アセト酢酸エチルを金属溶解性試薬として用いる鉛の 非水溶媒ポーラログラフィー*

石 井 猛 , 武者 宗一郎**

(1969 年 8 月 23 日受理)

鉛合金を直接有機溶媒で溶解し、有機溶媒のまま交流ポーラログラフィーで鉛を定量する方法について検討した。試料を直接アセト酢酸エチルおよびアセト酢酸エチルと混合溶媒で加熱溶解し、得られた溶液にアセトニトリルと過塩素酸リチウムを加えて電解供試液とする。溶液の一部を電解びんにとり水銀池を対極とし交流ポーラログラムを記録して、あらかじめ作成した検量線で含有鉛を定量する。この方法は、旧来の定量法と比較して、試料の灰化および蒸発乾固などの複雑な操作の要なく前処理が非常に簡単である。

1 緒 言

金属溶解性試薬を用いる非水溶媒ポーラログラフィーとして、さきに直接・有機溶媒（アセチルアセトン、サリチルアルデヒド、以後 AA および SA と略記）で鉛合金を溶解し、有機溶媒のまま交流ポーラログラフィーによる鉛の定量について報告した¹⁾²⁾。

この分析方法をより広範囲に利用する目的と、溶解時間を短縮する目的とで、AA, SA 以外の金属溶解性をもつ、他の有機溶媒を見いだすことにつとめた。その結果、アセト酢酸エチルを見だし、そのアセト酢酸エチルおよびアセト酢酸エチルと混合溶媒による各種金属の溶解性について種々検討した。

その金属溶解性を利用する分析方法として、ポーラログラフィーによる合金中の鉛の定量に応用した例は見あたらず、分析化学上新しい試みであると考えられるので、交流ポーラログラフィーによる合金中の鉛の定量方法について以下に詳細を報告する。

2 装置および試薬

2.1 装 置

ポーラログラフおよびカール・フィッシャー水分測定器は、既報¹⁾²⁾と同様のものを使用した。

* 金属溶解性試薬を用いる非水溶媒ポーラログラフィー（第3報）。第2報は石井 猛，武者宗一郎：本誌，18，704（1969）

** 大阪府立大学工学部応用化学教室：大阪府堺市百舌鳥梅町

日立回折格子 EPI-G 2 型赤外分光光度計。
日立パーキンエルマー（R-20）高分解能 NMR 装置などを使用した。

2.2 試 薬

アセト酢酸エチル：Merck 社製を使用した。また、目的によっては減圧蒸留で精製した（以後 EAA と略略）。

アセトニトリル：和光純薬製特級品を使用した。また目的によっては減圧蒸留で精製した（以後 AN と略記）。

過塩素酸リチウム：半井化学製特級品を 170°C に加熱し、結晶水を除いたものを使用した。

その他の試薬は、すべて特級品もしくは最上級品のものを用いた。

3 実験および結果

3.1 EAA による各種金属の溶解性

EAA による各種金属の溶解性について検討した。金属は、亜鉛、カドミウム、カルシウム、スズ、銅、鉛、ゲルマニウム、ケイ素、ガリウムおよびマンガンの 10 種を選定した。

板状の金属は、6 mm 平方に切り取り他の金属は板状のものと表面積が一定になるような大きさにして精ひょうし、既報¹⁾²⁾の溶解方法と同様にして、溶解量を求め算出した。Fig. 1 は、その結果を示したもので、検討した 10 種の金属中、ゲルマニウム、ガリウムおよびケイ素は 180 分ではまったく溶解しなかった。溶解する金属は水素より酸化されやすいエレメントであると考えられる。またその溶解性は、金属イオン半径の大小に関連があると考えられる。

Fig. 1 Dissolution ratio of various kinds of metal in ethyl acetoacetate (EAA)

EAA : 50 ml ; Metal : 200 mg ; Temp. : 110°C

3.2 金属の溶解傾向

各種金属は、3.1 で検討したように溶解試薬・EAA が同一であるのに対して異なった溶解性を示している。

この溶解性の差異は、金属イオン半径の大小に関係があると考えられる。

そこで Born³⁾ によって報告されているように、横軸に(電荷)²/半径をとり、縦軸に各金属の溶解率をとりプロットすると Fig. 2 に示す関係が得られた。

Fig. 2 から明らかなように、(電荷)²/半径の値が小さいものから溶解しやすいという傾向が得られた。

以上の検討結果から、鉛は AA, SA と同様に溶解性もよく、また交流ポーラログラフィーではじゅうぶん感度も高いので、以下鉛に注目して実験を進めた。

3.3 諸因子の効果

鉛溶解に効果を与える因子として、EAA 中の (1) 解離しているプロトン、(2) 含有水分、(3) 溶存酸素が考えられる。

3.3.1 プロトンの効果 EAA は、ケト-エノール互変異性により次式のような平衡が存在する^{4)~6)}。

Fig. 2 Relation between potential of various kinds of metal and dissolution ratio

