クレゾールの NMR 法による定量分析

和井内 徹*, 鈴木 庸一**

オルト, メタ, パラクレゾールをメタノール-水中で NMR スペクトルを測定した結果, 三つのメチル基のシフト差が定量分析に利用できる程度であることがわかった. そこで定量方法として最適濃度を決め, 飽和現象についても検討した. クレゾール 11 mol%, メタノール 22 mol%, 水 67 mol% の混合割合のときに三つのメチル基の分離がよく 0.04 ppm 以上になり, 高磁場側からパラ, メタ, オルトメチルの順にシャープな吸収スペクトルが得られた. この濃度で NMR スペクトルを各混合比を変えて測定し, ピーク高さ比較法で標準偏差 2.4% 以内の誤差で従来の方法より容易に定量できることを見いだした. また, 市販のクレゾール混合物についても定量し従来法と比較した.

1 緒 言

コールタール成分のクレゾール混合物中の三つの異性体の定量は化学的分析方法¹⁾, 赤外線法による定量²⁾のなどが従来用いられている. NMR 法によるクレゾール 3 種類の異性体の定量分析への応用は直接非破壊で測定でき, しかもプロトン数に比例したスペクトルが得られるので, Dietrich ら³⁾はフェノール混合物中の水酸基のシグナルが溶媒を選択すると分離することから各成分を定量している. 著者らは溶媒を選択してクレゾール異性体の三つのメチルのシグナルが分離することを見いだし定量精度についても検討した.

オルト, メタ, パラクレゾールのメチル基の溶媒効果の測定⁴⁾はいくつかなされているが, 溶媒を選択しても単一溶媒では各メチル基のシフト差は小さく定量分析には利用できない. また 2 種類以上の混合溶媒を用いた場合の溶媒効果を測定した報告は見あたらない. 著者らはクレゾールのメチル基の化学シフトを水-メタノールの混合溶媒中で測定したところ, クレゾール-水-メタノールの 3 成分系ではメチル基はかなりシフトし水-メタノールの濃度を選ぶと 3 異性体のメチル基のシフト差がそれぞれ 0.04 ppm 以上となり, 定量分析に利用できることがわかったので報告する.

2 実 験

2.1 装置および試薬

装置は日本電子製 JNM-C60 型を使用しスピニングをかけ, 掃引速度 5 分, 45°C で測定した. 試料管は 0.0600 g/ml ナフタレン 四塩化炭素溶液 によって 積分

強度を測り, 偏差 1.00% 以内のものを同一管とみなして用いた.

クレゾールは 東京化成特級品を NMR 測定によりシグナルの強度を大きくしても, 他のメチル基のシグナルがないことを確かめたうえで用いた.

3 実験結果および考察

3.1 オルト, メタ, パラクレゾールの溶媒効果

オルト, メタ, パラクレゾールを正ヘキサン, ベンゼン, ピリジン, 四塩化炭素, メタノール, シクロヘキサンに溶かした場合には, 濃度を変えても 3 種類のメチル基には大きな差がなく同時に 3 本のピークを示さない. しかし溶媒に水-メタノールの混合液を用いた場合には濃度によってかなり各メチルが動くことがわかった. す

Fig. 1 Concentration dependence of methyl proton chemical shift for *o*-, *m*- and *p*-cresol in methanol and water solution

Water was added to saturation. —○— *o*-Cresol, —×— *m*-Cresol, —●— *p*-Cresol

* 日本大学理工学部: 東京都千代田区神田駿河台

** 日本大学生産工学部: 千葉県習志野市大久保 5 丁目

なわら、メタノール-クレゾール2成分系ではメタノール中のクレゾール濃度が14 mol%までは、オルト、メタ、パラが1本に重なり、20 mol%ではオルト、メタが、35 mol%以上になるとメタ、パラが重なるが、これらに水を飽和まで加えたときのメチル基のシフトをFig. 1に示す。

