

ノート

## イオン選択電極法を用いた塩化ビニル/酢酸ビニル共重合体中の塩素の定量について

野 妻 義 巳, 今 村 恒 紀\*

**Determination of Chlorine in Vinyl Chloride / Vinyl Acetate Copolymer with an Ion - Selective E1ectrode**

Yoshimi NODZUMA, Tsuneki IMAMURA

\*Kobe Customs Laboratory

12 - 1 Shinko - cho, Chuo - ku, Kobe - shi, 650 - 0041 JAPAN

The content of vinyl chlorine. was generally estimated from the content of chlorine. Determination of the content of chlorine has been done with the Oxygen - Flask Combustion method.

However. this method has the complicated handlings such as titration after combustion.

Now a days. Ion - Selective E1ectrode method has been generally established and become to be used for measurement of  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$  in the solution selectively.

In this paper, Ion - Selective Electrode method was applied to the polymer analysis such as the determination of the contents of vinyl chloride comonomer unit in vinyl chloride / vinyl acetate copolymer for HS (Harmonized System) classification.

It was found that the above method was convenient for determining the chlorine contents in vinyl chloride copolymers.

### 1 . 緒 言

関税率表において、共重合体は、最大重量を占めるモノマーユニットが属する項に分類される。したがって、共重合体の項の細分を決定するためには、構成するモノマーユニットを定量する必要がある。例えば、塩化ビニル系の共重合体においては、塩化ビニル単量体ユニットの含有量を測定することになる。塩化ビニル単量体ユニットを求めるには、塩化ビニル中の塩素量を定量すればよいが、我が国ではメーカーが一致して認める分析法はまだ確立されていない。

一般的に有機化合物の塩素の定量は、酸素フラスコ燃焼法により行われている。しかしながら、同法は、燃焼後の滴定操作が煩雑であることなどの問題点がある。文献等<sup>1), 2)</sup>では、酸素フラスコ燃焼法にイオンクロマトグラフィーを組み合わせた手法が一般的に紹介されているが、税関にはイオンクロマトグラフが配備されていない。

一方、溶液中の  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  などの選択的定量法として、安価で簡易なイオン電極を用いた方法（イオン電極法）が、広範囲に確立・利用されてきている。

ここでは、イオン電極法を税関の高分子分析に応用する目的で、酸素フラスコ燃焼法とイオン電極法の組み合わせた方法に

よる、塩化ビニル共重合体中の塩素の定量について検討したので報告する。

### 2 . 実 験

#### 2 . 1 試 料

- ・塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体：2点（創和科学工業及び巴工業社製）  
試料 A：表示値（Vcl90%）  
試料 B：表示値（Vcl86%）

#### ・塩素標準液

KCl 標準溶液を蒸留水で任意の濃度に希釈する。

#### 2 . 2 装 置

- ・pH メーター：堀場製作所 カスタニー LAB pH メーター-F - 23, pH メーター-M - 12
- ・イオン電極：堀場製作所 塩素電極 6560 - 10C
- ・イオンクロマトグラフ：横河 IC7000
- ・元素分析装置：ヤナコ CHN コーダー-MT - 5
- ・フーリエ変換核磁気共鳴装置：VARIAN VXR400

\*神戸税関業務部分析部門 〒650 - 0041 神戸市中央区新港町 12 - 1

## 2.3 実験方法

### 2.3.1 酸素フラスコ燃焼法

常法に従い、燃焼後、発生した塩化水素を蒸留水に吸収させ100mlのメスフラスコに定容する。

### 2.3.2 イオン電極法

税関で通常使用されている pH メーターの電極を塩素用のイオン電極に取り替える。試料溶液中に塩素イオン電極の先端を浸し、スターラで溶液を攪拌させ、pH メーターで試料溶液の電圧を測定する。また、試料以外からの塩素イオンの混入を防ぐため、ろ紙を切って試料を包む際、または燃焼フラスコの白金網にろ紙を取り付ける際は手袋を装着し、燃焼フラスコやビーカー、イオン電極は蒸留水で丹念に洗浄する。

