

現場・簡易分析手法に関する研究

微小電極による無機イオンの簡易測定法（硫酸イオンの測定）

加藤 健* 浅野 健治** 石川 洋明* 浅野 俊之*

1. はじめに

近年、環境管理システムが規制中心から自己管理中心へ大きく変化してきているなかで、多くの環境汚染物質を、経済的かつ効率的に測定するニーズは高い。自己管理を行なうにあたり、広く用いられている簡易測定法のメリットは、どこでも分析することが可能であるという点である。現場ですばやく測定結果を知る必要があるため、環境測定の分野において簡易測定法の活用が求められている。また、安価で取り扱いやすい簡易測定法として微小化学分析システムが注目されてきている。

環境汚染の一例として、石油などの化石燃料の燃焼によって大気中に放出される排気ガスの中には、硫黄酸化物 (SO_x) や窒素酸化物 (NO_x) などの大気汚染ガスが存在する。これらは大気中で紫外線により反応して、硫酸や硝酸などの酸性物質となり、これらが酸性雨の原因となる。こうして降り注がれた酸性雨は、環境へ深刻な影響を及ぼす。例えば、

- ・ 湖沼が酸性化し、生物が棲めなくなる
- ・ 樹木の枯れ、枯死などによる森林の衰退といった影響が懸念されている。

こうしたターゲットに対する分析法として、硫酸イオンはクロム酸バリウム吸光光度法で測定することが JIS に記載されているものの、操作が煩雑であるという欠点がある。またイオンクロマトグラフ法も使用されるが、装置が高価であり、測定時間が長いといった問題がある。これより迅速かつ安価で分析することができる電気化学測定による硫酸イオンの分析を検討した。環境サンプルへの適用を考えているため、微小電極による電気化学測定を試みた。これまでに硝酸イオン¹⁾ およびアンモニウムイオン²⁾ について、微小電極による電気化学測定を行なっているため、同様の検討を硫酸イオンに対して行なった。

2. 試薬及び実験方法

2.1 試薬

硫酸イオンの測定に以下の試薬を使用した。

- ・ 硫酸塩 イオノフォア I (Fluka 製)
- ・ トリドデシルメチルアンモニウムクロライド (Fluka 製)
- ・ 2-ニトロフェニルオクチルエーテル (Fluka 製)
- ・ ポリ塩化ビニル (Fluka 製)
- ・ テトラヒドロフラン 安定剤不含 (和光純薬製)

また無機イオン (硫酸イオン、亜硝酸イオン、フッ化物イオン、リン酸イオン、硝酸イオン) の標準溶液には、和光純薬製の 1,000 (mg l⁻¹) であるものを用いた。緩衝液作製には、和光純薬製の 2-アミノ-2-ヒドロ

キシメチル-1,3-プロパンジオール、そして和光純薬製の塩酸を用いた。さらに内部液等に、和光純薬製の塩化カリウムを使用した。

2.2 硫酸イオン測定

参照極には BAS 株式会社製の飽和 KCl 銀塩化銀参照電極、作用極には硫酸イオン選択膜を修飾した電極を使用した。本実験では電気化学測定装置 (北斗電工株式会社製 HZ-5000) により水溶液中における参照極と作用極の電位を測定した。

2.3 キャピラリー修飾電極

キャピラリー修飾電極には、25 μl 容量のガラス製キャピラリーを用いた。あらかじめ処理した Ag / AgCl 金属線をキャピラリー内に差し込み、このキャピラリーに 0.1 (mol l⁻¹) KCl 溶液を吸引させた。溶液の入ったキャピラリー末端にイオン選択膜を修飾し、シリコーン樹脂でふたをした。この電極を乾燥させたものを作用極として実験に使用した。作製したキャピラリー修飾電極を用いて図 1 のようにして溶液の電位を測定した。図 2 にキャピラリー修飾電極を示し、図 3 にはイオン選択膜を成膜したキャピラリー修飾電極の先端部分を撮影したものを示した。

