Table VI Calcium and magnesium in seaweeds (mg/g-ash)

Sample	Calcium found		Magnesium found	
	Proposed method	Gravimetric	Proposed method	Gravimetric
62 <i>Gelidium amansii</i>	108.8, 108.6, 109.4 108.2, 108.6, 107.0	109.8	154.8, 153.7, 154.9 155.6, 154.5, 155.3	155.2
50 <i>Gelidium amansii</i>	177.5, 176.2, 178.1 177.1, 176.0, 179.5	179.7	43.0, 45.2, 44.1 45.6, 46.1, 46.2	46.3
8 <i>Eisenica bicyclis</i>	94.8	95.2	56.1	57.2
33 <i>Sargassum serratifolium</i>	176.2	177.9	99.8	100.4
41 <i>Sargassum thumbergii</i>	76.0	76.4	46.2	46.8

行なったが、海そう中のこれら元素の分布については別に報告する。

文 献

- 1) D. J. David : *Analyst*, **87**, 576 (1962).
- 2) D. J. David : *ibid.*, **85**, 495 (1960).
- 3) L. Berry, C. M. Johnson : *Anal. Spectroscopy*, **20**, 209 (1966).
- 4) 田中義一郎, 富川昭男, 河村日佐男, 大八木義彦 : 日化, **89**, 175 (1968).
- 5) H. J. Bowen : *J. mar. biol. Ass. U. K.*, **35**, 451 (1956).
- 6) W. A. P. Black, R. L. Mitchell : *ibid.*, **30**, 575 (1952).
- 7) 山本俊夫, 藤田哲雄, 石橋雅義 : 日化, **86**, 49 (1965).
- 8) 山本俊夫 : 同上, **81**, 381 (1960).

☆

Atomic absorption spectrometric determination of strontium, calcium and magnesium in seaweeds. Tetsuo FUJITA* and Tsunenobu SHIGEMATSU**

(*Department of Chemistry, Kyoto University of Education, Fushimi-ku, Kyoto-shi; **Institute for Chemical Research, Kyoto University, Uji-shi, Kyoto-fu)

A method for the determination of strontium, calcium and magnesium in seaweeds by atomic absorption spectrochemical analysis has been examined.

For the simultaneous determination of these elements in one solution of a sample, the standard addition method was suitable for strontium and the calibration-line method was recommended for calcium and magnesium. Addition of 500 ppm of strontium and 250 ppm of calcium was effective for the elimination of influence of coexisting elements and acid for the determination of calcium and magnesium.

The condition recommended for strontium, calcium and magnesium were, respectively, wavelength 4607 Å, 4227 Å and 2852 Å, hollow cathode lamp current 13 mA, 6 mA and 7 mA, slit with 100 μ, 100 μ and 100 μ, hydrogen pressure 0.5 kg/cm², 0.5 kg/cm² and 0.4 kg/cm² and air pressure 1.0 kg/cm², 1.2 kg/cm² and 1.0 kg/cm². The instrument used was Nippon Jarrell ash atomic absorption spectrophotometer model AA-1.

(Received Sept. 29, 1969)

酸化染料とその中間体の薄層クロマトグラフィー

竹 村 功*

(1969 年 10 月 9 日受理)

染毛剤に用いられる酸化染料およびその中間体の薄層クロマトグラフィーによる定性分析を行なった。

薄層には酸化アルミニウムよりシリカゲルのほうがよく、展開溶媒は酢酸 *n*-ブチル+ベンゼン (2 : 1) の場合にスポットの移動率に差があって同定しやすかった。

市販品に適用したところ、成型基剤の除去および官能基による分画という前処理をしないで、非常によく分離同定することができた。

* マックスファクター株式会社：東京都品川区西五反田 8 丁目

1 緒 言

染毛剤に用いられる酸化染料およびその中間体の個々の分析は、今日までいろいろ行なわれている。なかでも、*p*-フェニレンジアミンについては酸化機構上の問題からクロマトグラフィーなどで詳細に研究され¹⁾²⁾、さらにフェニレンジアミンの異性体の分離分析法としてはポーログラフィー³⁾、ガスクロマトグラフィー⁴⁾、配位子交換クロマトグラフィー⁵⁾などによる方法が研究されている。

