

waste water. In order to improve the sensitivity and selectivity of the method, the analytical conditions were studied in details. The following analytical conditions are recommended; pH range of the sample solution: 2.0~5.0, sample volume: 2.0 ml, resin: Hitachi No. 2611 (degree of crosslinking: 10 %, size: 15 μ m), column: 100 mm \times 90 mm i.d., 50°C, eluent: 0.2 M NH_4 -tartrate (pH 4.6), 90 ml/h, eluent for removal of Ca^{2+} , Mg^{2+} , etc.: 0.5 M Na-tartrate (pH 5.0), electrolyte: 0.01 M Hg-diethylene triamine pentaacetate-1 M NH_4OH -0.1 M NH_4NO_3 , detection potential: 0.24 V vs. Ag-AgI. Under the recommended conditions, the following heavy metal ions can be determined within 25 min: Cu^{2+} (down to 0.02 ppm), Zn^{2+} (0.02 ppm), Co^{2+} (0.02 ppm), Pb^{2+} (0.05 ppm) and Cd^{2+} (0.05 ppm).

(Received Mar. 25, 1980)

Keywords

Coulometry

Heavy metal ion

Ion-exchange chromatography

Waste water

非水溶液中の金属イオンのポーラログラフ極大波の抑制剤

桜 幸子*

(1980年1月9日受理)

1 緒 言

非水溶液中は無機イオンのポーラログラフによる還元が数多く報告されているが¹⁾, しばしば極大波を伴うことも同時に観察されている²⁾. ヘキサメチルホスホルアミド (HMPA) 溶液中で種々の金属イオンの還元波を検討している際には極大波が生じやすかった²⁾. これは半波電位の正確な測定を妨げるものである.

一方, 水溶液中での極大波を抑制するものとしてよく用いられるゼラチン, ポリアクリルアミドなどは, 非水溶液の中ではむしろ溶解性が大変よくなり, 又水銀滴表面への吸着状態が異なってくるので, 水溶液中でみられたような極大波抑制効果がなくなる. ところが, HMPA 中で種々の支持電解質塩の効果を検討しているうちに,

テトラアルキルアンモニウムイオンのあるものは水銀滴表面への吸着が非常に強いことが見いだされた³⁾. 本実験ではこのテトラアルキルアンモニウムイオンの極大波抑制効果を調べた.

2 実 験

2.1 測定

ポーラログラフ測定: 柳本三電極 P8-DP 型を用い, 溶媒は HMPA, 参照電極は $\text{Ag}/0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ AgClO}_4$ (HMPA) を用いた. 0.05 mol dm^{-3} 過塩素酸テトラエチルアンモニウム (Et_4NClO_4)-HMPA 中の滴下水銀電極の特性: DME-A; $m=0.987 \text{ mg s}^{-1}$ (開回路, 水銀柱の高さ=53.6 cm), t_d (水銀滴下時間)=2.40 s (-2.6 V vs. Ag/Ag⁺), DME-B; $m=1.88 \text{ mg s}^{-1}$ (開回路, 水銀柱の高さ=62 cm), $t_d=1.39 \text{ s}$ (-2.6 V vs. Ag/Ag⁺).

2.2 溶液の調製

用いる塩はすべて過塩素酸塩で, 復極剤は約 1 mmol dm^{-3} とし, 支持電解質は 0.05 mol dm^{-3} とした. 過塩素酸ヘキサメトニウム $\{[(\text{CH}_3)_3\text{N}^+(\text{CH}_2)_6\text{N}^+(\text{CH}_3)_3]-(\text{ClO}_4)_2\}$ 以外は, 既報²⁾のようにして合成した. 過塩素酸ヘキサメトニウムは臭化ヘキサメトニウム (特級, 東京化成 K. K.) を水に溶かし, 当量以上の過塩素酸を加えると白色沈殿が生じたが, これをろ別後, 熱エタノール中で 3 回再結晶を繰り返した後, 真空加熱乾燥 (60°C) して得た. HMPA の蒸留法は既報²⁾のようにした.

