ethylenediaminetetraacetic acid (10%) and 1 ml of aqueous acetylacetone (5%) are added and the pH is adjusted to 7.0~8.0. Beryllium complex is extracted with 10 ml of chloroform. Organic phase is backwashed twice with 50 ml of 0.1N sodium hydroxide. The absorbance is measured at 295 m μ by comparison with chloroform.

In case of samples containing above 0.001% beryllium, analysis can be carried out as follows

without an ion exchange treatment.

To an aliquot of 20 mg of sample, 10 ml of ethylenediaminetetraacetic acid (10%) is added and the pH is adjusted to 6.0 ± 0.1 . In 10 minutes after adding 1 ml of aqueous acetylacetone (5%), beryllium is extracted with 10 ml of chloroform. The organic phase is treated as above.

(Received Jan. 8, 1964)

アクリロニトリル中の銅のポーラログラフィーおよび アクリロニトリル-水系における銅の抽出

横内 成人, 田村 均*

アクリロニトリル(AN)中に含まれる銅の挙動ならびに定量法をポーラログラフ法によって検討した。支持塩として0.1M 過塩素酸ナトリウムを使用した場合、AN 中で銅(II) はほぼ同じ波高の二段波を示した。第二波の半波電位は $-0.36V$ (vs. S. C. E.) であり、この配は0.062であった。これはAN-銅(I) 錯塩の還元によるものであり、その波高は $10^{-4}M$ の銅濃度に比例した。

AN-水系において銅(II) を塩酸ヒドロキシルアミンで還元抽出して、AN-銅(I) 錯塩を得ることができた。本抽出において EDTA は、マスキング剤として作用した。このようにして得られた AN 中の銅(I) は、EDTA、過酸化水素混合溶液で水層に逆抽出された。本抽出法を第一銅イオン法によって染色したアクリル重合体中の銅の定量に適用したところ、灰化法による値とよく一致した。

1 緒 言

AN はアクリル系合成繊維の原料として重要であるが、しばしば銅を添加して重合体の改質を行なう試みがなされている。たとえば、Neufang, Rath らは、銅(I) は AN の4個のニトリル基と結合する能力があるとして、染色性改良に利用している^{1,2)}(第一銅イオン法)。

これらANおよび重合体中の銅の挙動および定量法を検討することは重要な問題である。

合成高分子中の微量金属の定量をポーラログラフ法で行なった例はすでに報告されているが^{3,4)}、それらは主として高分子を適当な有機溶剤に溶かしそのまま、あるいは金属を水層に抽出して行なったものである。アクリル重合体-銅(I) 錯塩の銅は、そのままジメチルホルムアミド(DMF) などの溶剤に溶かしても良好な波を示さず、また溶剤の性質上、重合体を溶解した状態において、水層に抽出することも困難であった。

著者らは、AN中の銅のポーラログラフィーを検討した結果、ANと銅(I)が錯塩を作ることを見いだした。

さらに、AN が水と自由に混合しないことから、AN-水系において、銅(II)を塩酸ヒドロキシルアミンで水層からAN層に還元抽出することができた。こうして得られたAN層の銅(I)は、EDTA、過酸化水素混合溶液で水層に逆抽出されることがわかった。

これら単量体による知見から、本抽出法を直接固体の重合体に適用して満足できる結果を得た。

2 試薬と装置

2.1 試 薬

(1) 銅(II) 溶液：特級酸化銅に特級過塩素酸を加えてつくり、再結晶を行なって得られた過塩素酸銅(6分子の結晶水を含む)をデシケーター中で乾燥して用いた⁵⁾。これを採取し $1.00 \times 10^{-2}M$ のANおよび水溶液を調製して貯蔵した。

(2) ANおよびアクリル重合体：ANは工業用のものを長さ約1mのガラス片をつめた蒸留塔により精留したものを用いた。含水量はKF法で測定した結果、0.06%であった。アクリル重合体はレドックス重合により合成した⁶⁾。触媒は過硫酸カリウム、硫酸水素ナトリウムを用いた。DMFを溶媒としたとき、 η_{sp} は0.20であった。