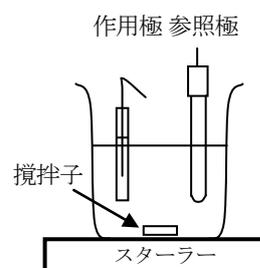


図 1 測定系模式図

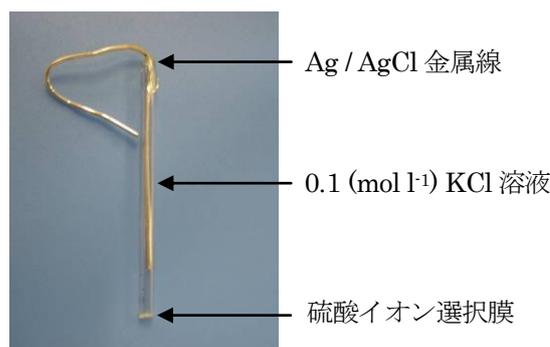


図 2 キャピラリー修飾電極

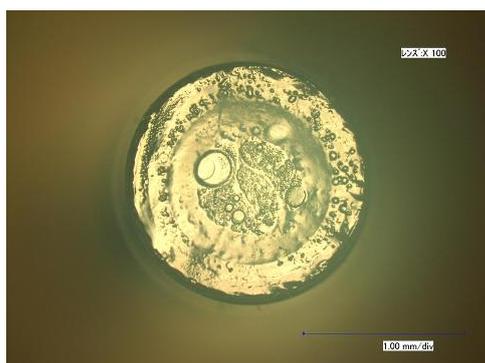


図 3 ガラスキャピラリーに修飾したイオン選択膜

3. 実験結果

3.1 硫酸イオン選択膜の成膜

一般的にイオン選択膜を作製するための溶液は、

- ・ イオノフォア (~ 1 %)
- ・ 可塑剤 (~ 66 %)
- ・ ポリマー (~ 33 %)
- ・ イオン排除剤 (< 1 %)
- ・ 溶媒 (テトラヒドロデカン等)

といった基本組成となっている。これは、イオン選択膜として必要とされる以下のような条件を満たすために、試薬が混合されている。

- ・ 化学的に不活性
- ・ センサー素子にしっかりと付着すること
- ・ 疎水性
- ・ サンプル溶液中で膨潤しない 等

硫酸イオン選択膜には、イオノフォアとして 1,3-[Bis(3-phenylthioureidomethyl)]benzene が使用されている(図 4)。また、イオノフォア以外に

- ・ 2-ニトロフェニルオクチルエーテル (可塑剤)
- ・ トリドデシルメチルアンモニウムクロライド (硫酸イオンの透過率向上)
- ・ ポリ塩化ビニル (膜を固定させるための樹脂)
- ・ テトラヒドロフラン (溶媒)

を混合させて使用した。

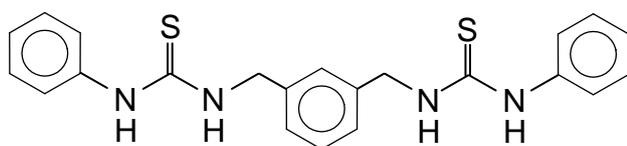


図 4 イオノフォア (硫酸イオン)

イオン選択膜が正しく成膜されている場合、この電極を用いて電位応答を確認すると、一定電位で安定した結果が得られた。しかし、イオン選択膜が正しく成膜されていない場合、電位が不安定であり、時間とともに電位が変化する状態であった。これは、選択膜と内部液の間に気泡が入ってしまう等が原因として考えられる。これより、Tris-HCl 緩衝溶液 (pH 7) を測定した際に、一定時間安定した電位が得られた電極を用いて実験を行なった(図 5)。

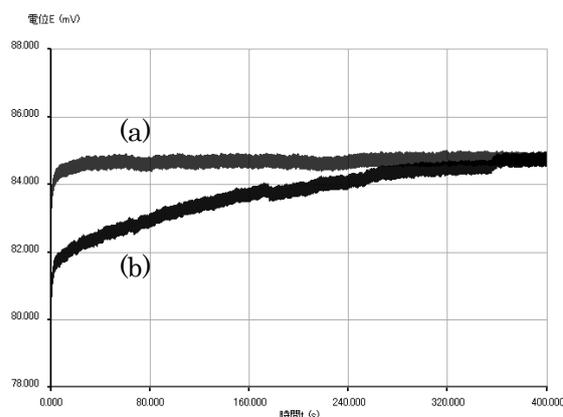


図 5 電位応答の例

- (a) 正しく成膜されている場合
- (b) 正しく成膜されていない場合

[KCl]_T = 0.1 (mol l⁻¹), pH 7 (Tris-HCl 緩衝溶液)

3.2 硫酸イオンの測定

硫酸イオンの測定には電気化学測定 (イオン電極法) を利用した。イオン電極法は、その電極が分析対象としているイオンに選択的に応答し、イオンの濃度を測定するものである。測定にて使用する pH 緩衝液は Tris-HCl 緩衝液 (pH 7) とした。修飾したキャピラリー電極の硫酸イオンに対する電位応答を図 6 に示した。100 秒ごとに 1,000 (mg l⁻¹) の硫酸イオン標準溶液を 100 μl 加えたところ、迅速に電位上昇があるのを確認することができた。本電極による硫酸イオン測定で 2 ~ 32 (mg l⁻¹) の濃度範囲において良好な検量線を得た (図 7)。また検量線中央における R.S.D. (相対標準偏差) は 0.08 % (n = 10) であった。

