ノ ー ト

クロモトロープ酸を用いるメタノール
定量法の改良

五十嵐 繁*

(1972 年 8 月 21 日受理)

1 緒 言

従来のクロモトロープ酸を用いるメタノールの定量法¹⁾²⁾は、メタノールをリン酸酸性の過マンガン酸カリウム溶液で酸化し、生成したホルムアルデヒドを定量することによってメタノール量を求めている。著者はメタノールを過マンガン酸カリウムで酸化する際に、プロピオンアルデヒドを共存させる³⁾ことによって感度が向上することを見いだしたので、ここにその結果を報告する。

2 試薬および装置

過マンガン酸カリウム溶液：リン酸 (85%) 7.5 ml に水を加えて 50 ml とし、これに過マンガン酸カリウム 1.5 g を溶かし、冷暗所に貯蔵する。

亜硫酸ナトリウム溶液 (20 w/v%)：無水亜硫酸ナトリウム 20 g を加温して水に溶かし、100 ml とする。使用時調製する。

クロモトロープ酸ナトリウム溶液 (2 w/v%)：クロモトロープ酸ナトリウム 2 g を水に溶かし、100 ml とする。使用時調製する。

プロピオンアルデヒド溶液 (0.3 v/v%)：プロピオンアルデヒド 0.6 ml を水に溶かし、200 ml とする。

メタノール標準溶液：特級のメタノール (99.5 v/v% 以上) 1 ml を水で 500 ml とし、その 4.8 ml をとり、水で 500 ml とする。メタノール標準溶液 1 ml = 15 μ g メタノール。

吸光度測定装置：日立分光光度計 124 型を使用し、液層長 10 mm セルを用いた。

3 メタノール定量法

被検液または標準溶液 1 ml に 0.3 v/v% プロピオンアルデヒド溶液 0.2 ml、過マンガン酸カリウム溶液 0.4 ml を加え軽く振り混ぜたのち、室温に 5 分間放置する。20 w/v% 亜硫酸ナトリウム溶液 0.2 ml を加え、過マンガン酸の色を完全に消去したのち、2 w/v% クロ

モトロープ酸ナトリウム溶液 0.3 ml を加え振り混ぜる。冷水または氷水で冷却しながら各試験管に 75 v/v% 硫酸 4 ml を静かに加えて混和し、80~85°C の水浴中に 10 分間加熱する。冷後、得られた呈色液を波長 575 nm でブランク溶液に対する吸光度を求める。標準液の検量線から被検溶液中のメタノールを算出する。

4 定量法の検討および結果

4.1 プロピオンアルデヒド添加量

プロピオンアルデヒド添加量は、Fig. 1 に示すように被検液 1 ml に対し 0.5 v/v% 溶液 0.1 ml 程度が適当であったので、0.3 v/v% 溶液 0.2 ml とする。あまり添加量を多くすると、ブランク溶液が黄かっ色を呈し、クロモトロープ酸による発色も低下する。

4.2 酸化時間

従来法の酸化時間は 15 分間²⁾であるが、プロピオン

Fig. 1 Relationship between propionaldehyde added and absorbance
CH₃OH concn. : 8 μ g/ml; Wavelength : 575 nm;
Ref. soln. : Reagent blank

Fig. 2 Effect of standing time at room temperature on oxidation
CH₃OH concn. : 10 μ g/ml; Wavelength : 575 nm;
Temperature : 24°C

* 四日市市役所公害対策課：三重県四日市市諏訪町

アルデヒドを共存させると、室温で 5 分間が適当である。5 分以上放置すると鋭敏度が減少する。

4.3 波長の選定

Fig. 3 に示すように、呈色の最大吸収波長は 575 nm 付近に見られた。

Fig. 3 Absorption spectrum

CH₃OH concn. : 5 μ g/ml; Ref. soln. : Reagent blank

4.4 検量線による感度の比較

従来法の検量線は、Fig. 4 の (2) に示したが、改良法の検量線は Fig. 4 の (1) に示す。改良法は、1~15 μ g/ml の範囲でベールの法則に従う。