(3) 過塩素酸ナトリウム溶液：特級過塩素酸ナトリ

* 三菱レイヨン(株)研究所：広島県大竹市小方町

ウムを水およびANに溶解し, おのおの 1M 溶液として貯蔵した。AN溶液は少量不溶部分があったが, そのまま使用した。

(4) フクシンのAN飽和溶液: 和光純薬製フクシン塩酸塩をANに飽和になるまで加え, よくかきまぜ, 30分放置後, ろ過したロ液を用いた。

そのほか, 塩酸ヒドロキシルアミン, クエン酸ナトリウム, EDTA, 塩化ナトリウム, 過酸化水素水などは, すべて特級を用いた。

2.2 装置

ポーラログラフ装置は, 柳本製作所製交直両用ポーラログラフ, PA-102型を使用し, 測定はすべて $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ の恒温系中で行なった。電極はAN中で -0.4V (vs. S. C. E.) のとき, $m=0.79\text{ mg/sec}$, $t=3.7\text{ sec}$ のものを使用した。

電解セルは, Kolthoff ら⁷⁾ がアセトニトリル中のポーラログラフィーに対して用いたものとはほぼ同じものを使用した。なお, アセトニトリルとANのおもな性質は Table I に示した。

電導度測定には, 島津製作所製電導度滴定装置 CT-2型を用いた。

そのほか, pHメーターはコタキ製作所製 MB-3型を, 抽出には 50 ml シェーカーを用いた。

Table I Properties of AN and acetonitrile

	Freezing point ($^\circ\text{C}$)	Boiling point ($^\circ\text{C}$)	Viscosity at 25°C (poise)	Specific gravity at 25°C	Vapor pressure (mmHg)
$\text{CH}_2=\text{CHCN}$	-83	77	0.34	0.80	100 (at 23.6°C)
CH_3CN	-42	81	0.35	0.78	70 (at 25.0°C)

3 実験および結果

3.1 AN中の銅のポーラログラフィー

3.1.1 実験条件 支持塩として 0.1M 過塩素酸ナトリウムを使用した。塩化ナトリウム, 塩化カリウム, 第4級アンモニウム塩の塩化物, 臭化物, ヨウ化物などはいずれも溶解度が低くて不適当であった。支持塩溶液を窒素を 10 分間通じたのち, ポーラログラムを記録したところ, 還元性の不純物の存在は認められなかった。なお AN は蒸気圧が高いため, 窒素通気にはあらかじめ $25^\circ\text{C} \pm 0.1^\circ\text{C}$ のAN溶液を通したものを使用して, セルの容量変化がないようにした。

対極は飽和甘コウ電極を使用した。測定状態を 30 分継続したのちも電解部分に塩化カリウムの混入は認められなかった。セルの総合抵抗は約 3000 オームであり, 必要に応じて IR-drop 補正を行なった。

3.1.2 ポーラログラム 10^{-3}M 銅(II) のポーラロ

グラムおよび極大抑制剤としてのフクシンの効果を Fig. 1 に示した。

Fig. 1 Polarogram of Cu(II) in AN and effect of fuchsine as maximum suppressor

- (1) In the absence of fuchsine.
- (2) Addition of 2ml saturated fuchsine solution in AN.
- (3) Addition of 5ml saturated fuchsine solution in AN.

10^{-3}M Cu, 0.1M NaClO_4 , Total volume of solution: 25ml , $E_{1/2} = -0.36\text{V}$ (vs. S. C. E.), Slope: 0.061, Sens.: $0.04\text{ }\mu\text{A/mm}$

すなわち, フクシンを加えることによって極大および波の乱れを抑制できた。以下の実験においては, ポーラログラム供試液 25 ml 中にフクシン飽和溶液 5 ml を加えた。

銅(II) はAN中でほぼ同じ波高の二段波を示した。第一波は水銀の溶出波より先行するので真の波ではないが, 第二波の半波電位は -0.36V (vs. S. C. E.), こう配は 0.062 であって可逆な一電子還元波であった。これはアセトニトリル中における銅(II)の挙動⁸⁾と類似した結果であり, また第一銅塩がANに比較的良好に溶解することからも, 銅(I)がANと安定な錯塩をつくることを示している。

3.1.3 水分の第2波の拡散電流値に与える影響

水分が第二波の拡散電流値に及ぼす影響を, 10^{-4}M 銅(II)について検討した。Table II に示したように 2% 以内の水分の影響は認められなかった。

Table II Influence of water content on the second wave height of 10^{-3}M copper (II) in AN solution

Water content (%)	Wave height (mm) 1mm=0.04 μA
0.06	67.7
1.0	67.0
2.0	67.9

3.1.4 銅濃度と第二波の波高の関係 $10^{-4}M$ 銅(II) について第二波の波高と銅濃度の関係を調べた。Fig. 2 に示したように、よい比例関係があった。

