Colorimetric determination of silver in lead-antimony alloy and lead metal. Masami MURANO (Industrial Research Institute of Kanagawa Prefecture)

A simple and rapid colorimetric method for the determination of silver in lead-antimony alloy and lead metal with *p*-dimethylaminobenzylidene-rhodanine has been studied.

Effects of the rhodanine and nitric acid concentrations on absorbancy were investigated and 0.4N nitric acid and 0.005% rhodanine were recommended as the most suitable for the color

development.

In the recommended procedure, samples were dissolved in a mixture of tartaric and nitric acids, neutralized with sodium hydroxide, and the concentration of nitric acid was adjusted so that it became 0.4N by the final dilution. After additions of ascorbic acid and gum arabic, the color was developed with rhodanine and the solution was diluted to the volume. Absorbancy was measured at 460 m μ by a filter type photometer using a 20 mm cell.

(Received Jan. 26, 1962)

近 赤 外 領 域 の 光 度 滴 定 (その1)

— 水酸基のアセチル化を利用する定量 —

間 宮 真 佐 人*

ポリ（エチレン，プロピレン）グリコール中の水酸基をトルエン溶媒中で塩化アセチルによって定量的にアセチル化させ，そのアセチル化剤の量と水酸基の近赤外吸収の減少との関係から分光光度滴定的に水酸基を定量した．アセチル化は金属亜鉛末の存在で常温で迅速に反応し，2分以内に完結する．水酸基の吸収は石英の吸収がある伸縮基準振動吸収は避け，第1倍音吸収を使った．この方法では試料に含まれる水分は誤差となるので，カールフィッシャー法により求め補正する．この方法は標準物質を必要とせず，定量結果は無水酢酸法とほとんど同じ結果が得られた．

1 ま え が き

近赤外領域の吸収は少数の電子項状態による吸収を除いて，すべて赤外部に生じる伸縮基準振動の倍音または結合振動によって生じるものであり¹⁾，分析法も赤外部とほとんど同じ方法が使われている．したがって，定量分析をするには標準物質を用いて検量線を作り，それによって定量するのが普通である．もしも標準物質が得られない場合は定量分析することはむずかしく，できても相当の誤差を覚悟しなければならない．近赤外領域を測定する装置は一般に自記式分光光度計が使われるので，測定方法は可視部や紫外部とまったく同じである．これらの領域には分光光度滴定というすぐれた定量方法があるが，赤外や近赤外領域でも，その特性吸収基をなんらかの方法によって定量的に他の基に置換し，その基の吸収が目的とする基の吸収と異なるならば，その置換剤の量と吸光度の関係から光度滴定に相当する定量を行なう

ことができるはずである．近赤外領域の特性吸収基はマスターシートにまとめられており，それぞれの基に特有な置換反応が考えられるが，本報では水酸基のアセチル化を利用してポリエチレングリコール，ポリプロピレングリコールなどの水酸基を分光光度滴定によって定量した．

2 試料，試薬および装置

試料：ガスクロマト用ポリエチレングリコール 400 および 1500，三洋油脂製ポリプロピレングリコール 400 および 2000 を試料とした．

試薬：アセチル化剤は特級の塩化アセチルを 100 ml のメスフラスコに一定量正確にはかり取り，手早く精製したトルエン（特級品を一度蒸留したもの）約 30 ml を加え，塩化アセチルを溶解させてから 100 ml に正確に希釈したものをアセチル化剤とした．金属亜鉛は棒状の金属をヤスリで粗粉末にしたものおよび市販の亜鉛末をそのまま使用した．

装置：吸光度の測定は 2.65 μ 以下の波長領域は Cary 14 M 型自記分光光度計を使用し，吸収セルは石英製のもので，1mm～5.0 cm の間の厚さを適当に選んで使っ

* 東京工業試験所：東京都渋谷区本町1丁目

た。2.65 μ 以上の波長域は Parkin Elmer 12 C 型赤外分光光度計を使い、プリズムはフッ化リチウムを使用した。水分の定量は三菱化成式カールフイッシャー電気滴定装置で行なった。

3 水酸基のアセチル化

水酸基を定量的にアセチル化するには一般に無水酢酸をアセチル化剤として使用する²⁾。無水酢酸は次のように反応してエステルと酢酸が生成する。

この酢酸のカルボキシル基は水酸基とほとんど同じ波長に吸収がある³⁾ので、吸光度から水酸基を定量しようとする本法の目的から使うことはできない。Kyriacou⁴⁾は塩化アセチルの非水溶液(トルエンを使用)を用いて水酸基を定量的にアセチル化する方法を用いたが、これは次のように反応しエステルと塩化水素を生じるとして