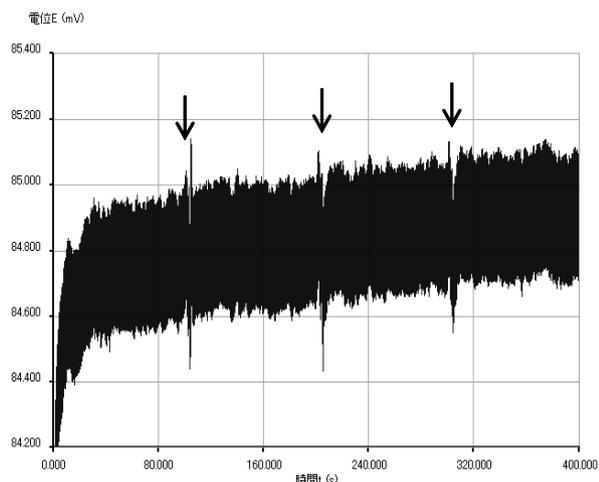


図 6 硫酸イオンによる電位応答
 $[KCl]_T = 0.1 \text{ (mol l}^{-1}\text{)}$, pH 7 (Tris-HCl 緩衝溶液)

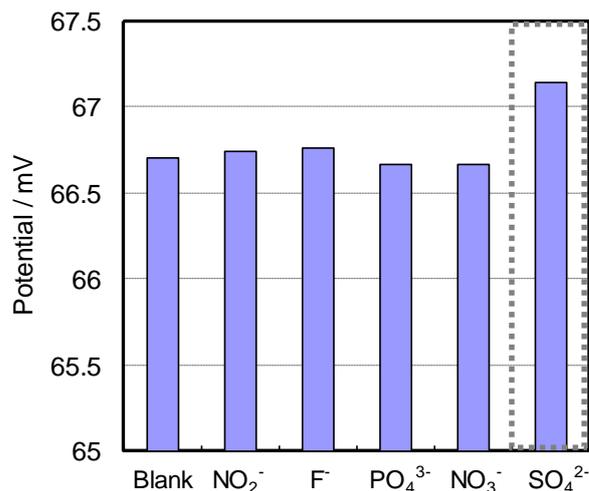


図 8 様々なイオンによる電位応答
 $[Ion]_T = 0.02 \text{ (g l}^{-1}\text{)}$, pH 7 (Tris-HCl 緩衝溶液)

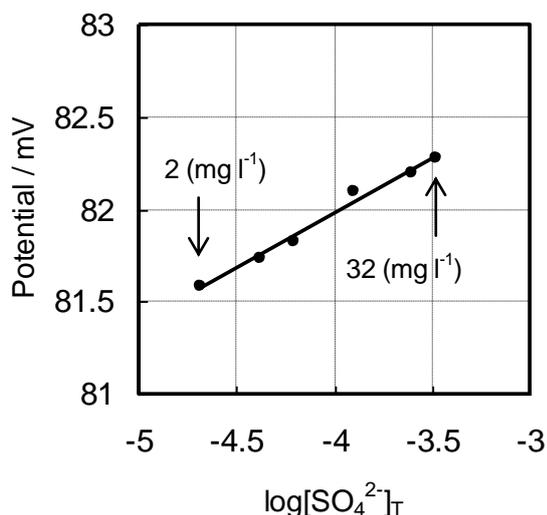


図 7 硫酸イオン濃度と電位応答
 $[KCl]_T = 0.1 \text{ (mol l}^{-1}\text{)}$, pH 7 (Tris-HCl 緩衝溶液)
 $[SO_4^{2-}]_T = 2 \sim 32 \text{ (mol l}^{-1}\text{)}$

3.3 共存イオンの影響

イオン電極法では、分析対象となるイオンを選択的に測定する。環境サンプルの測定では選択膜が目的の物質以外のイオンにも応答してしまう可能性がある。共存イオンの影響が考えられることから、亜硝酸イオン、フッ化物イオン、リン酸イオン、硝酸イオンの硫酸イオン選択膜（キャピラリー修飾電極）での電位応答を測定した。それぞれのイオンが $0.02 \text{ (g l}^{-1}\text{)}$ 含まれる溶液の電位を測定した結果を図 8 に示した。これを見ると他の共存イオンには応答していないのがわかる。キャピラリー修飾電極が硫酸イオンに選択的に反応するのが確認できた。

