phenolsulfonates were fully separated. The elution times were 5.4, 8.4, 11.3 and 26.0 min for sulfanilic acid, *p*-, *m*-, and *o*-phenolsulfonate, respectively. Sulfanilic acid was the best internal standard for the determination of each isomer of phenolsulfonate.

The limit of detection was 0.1 μ g.

The coefficient of variations in the determination of *o*-, *m*- and *p*-phenolsulfonate, were 1.68, 0.96 and

0.80, respectively.

(Received Sept. 2, 1976)

Keywords

High speed liquid chromatography

Phenolsulfonate isomer

原子吸光分析法によるアルデヒド類の間接定量

三井 利幸*, 小島 次雄**

(1976 年 5 月 13 日受理)

原子吸光分析法による有機物の間接定量に関する研究の一環として、アルデヒド類の定量法を検討した。

本法はアルデヒド類のメチルアルコール溶液に、アンモニア性硝酸銀溶液を加え蒸留水で全量を 10 ml とし、これを 1 時間静置した後生成した銀を汙別し、汙液中の未反応銀 (汙液法)、あるいは沈降した銀 (沈殿法) を原子吸光分析法で測定し、間接的にアルデヒド類を定量した。繰り返し精度は、ベンズアルデヒド 1.231 mg を用いた汙液法で標準偏差 0.010 mg, 変動係数 0.89%, ベンズアルデヒド 0.620 mg を用いた沈殿法で標準偏差 0.010 mg, 変動係数 1.80% であった。

共存物質のうち Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , *o*-, *p*-アミノフェノール, レゾルシン, ベンゾイン, ベンジルは回収率に影響を示したが, 金属イオンについては妨害の除去が可能であった。

1 緒 言

アルデヒド類の分析方法としては、*o*-シアニシジン法¹⁾, 5-シアノアンミン鉄(II)ナトリウム法²⁾, ベネジクト溶液法³⁾, トーレンス試薬法⁴⁾⁵⁾, ガスクロマトグラフィー⁶⁾, 芳香族アルデヒドの吸光分析法⁷⁾ などが既に報告されている。本研究では、トーレンス試薬 (アンモニア性硝酸銀溶液) を用いてアルデヒド類を酸化し、その結果遊離した銀、あるいは未反応銀を原子吸光分析法で測定し、間接的にアルデヒド類の定量を試みた。本法は操作が極めて簡単であり、感度もよくアルデヒド類の定量に十分応用できるものである。又、この定量法における各種条件及び共存物質の影響についても検討し、若干の知見を得たので報告する。

2 試薬及び装置

2.1 試 薬

トーレンス試薬 (アンモニア性硝酸銀溶液) : 硝酸銀 2.0561 g をとり蒸留水で全量を 100 ml とした銀溶液 (銀として 13.06 mg/ml を含有する) 5 ml に、39.95 mg/ml の水酸化ナトリウム溶液 2 ml, 濃アンモニア水 0.4 ml を加えた後蒸留水で全量を 25 ml とした。なおこの溶液は不安定であるため、使用の都度調製した。

試料のアルデヒド類は、アセトアルデヒド、プロピルアルデヒド、*n*-ブチルアルデヒド、クロトンアルデヒド、ベンズアルデヒド、シナナムアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド、*p*-トルイルアルデヒド、*o*-, *p*-クロロベンズアルデヒド、*m*-ニトロベンズアルデヒド、グリオキサールの 12 種類を蒸留又は再結晶して使用した。その他の試薬はいずれも市販特級試薬をそのまま使用した。

2.2 装 置

原子吸光分光光度計 : 日立製 207 型原子吸光分光光度計を使用した。光源は日立製 HLA 3 型銀用の中空陰極

* 愛知県犯罪科学研究所 : 愛知県名古屋市中区 3 の丸 2-1-1

** 京都大学工学部工業化学教室 : 京都府京都市左京区吉田本町

ランプを, パーナーは水冷予混合式パーナー (アセチレン-空気) を使用した。

3 定量操作

汙液法: アルデヒド類 (0.001~2.909)mg/ml を含有するメチルアルコール溶液 (1~4)ml に, トーレンス試薬の 1 ml を加えた後蒸留水で全量を 10 ml とする。1 時間静置後, 還元析出した銀を東洋汙紙製 No. 5c の汙紙で汙過する。汙液の 1 ml をとりこれに濃硝酸 2 ml を加え蒸留水で全量を 50 ml とし, 原子吸光分析法の測定溶液とする。

沈殿法: 汙液法の操作で, 還元析出した銀を東洋汙紙製 No. 5c の汙紙で汙過したものについて, 蒸留水で洗浄する。又静置に用いた 10 ml のメスフラスコも同様に蒸留水で洗浄する。次いで濃硝酸を汙紙上に 4 ml, メスフラスコ内に 2 ml 加え還元析出した銀を溶解させる。メスフラスコ内の硝酸溶液をもう一度汙紙上に注いで汙過し, 銀を完全に溶解した後蒸留水で全量を 100 ml とし原子吸光分析法の測定溶液とする。