この反応は常温ではほとんど反応しないが、触媒として金属亜鉛の粉末を加えて 37°C に加温すれば、25 分間で完全に反応するといっている。しかし、著者の実験ではこの金属亜鉛は反応に関与し、上式によって生じた塩化水素は試料中に含まれている少量の水によって塩酸となり、亜鉛と急速に反応する。

このアセチル化に要する時間は水酸基の含有量、アセチル化剤の量および金属亜鉛の粒度によって異なるが、亜鉛末を使用した場合は常温(25~30°C)で 1~2 分間で完結する。この反応の状態は水素の発生状況からも推定することができる。しかし、長時間(10 時間以上)そのままに放置しておくと、アセチル化剤が少ない場合は反応はさらに進んで次のようになる。

このような反応が起きて OH 振動の吸収から定量するには誤差の原因となる。したがって、吸光度の測定は反応終了後数時間以内に測定する必要がある。

4 水酸基の吸収と key band の選定

非結合の OH の伸縮基準振動吸収は 2.73 μ 付近に生

じ⁵⁾、したがって、その第 1 倍音吸収は約 1.4 μ に生じる(この吸収波長は分子内水素結合、会合などの度合により 0.0 数 μ シフトする)。一般に水酸基の定量には伸縮基準振動が使われるが⁶⁾、自記式の分光光度計では溶融石英を光学系に使うのが普通であるから、この基準振動吸収は光学系(プリズム、セル、光源のカバー、検出器のカバーなど)自体の吸収⁷⁾と重なり、測定条件としてはもっとも悪い波長である。Fig. 1 は普通使われる石英セルの吸収を赤外分光光度計で測定した結果である。2.65 μ 以上の領域は赤外分光光度計で測定することもできるが、ポリプロピレングリコールなどの試料では分解能が悪く、OH の吸収付近に生じる CH の結合振動吸収などは複雑な吸収がいつしのピークとなって現われ⁸⁾、高精度の定量を望むことはできない。OH の 1.45 μ 付近に生じる第 1 倍音による吸収は伸縮基準振動吸収に比べて約 1/10 の吸光度であるが⁹⁾、装置的に光源に使っているタンゲステン燈の発光エネルギーがもっとも強く、また光学系の吸収もほとんどないので、吸収の弱さはセルの厚さを広げることによってカバーできるから、この吸収を利用して分析することにした。

Fig. 1 Near-infrared absorption spectra of fused silica

----- Back ground — Silica cell (Cary)
- · - · - Silica cell (Nihon Sekiei)

5 試料の吸収スペクトルと測定温度

Fig. 2 はポリエチレングリコールとポリプロピレングリコールの近赤外吸収スペクトルである。1.7 μ 付近に生じる CH の第 1 倍音吸収は強くスケールアウトして

いるが、OH の第1倍音はポリエチレングリコールでは 1.452μ に、ポリプロピレングリコールでは 1.427μ に現われている。このOHの吸収は分子内水素結合の度合により波長および吸光度は変化する⁹⁾。Table I は測定温度を変えてポリプロピレングリコールのOHの第1倍音吸収を測定した結果である。測定温度を上昇させれば会合度は減少し吸光度は増加するが、最大吸収波長の移動はこの温度範囲では認められない。このように測定温度によってOHの吸光度は変動するので、測定をする場合、温度を一定にする必要がある。本報の実験では $35 \pm 0.5^\circ\text{C}$ で測定することにした。

Fig. 2 Near-infrared spectra of polyethylene glycol and polypropylene glycol

— P.E.G. 400   - - - P.P.G. 400
- · - P.P.G. 2000   Cell length 3.0mm

Table I Effect of temperature on absorption of OH overtone in polypropylene glycol 400

Temp. (°C)	Wavelength (μ)						
	1.420	1.422	1.424	1.426	1.427	1.428	1.430
25	0.628	0.675	0.735	0.773	0.780	0.780	0.753
30	0.631	0.682	0.741	0.779	0.785	0.786	0.768
35	0.635	0.690	0.750	0.792	0.808	0.800	0.780
40	0.640	0.715	0.770	0.798	0.813	0.805	0.780
45	0.649	0.734	0.785	0.805	0.816	0.815	0.780
50	0.681	0.762	0.818	0.840	0.842	0.825	0.780
55	0.700	0.772	0.826	0.860	0.863	0.855	0.815
60	0.720	0.795	0.837	0.865	0.868	0.867	0.830
65	0.793	0.830	0.858	0.869	0.874	0.860	0.841