## 2.4 実験手順

### 2.4.1 検量線

酸素フラスコ燃焼法により予めブランクのろ紙を燃焼、吸収させ、任意の塩素イオン濃度の標準液を作成し、それぞれの濃度液の電圧を pH メーターにより 5 回測定し平均電圧を求め、検量線を作成した。

### 2.4.2 妨害イオンの影響

電圧測定に影響を与える可能性のある妨害イオンとして、測定系に混入が考えられる硫酸イオン、炭酸イオン、フッ素イオン、燐酸イオンを、塩素イオン濃度 (50ppm 及び 120ppm) の 10% 及び 70% の濃度で混ぜたときの塩素量の測定値への影響

を検討した。

### 2.4.3 試料採取量の決定

試料が完全に燃焼されるかどうかを調べるため、試料 A の量を 5mg, 10mg, 20mg 採り、酸素フラスコ燃焼法 - イオン電極法により塩化ビニルの含有量を測定し、比較検討後、試料採取量を決定した。

### 2.4.4 妨害イオンの存在の確認

試料 A 及び B を酸素フラスコ燃焼法により水溶液にしたものをイオンクロマトグラフにより測定することで、妨害イオンの存在を確認した。

### 2.4.5 試料の測定回数

試料 A 及び B を酸素フラスコ燃焼法 イオン電極法によりそれぞれ 9 回及び 15 回測定し、塩化ビニルの含有量を求めた。

## 3. 結果及び考察

### 3.1 検量線

pH メーターで測定した 5 回平均電圧を縦軸に、塩素イオン濃度の常用対数をとった値を横軸にとったグラフ及び関係式を Fig.1 に示す。相関関係はいつも  $R^2 = 1$  で、塩素イオン濃度の常用対数と測定平均電圧には良い比例関係が存在することがわかった。

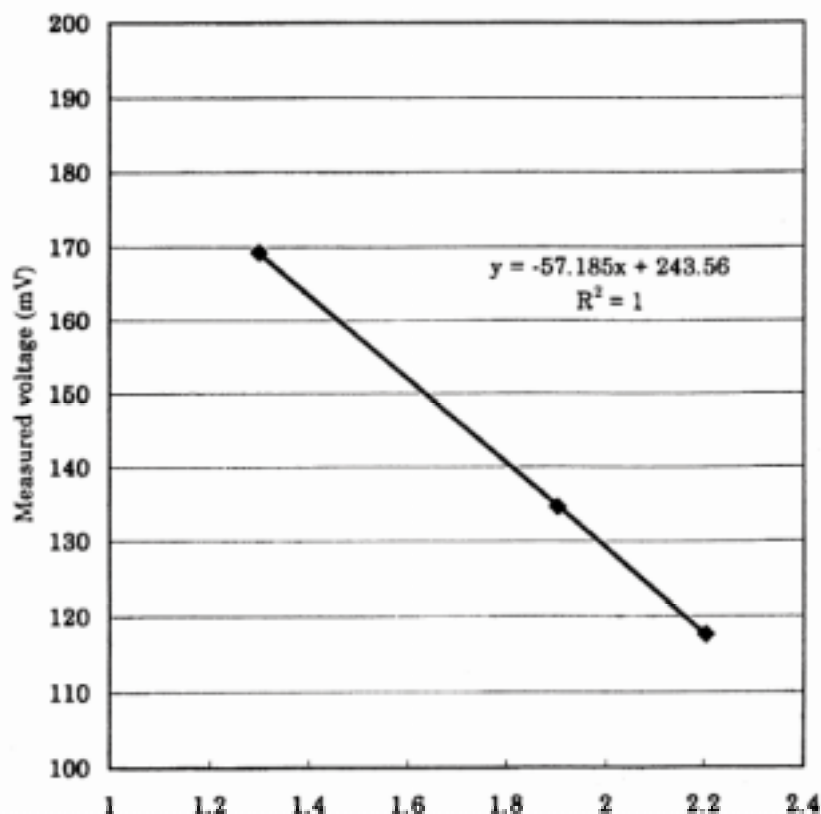


Fig.1 Calibration curve (Relationship between measured voltage and common logarithmic value of content of vinyl chloride)

