Tollen's 試薬を用いるテレフタル酸中の テレフタルアルデヒド酸の定量法*

小田 伸彬, 小野 成男, 松森 英樹**

Tollen's 試薬を用いるテレフタル酸 (TPA) 中のテレフタルアルデヒド酸 (TAA) の定量法について研究した。その結果、小型ガラス容器中に TPA100 mg をひょう取し、Tollen's 試薬 3 ml を添加溶解し、容器の下にろ紙を敷き、水を入れ、ろ紙を敷いた容器を対照として試薬添加後 12~13 分で 440m μ の反射率を測定し、あらかじめ作成してある検量線を用いて定量する方法により、従来定性分析にしか用いられていなかった銀鏡法を定量化することを可能にした。本法での結果はポーラログラフ法とよく一致し、ポーラログラフ法より操作が簡易である。分析時間は 20 分以下であり、TAA の定量下限は約 0.005% である。

1 緒 言

合成繊維であるポリエチレンテレフタレート (PET) の原料であるテレフタル酸 (以下 TPA と略記) 中には繊維の品質をわるくする種々の微量不純物の含有が知られているが、*p*-キシレンの酸化により製造された TPA 中にはテレフタルアルデヒド酸 (以下 TAA と略記) の混入が知られており、これを除去する方法も種々研究されている。この TPA 中の TAA の定量法としては一般にポーラログラフ法¹⁾が用いられているが、このほかイオン交換樹脂により分離して吸光光度法を用いる方法²⁾も知られている。しかし、*p*-キシレンの酸化により製造される TPA 中のアルデヒドは主として TAA であり、TPA 中のアルデヒド量を求めることで TAA を定量してもさしつかえない場合が多い。このため、ポーラログラフ法やイオン交換樹脂法よりもより簡便なアルデヒドの定量法を採用することができる。アルデヒドの定量法としては古くから多くの方法が知られているが、TPA は常温では多くの溶媒に対し不溶解性であり、アルカリ性溶液のみに溶解するためアルカリ性の試薬を用いる方法が好ましい。このため、著者らはアルカリ性の試薬である Tollen's 試薬を用いて TPA 中の TAA を定量する方法について検討した。Tollen's 試薬を用いる方法は一般に銀鏡法³⁾として微量アルデヒドの検出に広く用いられているが、肉眼で比較する方法であるため定量ができにくいので、この方法を検討し反射光を用いて迅速、簡単に

定量する方法を考案した。

2 試薬および装置

2.1 試 薬

Tollen's 試薬

第 1 液：水酸化ナトリウム 10% 水溶液。

第 2 液：硝酸銀の 10% アンモニア水 (比重 0.923) 溶液。

使用直前両液を等量ずつ混合して使用する。

アルカリ溶液：アンモニア水および 10% 水酸化ナトリウム溶液を等量ずつ混合したもの。

TPA：ジメチルテレフタレートを加水分解し精製したもの。

TAA：試薬特級品。

2.2 装 置

反射率の測定には島津 QB50 型分光光度計付属反射装置を用い、光源にはタングステンランプを用いた。

試料容器は内径約 25 mm、深さ約 10 mm、内容積約 4 ml の小型ガラスビーカーを作り使用した。

3 実験および結果

3.1 測定方法

反射率の測定はまず水 3 ml を入れた対照容器の下にろ紙 (東洋ろ紙 No. 2) を敷き、この状態で光を照射したときの反射率を 100% にあわせたのち、試料容器に TPA を入れ Tollen's 試薬を加えて溶解し、対照容器と同様にろ紙を敷いて反射率を測定する。

3.2 試料ひょう取量

試料容器中に入れる Tollen's 試薬は 3 ml が適量で

* 反射光による分析法に関する研究 (第 2 報)。第 1 報は小田伸彬、小野成男：本誌、15, 1315 (1966)