6 アセチル化剤の吸収スペクトル

OH の定量を目的としているのであるから、この **key band** に吸収のないアセチル化剤および溶媒の使用が望ましい。Fig. 3 は塩化アセチル、トルエンおよび塩化アセチルのトルエン溶液の吸収スペクトルである。これらのうち、OH の第1倍音吸収の波長に重なると思われる吸収は塩化アセチルのCOの第3倍音吸収である¹⁰⁾。しかし、この吸収は非常に弱いことおよび塩化アセチルの使用量が少ないことから、一応無視しても誤差の原因とはならない。 1.45μ 付近の溶媒（トルエン）の弱い連続吸収は測定結果として **base line** の上昇として現われるが、対照側にトルエンを入れ、その吸収を補償すればOHの倍音吸収だけを測定することは容易である。溶媒による吸収の変動は現われない。

Fig. 3 Near-infrared spectra of acetyl chloride and toluene

— Acetyl chloride, cell length 10.0mm
- - - 1M Acetyl chloride in toluene, cell length 10.0mm
- · - Toluene, cell length 3.0mm

7 分析方法

30 ml の共栓付三角フラスコ 10 コを用意し、それぞれに一定量の試料（トルエンで希釈してOHの吸光度が0.8程度になる量、分子量約400のものなら2.0 g）を0.5% 以内の偏差ではかり取り、アセチル化剤とトルエンの含量を15 ml となるよう、それぞれ量を変えて加える（分子量約400のものではトルエンを15, 13, 11, 9,

Fig. 4 Absorption spectra of first overtone of hydroxy group in sample

A: P.E.G. 400+0.99M Acetyl chloride 6ml,
 ---- Normal method, — Compensation method, cell length 20.0mm
 B: P.P.G. 400+0.99M Acetyl chloride 2ml,
 ---- Normal method, — Compensation method, cell length 20.0mm

7, 6, 5, 4, 2, 0 ml, 0.99M 塩化アセチルを 0, 2, 4, 6, 8, 9, 10, 11, 13, 15 ml 安全ピペットを使って正確に加えた)。

このままでは常温で一昼夜放置しておいてもほとんど反応しない。これに金属亜鉛末を約 5g 加えると水素を発生しながら反応は進み、約 1~2 分で反応は完結する。反応が終わったら共栓をよく閉め、湿気の混入を防ぐためデシケーターのなかに入れる。吸光度の測定はこの溶液を適当な厚さのセルに入れ、35°C に保ったセル室に 2 分間放置したのち、対照側に同じ厚さのセルにトルエンを入れ、トルエンの吸収を補償して 1.3~1.5 μ の波長域を測定する。OH の倍音吸収は加えられたアセチル化剤の量に比例して減少する。これを図にプロットすれば Fig. 5 のようになり、OH を完全にアセチル化するために必要なアセチル化剤の量が求められる。これから

$$ml \times M \times \frac{17}{10W} = \text{水酸基\%} \quad \dots\dots\dots (1)$$

ml : アセチル化剤の必要量

M : 塩化アセチルのモル濃度

W : 試量の重量

試料中にはいくぶん水が含まれているが、この水も塩化アセチルによって完全にアセチル化すると仮定する。

したがって、水に対する補正をして水酸基量を求めた。

$$\left(ml \times M - H_2O\% \times \frac{W}{1.8} \right) \times \frac{17}{10W} = \text{水酸基\%} \quad \dots (2)$$

水の含有量はカールフィッシャー法によって定量した。

Fig. 5 Typical spectrophotometric plot of polyethylene, propylene glycol titrated with acetyl chloride

—●— P.E.G. 400, cell length 20.0mm
 --△-- P.P.G. 400, cell length 20.0mm

8 分析結果

Table II はこの方法によって得た分析結果と無水酢酸法によって定量した水酸基数を示した。分析者Aは熟練者、Bは未熟練者であるが個人差はあまり生じなく、その分析結果は無水酢酸法とほとんど同じである。繰返

Table II Determination of hydroxyl groups in polyethylene, propylene glycols

Sample	Water (%)	Add. acetyl chloride soln. (ml)	Mean OH content found (%)	Hydroxyl No.	Molecular weight	Analyst
P.E.G. 400	0.27	9.4 ₈	7.7 ₃	255	255††	449 B
" "	0.27	9.6 ₀	7.8 ₂	258	255††	435 A
" 1500	0.23	2.6 ₅ †	2.0 ₃	66.5	66.1††	ca. 1670 A
P.P.G. 400	0.38	10.6 ₂	8.5 ₇	283	284††	405 B
" "	0.38	10.7 ₈	8.7 ₁	288	284††	389 A
" 2000	0.24	1.9 ₅ †	1.3 ₀	43.0	43.2††	ca. 2610 A