さらにエノール型の EAA は、一部次のようにプロトンが解離している。

このプロトンが塩酸、硝酸などによる金属、合金の分解と同じように溶解にプロトンが関与しているものと考えられる。

ケト-エノール平衡は溶媒によって変化する。3.3.2 で検討するように EAA 中にはかなりの水分が含まれており、この水分の量によってケト-エノール比が大きく変化するならば、鉛の溶解性に効果を及ぼすものと考えられる。

この EAA のケト-エノール比を決定する方法としては、臭素滴定、赤外吸収スペクトル、紫外吸収スペクトル、核磁気共鳴法などの諸方法⁶⁾ によって求めることができる。現在では核磁気共鳴法が最も有力視されているので、著者らもこの方法を使用した。

Fig. 3 は各状態 {市販 Merck 製 EAA, 蒸留した EAA, 水を飽和した EAA : おのおの 70 mg を四塩化炭素 1 ml とテトラメチルシラン (TMS) とを混合したもの} でのプロトン磁気共鳴スペクトルである。これらのスペクトルを基にして各状態での EAA のケト-エノール比をまとめると Table I のようになる。

Fig. 3 Chemical shifts in ppm from TMS

NMR spectra of various states of EAA; (1) Commercial EAA; (2) Distilled EAA; (3) Water-saturated EAA

Table I Keto-enol ratio of various states of ethyl acetoacetate

Condition	Keto form (%)	Enol form (%)
(1) Commercial EAA	48	52
(2) Distilled EAA	53	47
(3) Water-saturated EAA	81	19

EAA のエノール%が大きいときは金属をよく溶解しエノール%が小さくなってケト%が増加すると、金属はほとんど溶解しなくなる。

以上の事実から、この溶解現象には EAA から解離したプロトンの存在が必要であるといえることができる。

3.3.2 含有水分の効果 EAA 中には合成時の副生成物とともにかなりの水分が含まれている。これらの水分が鉛の溶解性に変化を与えることは当然考えられるところである。この点に留意してまず、含有水分量をカル・フィッシャー水分測定器によって検討した。

Table II は、EAA 中の求めた含有水分量である。以上の結果、微量であるが水分が含有されており、容易に除去しえないことがわかった。まず、再蒸留した EAA 50 ml に金属鉛を加えて、3.1 の手法に準じて溶解し、さらに水分を 0.04~40% まで添加したときの鉛の溶解率を算出した結果を Fig. 4 に示す。Fig. 4 から明らかに微量の水分が溶解率に関与していることがわかる。

Table II Determination of water in ethyl acetoacetate

Condition	Water content (%)
Guaranteed reagent	0.04 ₆
Distillation	0.01 ₆
Re-distillation	0.00 ₇

Fig. 4 Relation between water content and dissolution ratio

EAA-H₂O: 50 ml; Dissolution time: 100 min

3.3.3 溶存酸素の効果 EAA 中にはかなりの量の酸素が溶存しているものと考えられる。そこで EAA 中の溶存酸素に注目して、その効果について検討した。

まず、EAA から溶存酸素を除去したときの鉛の溶解性について比較検討した。溶存酸素は窒素ガスを吹き込むことによって除去した。50 ml ぐらいの液体では窒素ガスを 20 分間ぐらい吹き込むとポーラログラフ波で検知できない程度に酸素を除去できる⁹⁾。

Fig. 5 は市販の EAA の場合で、脱酸素したとき、しないときおよび酸素を通気しながら溶解し、3.1 の手法に準じて溶解率を算出したものである。したがって点線の部分が酸素による効果と推定される。

このように鉛の溶解に及ぼす溶存酸素の効果は大きい。しかし、この酸素が溶解過程においてどのような働きを示すかは疑問であり、この結果からは明確な結論を得ることはできなかった。