** 日本曹達(株)理化学研究所：富山県高岡市向野本町

あるので、3 ml の試薬に溶解する TPA の量について検討した。その結果、室温で 3 分間程度で完全に溶解する量は 100 mg 程度であり、150 mg 以上の TPA を用いると溶解にかなりの時間がかかるため好ましくないことがわかった。このため、試料ひょう取量は 100 mg とした。しかし、TAA の濃度が定量範囲以上に濃い場合には当然ひょう取量を減らさねばならないが、ひょう取量を減らすと Tollen's 試薬を加えて溶解した場合に測定溶液のアルカリ濃度が変わってくる。すでに知られているようにアルカリ濃度の変化は溶液の着色に影響を与えるので、常に条件を一定にして測定するために、試料中の TAA 濃度が濃いためにひょう取量を 100 mg より減らした場合は、その減らした量だけ精製 TPA を添加し、TPA の量はいつも 100 mg であるようにした。

3.3 測定波長

TAA 約 0.02% 含有の TPA を 100 mg ひょう取し、試薬 3 ml に溶解し、各波長での反射率を測定した。この結果、反射スペクトルは 400~500 m μ 領域で非常に幅広い形の吸収を示し、440 m μ 付近で極大吸収を示したので、測定波長として 440 m μ を選定した。なお、TAA の濃度がうすい場合は濃い場合よりも極大吸収波長がわずかに短波長側に移動する傾向がみられたが、吸収は非常に幅広い形であるので、TAA の濃度に関係なく 440 m μ を測定波長としてもさしつかえない。

3.4 呈色の経時変化

TPA に Tollen's 試薬を添加すると、含有しているアルデヒド量に応じて経時的に溶液が黒ずんできた。このため、試薬添加後の溶液の反射率の経時変化について検討した。

TAA 約 0.04% および約 0.15% を添加した TPA の反射率の経時変化（溶解時間を含める）を 440 m μ で測定した結果は Table I のとおりである。

Table I Relation between standing time and reflectance

Concn. of TAA(%)	Time (min)									
	4	6	8	10	12	14	16	18	20	40
	Reflectance (%)									
0.04	73	71	68	67	66	66	65	64	63	60
0.15	42	37	34	32	31	31	30	30	29	27

Table I の結果、反射率の測定は TPA に試薬を添加後 12~13 分で測定するのが好ましいことが認められた。

3.5 検量線

TAA を TPA に添加し 0~0.12% の濃度範囲で 12 種の添加試料を調製し、各試料とも 100 mg をひょう取し、Tollen's 試薬 3 ml を添加溶解して 12 分後に 440 m μ の反射率を測定した。測定結果を Fig. 1 に示す。

Fig. 1 Relation between reflectance and concentration of TAA in TPA

Fig. 1 の曲線を直線化して検量線を作成する方法はいろいろあるが、本法では鳥取⁹⁾と同様にして直線化を試みた。すなわち、Fig. 1 の曲線の形から TPA 中の TAA の量 (C) は反射率 (R) と逆比例の関係に近いことが推定できる。さらに極限值 (β) を考慮すれば C と R との間には次の (1) 式の関係が成立することが予想できる。ただし、 β は 2.2 で記した試料容器を用いて試薬 3 ml (液層約 6 mm) を添加した場合に溶液がじゅうぶん黒くなくても残る極限反射率であり、容器および液量などの条件が変われば当然変化する値である。

$$C = \alpha \times \frac{100 - \beta}{R - \beta} \quad \dots\dots\dots (1)$$

ただし、 α は比例定数。

$C=0$ の場合、 R が 100 になるように分光器を調節してサンプルの反射率を測定するため、 $R=100$ のときに $C=0$ になるように (1) 式を書き換えれば (2) 式となる。

$$C = \alpha' \left(\frac{100 - \beta}{R - \beta} - 1 \right) = \alpha' \left(\frac{100 - R}{R - \beta} \right) \quad \dots\dots\dots (2)$$