成型基剤に混和された酸化染料および中間体のいっせい分析はペーパークロマトグラフィーで研究されている⁶⁾。この場合、成型基剤の除去および官能基による染毛主剤の分画という前処理を必要とするため、手数がかり、また操作中に成分が酸化するという心配がある。

著者は薄層クロマトグラフィーによるいっせい分析を研究していたが、薄層にシリカゲルを用い、酢酸 *n*-ブチル+ベンゼン (2:1) で展開すれば、成型基剤を含んだままでもペーパークロマトグラフィーにおけるようなスポットのテーリング、および分離の不完全という問題は生じなかった。

本報は酸化染料および中間体の薄層クロマトグラフィーについて検討し、そして実際に市販製品に適用してよい結果を得たので報告するものである。

2 実 験

2.1 装 置

スプレッター、たて型展開そうなど薄層クロマトグラフィー用装置は矢沢科学 (株) 製を用いた。ガラス板は 20cm×20cm を使用した。

2.2 試 料

Table I に示したように 20 種類の酸化染料および中間体を用いた。そのなかで *p*-フェニレンジアミン、*o*-, *m*-, *p*-アミノフェノール、*o*-アミノジフェニルは第一化学 (株) 製の試薬特級品を、そのほかはすべて東京化成 (株) 製の試薬特級品をいずれもそのまま使用した。

2.3 薄 層

2.3.1 吸着剤

酸化アルミニウム：アルミナ G (E. Merck)

薄層クロマトグラフ用シリカゲル：シリカライダー (第一化学)

2.3.2 薄層作製法 吸着剤をその 2 倍量のイオン交換水に懸濁させ、常法により 20×20cm のガラス板に 250 μ の厚さの薄層を作った。風乾後、シリカゲル薄層

は 110°C で 3 時間、アルミナ薄層は 150°C で 3 時間加熱し活性化した。デシケーター中で放冷してから使用した。

2.4 展開溶媒

分離を検討する目的で、いろいろな組み合わせの溶媒を使用した。それに用いた溶媒は酢酸 *n*-ブチル、ベンゼン、エチルアルコールで、いずれも試薬特級品をそのまま使用した。そのほかイオン交換水を過マンガン酸カリウムで再蒸留した水を使用した。

おもな混合展開溶媒は次のとおりであった。

溶媒 (I)：酢酸 *n*-ブチル+ベンゼン (2:1)

溶媒 (II)：酢酸 *n*-ブチル+ベンゼン+エチルアルコール+水 (4:2:1:1)

2.5 試料の塗布と展開法

試料をエチルアルコールまたはクロロホルムに溶かしそれをマイクロピペットを用いて薄層の下端から約 2cm の位置に直径が 2~3 mm となるようにスポットした。溶媒が気化してから、あらかじめ展開溶媒で飽和した展開そうに入れ上昇法により展開した。溶媒先端が 12~13cm に達したら展開を終了した。

2.6 検出法

展開終了直後のまだ溶媒の残っているプレートに、1% *p*-ジメチルアミノベンズアルデヒド-クロロホルム溶液を噴霧してから風乾した。各試料のスポットは乾燥にともなって特有の呈色をした。

2.7 市販品の定性分析

Table II に示す 4 種類の製品を使用した。成型基剤の除去などの前処理をせず、試料の一部をエチルアルコールで希釈してから 2.5 と同様にして塗布、展開した。展開溶媒には溶媒 (I) を使用した。

各スポットの同定は R_f 値、呈色、およびそれらから推定された化合物との平行展開によって行なった。さらにフェノール性の水酸基の確認にはリーベルマン反応を用いた。

3 結果と考察

3.1 薄層、展開溶媒および発色剤

アルミナとシリカゲルの 2 種類の薄層につき、展開溶媒 (I), (II) で展開して得た各物質の R_f 値と発色したときのスポットの色を Table I に示した。