3.4 混合溶媒による金属鉛の溶解性

溶解時間を短縮する目的と、非水溶媒ポーラログラフ

Fig. 5 Relation between dissolution time and dissolution ratio

(1) Bubbling with oxygen; (2) Without bubbling;
(3) Bubbling with nitrogen

イーをより広範囲に応用する目的とで、さらに混合溶媒による金属鉛の溶解性について検討した。

金属鉛の溶解性は 3・1 で述べた試薬のケト-エノール比のエノール比を大きくするような有機溶媒³⁾がよいと考えられるので、メチルアルコール、氷酢酸 (HAc)、メチルイソブチルケトン (MIBK)、トリエチルアミン (TEA)、AN、トリフルオール酢酸 (TFAc) などの溶液と EAA (前報の AA, SA も含めて比較検討する) との混合比 (1 対 1) で 3・1 の溶解方法に準拠し、60 分での溶解性を比較検討した。それらの結果を Table III に示す。溶解性の判定は、この結果を応用するときの便宜を考えて相対的に示した。

Table III Solvency of lead

	Acetyl- acetone	Salicyl- aldehyde	Ethyl acetoacetate
Glacial acetic acid	○	○	⊙
Trifluoroacetic acid	⊙	⊙	⊙
Methyl isobutyl ketone	⊙	⊙	⊙
Methyl alcohol	×	×	×
Acetonitrile	×	×	×
Triethylamine	×	×	×

⊙: Easily soluble; ○: Incompletely soluble; ×: Slightly soluble

Table III から次のような結論を得た。液体の EAA (AA, SA) だけよりも混合溶媒にしたほうが、一般に溶

解性が大きくなる。しかし溶媒の組み合わせによっては溶解性にはっきりした選択性が認められる。有機溶媒としては HAc, MIBK, TFAc が効果的である。

そこで EAA との混合溶媒として有効な HAc, MIBK, TFAc について、おのおのの混合比を変えた場合の金属鉛の溶解性について検討を加えた。

3・1 の溶解方法に基づき、溶解率を算出した結果を Fig. 6 に示す。

Fig. 6 Relation between mixing ratio of EAA-solvents and dissolution ratio

Dissolution time: 60 min; Temp.: 110°C; Metal: 200 mg

Fig. 6 より明らかなように、EAA-MIBK (7 対 3) が最もよい結果を示したので、以下この混合比を使用した。

3・5 溶解生成物

金属鉛を溶解した溶液は白色を呈する。この溶液と市販 $Pb(EAA)_2$ の交流ポーラログラムを記録し比較したものを Fig. 7 に示す。

Fig. 7 に示す還元波は、波形および半波電位 (-0.35 V vs. Hg-pool) から同一のものと推定される。また、この系は可逆系と考えられるが、サイクリックボルタンメトリーについて検討を加え、得られたボルタングラムを Fig. 8 に示す。

Fig. 8 から、酸化波と還元波のピーク電位差は 30 mV で、2 電子可逆系であると考えられる。

したがって、交流ポーラログラフィーで鉛金属定量に用いる鉛-EAA 溶液の電極反応として次式が考えられる。

さらに赤外吸収スペクトルおよびポーラログラフ的検討より溶解生成物は $Pb(EAA)_2$ という金属キレートであると推定した。金属キレートの構造として次式が考え

Fig. 7 A. C. polarograms of Pb(EAA)_2 and Pb in EAA(1) Pb(EAA)_2 , -0.35V vs. Hg-pool; (2) Pb in EAA, -0.35V vs. Hg-pool Fig. 8 Cyclic voltammogram of Pb(EAA)_2 Concentration: $5 \times 10^{-4}F$; Electrolyte: $0.1F \text{ LiClO}_4$;
Solvent: AN; Scan rate: 0.12V/sec

られる。

3.6 検量線の作成

一般に電極反応が可逆である場合には、交流ポーラログラフィーは直流ポーラログラフィーに比べて感度が良好で、基礎液によっては、その特質上酸化還元電位のかかり近接している他種元素による影響が直流法に比べ少ないことなどの利点を有する¹⁰⁾。以上の諸点を考慮に入れ本法においては交流ポーラログラフィーを用いた。

3.4 の手法に準じて作成した鉛標準液 $0 \sim 6 \text{ ml}$ を 7 個の 20 ml メスフラスコ中へそれぞれ採取し、既報¹²⁾で使用した基礎液 ($0.5F \text{ LiClO}_4$ in AN) で標線まで希釈したのち、交流ポーラログラムを記録し検量線を作成した。その結果を Fig. 9 に示す。