ここで

$$\frac{100 - R}{R - \beta} = f(R) \quad \dots\dots\dots (3)$$

とおけば

$$C = \alpha' \times f(R) \quad \dots\dots\dots (4)$$

となる。

β の値は外そう法によっても求められるが、直線性のよい検量線を作成するために $f(R)$ が C に最も比例するように試行錯誤的に β の値を求めると、 $\beta = 10$ となり、この値を用いたときの C と $f(R)$ の関係を求めると Fig. 2 のように TAA の濃度が 0.1% 以下では直線になることがわかった。

Fig. 2 Calibration line of TAA

この直線を TAA の検量線として用いることにする。

3.6 妨害物質

ポリエステル原料としての TPA は純度がよいので妨害物質となりうるものは少ないが、着色化合物の微量の含有もときにはありうる²⁾。このため、試料に Tollen's 試薬を添加して測定すると同時に、別の試料容器に硝酸銀を含まないアルカリ溶液（アンモニア水および 10% 水酸化ナトリウム溶液を等量ずつ混合したもの）で試料を溶解し、Tollen's 試薬を用いた場合と同様に反射率を測定する。いま、Tollen's 試薬を用いた場合の反射率を R 、アルカリ溶液（硝酸銀を含まないもの）を用いた場合の反射率を R' とする。 R および R' からそれぞれ $f(R)$ および $f'(R)$ を求めて両者の差

$$f''(R) = f(R) - f'(R) \quad \dots\dots\dots (5)$$

から $f''(R)$ を求めて Fig. 2 の検量線からアルデヒド含量を求めることができる。

3.7 再現性

2 種の試料につき 5 回のくりかえし測定を行ない、反射率の再現性を求めた結果は Table II のとおりである。

Table II Repetition of measurement

Experiment No.	Reflectance (%)	
	Sample 1	Sample 2
1	48.0	79.5
2	47.0	80.0
3	47.5	80.0
4	47.0	80.0
5	47.0	79.0

Table II の結果、本法による反射率測定の見現性は比較的良好ことが認められた。

4 定量法

上記の実験結果から次の定量法を考案した。

TPA 100 mg を二つの試料容器にそれぞれひょう取する。一方の容器には Tollen's 試薬を、他方の容器にはアルカリ溶液のそれぞれ 3 ml をピペットを用いて添加し、ガラス棒でかき混ぜて完全に溶解する。対照容器には水を 3 ml 入れ、容器の下にろ紙を敷いて反射装置に固定し、波長 440 mμ, スリット幅 0.73 mm で反射率を 100% に合わせる。Tollen's 試薬を添加した容器は対照容器と同様にろ紙を敷いて試薬添加後 12~13 分で反射率を測定し、引き続きアルカリ溶液を添加した容器についても同様に測定する。妨害物質が認められない場合は $f(R)$ から、認められた場合は $f''(R)$ からそれぞれ検量線によって TAA の含有率を求める。本法によれば 0.005% 程度までの TAA を定量でき、分析所要時間は 1 試料の場合で 20 分、多数試料を分析する場合は 1 試料あたりの分析時間をさらに短縮することができる。

5 ポーラログラフ法との比較

各種 TPA 中の TAA について本法とポーラログラフ法により、それぞれ定量した結果の比較を Table III に示す。

ポーラログラム測定装置は柳本製高感度 PA 201 型で、く形波を使用し、定量条件は次のとおりである。

Table III Comparison of this method with polarography

Sample	TAA (%)	
	This method	Polarography
A	0.10	0.09
B	0.12	0.11
C	0.28	0.27
D	0.05	0.06

緩衝溶液: $\text{NH}_4\text{OH}-\text{NH}_4\text{Cl}$

pH: 9.0

記録計感度 (R_s): $0.01 (\mu\text{A}/\text{mm})$

水銀滴下速度: 3.3 sec

$E_{1/2}$: -1.24V (vs. S. C. E.)

