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

硫酸溶液 2 ml を加え混合する。1 w/v% 過マンガン酸カリウム溶液 1 ml, 0.3 v/v% プロピオンアルデヒド溶液 2 ml を加え混合し、室温に 10 分間放置する。2 w/v% 亜硫酸ナトリウム溶液 1 ml を加え、振り混ぜ、過マンガン酸の色を完全に消去したのち、パラロザニン溶液 2 ml, 硫酸溶液 1 ml を加え、混和する。室温に 30 分放置後、波長 585 nm でブランク溶液に対する被検液および標準溶液の発色液の吸光度を測定し、それぞれ A および A_s とする。試料空気中のメチルエステル濃度 C (ppm) は次式から求める。

$$C \text{ (ppm)} = \frac{15 \times v \times \frac{A}{A_s}}{V \times \frac{273}{273+t}}$$

ここに、 V は試料空気量 (l), v は吸収液量 (ml), t は測定時の気温 ($^{\circ}\text{C}$)。

4 定量法の検討

4.1 加水分解条件

種々のアルカリ濃度で 20 分間加水分解したのち、発色させて吸光度を測定した結果を Fig. 1 に示す。この結果から、加水分解の目的をかねた吸収液のアルカリ溶液を 0.5N 水酸化ナトリウム溶液とした。加水分解速度は、メチルエステルの種類・濃度によって異なるが、本法に適する濃度程度では、室温で約 20 分間でほぼ完了する (Fig. 2)。

Fig. 1 Relationship between concentration of NaOH solution and saponification development of methyl ester at room temperature

—○— Methyl acetate concentration : 140 $\mu\text{g}/20 \text{ ml}$;
—△— Methyl acrylate concentration : 110 $\mu\text{g}/20 \text{ ml}$;
Wavelength : 585 nm; Temp. : 24°C

Fig. 2 Saponification velocity of methyl ester in 0.5N NaOH solution at room temperature

—○— Methyl acetate concentration : 140 $\mu\text{g}/20 \text{ ml}$;
—△— Methyl acrylate concentration : 285 $\mu\text{g}/20 \text{ ml}$;
Wavelength : 585 nm; Temp. : 24°C

4.2 メタノール酸化剤の添加順序および硫酸量

メタノールからホルムアルデヒドへの酸化は、酸性溶液中であることが条件の一つであるので、メチルエステル吸収液をあらかじめ硫酸で酸性としてから酸化剤を添加しなければならない。その硫酸添加量は吸収液 20 ml に対し、約 5.4 N 液 2 ml とした。6N 以上の硫酸 2 ml を添加すると感度が減少し、5.2N 硫酸 2 ml を用いると、メタノール酸化後の過剰の過マンガン酸色が亜硫酸ナトリウム溶液によって脱色しにくくなる。

4.3 エチルエステルに対する妨害除去

大気中のメチルエステル定量の際は、エチルエステルが共存している場合が多いので、エチルエステルに対する感度を下げる必要がある。そのために硫酸を添加し、パラロザニン発色時の酸性度を高めることにした⁵⁾。この酸性度を高める試液としては、合理的に、本法で吸収液を酸性化する 5.4N 硫酸を用いることにした。エチルエステルがあまり共存していなければ、パラロザニン発色時の放置時間を 60 分にするか、5.4N 硫酸の添加量を 0.2~0.5 ml にしてもよいが、問題は採取する大気中にエチルエステルがどの程度共存しているかである。著者はパラロザニン液添加後、5.4N 硫酸 1 ml を添加することにした。特級試薬を吸収液で適当濃度に希釈して求めた結果、30 l 採気の場合、40 ppm 以下の酢酸エチル、アクリル酸エチルならば妨害とはならなかった。なお、硫酸添加によって、メチルエステルに対する感度も 30% 程度減少するが、放置時間は 30 分に短縮され、その安定性は、最大発色後、室温で 25 分間は

吸光度に変動を認めなかった。最大吸収波長は 580 nm から 585 nm に移動した。

same procedure.