シフトは低磁場側からオルト、メタ、パラの順になり、クレゾールが5 mol%以上では各メチルのシフトの差が0.04 ppm以上になることがわかる。そこでオルト、メタ、パラをそれぞれ等量ずつ混合して化学シフトを測定した結果をFig. 2, Fig. 3に示す。Fig. 2ではクレゾール混合物を13.8 mol%にし水とメタノールの割合を変えたもので、水が10 mol%のときはオルト、メタが1本のシグナルになるが水が増加するにしたがって3成分の分離が大きくなり、水が飽和に近い状態では各クレゾールのシフト差が0.04 ppm以上になる。オルト、メタ、パラそれぞれについて行なった結果のFig. 1からFig. 2のスペクトルは高磁場側からパラ、メタ、オルトのメチル基の順であることがわかる。Fig. 3ではメタノールの濃度を22 mol%にした場合のクレゾール-メタノールの割合を変えたもので、クレゾール濃度が高くなるにしたがって低磁場側に移り、クレゾール濃度が10~20 mol%が3種の異性体の分離がよい。これらの結果から、溶媒のない場合には水酸基に近いオルトメチルがメタ、パラメチルより低磁場にあるが水-メタノール溶媒でうすめてゆくと、オルトメチルは高磁場にシフトし、メタ、パラメチルは低磁場にシフトすることか

Fig. 2 Concentration dependence of methyl proton chemical shift for *o*-, *m*- and *p*-cresol in methanol and water solution

Concentration of cresol: 13.8 mol%, —○— *o*-Cresol, —×— *m*-Cresol, —●— *p*-Cresol

Fig. 3 Concentration dependence of methyl proton chemical shift for *o*-, *m*- and *p*-cresol in methanol and water solution

Concentration of methanol: 22.0 mol%, —○— *o*-Cresol, —×— *m*-Cresol, —●— *p*-Cresol

ら、溶媒との水素結合と解離とによりメタとパラメチルにシフト差ができるものと考えられる。

3.2 ピーク高さ比較法による定量

オルト、メタ、パラクレゾールの水-メタノール中の溶媒効果によって三つの異性体のメチルの化学シフト差が大きいのはFig. 2, Fig. 3からクレゾールを13.8 mol%に一定したところでは水が40~64 mol%, メタノール47~22 mol%のときに、メタノールを22 mol%にした場合にはクレゾール8~20 mol%, 水70~56 mol%であることがわかる。そこでクレゾールの三つのメチルの最も分離のよいところでもクレゾール濃度による化学シフトの変化の少ない濃度を選びクレゾール11 mol%, メタノール22 mol%, 水67 mol%を定量操作とした。この混合割合で3種のクレゾール量を変えたスペクトルをFig. 4に示す。各メチルのシフト差は0.04 ppmであるが積分法では困難であるので、ピーク高さ比較法¹⁰⁾を用いて定量方法とした。

3.3 飽和の影響

NMRによる定量分析でピーク高さを比較する場合、ピーク高さがプロトン数に比例することが必要で飽和の影響を調べる必要がある。そこで上記定量条件でRFレベルを変化させて測定した結果をFig. 5に示す。この結果から測定温度45°Cでオルト、メタ、パラクレゾールとも飽和しないところで測定した。

Fig. 4 NMR spectra of cresol mixtures

<i>o</i> -Cresol (%)	70.0	15.0	15.0	33.3	45.0
<i>m</i> -Cresol (%)	15.0	70.0	15.0	33.3	10.0
<i>p</i> -Cresol (%)	15.0	15.0	70.0	33.3	45.0

Fig. 5 Relationship between RF level and integrated intensity of methyl proton of *o*-, *m*- and *p*-cresol—○— *o*-Cresol, —×— *m*-Cresol, —●— *p*-Cresol

3.4 検量線

オルト, メタ, パラクレゾールをそれぞれ混合割合を変えた 15 点について NMR スペクトルを測定し, そ

Fig. 6 Calibration curves

—○— *o*-Cresol, —×— *m*-Cresol, —●— *p*-Cresol

のピーク高さ比をとり 検量線を作ると Fig. 6 のようになり, その偏差は Table I に示すとおりである. この検量線により, クレゾール各異性体の相対濃度 10 mol% より 90 mol% までは完全な直線になる. 一般に NMR スペクトルでは吸収高さはプロトン数に比例するが, 0.04 ppm ずつの分離だと実際に得られた吸収の高さは機械のレスポンスに影響されるためメタクレゾールの吸収が理論値より小さくなるものと考えられる. そのため相対濃度 10 mol% 以下および 90 mol% 以上のときに誤差が大きくなり相対誤差で 4% 以上になる. 標準偏差