Table III の結果, 本法とポーログラフ法とは比較的よい一致を示すことが認められた。

終わりに, 本研究の発表を許可された日本曹達株式会社上司各位に深く謝意を表し, また実験に協力された太野垣孟君に対し感謝いたします。

文 献

- 1) 西山正孝, 丸山正生, 浜口 博: 本誌, **12**, 150 (1963).
- 2) 舟阪 渡, 小島次雄, 武島源二, 木本実美: 同上, **11**, 434 (1962).
- 3) 船久保英一: “有機化合物確認法”, 上巻, p. 325 (1955), (養賢堂).
- 4) 鳥取更太郎: 本誌, **9**, 1006 (1960).
- 5) 重康素夫, 尾崎多計雄: 工化, **68**, 304 (1965).

☆

Determination of terephthalaldehydic acid in terephthalic acid with the Tollen's reagent.

(Study on analytical method by reflected light. II.). Nakaaki ODA, Shigeo ONO and Hideki MATSUMORI (Physical and Chemical Research Laboratory, Nippon Soda Co., Ltd., Takaoka-shi, Toyama)

Determination of terephthalaldehydic acid (TAA) in terephthalic acid (TPA) with the Tollen's reagent was investigated, whereby 100 mg of TPA added with a known amount of TAA was weighed out into a small glass vessel and 3 ml of the Tollen's reagent was added to be dissolved completely. A sheet of filter paper was placed under the vessel, and the per cent reflectance at $440\text{m}\mu$ was measured at 12~13 minutes after the addition of the reagent against water in a similar vessel on a filter paper. In this case the following equation held between the concentration (C) of TAA and the percent reflectance (R),

$$C = \alpha \left(\frac{100 - R}{R - 10} \right)$$

where α is a constant.

This fact provides a calibration line and the silver mirror procedure hitherto been used only qualitatively has been quantized. The results by the proposed method agreed well with those by polarography, and the procedure was much simpler in the proposed method. An analysis required less than 20 minutes, and the lower limit of determination of TAA was about 0.005%.

(Received Oct. 28, 1966)

アルキルピリジニウム塩の熱分解ガスクロマトグラフィー*

宇野 豊三, 宮嶋 孝一郎, 中川 照真**

N -アルキルピリジニウム塩の熱分解反応については, 低級アルキルピリジニウム塩におけるラーデンプルグ転位反応が知られているのみである。しかし, 界面活性剤領域の高級アルキルピリジニウム塩について, これを封管中 300°C で加熱分解するときには, ラーデンプルグ転位反応は起こらず, 対応するアルキル基を持つアルキルハライド, n - α -オレフィンおよびピリジンを生成した。また, N -アルキルピリジニウム塩をエタノール溶液とし, ガスクロマトグラフ試料室中, 300°C で加熱分解したときには, アルキル鎖長の大小を問わず転位反応は起こらず, アルキルハライドおよびピリジンのみを生成した。このアルキルハライドのピークを用いて, アルキルピリジニウム塩の親油性基の分析を行ない, 熱分解機構に関して検討を加えた。

1 緒 言

著者らは, さきにベンザルコニウム塩の熱分解ガスク

ロマトグラフィー¹⁾について報告を行なったが, 今回同じカチオン界面活性剤の一つであるアルキルピリジニウム塩を取り上げて熱分解機構を検討し, あわせてその親油性基の分析への応用を考慮して定量的取り扱いに関して研究を行なった。

長鎖アルキルピリジニウム塩は殺菌, 消毒剤などとしては用いられるカチオン界面活性剤の一つであるが, そ

* 界面活性剤の定量 (第 10 報). 第 9 報は宇野豊三, 宮嶋孝一郎, 中川照真: 本誌, **15**, 584 (1966)

** 京都大学薬学部薬品分析学教室: 京都市左京区吉田下阿達町