(Received Oct. 16, 1972)

4.4 捕集法

エステル類は、アルコール類に比較し水に溶けにくく、捕集効率がわるいので、インピンジャーはガラスボールフィルター付きのものをを用い、吸収液量を 20 ml とした。酢酸メチルおよびアクリル酸メチルは、通気速度を 0.5 l/min にしたとき、6 回のくりかえし実験の結果、1 本のインピンジャーで、酢酸メチル 97.3%、アクリル酸メチル 96.7% の捕集効率であった。吸収液量を 10 ml にしたときは、通気速度を 0.3 l/min にまで下げなければ、95% 以上の捕集効率は得られなかった。

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、および研究員水谷和一氏、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) 竹内重二ら：衛生化学，**9**，99 (1963)。
- 2) 日本薬学会編：“衛生試験法注解”，p. 966 (1969)，(金原出版)。
- 3) 多田 治：“有害物管理のための測定法”，第 II 部，有機編，p. 55 (1970)，(労働科学研究所)。
- 4) 五十嵐 繁：本誌，**21**，985 (1972)。
- 5) R. I. Veksler：Zh. Analit. Khim.，**4**，14 (1949)。

☆

Determination of methyl ester in atmosphere by the *p*-rosaniline method. Shigeru IGARASHI (Nuisance Countermeasure Section, Yokkaichi City Office, Suwa-cho, Yokkaichi-shi, Mie)

A sample of vapor of methyl ester is passed at a rate of 0.5 l/min through a midjet impinger (with fritted glass beads attached to the tip of bubbler) containing 20 ml of 0.5*N* sodium hydroxide solution. The solution is allowed to stand for 20 minutes or longer at room temperature until the ester is hydrolyzed to methanol.

The recommended analytical procedure is as follows. Acidify a 20 ml portion of the 0.5 *M* sodium hydroxide solution containing 20~300 μ g of methyl ester by adding 2 ml of 2.7 *M* sulfuric acid. Swirl, add 1 ml of 0.01 g/ml potassium permanganate solution and 2 ml of 0.3% (by volume) propionaldehyde solution. Swirl, keep the mixture at room temperature for 10 minutes. Reduce the excess oxidizing reagent by adding 1 ml of 0.02 g/ml sodium sulfite solution. Swirl, add 2 ml of *p*-rosaniline hydrochloride solution (dissolve 0.16 g of the reagent completely in 24 ml of conc. hydrochloric acid, and dilute to 100 ml) and 1 ml of 2.7 *M* sulfuric acid. Swirl, and let stand for 30 minutes at room temperature. Measure the absorbance at 585 nm against the reagent blank obtained by the

イソニコチン酸-ピラゾロンを用いる シアンイオンの定量

石井恵一郎，岩本武治，山西一彦*

(1972 年 10 月 16 日受理)

1 緒 言

ピリジン-ピラゾロン法によるシアンイオンの比色定量法は、その特異性と高感度のため、工場排水試験法、上水試験法など広範囲に採用されているが、ピリジン-ピラゾロン溶液の調製が煩雑であること、不安定で保存がきかないこと、悪臭有害物質のピリジンを用いることなどの欠点がある。ピリジン-ピラゾロン法はシアンイオンをクロラミン T でクロルシアンとし、ついでピリジンと反応させたのち、1-フェニル-3-メチル-5-ピラゾロンを加え、反応により生成した青色を比色する方法である。この際呈色安定剤としてビス(1-フェニル-3-メチル-5-ピラゾロン)を加えている。

著者らは種々のピリジン誘導体を検討した結果、無臭無害のイソニコチン酸がピリジンの代わりに使用しうること、また溶媒として水-ジメチルホルムアミド混合溶媒を用いることにより試薬溶液の調製が容易になり、かつ呈色の安定化にも効果のあることを見だし、定量法を確立したので報告する。本法はシアンイオン 2.5 ppm までバールの法則に従い、くりかえし測定精度はシアンイオン 1.0 ppm を含む試料で $n=10$ のとき変動係数 0.5% であった。

2 実験および結果

2.1 装 置

分光光度計は 124 形日立 ダブルビーム 分光光度計で 1 cm 石英セルを用いた。pH メーターは日立-堀場 F-5 型を用いた。

2.2 試 薬

シアンイオン 標準液：シアン化カリウム 2.52 g を蒸

* 和光純薬工業株式会社東京研究所：埼玉県川越市の場 1633