### 3.2 妨害イオンの影響

Table 1, 2 に塩素イオン(50ppm 及び 120ppm)の 10%及び 70%の妨害イオンを混ぜたときの塩素量の測定値への影響を示す。

塩素イオン濃度 50ppm の場合、何れの妨害イオンの割合に

もかわらず測定誤差は非常に小さくなっている。また塩素イオン濃度 120ppm の場合も妨害イオンの割合にかかわらず測定誤差は 1%程度であり、妨害イオンの影響はないものと考えられる。

Table 1 Influence of interfering ion (Standard chloride ion : 50ppm)

	Rate of Interfering Ion (10%)	Rate of Interfering Ion (70%)
Sulfate Ion	49.69ppm	49.69ppm
Carbonate Ion	50.08ppm	49.69ppm
Fluoride Ion	49.65ppm	49.62ppm
Phosphate Ion	49.65ppm	49.65ppm

Table 2 Influence of interfering ion (Standard chloride ion: 120ppm )

	Rate of Interfering Ion (10%)	Rate of Interfering Ion (70%)
Sulfate Ion	118.59ppm	118.59ppm
Carbonate Ion	118.59ppm	118.59ppm
Fluoride Ion	118.59ppm	118.59ppm
Phosphate Ion	118.59ppm	118.86ppm

### 3.3 試料採取量の決定

縦軸に Vcl 含有量の計算値，横軸に試料量をとったグラフを Fig.2 に示す。試料量が 5mg のときの計算値のずれは，天秤で精秤する際の微妙な誤差が測定に大きな影響を与えたものと考えられる。試料採取量が 20mg の場合，1 回目の含有量が非常

に大きくなっているのは，完全に燃焼されなかったのが原因と考えられる。10mg のときは測定値に対する誤差も小さく，燃焼も完全に行われたものと考えられる。したがって最適試料採取量として 10mg を採用することとした。