Fig. 4 Comparison of sensitivity of the determinations of methanol by chromotropic acid with and without propionaldehyde

Propionaldehyde added : (1) 0.2 ml of 0.3 v/v% soln., (2) No; Wavelength : 575 nm; Ref. soln. : Reagent blank

5 考 察

著者は、クロモトロープ酸法でホルマリン中のホルムアルデヒドとメタノールを分別定量したところ、メタノールの定量値が予想より高い値を示すことを知った。これは過マンガン酸カリウムによるメタノールの酸化の際、ホルムアルデヒドがなんらかの関与を示すものと考え、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、ベンズアルデヒド- α -スルホン酸ナトリウムなどの共存下でメタノールを酸化し、クロモトロープ酸法による発色を試みたところ、いずれの場合もアルデヒドが共存しない場合より感度の向上を示した。しかし、今回は、水に対する溶解度、沸点、および感度の増大率などの点から、プロピオンアルデヒドを用いて定量条件を検討した。反応過程におけるアルデヒド関与の様式は、なお不明ではあるが、メタノールの酸化の過程に関与していること、また相当するカルボン酸ではこのような現象は見られないことから、共存したアルデヒドがメタノールからホルムアルデヒド生成量の増大または生成したホルムアルデヒドの安定化に寄与しているものと考えられる。このプロピオンアルデヒドを用いる方法は、従来のクロモトロープ酸を用いる大気中のメタノール定量⁴⁾および硫酸ジメチル⁵⁾などのメチルエステル定量法の感度をより高めることになった。

終わりに、本研究を実施するにあたり、終始ご便宜ならびに協力をいただいた当課課長川合一郎氏、研究員水谷和一氏、玉置泰生氏、北間 修氏、佐藤孝和氏、一木勝弘氏、梶谷次雄氏に深謝します。

文 献

- 1) F. D. Snell, C. T. Snell : "Colorimetric Method of Analysis", 3rd Ed., p. 41 (1953), (D. Van Nostrand).
- 2) 日本薬学会編 : "衛生試験法注解", p. 511 (1969), (金原出版).
- 3) 五十嵐 繁 : 本誌, **17**, 985 (1972).
- 4) 多田 治著 : "有害物管理のための測定法", 第 II 部, 有機編, p. 40 (1970), (労働科学研究所).
- 5) 日本薬学会編 : "衛生試験法注解", p. 966 (1969), (金原出版).

☆

Improved method on the determination of methanol using chromotropic acid. Shigeru IGARASHI (Nuisance Countermeasure Section, Yokkaichi City Office, Suwa-cho, Yokkaichi-shi, Mie)

It is found out that an addition of not only potassium permanganate, phosphoric acid, but also propionaldehyde accelerates more oxidation of methanol to formaldehyde.

By using this fact the following procedure of the spectrophotometric determination of methanol is pro-

posed.

Oxidize 1 ml of the test solution containing 1~15 μg of methanol by adding 0.2 ml of 0.3 v/v% propionaldehyde solution, 0.4 ml of potassium permanganate solution which is prepared by dissolving 1.5 g of the salt in 30 ml of water and 7.5 ml of 85% phosphoric acid, and by diluting the mixture to 50 ml. Swirl the mixture, and keep it at the room temperature for 5 minutes. Reduce excess permanganate by adding 0.2 ml of 0.2 g/ml sodium sulfite solution. Swirl the mixture, and add 0.3 ml of 0.02 g/ml aqueous chromotropic acid solution. Slowly add 4 ml of 75 v/v% sulfuric acid. Heat the mixture at 80~85 $^{\circ}\text{C}$ for 10 minutes with occasional swirling. After cooling to the room temperature, measure the absorbance at 575 nm against the reagent blank obtained by the same procedure.

The improved method has higher sensitivity in comparison with the common method, and the calibration curve follows Beer's law over the range of 1~15 μg /ml of methanol.