3 結 果

亜鉛イオンは, 過塩素酸テトラブチルアンモニウム (Bu_4NClO_4)-HMPA 溶液中では, 限界電流が大きい還元波が現れる. その半波電位は約 -1.7V である. これは非常に大きい極大波を伴っており, その極大波の電流値は, 限界電流値の約 6 倍となる. 極大波の波高は亜鉛イオン濃度と大体比例している. 又, 水銀柱を変化させて限界電流の変化を検討した結果, 亜鉛イオンは拡散支配で還元されることが分かっている²⁾. この溶液中の亜鉛イオンの極大波に対する *N,N*-ヘキサメチレンピペリジニウムイオンの影響を Fig. 1 に示す. 抑制剤を加えることにより, 拡散電流値は, ほとんど変わらなかったが, 極大波は減少した. このとき, 還元波全体が正にずれている可能性があるが, 確かめることが不可能であった. なぜならば, 亜鉛イオンの還元波は極大波を伴い, 半波電位の正確な測定ができないためであった. Fig. 1 中の溶液 (極大抑制剤濃度が $1.393 \text{ mmol dm}^{-3}$) 中で

* 浜松医科大学化学教室: 静岡県浜松市半田町 3600

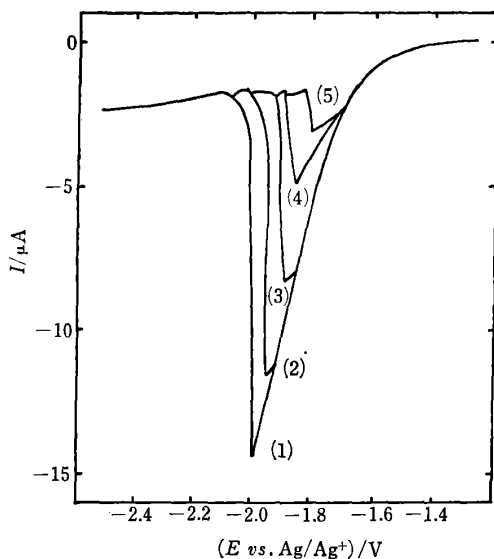


Fig. 1 Effect of *N,N*-hexamethylenepiperidinium ion on maximum of Zn^{2+} in HMPA solution at 25.0 °C

N,N-Hexamethylenepiperidinium ion : (1) 0 mmol dm^{-3} , (2) 0.029 mmol dm^{-3} , (3) 0.146 mmol dm^{-3} , (4) 0.574 mmol dm^{-3} , (5) 1.393 mmol dm^{-3} ; Zn^{2+} : 1.311 mmol dm^{-3} ; Bu_4NClO_4 : 0.05 mol dm^{-3} ; DME-A

は、極大抑制剤の濃度が、亜鉛イオンの濃度 (1.311 mmol dm^{-3}) とほぼ同じである。この溶液中で、水銀柱を変化させて限界電流を検討した結果、還元電流は拡散支配のままであった。

この溶液中での亜鉛イオンの極大波に対する抑制剤 (Et_4N^+ , *N,N*-ヘキサメチレンピペリジニウムイオン, ヘキサメトニウムイオン) の効果の程度を Fig. 2 に示す。ヘキサメトニウムイオンの極大抑制効果が最も大きく、*N,N*-ヘキサメチレンピペリジニウムイオン, Et_4N^+ の順に減少する。最も極大抑制効果の大きいヘキサメトニウムイオンを添加した場合も、Fig. 1 でみられたと同様な波形変化を示し、限界電流値を減少させなかった。亜鉛イオンは拡散支配で還元されるという性質も保たれた。