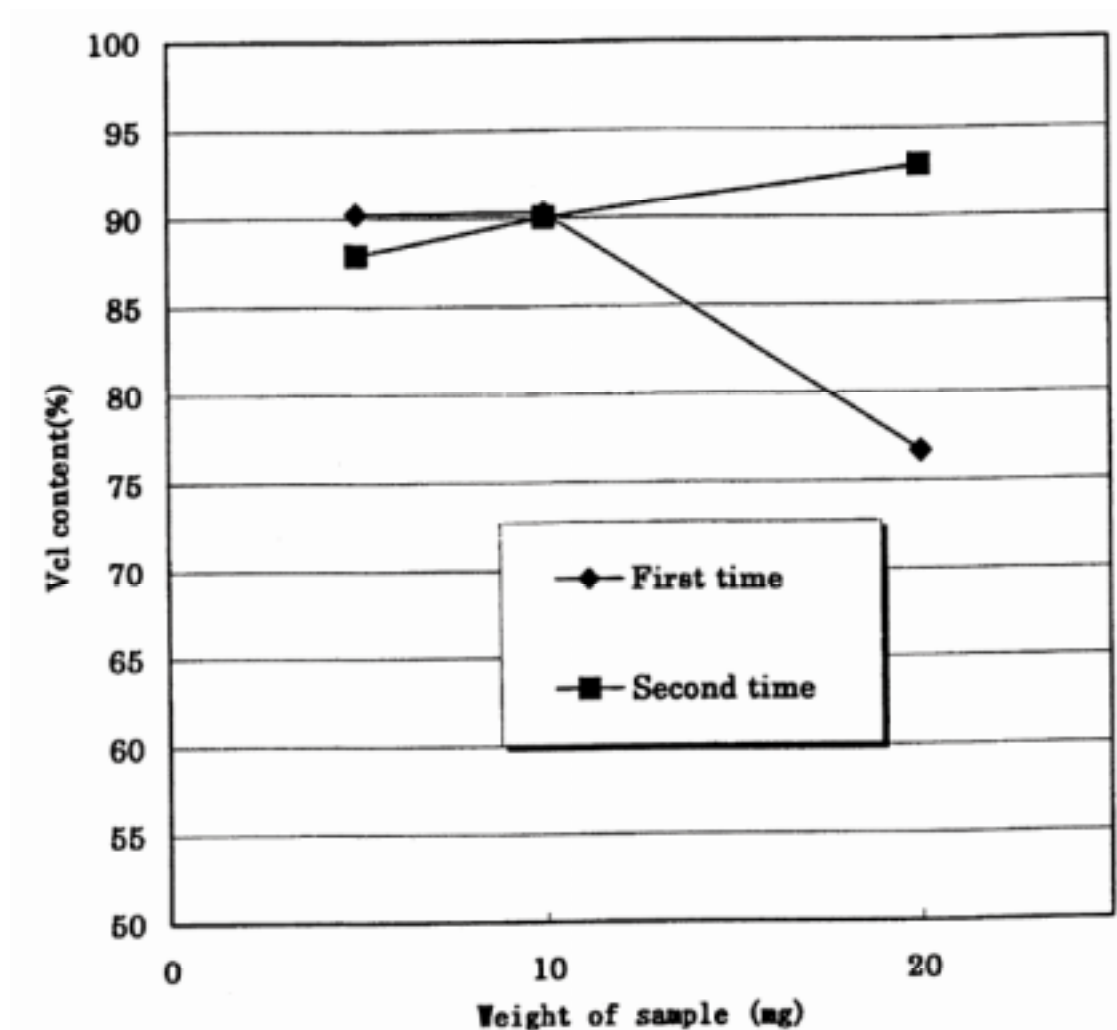


Fig.2 Relationship between weight of sample taken and content of vinyl chloride

### 3.4 妨害イオンの有無の確認

Fig.3 に試料 A 及び B の酸素フラスコ燃焼後の吸収液のイオンクロマトグラムを示す。試料 A, B ともピークは塩素イオンのみであり、妨害イオンとなり得る他のピークは全く存在しないことが判明した。

3.2 の妨害イオンの影響の結果と併せると、酸素フラスコ燃焼後の溶液中の塩素イオン濃度は正確に測定できるものと想定できる。

### 3.5 試料の測定

Table 3, 4 に試料 A 及び B の測定結果を示す。試料 A は 9 回、試料 B は 15 回の測定を行なった。

試料 B の場合は各測定値のばらつきが大きくなっているが、平均値はメーカー表示値に近い値となっている。

### 3.6 他の測定方法との比較

試料 A 及び B の酸素フラスコ燃焼法 - イオン電極法の測定結果と、イオンクロマトグラフ法, NMR 法, CHN コーダー法の 3 種の測定方法の結果とを比較したものを Table 5, 6 に示す。何れの場合も測定誤差の範囲内であると考えられる。