Fig. 2 Calibration curve of copper
Sens.: $0.04 \mu A/mm$

3.1.5 AN 濃度と第二波の半波電位の関係 $10^{-3}M$ 銅(II) について、ANの水溶液およびDMF 溶液における濃度と半波電位の関係を Fig. 3 に示した。

Fig. 3 Relation between AN concentration and half-wave potential
---○--- in H_2O ---●--- in DMF

いずれの場合もANの濃度が高くなると、配位数は4になることがわかった。同じAN濃度に対して半波電位の移行度は、DMF の場合のほうが小さい。これはANのニトリル基の遊離電子対が、DMF との溶媒和に寄与するためであろう。これから重合体-銅(I) 錯塩の銅をDMF に直接溶解して定量することが困難であることが推察される。

3.2 AN-水系における銅の分配

3.2.1 塩酸ヒドロキシルアミンの還元によるAN層への銅の抽出 3.1.2 で述べたように、銅(I)がANと安定な錯塩を作ること、ANと水とは自由には混合しないことを利用して塩酸ヒドロキシルアミンで銅(II)を銅(I)に還元してAN層へ抽出することを試みた。

$10^{-2}M$ 銅(II) 水溶液、 $2.5 ml$ 、 $1M$ 塩酸ヒドロキシルアミン溶液をおのおの $0 \sim 3 ml$ 分液ロートに加えたのち、全量が $10 ml$ になるように純水を加えた。さらにAN $10 ml$ および分離をよくするために塩化ナトリウム $1 g$ を加えて激しくふりまぜ、5分間静置後兩層を分離した。おのおのを $25 ml$ メスフラスコに入れ支持塩および極大抑制剤(水層の場合は 0.01% ゼラチンを使用)を加えてポーログラムを記録した。その例を Fig. 4, 5 に示した。対極は便宜上、水銀池とした。

Fig. 4 Effect of hydroxylamine to the polarograms of AN layer in AN-water extraction system

- (1) In absence of hydroxylamine
 - (2) In addition of $0.4 ml$ $1M$ hydroxylamine
 - (3) In addition of $1.2 ml$ $1M$ hydroxylamine
 - (4) In addition of $3.0 ml$ $1M$ hydroxylamine
- Sens.: $0.04 \mu A/mm$

Fig. 5 Effect of hydroxylamine to the polarograms of water layer in AN-water extraction system

- (1) In absence of hydroxylamine
 (2) In addition of 0.4ml 1M hydroxylamine
 (3) In addition of 1.2ml 1M hydroxylamine
 (4) In addition of 3.0ml 1M hydroxylamine
 Sens. : 0.04 μ A/mm

その結果, AN 層では銅(II)の存在は認められず銅(I)-AN 錯塩の還元波のみ示した。水層は塩酸ヒドロキシルアミンの少ない場合は二段波を示し, 第二波は, AN-銅(I) 錯塩の還元によるものであることがわかった。これはANが水に約 7%(20°C) 溶解することに起因するものであり, 第一波がヒドロキシルアミンの増加にしたがって減少するのに対し, 第二波は始めは減少するがその後一定値をとっている。なお, おおの銅(I)の波高とヒドロキシルアミン濃度との関係を Fig. 6 に示した。

すなわち, 1M 塩酸ヒドロキシルアミンが 1.5 ml 以上のときは, 銅(II)はすべて銅(I)に還元され, ANと錯塩をつくり, その約 75% がAN層に移ることがわかった。以下の実験ではヒドロキシルアミンの量は 2 ml とし, それに対応する固体を直接加えた。

3.2.2 ヒドロキシルアミンの還元力に及ぼす pH 緩衝剤としてのクエン酸ナトリウムの影響 抽出における水層の pH の影響を検討するために pH 緩衝剤としてクエン酸ナトリウムを水層におおの, 0.01, 0.1, 0.2 M/l になるように加え, 3.2.1 の操作を行ない水層のポーラログラムをとった。

その結果 0.01M では影響は認められず, 以下クエン

Fig. 6 Effect of hydroxylamine concentration on the extraction of copper (I) by AN

- Cu found in H₂O —●— Cu found in AN
 —△— Calibrated as the wave height in AN
 —×— Total Cu
 Sens. : 0.04 μ A/mm 1.00 $\times 10^{-3}$ Cu=68.1mm