(Received Aug. 21, 1972)

パラロザニリン法による大気中の メチルエステル定量

五十嵐 繁*

(1972 年 10 月 16 日受理)

1 緒 言

化学分析法によるエステル類の定量は、加水分解によって生成したアルコールを定量する方法¹⁾²⁾とエステル類のヒドロキサム酸反応³⁾を用いて比色定量する方法がある。本法は前者のアルコールを定量することによってエステルを定量するものである。著者は、さきに⁴⁾、メタノールのホルムアルデヒドへの酸化は、リン酸酸性の過マンガン酸カリウム溶液ではふじゅうぶんであり、硫酸酸性の過マンガン酸カリウム溶液にプロピオンアルデヒドを添加すると酸化がより完全に進むことを報告した。そこでメチルエステルをアルカリ溶液中で加水分解し、メタノールをプロピオンアルデヒド共存下に過マンガン酸カリウムで酸化して生成するホルムアルデヒドを従来法に従って定量すれば、メチルエステル定量の感度を高めることができると考え、この反応条件を検討するとともに、メチルエステル類による大気汚染測定への応

用を試みた。メチルエステルとして酢酸メチル、アクリル酸メチルを選び、加水分解時のアルカリ濃度、加水分解速度、および捕集法などについて検討した。発色試薬は安定性・感度にすぐれたパラロザニリン塩酸塩を用いた。検量線は 20~300 $\mu\text{g}/20\text{ ml}$ の範囲でベールの法則が成立し、モル吸光係数は 3.8×10^3 であった。大気を 30 l 採取した場合、0.1~2.0 ppm のメチルエステル濃度の測定に適する。

2 試薬および装置

2.1 試 薬

吸収液：0.5N 水酸化ナトリウム溶液。

硫酸溶液：水 50~60 ml に特級の濃硫酸 15 ml を振り混ぜながら静かに加え、冷却後、水で 100 ml とする。この液は約 5.4N 硫酸となる。

過マンガン酸カリウム溶液 (1w/v%)：過マンガン酸カリウム 1 g を水に溶かし 100 ml とする。

プロピオンアルデヒド水溶液 (0.3 v/v%)：プロピオンアルデヒド 0.3 ml を水で 100 ml とする。使用時調製する。

亜硫酸ナトリウム溶液 (2w/v%)：無水亜硫酸ナトリウム 2 g を 0.05M TCM 溶液に溶かし、全量 100 ml とする。使用時調製する。

酢酸メチル標準溶液：特級酢酸メチルを吸収液で希釈し、1 ml=0.015 ml 酢酸メチル (0 $^{\circ}\text{C}$, 760 mmHg)=48.7 μg 酢酸メチルの標準溶液を調製する。

アクリル酸メチル標準溶液：特級アクリル酸メチルを吸収液で希釈し、1 ml=0.015 ml アクリル酸メチル (0 $^{\circ}\text{C}$, 760 mmHg)=57.7 μg アクリル酸メチルの標準溶液を調製する。

0.05M TCM 溶液、パラロザニリン溶液は既報⁴⁾のものをそのまま使用した。

2.2 装 置

吸光度測定装置：日立分光光度計 124 型を使用し、液層長 10 mm セルを用いた。

インピンジャー：紀本製のガラスボールフィルター付き。

ポンプおよび流量計：岐阜愛知電機製エアオートサンプラー (GA-4 型) に付属のもの。流量計目盛の若干の補正は瑞徳計器(株)ガスメーターを用いて行なった。

3 定 量 法

3.1 捕集操作

ガラスボールフィルター付きインピンジャーに吸収液 20 ml を入れ、通気速度 0.5 l/min で大気を吸引する。吸引後、室温に 20 分以上放置する。蒸発減量分を蒸留水で補正し、下記の方法で比色定量する。

3.2 定量操作

被検液 20 ml および標準溶液 20 ml のそれぞれに、

* 四日市市役所公害対策課：三重県四日市市諏訪町