機構は次のように示される。

ホウ素イオンにサリチル酸を配位させ, それにカチオン色素を会合させることで, 無電荷のイオン会合体を形成する。



R⁺:カチオン色素

スキーム1 サリチル酸系の反応機構

イオン会合体は無電荷であり, 水に難溶である。この会合体は溶媒抽出によって分析を行っていたが, PVCフィルムへの吸着を行った。

3・1 一般操作

ホウ素溶液にサリチル酸エタノール溶液を一定量, カチオン色素を適量加える。PVCフィルムを溶液に10分間浸し, その後水滴を取り除き, 吸光度計で測定する。

3・2 可塑剤の検討

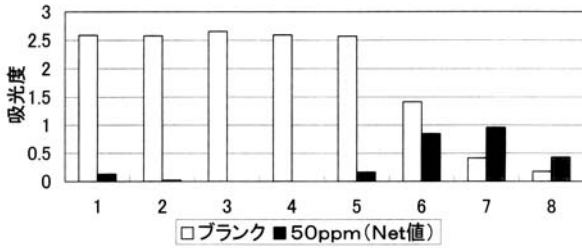
市販PVCフィルムで実験を行ったところ, フィルムによって精度, 感度には若干問題があるものの定量的な分析が可能であることは確認された。

そこで, 市販PVCの問題を解決するためにPVCフィルムを自作することとした。

フタル酸ジエステル系のほか, アジピン酸ジエステル系, セバシン酸ジエステル系の可塑剤を検討した。

まず, 抽出系で有用性を検討した。ピロニンGを用いた場合, 図1に示したようにフタル酸系では, エステルの炭素鎖のかなり幅広い範囲で試薬ブランクが大

大きく、差がみられない。この結果から、フタル酸系では、フタル酸ジノニル、非フタル酸系ではアジピン酸ジオクチルが有用であることがわかった。



- 1 : フタル酸ジメチル
- 2 : フタル酸ジアリル
- 3 : フタル酸ジイソブチル
- 4 : フタル酸ジ-n-ブチル
- 5 : フタル酸ジオクチル
- 6 : フタル酸ジノニル
- 7 : アジピン酸ジオクチル
- 8 : セバシン酸ジオクチル

図1 水可塑剤の分配系

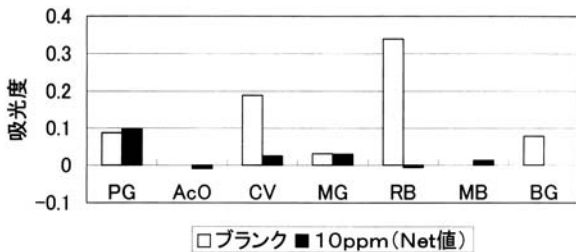
3・2 PVC の作成

調整法はシャーレ中にPVC に対しての重量%で可塑剤を加え THF (テトラヒドロフラン) で溶解し、空気中の水分を吸わないように工夫をし THF を蒸発させる。

厚さは市販品に合わせて0.5mmを基準とする。

3・3 カチオン色素の検討

図2 にアジピン酸オクチル系でのカチオン色素の結果を示す。



- PG : ピロニンG
- AcO : アクリジンオレンジ
- CV : クリスタルバイオレット
- MG : マラカイトグリーン
- RB : ローダミンB
- MB : メチレンブルー
- BG : プリリアントグリーン

図2 カチオン色素種の検討

カチオン色素種によってフィルムへの吸着挙動が大きく変化する。他のフィルム系で有用なローダミンB やクリスタルバイオレットは試薬ブランク値が非常に大きくて利用は不可能であった。試薬ブランクはやや大きいがある程度の NET 値が得られるピロニンGが有用と思われる。

3・4 pH の影響

ホウ素はサリチル酸と錯体を形成するが、サリチル酸の解離によって反応が進むため pH の影響を受け

る。その関係を検討した。図3 にその結果を示す。

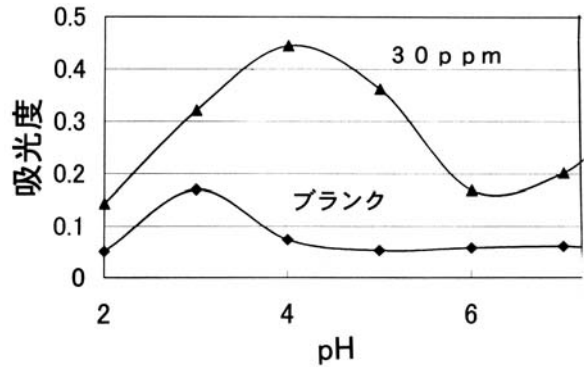


図3 pH の影響

3・5 検量線

ピロニンGを用いてサリチル酸系で2つの可塑剤系の検量線を作成した。結果を図4 に示す。

最適条件を示すと、1%サリチル酸エタノール溶液 1 ml、水冷時間15分、0.3%ピロニンG水溶液1.2ml、pH4、自作PVC フィルムの可塑剤量30%、攪拌時間15分であった。