3.4 電極による相違及び再現性について

キャピラリー修飾電極を作製する際、ハンドメイドで選択膜を塗布することから、電極毎に状態の違いが生じる。これより、同条件で作製した 3 種類の電極を用いて、電極による電位応答の相違および再現性について確認を行なった。異なる修飾電極にて硫酸イオン測定を行なったところ、濃度の変化に対する電位応答は変わらなかった（図 9）。しかし検量線の勾配に多少の相違が見られた。これは修飾電極の選択膜の膜厚条件の違い等によるものと考えられる。

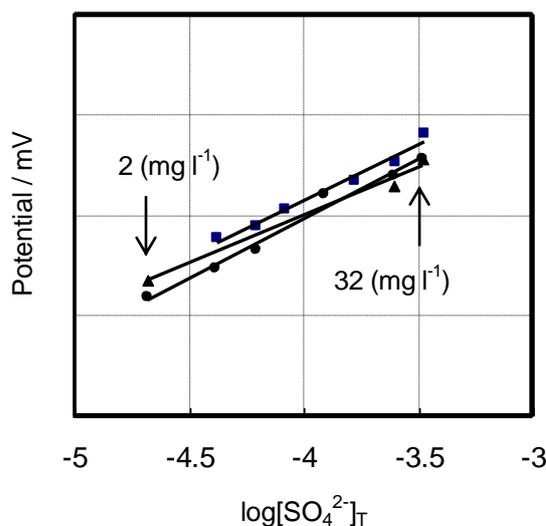


図 9 電極による相違及び再現性
 $[KCl]_T = 0.1 \text{ (mol l}^{-1}\text{)}$, pH 7 (Tris-HCl 緩衝溶液)

4. 既存方法との比較

目的成分を簡易に測定する方法として、主に比色分析が使用されている。この方法は、

(a) 試験紙

(b) 溶液目視比色タイプ (パックテスト)

等という形式で実際に用いられている。しかし、サンプル溶液は、その溶液自体が着色している場合が多く、比色分析を用いるには難しい部分がある。この方法と比較して、本法は測定対象のイオンを電気化学的に検出するため、着色による障害を受けずに対応することができる利点がある。無機イオン (硫酸イオン等) 測定に用いる代表的な方法と本法の比較を表 1 に示した。

また、測定時間及び分析コストについて比較した。測定時間は、溶液目視比色タイプ (数分) と比べると、本法は溶液に電極を差し込むことで測定が可能であるため、数秒で測定結果を得ることができる。分析コストは、溶液目視比色タイプの 1 測定には数十円の分析コストを要するが、修飾電極による測定では、1 測定のコストが数円である。これより、本法は低コストで迅速に測定することが可能な方法である。

- 今後、既存方法による硫酸イオンの測定値と本法による測定値の相関について確認する予定である。

6. 謝辞

本研究にあたり、筑波大学物質工学系の鈴木博章教授に多大な助言を頂きました。ここに深く感謝します。

7. 参考文献

- 加藤 健, 浅野健治, 小泉洋人, 茨城県工業技術センター研究報告 34, p 19-20 (2006).
- 加藤 健, 浅野健治, 石川洋明, 児玉弘人, 茨城県工業技術センター研究報告 36, p 19-20 (2008).

表 1 既存方法との比較

	微小電極	パックテスト	イオンクロマト グラフィー
分析コスト	◎	◎	×
繰返し測定	◎	×	◎
現場測定	◎	◎	×
操作性	◎	○	×
測定時間	◎ (5秒)	○ (5分)	×
評価方法	電気化学測定 (デジタル)	比色分析 (見本との比較)	電気伝導度測定 (デジタル)
装置図 (イメージ)			

5. まとめ

- キャピラリー修飾電極による硫酸イオンの測定を行なった。2 ~ 32 (mg l⁻¹) の濃度範囲で分析が可能であった。
- 共存するイオンによる影響を受けないことから硫酸イオンに選択的な測定システムとなった。
- 異なる修飾電極による再現性は、選択膜の膜厚条件等により多少の相違が見られるものの、硫酸イオンの濃度変化に対して電位応答は変わらなかった。
- 本測定システムは従来使用されているパックテスト等と比べ、危険性が懸念される試薬を用いず、安価で迅速に測定することが可能である。
- 本法は、河川、湖沼等の現場で硫酸イオンを測定する簡易分析手法として応用されることが期待される。