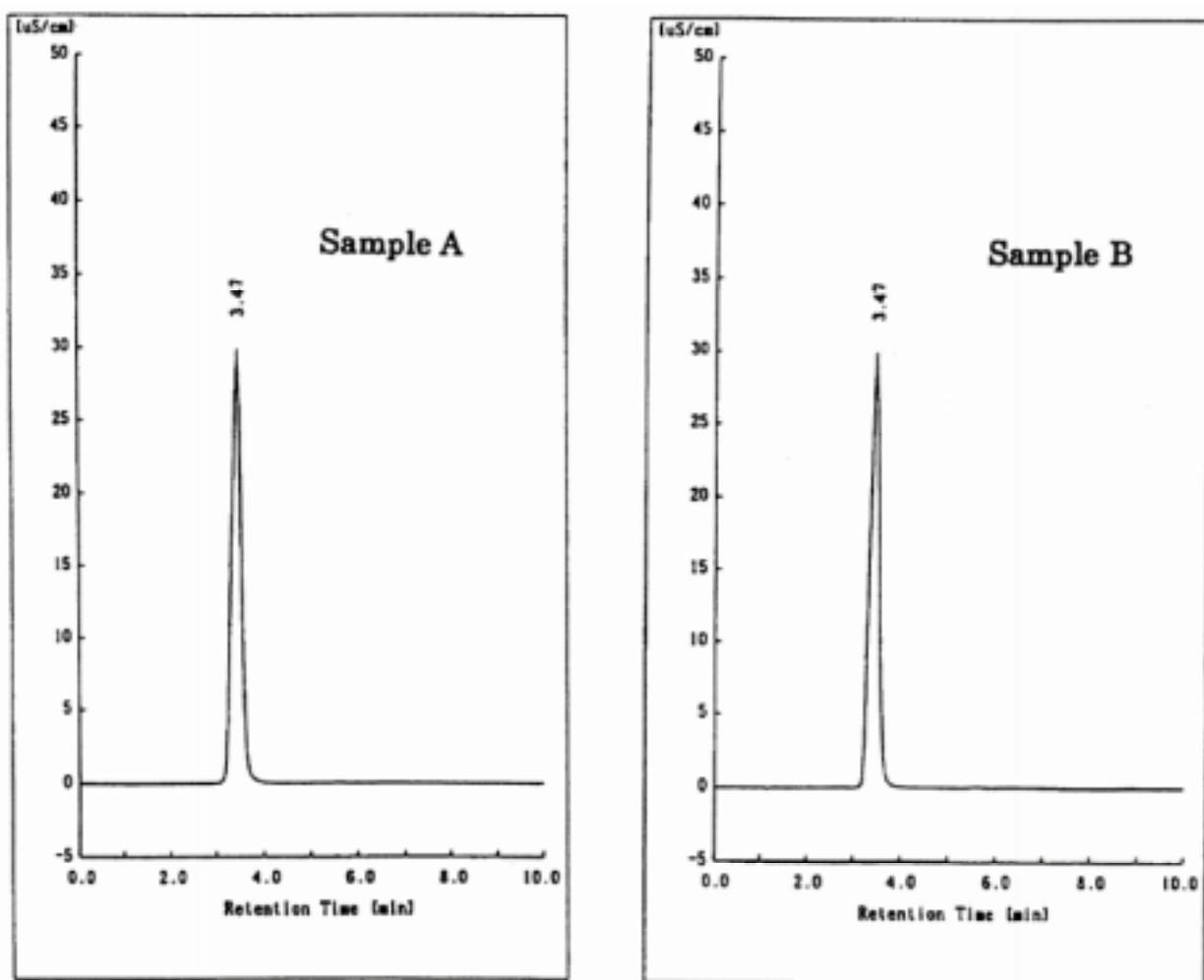


Fig.3 Ion chromatograms of samples A and B

Table 3 Vcl contents of sample A

Measured number of times	Vcl content (%)
1	88.705
2	88.872
3	89.770
4	90.206
5	91.659
6	91.659
7	91.462
8	89.482
9	91.271
Average of Vcl contents	90.343
Standard deviation	1.13

Table 4 Vcl contents of sample B

Measured number of times	Vcl content (%)
1	86.025
2	87.745
3	87.973
4	89.519
5	85.343
6	82.495
7	82.685
8	82.194
9	90.033
10	88.927
11	88.731
12	88.172
13	88.350
14	89.230
15	89.403
Average of Vcl contents	87.12
Standard deviation	2.62

Table 5 Comparison between method of ionic electrode and another analytical methods

Sample A

	Content of vinyl chloride
Ion-selective electrode	90.34%
Ion chromatography	88.99%
NMR	89.50%
CHN corder	90.65%

Table 6 Comparison between method of ionic electrode and another analytical methods

Sample B

	Content of vinyl chloride
Ion-selective electrode	87.12%
Ion chromatography	85.18%
NMR	85.46%
CHN corder	87.13%

#### 4. 要 約

塩化ビニル/酢酸ビニル共重合体中の塩化ビニルユニットを定量するために、塩素イオンをイオン選択電極法で測定することを検討した。同法により求めた塩化ビニルユニットの定量結果は、メーカー表示値にかなり近い値が得られ、また他の方法（イオンクロマトグラフ法，NMR 法，CHN コーダー法）と比

較しても良好であった。

本法の特徴として、塩素イオン以外の他の妨害イオンの影響をほとんど受けないこと、測定操作が簡便であること、イオン電極が安価であることが挙げられる。

したがって、税関分析でも十分採用可能な手法であることが判明した。

#### 文 献

- 1) 天野千秋，嶋田勝：本誌，25 109 (1985)
- 2) 窪山和男，佐々木典子，中込裕子，片岡満，田村千尋：分析化学 45 71 (1996)