Fig. 7 Influence of Na-citrate on the reducing effect of hydroxylamine

- Curve (1) Addition of 0.01M Na-citrate
 Curve (2) Addition of 0.1M Na-citrate
 Curve (3) Addition of 0.2M Na-citrate
 Sens. : 0.02 μ A/mm

酸ナトリウムの濃度を 0.01M とした。

3.2.3 pH の影響および EDTA のマスキング効果

クエン酸ナトリウムを緩衝剤として, 水酸化ナトリウムおよび塩酸で pH を調節したのち, 3.2.1 の抽出操作

を行なってAN層への銅の抽出率を調べた。また、0.02 M/l の EDTA を加えたときの効果を調べた。その結果、pH 5~13 では約 83% の銅が AN 層に移るが、EDTA を加えると抽出されなかった。

Fig. 8 Extraction of copper (I) by AN in the 0.01M Na-citrate as buffering agent of pH

—○— In the absence of EDTA
—●— In the presence of 0.02M EDTA

なお、3・2・1 の操作の場合より抽出率が増加した原因は不明であるが、おそらくANの水層への溶解度が減少したためであろう。

3・2・4 逆抽出水溶液種の検討 3・2・1 の操作によってAN層に銅(I)を抽出したのち水層を捨て、さらに(1) 10 ml 純水、(2) 8 ml 純水+2 ml 0.1M EDTA、(3) 6 ml 純水+2 ml, 0.1M EDTA+2 ml, 3% 過酸化水素水を加えて抽出した。AN層を分離して定量した結果、Table III に示したように(3)では水層に定量的に逆抽出された。

Table III Back extraction of copper(I) in AN layer to aqueous solution

Exp. No.	Extraction	Cu taken Cu found in AN layer		
		($\times 10^{-3}M$)	($\times 10^{-3}M$)	(%)
(1)	10ml H ₂ O	1.00	0.44	44
(2)	8ml H ₂ O+2ml 0.1M EDTA	1.00	0.38	38
(3)	6ml H ₂ O+2ml 0.1M EDTA +2ml 3% H ₂ O ₂	1.00	0.00	0

3・3 アクリル重合体中の銅の定量

3・3・1 操作法 以上の基礎条件の検討の応用として第一銅イオン法で染色された重合体中の銅を、固体から EDTA、過酸化水素水混合溶液で直接水層に抽出し

て定量する方法を考察した。他金属との分離には、ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム (DDTC) による抽出を併用し、以下の操作は藤永らの方法⁹⁾によった。すなわち

試料採取 → $\left. \begin{matrix} \text{EDTA} \\ \text{H}_2\text{O}_2 \end{matrix} \right\}$ 水溶液で 15 分間煮沸
→ ロ過, 洗浄 → DDTC 抽出 (3 回)
塩酸ヒドロキシルアミン
DDTC, クロロホルムを添加
→ キレート破壊 → ポーラログラム記録
混酸 (HClO₄: HNO₃=3:1)
を加えて加熱

3・3・2 定量結果 ポリアクリロニトリル (PAN) および AN-酢酸ビニル共重合体 (AN-VAc) を第一銅イオン法で染色した試料中の銅を本法および灰化法で定量した。

Table IV Determination results of copper in acrylic polymers

Sample	Cu found (%)	
	Extraction method	Ashing method
PAN	0.356	0.359
AN-VAc	1.108	1.120

両法の結果はよく一致し、本抽出によれば灰化法に比較して迅速に定量できることがわかった。

終りに、本研究に対してご教示をいただいた大阪府立大学、武者宗一郎先生および本研究の発表を許可くださった三菱レイヨン(株)研究所長に謝意を表します。(昭和 38 年 3 月、日本化学会第 16 年会において発表)

文 献

- 1) K. Neufang : *Melliand Textilber*, **37**, 1435. (1956).
- 2) H. Rath, H. Rehm, H. Rumber, E. Specht : *ibid.*, **38**, 431, 538 (1957).
- 3) 藤永太郎, 永井外代士, 山下和男 : “高分子分析討論会講演要旨集”, 25 (1963).
- 4) 武者宗一郎, 和佐 保, 谷 清雄 : “日本化学会第 16 年会講演要旨集”, 3 (1963).
- 5) 井上 敏 : “無機化学製造実験”, 55 (1949).
- 6) 片山将道 : “アクリル系合成繊維”, 109 (1959).
- 7) M. Kolthoff, J. F. Coetzee : *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 870 (1957).
- 8) M. Kolthoff, J. F. Coetzee : *ibid.*, **79**, 1852 (1957).
- 9) 藤永太郎, 石橋道弘, 山下和男 : 本誌, **11**, 1122 (1962).