Fig. 9 Calibration curve for lead

Fig. 9 に示すように、 $10 \sim 60 \text{ ppm}$ の範囲で波高対濃度は直線関係にあった。

3.7 定量結果

3.4 の手法に準じて、易融合金 (ウッド) を加熱溶解

Table IV Analytical results for lead

Sample	No.	Present method (%)
Wood alloy	1	24.0
	2	24.2
	3	24.0
	4	24.4
Average		24.1 ₃
JIS method (H-1502)		24.1 ₃

し,検量線法によって,含有鉛を定量した結果を Table IV に示す. また JIS の重量分析法によって 定量した結果をも合わせて Table IV に示した.

Table IV の結果,本法はじゅうぶん満足できる精度および正確さを持っているものと考えられる.

4 結 言

前報の AA, SA 以外の金属溶解性をもつ,他の有機溶媒・EAA を見だし,EAA と混合溶媒による金属鉛の溶解性について種々検討した結果,AA, SA よりも EAA のほうが溶解性がよく,EAA-MIBK と混合溶媒にしたほうが,さらに溶解時間を短縮できることが判明した.

著者らは,この溶解性をウッド合金に応用し,非水溶媒のまま交流ポーラログラフィーにより鉛を定量したものである.

このほか,上記の利点を石油およびゴム中の無機元素へ応用し,非水溶媒ポーラログラフィーによる定量性を検討し,好結果を得ているので,その結果については別に報告する¹¹⁾.

EAA の金属溶解性の分析化学への応用はポーラログラフィーだけでなく,もっと広範囲に利用されるものと確信する.近年,特に発達の著しい金属キレートガスクロマトグラフィーとの併用による金属合金分析へもじゅうぶん適用しうるものと考えられる.さらに,有機溶媒効果をねらった原子吸光分析法へも有用性を発揮するものと確信する.

終わりに,実験にご助力された阪口茂章君に感謝します.

(昭和 44 年 4 月 5 日,日本化
学会第 22 年会において講演)

文 献

- 1) 石井 猛,武者宗一郎:本誌, **18**, 496 (1969).
- 2) 石井 猛,武者宗一郎:同上, **18**, 704 (1969).
- 3) M. Born: *Z. Physik.*, **1**, 45 (1920).
- 4) L. W. Reeves, W. G. Schneider: *Can. J. Chem.*, **35**, 1351 (1957).
- 5) 神森大彦,佐藤公隆,滝本憲一,荒川基一:本誌, **15**, 561 (1966).
- 6) 荒川基一,佐藤公隆:化学の領域, **22**, 22(1968).
- 7) J. A. Pople, W. G. Schneider, H. J. Bernstein: "High-resolution Nuclear Magnetic Resonance", p. 435 (1959), (McGraw-Hill Book Co., Inc., New York).
- 8) L. P. Hammett: "Physical Organic Chemistry", Chapter 8 (1940).
- 9) 永田美之介:ポーラログラフィー, **4**, 47(1956).
- 10) 藤永太郎,丸山正生編: "ポーラログラフィー(第1集)", p. 97 (1962), (南江堂).
- 11) 武者宗一郎,石井 猛,伊藤矩人:日本分析化学会第 18 年会講演要旨集, p. B 315 (1969).

☆

Non-aqueous polarography of lead with ethyl acetoacetate as metal-solubility reagent. Takeshi ISHII and Sôichirô MURASHI (Department of Applied Chemistry, College of Engineering, University of Osaka Prefecture, Mozuume-machi, Sakai-shi, Osaka-fu)

A method for the alternating current polarographic determination of lead in commercial Wood's alloy was established.

Lead in commercial Wood's alloy can be determined polarographically after dissolving the sample in ethyl acetoacetate (EAA)-methyl isobutyl ketone (MIBK). Calibrating solutions can be prepared by dissolving commercial lead metal of sp. grade (99.999%) in EAA-MIBK.

The alternating current polarogram in the region of applied potential from -0.1 to -0.7 volt *vs.* mercury pool anode after bubbling for 15 min with nitrogen is recorded, and lead is determined by referring to a calibration curve.

The method is rapid and has accuracies nearly comparable to those attained by the conventional ashing method followed by JIS.

(Received Aug. 23, 1969)

☆

☆