† 0.99/2M Acetyl chloride solution

†† Determined by acetic anhydride method

しによる誤差は2%以内であるが、正確な定量値を得るには滴定曲線の引き方に注意する必要がある。他の面でもっとも誤差となると思われる水分は、測定をした0.4%以内ではほとんど分析値に影響は現われない。これは反応が速いため塩化アセチルが試料中の水分によって水和し、酢酸になる割合が少ないためと考えられる。この方法は無水酢酸または無水フタル酸法などと違い、試料のアセチル化を直接測定するので、反応による誤差は操作中にチェックすることができる。

また、反応時間が速いため水分測定を除いて20分以内に分析することが可能である。滴定値の読みは滴定曲線の拡大により3けたまで定められるので、その有効数値は他の方法と同じである。

9 む す び

この方法は標準物質を必要とせず、また検量線の作成も不用で、試料中の水酸基を塩化アセチルの標準溶液で分光光度的に滴定定量した。本報では滴定量ごとに試料を変えて行なったが、このアセチル化反応は有機の置換反応としては非常に速いので、吸収セルを改良することによって可視部や紫外部の分光光度滴定と同じように一つの試料で連続的に滴定することもできよう。

この研究に対し、いろいろ御指導を賜った東京大学名誉教授岡宗次郎先生に厚く感謝します。

(1961年10月、本会第10年会にて講演)

文 献

- 1) 間宮真佐人：化学工業資料, **29**, 163 (1961).
田中誠之：有機合成化学, **19**, 662 (1961).
R. F. Goddu : "Advances in Analytical Chemistry and Instrumentation", Vol. 1, p. 347 (1960), (Interscience Publishers, Inc., New York).
- 2) J. Mitchell, Jr. : "Organic Analysis", Vol. 1, (1953), (Interscience Publishers, Inc., New York).
“有機化学ハンドブック”, p. 676 (1959), (技報堂).
- 3) J. E. Fernandez, R. T. McPherson, G. K. Finch, D. C. Bockmen : *Anal. Chem.*, **32**,

158 (1960).

- 4) D. Kyriacou : *ibid.*, **32**, 291 (1960) ; **33**, 153 (1961).
- 5) J. J. Fox, A. E. Martin : *Trans. Faraday Soc.*, **36**, 867 (1940).
- 6) E. A. Burns, R. F. Muraca : *Anal. Chem.*, **31**, 397 (1959).
C. L. Hilton : *ibid.*, **31**, 397 (1959).
- 7) W. Kaye : *Spectrochim. Acta*, **6**, 257 (1954) ; **7**, 181 (1955).
- 8) 間宮真佐人：本誌, **9**, 177 (1960).
- 9) L. P. Kuhn : *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 2492 (1952).
M. St. C. Flett : *Spectrochim. Acta*, **10**, 21 (1957).
- 10) J. K. Brown, N. Sheppard : *Trans. Faraday Soc.*, **48**, 128 (1952).

☆

Spectrophotometric titration in near infrared region (Part I); Determination of hydroxyl groups in poly(ethylene, propylene) glycols.
Masato MAMIYA (Government Chemical Industrial Research Institute, Tokyo)

Determination of hydroxyl groups in poly(ethylene, propylene)glycols by use of near infrared absorption has been devised. The method requires no standard sample nor construction of working curves since it is, in effect, a direct spectrophotometric titration of hydroxyl groups in the sample with a standard solution of acetyl chloride. Hydroxyl groups in the sample react quantitatively with *ca.* 1.0*M* acetyl chloride in toluene solution and the reaction proceeds quite rapidly (in 1~2 min.) at ordinary temperatures in the presence of metallic zinc powder.

The amount of acetyl chloride solution just required to react with sample is determined from the absorbance of the first overtone of hydroxyl group (about 1.45 μ) plotted on the different milliliters of acetyl chloride solution, as Fig. 5. Correction for water should be made assuming that any water in the sample reacts with acetyl chloride as formula 2. The water content is determined by the Karl Fisher method. The results obtained for hydroxyl group using this correction factor were in good agreement with those obtained by the acetic anhydride method.

(Received Nov. 22, 1961)