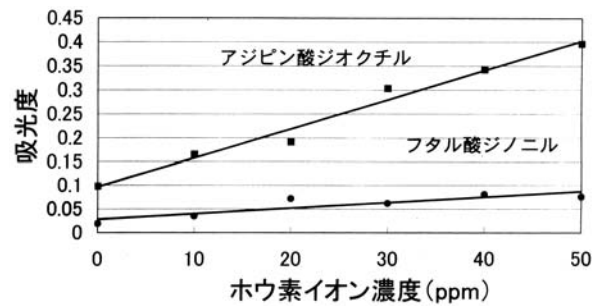


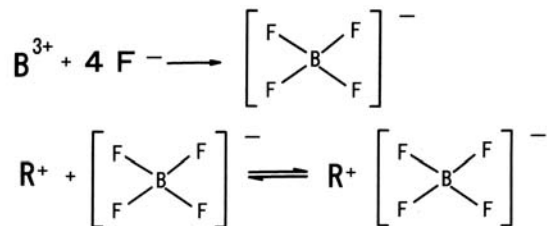
図4 サリチル酸系におけるホウ素の検量線

この結果、フタル酸ジノニル系は感度不足であり、アジピン酸ジオクチル系の感度はS/N法では20ppm以上となり、環境基準を測定することは難しいことがわかった。

4 フッ化水素酸系による分析

上記サリチル酸系の分析感度が不十分であることから、先報¹⁾でも行われていたフッ化水素酸系の検討を行った。

ホウ素との反応機構は以下の通りである。従来ハロ



R⁺: カチオン色素

スキーム2 フッ化水素酸系の反応機構

ゲン化錯陰イオンは Cl^- , Br^- が主に用いられている。多くは金属が対象であったが、非金属のホウ素は酸素と架橋をつくるなど 4 配位の錯形成を行う。

ホウ素イオンにフッ化水素酸を配位させ、それにカチオン色素を会合させることで、無電荷のイオン会合体が形成される。この会合体は水に難溶であり、従来の溶媒抽出法に代わる PVC フィルム法が期待される。

今回は、使用するカチオン色素種ならびにフィルム中の可塑剤を中心に検討した。

4・1 一般操作

ポリびんにホウ素を含む溶液に硫酸とフッ化水素酸を加え、10分程度放置後、カチオン色素水溶液を加え、PVC フィルムを浸し攪拌する。フィルムを取り出し水滴を取り除いた後、吸光度を測定する。

4・2 フッ化水素酸濃度の影響

条件については、先報を参考にしたが、硫酸は 2.5 mol/l 、フッ化水素酸濃度については図 5 に示すように 5% 水溶液 3 ml が最適であった。

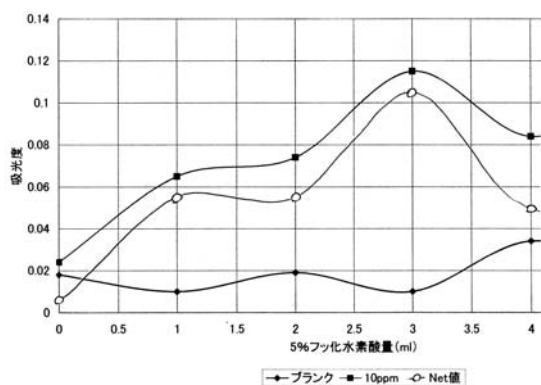
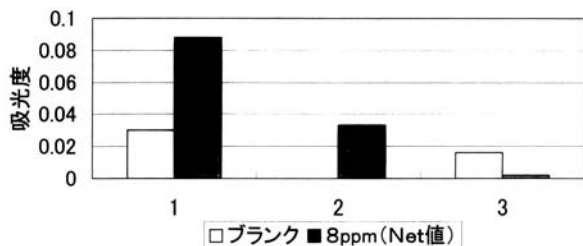


図 5 フッ化水素酸濃度の影響

また、放置時間については10分間とした。その他、溶液の攪拌時間は15分とした。

4・3 PVC 中の可塑剤の検討

サリチル酸系と同様に PVC 中の可塑剤種の影響を検討した。先の結果から、図 6 のように 3 種類の検討



- 1 : アジピン酸ジオクチル
- 2 : フタル酸ジオクチル
- 3 : フタル酸ジノニル

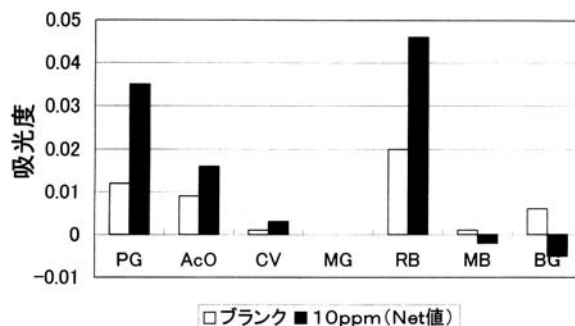
図 6 可塑剤の影響

を行った。結果からわかるようにピロニン G を用いた場合、フタル酸ジオクチルは値が小さすぎて微量領域では NET 差が不明瞭であった。結果としてアジピン酸ジオクチルを利用することとした。