Table I からわかるように、酸化染料およびその中間

Table I R_f values and spot colors

Compounds	Solvent I				Solvent II	
	Silica gel		Alumina		Silica gel	Alumina
	R_f	Color	R_f	Color	R_f	R_f
1,4-Diaminobenzene	0.09	Red	0.18	Orange	0.05	0.60
1,3-Diaminobenzene	0.21	Orange	0.26	Yellow		
2,5-Diaminotoluene dihydrochloride	0.16	Orange				
2,4-Diaminotoluene	0.16	Yellow				
2-Aminophenol	0.53	Orange yellow	0.02	Light yellow	0.68	0.27
3-Aminophenol	0.45	Orange yellow	0.24	Light yellow	0.61	0.68
4-Aminophenol	0.29	Yellow	0.21	Light yellow	0.16	0.65
2-Aminophenol hydrochloride	0.58	Orange yellow				
4-Aminophenol hydrochloride	0.25	Yellow	0.22	Orange yellow	0.10	0.65
2-Aminodiphenyl	0.75	Yellow				
4-Amino-diphenylamine	0.59	Orange red				
4-Amino-diphenylamine hydrochloride	0.61	Brown	0.68	Yellow	0.58	0.84
2,4-Diaminophenol dihydrochloride	0	Orange red				
1,2-Diamino-4-nitrobenzene	0.34	Light yellow	0.23	Yellow	0.64	0.69
1,4-Diamino-2-nitrobenzene	0.33	Orange	0.45	Brown	0.61	0.86
2-Nitro-4-methoxyaniline	0.70	Orange yellow	0.16	Yellow		
2-Amino-4-nitrophenol	0.53	Orange	0.01	Yellow	0.79	0.14
4-Amino-2-nitrophenol	0.59	Orange	0.42	Brown	0.75	0.89
2,4-Diaminoanisole dihydrochloride	0	Orange red				
4-Methylaminophenol sulfate	0.45	Light yellow				

体の分離にはシリカゲルを薄層とし、展開溶媒として酢酸 *n*-ブチル+ベンゼン (2:1) を用いる場合が最も適していた。アルミナ薄層では各成分のスポットの分離がそれほどよくなく、シリカゲル薄層の場合に比較して約2倍の展開時間を必要とした。

展開溶媒 (II) は展開溶媒 (I) にエチルアルコールと水を加えたものであった。水の添加は用いた化合物の中に水可溶性の塩酸塩、硫酸塩があったので、それらの R_f 値にどのような影響があるかを知らねばならなかった。しかし、水は展開溶媒 (I) に溶解しがたいのでエチルアルコールを加えることによって完全にブレンドさせた。その結果、展開溶媒の極性が大きくなって R_f 値が大きくなるとともに、スポットのテーリングが激しくなった。特にアルミナ薄層で著しかった。

発色剤として用いた *p*-ジメチルアミノベンズアルデヒドは芳香族アミンと縮合して Schiff 塩基を形成し黄色〜だいだい色を呈する。酸化染料および中間体はすべて芳香族アミンであるから、*p*-ジメチルアミノベンズアルデヒドは発色剤としてきわめて有用であった。一般に発色剤はプレートを乾燥させてから噴霧されるものであるが、この場合は対象物質が酸化性のもので、風乾して変化しては発色剤による特有な呈色反応を阻害するおそれがあるから、展開終了後ただちに発色剤を噴霧した。こうすると乾燥するのにともなうきれいに呈色した。

3.2 市販品の定性分析

3.1 から薄層にはシリカゲルを、展開溶媒には酢酸 *n*-ブチル+ベンゼン (2:1) を用いた。Table II に用いた市販品の種類と同定された物質を示した。

Table II Identified compounds in commercial products

Color	Identified compounds			
Auburn	1,4-Diaminobenzene	2-Aminophenol	4-Aminophenol	
	1,4-Diamino-2-nitrobenzene			
Brown	1,4-Diaminobenzene	2-Aminophenol	4-Aminophenol	
Black	1,4-Diaminobenzene	2-Aminophenol	4-Aminophenol	
	4-Amino-diphenylamine			
Blond	1,4-Diaminobenzene	3-Aminophenol	4-Aminophenol	
	1,4-Diamino-2-nitrobenzene			

田村ら²⁾はペーパークロマトグラフィーで同定を行なう場合、テーリングを少なくし、スポットの分離をよくするために成形基剤の除去が必要であることを認めた。しかしながら、本法では成形基剤を除去しなくても非常によく分離同定ができ、操作中の酸化によって生ずるまぎらわしい中間体に対する心配は生じなかった。