ヘキサメトニウムイオンの濃度がわずかに増加すると、極大波の頂点電位での滴下時間が大きく変化した。例えば、ヘキサメトニウムイオンが 0.02 mmol dm^{-3} から、0.029 mmol dm^{-3} へ増加すると滴下時間は 14.3% 減少した。そこで、極大波の頂点電位での滴下時間の変化を極大抑制剤濃度の変化で割ったもの ($\Delta t_d/\Delta c$) を求めてみると、ヘキサメトニウムイオンの場合は $-92.4 s mmol^{-1} dm^3$, *N,N*-ヘキサメチレンピペリジニウムイオンの場合は $-0.32 s mmol^{-1} dm^3$ となった。極大波の頂点電

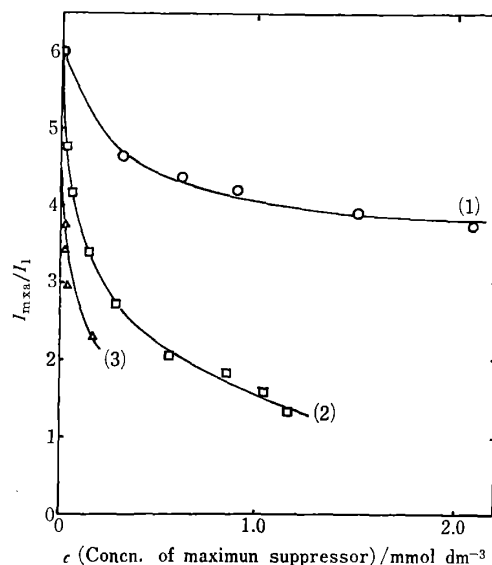


Fig. 2 Relationship between concentration of maximum suppressors and the value of maximum current divided by limiting current in HMPA solution at 25.0 °C

(1) Et_4NClO_4 ; (2) *N,N*-Hexamethylenepiperidinium perchlorate; (3) Hexamethonium perchlorate; $[Zn^{2+}]$: (1) 0.909, mmol dm^{-3} , (2), (3) 1.311 mmol dm^{-3} ; Bu_4NClO_4 : 0.05 mol dm^{-3} ; DME-A

位での1滴の間の電流 (I) 及び時間 (t) の対数をとると、ヘキサメトニウムイオンが、0.02 mmol dm^{-3} や 0.029 mmol dm^{-3} では傾斜が 0.6 で 2/3 に近かったが、0.16, mmol dm^{-3} に増加させると、傾斜が 0.6 と 0.4 になって直線が折れ曲がった。電極表面上での亜鉛イオンの吸着の状態に変化が起きたことを意味している。

以上のように、これらの極大抑制剤の濃度が亜鉛イオンとほぼ同程度の濃度である場合には、亜鉛イオンの極大波を減少させ、拡散電流を減少させなかった。しかし、亜鉛イオンに対して、50 倍~100 倍の高濃度の極大抑制剤を用いると、亜鉛イオンの還元波は極大波を伴わなかったが、限界電流値の小さい還元波となった。波形解析から、非常に非可逆であった。例えば、50 mmol dm^{-3} Et_4N^+ の溶液中で亜鉛イオンの還元波の波形解析は 220 mV であった。

Bu_4NClO_4 溶液中でのコバルト(II)イオンの還元波 ($E_{1/2} \cong -1.7 V$) も大きい極大波を伴った (ただし、限界電流に対して極大波の電流は約 2.5 倍であった)。水銀柱を変化させて限界電流を検討した結果、この限界電流も拡散支配の還元電流であった。コバルトイオンの還元波に対する Et_4N^+ , *N,N*-ヘキサメチレンピペリジニウムイオン, ヘキサメトニウムイオンの効果は亜鉛イオンの場合と同様の極大抑制効果であった。つまり、こ