Fig. 7 NMR spectra of commercial *p*-cresylic acid

Table I Analytical results and their deviations

Concentration of cresol (x)	o-Cresol		m-Cresol		p-Cresol	
	Peak height	Deviation	Peak height ratio (y_m)	Deviation	Peak height ratio (y_p)	Deviation
5	0.084	0.004	0.073	0.011	0.069	-0.029
10	0.112	-0.013	0.118	0.014	0.169	0.025
15	0.180	0.009	0.160	0.014	0.182	-0.007
20	0.218	0.002	0.196	0.007	0.242	0.007
25	0.267	0.006	0.236	0.005	0.276	-0.004
30	0.306	-0.001	0.271	-0.002	0.342	0.016
35	0.345	-0.007	0.310	-0.005	0.381	0.009
40	0.399	0.001	0.348	-0.010	0.423	0.006
42.5	0.430	0.009	0.366	-0.013	0.445	0.005
50	0.504	0.015	0.428	-0.014	0.494	-0.015
60	0.580	0.000	0.498	-0.029	0.592	-0.008
70	0.640	-0.031	0.592	-0.019	0.676	-0.015
80	0.720	-0.041	0.667	-0.029	0.768	-0.015
90	0.865	0.013	0.784	0.004	0.884	0.010
95	0.931	0.033	0.888	0.066	0.931	0.011
Standard deviation		0.019		0.024		0.015
Equation of calibration curve	$y_o = 0.0342 + 0.00909x$		$y_m = 0.0196 + 0.00845x$		$y_p = 0.0522 + 0.00913x$	

はオルト 0.019, メタ 0.024, パラ 0.015 となるが, クレゾール異性体の相対濃度 10 mol% より 90 mol% までは赤外線法より分析精度がよい。

3.5 分析例

市販のメタクレゾール酸 (1号) 中の各異性体の定量を行なった。その NMR スペクトルを Fig. 7 に示す。メタクレゾール酸中にはキシレノールが含まれるのでメタクレゾール酸の NMR スペクトルをとり, τ 値で 2.0 ppm のメチル基の積分値 40.60cm と 8.0 ppm の水酸基の積分値 12.41cm より次式を用いて計算し残分 90.95 mol% をクレゾール混合物として定量した。その結果を Table II に示す。

$$\text{キシレノール (mol\%)} = \frac{100}{3} \cdot \frac{a}{b} - 100$$

a : メチル基の NMR 積分値

b : 水酸基の NMR 積分値

この結果からメタクレゾール酸中のメタクレゾールの定量分析にはよい結果が得られた。

Table II Comparison of methods for determination of commercial m-cresylic acid

	NMR (%)	JIS ¹⁾ (%)
o-Cresol	5.4	
m-Cresol	55.3	54.7
p-Cresol	30.3	

4 結 言

オルト, メタ, パラクレゾールを水-メタノール混合溶媒中で NMR スペクトルを測定すると, 三つの異性体のメチル基のケミカルシフトに差ができることを見いだした。このケミカルシフト差を利用して 3 種混合物の定量が容易にできることを明らかにし, NMR 法による 3 種クレゾール異性体の定量分析法として利用できることを示した。

(昭和 42 年 4 月 1 日, 日本化学会第 20 年会において講演)

文 献

- 1) JIS K 8304~6 (1961).
- 2) 武内次夫, 倉谷健治: 工化, **54**, 715 (1951).
- 3) R. A. Friedel, L. Pierce, J. J. McGovern: *Anal. Chem.*, **22**, 418 (1950).
- 4) D. H. Whiffen, H. W. Thompson: *J. Chem. Soc.*, **1945**, 268.
- 5) 田中誠之: 本誌, **5**, 109 (1955).
- 6) 石川 孟, 山田 侃, 木村基三郎: コールター, **18**, 89 (1966).
- 7) M. W. Dietrich, J. S. Nash, R. E. Keller: *Anal. Chem.*, **38**, 1479 (1966).
- 8) I. Yamaguchi: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **34**, 1602 (1961).
- 9) 佐藤俊夫, 三上康子: 工化, **68**, 1401 (1965).
- 10) 武内次夫, 山崎 満: 同上, **68**, 1313 (1965).