文 献

- 1) R. Heilingotter : *Am. Perfumer & Cosmetics*, **83**, 35 (1968).
- 2) M. Dolinsky, C. H. Wilson, H. H. Wisneski,

- F. X. Demers : *J. Soc. Cosmetic Chemists*, **19**, 411 (1968).
 3) L. R. McCoy, H. B. Mark, Jr. : *Anal. Chem.*, **37**, 591 (1965).
 4) W. H. Bryan : *ibid.*, **36**, 2025 (1964).
 5) 舟阪 渡, 藤村一美, 栗山 智 : 本誌, **18**, 19 (1969).
 6) 田村健夫, 小泉清太郎 : 衛生化学, **9**, 70 (1963).

☆

Qualitative analysis of oxidation dyes and intermediates by thin layer chromatography.
 Isao TAKEMURA (Max Factor Co., Ltd., Shinagawa-ku, Tokyo)

The oxidation dyes and the intermediates for hair dyes and rinses were analyzed qualitatively by thin layer chromatography.

As the adsorbent, silica gel was better than aluminum oxide, because the oxidation dyes and the intermediates were separated well and moreover silica gel reduced spot tailing and developing time. The spots were distinguished clearly when the developing solvent was *n*-butyl acetate+benzene (2:1) and the color former was 1% *p*-dimethylaminobenzaldehyde-chloroform solution.

The procedure was applied to commercial products and ingredients of the dyes were separated well and identified easily without any pre-treatment.

(Received Oct. 9, 1969)

く形波ポーラログラフ法によるイオウイオンの定量

垣山 仁夫, 小松 将博*

(1969 年 11 月 14 日受理)

第二水銀イオンの溶出波を用いるく形波ポーラログラフ法によるイオウイオンの定量法について検討した。イオウイオンの波が、支持電解質として用いる市販特級の水酸化ナトリウム中に不純物として含まれている Pb^{2+} の波と重なることがわかった。この両者の波は、 $0.09M$ エチレンジアミンテトラ酢酸四ナトリウム塩を添加することにより分離できた。 $1M$ 水酸化ナトリウム、 $0.09M$ エチレンジアミンテトラ酢酸四ナトリウム塩の支持電解質中で、頂点電位が $-0.610V$ vs. Hg pool をもつ頂点電流を用いて、イオウイオンの濃度 $1 \times 10^{-6}M \sim 1 \times 10^{-5}M$, $1 \times 10^{-5}M \sim 1 \times 10^{-4}M$ で、検量線を求めることができた。

SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SCN^- , I^- , Br^- , Cl^- などの陰イオンがイオウイオンに対して 100 倍以上も含まれていても妨害しない。くりかえしの誤差はおおよそ $\pm 3\%$ であった。

1 緒 言

微量の硫化物の存在が金属の腐食にきわめて大きな影響を与えることは周知のことであり、すでに多くの研究が行なわれている¹⁾。工業用水中に微量でもイオウイオンが存在するときは、装置の腐食が促進されるので、管理のための定量を常時行なう必要があるが、第二鉄イオンの存在下でのパラフェニレンジアミンによる比色法が多く採用されている²⁾。この方法では第二鉄イオンをいんべいするイオン、たとえば、チオ硫酸イオン、亜硫酸イオン、リン酸イオン、亜硝酸イオンなどが存在するときは分析を行なうことはできない。また電気化学的方法

としては、Kolthoff³⁾ による直流ポーラログラフ法、Breyer⁴⁾ の正弦波ポーラログラフ法による方法、Roizenblat⁵⁾ の陽極溶出波による方法の報告がある。

著者らはチオ硫酸イオンあるいは亜硫酸イオンに比べて、イオウイオンのほうが水銀との親和力大きいことに着目して、く形波ポーラログラフ法により、水銀の溶出波を利用して定量することを試みた。

2 試薬および装置

2.1 試 薬

イオウイオン標準液：試薬特級の硫化ナトリウムを水から再結晶させ、その $2.40g$ をとって、 $1M$ の水酸化ナトリウムに溶解させ、 $0.01M$ の標準液を調製した。

* 九州工業技術試験所：佐賀県鳥栖市宿町