れらはコバルトイオンの拡散電流値にはほとんど影響を与えず、極大波のみを減少させた。

バリウムイオンの還元波は、過塩素酸リチウム中では大きい極大波を伴う ($E_{1/2} = -2.4$ V, ただし, Bu_4NClO_4 中では極大波を伴わない)²⁾. この場合には, Et_4N^+ , N, N -ヘキサメチレンピペリジニウムイオン, ヘキサメトニウムイオンの極大抑制効果は大きすぎて極大波抑制に使用できなかった. Fig. 3 に, 本文中の極大抑制剤のうちで最も抑制効果の弱い Et_4N^+ を添加したときのバリウムイオンの還元波を示す. バリウムイオンの極大波ばかりでなく, 限界電流値も著しく減少した. バリウムイオンとはほぼ同程度の濃度の Et_4N^+ が存在すると, バリウムイオンの還元波は全くみられなかった. 更に支持電解質であるリチウムイオンの還元波もみられなくなった. N, N -ヘキサメチレンピペリジニウムとヘキサメトニウムイオンの場合には, バリウムイオンの $1/3$ の濃度で, バリウム, リチウムの両イオンの還元波が全く抑えられた.

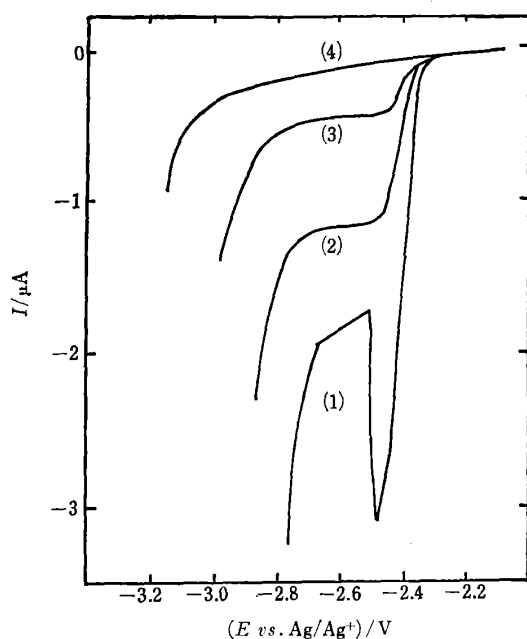


Fig. 3 Effect of Et_4N^+ in the case of Ba^{2+} in HMPA solution at 25.0 °C

Et_4N^+ : (1) 0 mmol dm^{-3} , (2) 0.249 mmol dm^{-3} , (3) 0.495 mmol dm^{-3} , (4) 1.456 mmol dm^{-3} ; Ba^{2+} : 1.02 mmol dm^{-3} ; $LiClO_4$: 0.05 mol dm^{-3} ; DME-B

Fig. 4 に示すように, -1.7 V, -2.4 V において滴下時間は, ヘキサメトニウムイオン $< N, N$ -ヘキサメチレンピペリジニウムイオン $< Et_4N^+ < Bu_4N^+ < Li^+$ の順に大きかった. このことより, -1.7 V, -2.4 V にお

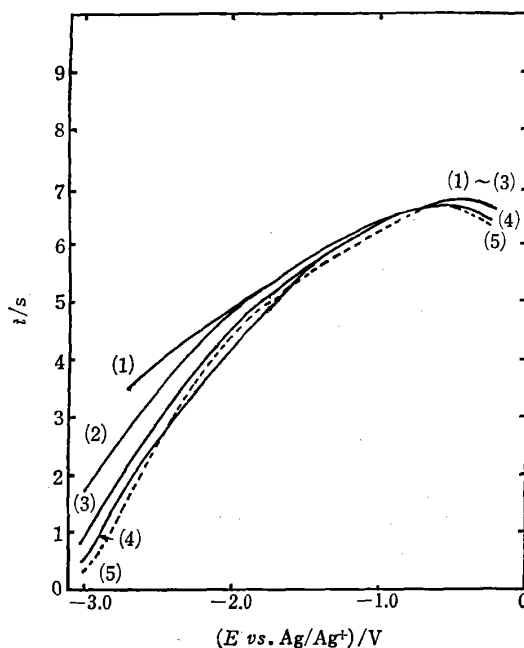


Fig. 4 Electrocapillary curves in HMPA solution at 25.0 °C

(1) $LiClO_4$; (2) Bu_4NClO_4 ; (3) Et_4NClO_4 ; (4) N, N -Hexamethylenepiperidinium perchlorate; (5) Hexamethonium perchlorate; Each in 0.05 M; DME-A