4・4 カチオン色素の検討

本実験に最適な色素を検討した。結果を図 7 に示した。

その結果、サリチル酸系で用いられたピロニン G のほかに試薬ブランクは大きくなるものの、NET 値の大きいローダミン B が有効であることがわかった。



- PG : ピロニン G AcO : アクリジンオレンジ
- CV : クリスタルバイオレット
- MG : マラカイトグリーン RB : ローダミン B
- MB : メチレンブルー BG : プリリアントグリーン

図 7 カチオン色素の影響

4・5 フッ化水素酸系によるホウ素の検量線

最適な条件を検討の結果、5% フッ化水素酸 3 ml、放置時間 10 分、ピロニン G 水溶液 0.6 ml、硫酸濃度 0.2 mol/l 、自作 PVC フィルム中の可塑剤量 50%、攪拌時間 15 分を最適とし、その条件で検量線を作成したものを図 8 に示す。この検量線から求めた感度 (SN 比法) では 0.95 ppm と基準値を下回った。簡単な方法で高感度の分析が可能であるが、フッ化水素使用については問題を残した。

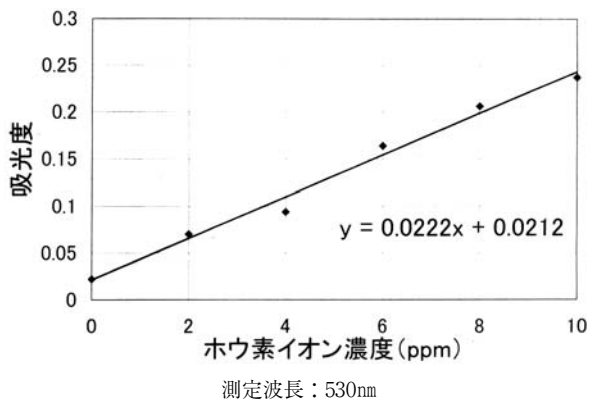


図 8 フッ化水素酸系のホウ素の検量線

これまでフッ化水素酸を用いた溶媒抽出法は、ガラス器具が使用できないため、イオン対生成や分配の段階で非常に困難であった。また、吸光度測定や蛍光測

定のセル使用時に石英ガラスを曇らせるなどの大きな問題点があった。

本実験では容器がポリびんだけですみ、フィルムを測定することでセル汚染の問題もなくなった。その点から考えても従来の溶媒抽出法に比べて格段に有用性は大きくなった。

5 フィルム法の機構

今回ホウ素のフィルム分析においてサリチル酸系とフッ化水素酸系の両法が可能であった。これは溶媒抽出法で行われていた方法のほとんどがフィルム法に適用できるという可能性を示した。そこで今回の2つの方法を比較するとサリチル酸系では、比較的小さな色素ピロニンGのみが有効であったのに比べて、フッ化水素酸系では比較的大きなローダミンBがよく着色した。これらの結果も含めて従来のフィルム法での色素の大きさ対イオン（陰イオン）の大きさを表1に定

表1 イオン会合体の大きさ
(表中, ○はフィルム法可能, ×は不適當)

		小 → 大	
		ピロニンG	ローダミンB
小 ↓	陰イオン		
	Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻	×	×
	NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻	×	×
	SCN ⁻ , ClO ₄ ⁻	△	○
	BF ₄ ⁻	○	○
大	AuCl ₄ ⁻ , GaCl ₄ ⁻	○	○
	LAS	○	○
	B-サリチル酸	○	×
	Ni-8Q-5-S	×	×

注) LASはラウリル硫酸ナトリウム, Ni-8Q-5-Sは8-ヒドロキシキノリン-5-スルホン酸の略。

性的に並べてみた。

イオン会合体がフィルム吸着するためには、会合体の大きさが関係していると考えられる。一つにはPVCの網目構造をくぐりぬけて可塑剤に抽出されるため大きいとフィルターの効果で除外されてしまうと考えられる。また、小さいとBjerrumの理論からイオン会合体の生成が小さくしっかりした会合体を形成できないためと考えられる。

これは小さな陰イオン (Cl⁻やBr⁻) では陰イオンが水和するために難溶性の会合体が形成されにくいことによる。

したがって、フィルム法でのイオン会合体ではある程度の大きさを持つことが必要である。今後これらイオンの大きさという視点でとらえれば、フィルム分析法が予測でき創ることが可能になる。

6 結 語

今回の研究から、フィルム法はイオン会合体生成時に使用する色素種や測定対象に合わせてフィルム中の可塑剤を変化させることで、さらに適用範囲を広げることが可能になった。今後は、フィルム法で今まで困難と思われていた系についても試みて、その可否とおして更なるフィルム法の機構解明に役立てたい。

文 献

- 1) 長沼健：愛教大研報, 31輯, p123 (1982)
- 2) 長沼, 吉田, 井上：同上, 48輯, p11 (1999)
(平成18年9月19日受理)

注) ピロニンGは下記の構造です。