☆

Polarography of copper in acrylonitrile and the extraction of copper in acrylonitrile-water system. Narito YOKOUCHI and Hitoshi TAMURA.

(Mitsubishi Rayon Company, Research Laboratory, Otake, Hiroshima)

Copper gave two polarographic waves in acrylonitrile the heights of which were almost equal. 0.1M sodium perchlorate was used as a supporting electrolyte. The half-wave potential of the second wave was -0.36 V (vs. S. C. E.) and its slope was 0.062. It was due to the reduction of acrylonitrile-copper (I) complex and the wave height was proportional to the copper concentration of 10^{-4} mole/l. It was found that copper was extracted from its aqueous solution into acrylonitrile layer by the reduction effect of hydroxyl-

amine, while it was not extracted in the presence of EDTA between pH 2 to 13 whereby sodium citrate was used as the buffer agent.

Copper extracted into an acrylonitrile layer was back-extracted quantitatively into an aqueous layer by EDTA and hydrogen peroxide mixed solution.

The extraction was applied successfully for the determination of copper in acrylic polymers dyed by cuprous ion method. The result was in good agreement with that by the ashing method.

(Received July 24, 1963)

窯業製品分析における鉄(III)と鉄(II)の分離定量

阿部 良弘, 成瀬 省*

ケイ酸塩中の鉄(III)と鉄(II)の個別定量に際し最も問題となる点は、分析操作中の鉄(II)の酸化である。この傾向は、鉄(II)対鉄(III)の比がきわめて大きい場合、鉄(II)よりも鉄(III)と安定な錯体を生成する錯化剤が含まれる場合に特に著しい。

一般のケイ酸塩中に含まれている微量の鉄(III)および鉄(II)の定量に対しては、従来の重クロム酸カリウム滴定法などでは不十分であり、著者らは試料分解中の鉄(II)の酸化を防ぐとともに、鉄(III)および(II)を含む分解液から、鉄(II)の酸化を防ぎつつ、ただちに鉄(III)のみを抽出分離したのち定量する簡便適確な方法を確立した。すなわち、硬質ポリエチレン容器中で炭酸ガスを送入しつつ試料をフッ化水素酸と硫酸で分解後、イソプロピルエーテルと塩酸を加えてその容器中で振とうして鉄(III)のみを抽出したのち、鉄(III)をオルトフェナントロリン法で定量する。鉄(II)は全鉄と鉄(III)との差から求める。

1 ま え が き

ケイ酸塩などの中の鉄(III)と鉄(II)を、それぞれ別個に定量する方法として、従来一般につきの方法¹⁾が用いられている。すなわち、炭酸ガスでおおいつつ試料を白金ルツボの中でフッ化水素酸と硫酸で分解し、ルツボごとホウ酸飽和溶液に入れ、1/50N 重クロム酸カリウムで滴定して鉄(II)を求め、鉄(III)は全鉄量との差から算出する。しかしながら、この方法では分析操作中の鉄(II)の酸化を十分に防止することは困難であり、常に鉄(III)が過大な値を与える。試料の分解が数分間という短時間で完了し、しかも鉄(II)/鉄(III)の比が0.5以下という小さい値で全鉄量も多いチタン鉄鉱や磁鉄鉱などの場合は、鉄(II)および鉄(III)を従来法によってかなり正確に定量できるという報告²⁾もあるが、一般の

ケイ酸塩試料では試料の分解に要する時間が長く、全鉄量も少ないので十分正確な定量値を得ることはきわめて困難である。

そこで著者らは、試料中の鉄(II)の酸化を防ぎながら分解した液から、すみやかに鉄(III)のみを抽出分離したのち定量する方法に着目し、試料の分解から鉄(III)の抽出を終るまで、炭酸ガスで空気を完全に置換した硬質ポリエチレン容器中で操作し、抽出後の有機相を蒸発乾固したのち、残さを希硫酸に溶解してその中の鉄(III)を還元してオルトフェナントロリン法により定量した。

鉄(III)の抽出についてはいろいろ報告³⁾されているが、本報ではイソプロピルエーテルを用いる塩酸溶液からの抽出法を選んだ。

まず予備実験として、ケイ酸塩試料の分解に用いるフッ化水素酸および硫酸が共存する場合の塩酸溶液からの鉄(III)の抽出について最適抽出条件を調べた。つきに

* 名古屋工業大学: 名古屋市昭和区御器所町