☆

NMR analysis of cresols. Tohru WAINAI* and Yohichi SUZUKI** (*Department of Industrial Chemistry, Faculty of Science & Engineering, Nihon Univer-

sity, Chiyoda-ku, Tokyo; ** Department of Industrial Chemistry, College of Industrial Technology, Nihon University, Narashino-shi, Chiba-ken)

To obtain a convenient method for determining *o*-, *m*- and *p*-cresols in their mixture, the NMR technique was investigated. The mixtures of cresol isomers in methanol and water were found to give NMR spectra including three methyl peaks sufficiently resolved for the determination of each component. The best resolution of these peaks was obtained in the

mixture of 11 mole% cresols, 22 mole% methanol and 67 mole % water, and they were in the order of *p*-, *m*- and *o*-cresols from intense field. The heights of three peaks were proportional to the amounts of respective cresols, and the standard deviation was smaller than 2.4%. The method was applied satisfactorily to the determination of *o*-, *m*-, and *p*-cresols in metacresylic acid.

(Received Sept. 9, 1967)

共沈-浮遊法による極微量銀の分離

福田 克顕, 水池 敦*

気ほうを用いて水溶液中の ppb レベルまたはそれ以下の極微量銀を迅速に捕集分離することを試みた。すなわち *p*-ジメチルアミノベンジリデンローダニンエタノール硝酸溶液を試料溶液に加えて少量の沈殿を生成させ、さらに *n*-ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム溶液を添加したのち半融ガラスを通して空気を溶液中に導入し、生ずる気ほうとともに銀を含む沈殿を液面へ浮上させた。Ag-110m によるトレーサー実験の結果、0.1~1M 硝酸溶液 100~500 ml (一部の実験では銅 0.5 g 共存) から銀 0.02~1 μ g が 5 分以内にほぼ完全に回収できることがわかった。銀の銅についての濃縮係数は約 10^3 であった。本法は普通の *p*-ジメチルアミノベンジリデンローダニン共沈法に比較し試薬使用量が少ない、酸性度に関し適用範囲が広い、分離所要時間が短いなどの利点を持つ。本法により高純度銅中の銀を分離したのち比色定量を行ない満足すべき結果を得た。

1 緒 言

気ほうを用いて液相中に存在する目的金属成分を捕集分離する方法^{1,2)}は古くから浮遊選鉱法として実用化されており、最近では放射性廃液の処理^{3,4)}、希薄水溶液や海水中の金属の捕集⁵⁾などへ応用されつつある。この方法は大量溶液中の微量成分の迅速分離に適するといわれているが、分析化学への応用はいまだなされていないようである。

極微量成分分析では主成分から極微量目的元素を分離濃縮する方法の一つとして共沈法がしばしば用いられている。この場合担体沈殿を溶液から分離する必要があるが、普通用いられるろ過や遠心分離の方法はろ過にくい沈殿や大量溶液の迅速処理に適さない。このような場合気ほうを用いて沈殿を溶液から迅速に分離できる可能性があると考えられる。

そこで著者らは大量溶液中の極微量金属 (例として ppb レベルまたはそれ以下の銀) を *p*-ジメチルアミノ

ベンジリデンローダニン共沈法 (従来法⁶⁾を改良) で捕集したのち、界面活性剤溶液と空気からなる気ほうにより溶液から迅速に分離することを試みた。さらに本法を高純度銅中の銀の分離定量に応用して満足すべき結果を得たので、これらについて報告する。

2 装置と試薬

シンチレーションカウンター: 神戸工業製 (井戸型, EA-870W, スケーラー SA-250)。

光電光度計: 平間理化製 (微量試料用 V 型, 5cm ミクロセル使用)。

放射性標準銀溶液: 1M 硝酸に Ag-110m (比放射能 0.82 mc/mg, ~0.1M 硝酸溶液, The Radiochemical Centre 製) を添加して調製 (0.02 μ g Ag/ml)。

界面活性剤溶液: *n*-ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (以下 DBS と略記, 東京化成から購入) をエタノールから再結晶して精製したのち水に溶解して調製し (0.2 mg DBS/ml), 5 時間以内に使用した。

ローダニンエタノール硝酸溶液: *p*-ジメチルアミノベンジリデンローダニン (以下ローダニンと略記) 100 mg をエタノール約 0.1 ml で湿潤させ、濃硝酸を加えて溶

* 名古屋大学工学部: 名古屋市千種区不老町 1 丁目