いてはヘキサメトニウムイオン $> N, N$ -ヘキサメチレンピペリジニウムイオン $> Et_4N^+$ の順に水銀電極表面上に強く吸着されている. これより水銀電極表面上に吸着されやすいものほど極大抑制効果が大きいと思われる.

4 結 論

非水溶液中においては, 金属イオンの還元波は極大を伴うことが多い. テトラアルキルアンモニウムイオンをこれらの極大波の抑制剤として用いることができる. 例えば, ヘキサメチルホスホルアミド中での亜鉛イオンやコバルトイオンの還元電位は約 -1.7 V であるが, 大きい極大波を伴っている. このときに, テトラエチルアンモニウムイオン, N, N -ヘキサメチレンピペリジニウムイオン, ヘキサメトニウムイオンによって極大波を減少させ, 拡散電流の測定を容易にすることができる. ところが, 更に負電位で還元されるバリウムイオン (-2.4 V) の場合には, これらの極大抑制剤は, 復極剤であるバリウムイオンの還元を全部抑えてしまう. このように, 極大抑制効果が強すぎることもあるので注意を要する. これらの極大抑制効果は, 水銀電極表面上への吸着とかかわりがある.

文 献

- 1) C. K. Mann, K. K. Barnes: "Electrochemical Reactions in Nonaqueous Systems", p. 447 (1970), (Marcel Dekker, Inc., New York).
- 2) S. Sakura: *J. Electroanal. Chem.*, **80**, 315 (1977).
- 3) S. Sakura: *J. Electroanal. Chem.*, **80**, 325 (1977).

☆

Polarographic maximum suppressor against the metal ion's reduction in non-aqueous solutions. Sachiko SAKURA (Department of Chemistry, Hamamatsu University School of Medicine, Handa-cho, Hamamatsu-shi, Shizuoka)

In aprotic solutions of inorganic ions there are many polarographic data on the reduction wave often accompanied by the maximum wave, and this makes accurate measurements of half wave potentials impossible. For instance in tetrabutylammonium perchlorate (Bu_4NClO_4)-hexamethylphosphoric triamide (HMPA) solution, the zinc ion showed a large, diffusion controlled reduction wave, but accompanied by a large maximum ($E_{1/2} = -1.7$ V). In the case of cobalt ion, the polarographic reduction was similar

to the zinc ion. Tetraethylammonium ion (Et_4N^+), *N,N*-hexamethylenepiperidinium ion ($5\text{N}6^+$), hexamethonium ion were found to be very good maximum suppressors for these cases, and the effect was more enhanced in the order of $\text{Et}_4\text{N}^+ < 5\text{N}6^+ < \text{hexamethonium ion}$. In the case of barium ion ($E_{1/2} = -2.4$ V) in Li^+ -HMPA, effects of the three maximum suppressors were too strong and Ba^{2+} could not be reduced at a certain concentration of the suppressor. The drop time of mercury at -1.7 V and -2.4 V became shorter in the order of hexamethonium ion $< 5\text{N}6^+ < \text{Et}_4\text{N}^+ < \text{Bu}_4\text{N}^+ < \text{Li}^+$, which suggests the order of adsorption of these ions on the mercury electrode.

(Received Jan. 9, 1980)

Keywords

Hexamethylphosphoric triamide
 Maximum suppressor
 Non-aqueous solution
 Polarography
 Tetraalkylammonium ion