原子吸光分析法の測定条件は Table 1 に示した。

Table 1 Operating conditions of instrument

Air pressure	1.8 kg/cm ²
Flow rate of air	13 l/min
Slit width	0.18 mm
Wavelength	3281 Å
Acetylene pressure	0.6 kg/cm ²
Flow rate of acetylene	3.0 l/min
Lamp current	10 mA

4 実験結果及び考察

3 の定量操作において測定溶液中に含有されるメチルアルコール, ナトリウムイオン, 硝酸が銀の吸光度に与える影響と, 3 の操作における静置時間, 添加銀量, 更に共存物質の影響について細かく検討した。

4.1 ナトリウムイオンの影響

32.74 µg/ml の銀溶液 1 ml に各種濃度の硝酸ナトリウム溶液を加え, 全量を 10 ml としたものについて検討したところ, Fig. 1 に示したように測定溶液中に 2.0 mg/ml 共存しても銀の吸光度に全く影響は認められなかった。本法によるナトリウムイオンの濃度は, 測定溶液中 0.08mg/ml であり全く影響はないと考えられる。

4.2 硝酸濃度の影響

32.74 µg/ml の銀溶液 1 ml に各種濃度の硝酸を加え全量を 10 ml としたものについて検討したところ, Fig. 1 にみられるように測定溶液中の硝酸濃度が 12.8% でも銀の吸光度に全く影響は認められなかった。本方法による硝酸濃度は測定溶液中に汙液法で 3.4%, 沈殿法で 5.1% であり, 全く影響はないと考えられる。

4.3 メチルアルコールの影響

32.74 µg/ml の銀溶液 1 ml に各種濃度のメチルアルコール溶液を加え全量を 10 ml としたものについて検討したところ, Fig. 1 に示したように 1×10^{-2} ml/ml までは影響は認められなかった。本方法によるメチルアルコールの濃度は測定溶液中 0.8×10^{-2} ml/ml までであり影響はないと考えられる。

Fig. 1 Effect of Na⁺, CH₃OH and HNO₃ on scale reading of Ag

○ HNO₃; ● Na⁺; ◐ CH₃OH

4.4 トーレンス試薬作製条件の検討

ベンズアルデヒド 1.231mg を用いて, 26.13mg/ml の銀溶液 1 ml に 39.95mg/ml の水酸化ナトリウム溶液の (0.25~5) ml, 更に生成した酸化銀を溶解させるために必要な濃アンモニア水を加えて全量を 10 ml とし作製したトーレンス試薬 1 ml を加え, 3 の定量操作を行い, 水酸化ナトリウムの銀イオン還元反応に及ぼす影響を吸光度の変化を測定して検討したところ, 添加水酸化ナトリウム量は (10~199.75) mg まで同一の吸光度を示し, 添加水酸化ナトリウム量の変化による吸光度への影響はないものと考えられた。本実験では, 13.06

mg/ml の銀溶液 5 ml に 39.95 mg/ml の水酸化ナトリウム溶液 2 ml を用いて作製した。

4.5 トーレンス試薬添加量の検討

ベンズアルデヒド 1.23 mg を用いて、2.1 の方法で作製したトーレンス試薬の添加量を変え、吸光度を測定したところ、Fig. 2 に示したように 0.8 ml 以上の添加量（銀/ベンズアルデヒド、3.5 mol/mol）で一定の吸光度を示した。本実験では、汙液法による測定も試みたので、大過剰量の銀の添加をさけ、すべて 1 ml の添加とした。

Fig. 2 Effect of added Tollens' reagent

4.6 反応時間の検討

ベンズアルデヒド 1.231 mg を用いて反応時間（静置時間）の検討を試みたところ、10 分以上で一定の吸光度を示した。本実験では種々のアルデヒド類を使用していることから、すべて 1 時間静置の条件を使用することとした。

4.7 共存物質の影響

3 の定量操作によりアルデヒド類を定量する際の共存物質の影響について、ベンズアルデヒド 0.925 mg を用いて検討したところ、Table 2 に示すような結果を得た。通常金属イオンはアルデヒド類と共存することはない。又、銅イオン 0.05 mg をベンズアルデヒド 0.925 mg に加えた後クロロホルムでベンズアルデヒドを抽出し、クロロホルムを蒸発除去後、メチルアルコール 1 ml を加え 3 の定量操作を試みた結果、回収率 98.5% となり、金属イオンの妨害の除去はクロロホルムで抽出することにより可能であると考えられる。有機化合物については、アセトン、エチルアルコール、酢酸、フェノール、

Table 2 Effect of diverse metal ions and compounds

Diverse metal ions and compounds	Added (mg)	Recovery (%)	
		Precipitation method	Filtration method
Ca ²⁺	1.00	95.7	13.3
	0.10	—	40.2
Pb ²⁺	1.00	99.4	36.5
	0.10	—	35.9
Cu ²⁺	0.05	49.2	37.0
Ni ²⁺	0.05	160.6	313.5
Co ²⁺	0.05	143.3	127.1
Fe ³⁺	0.05	138.5	117.9
Mg ²⁺	0.05	117.3	111.2
CH ₃ COCH ₃	79.10	97.0	98.0
C ₂ H ₅ OH	81.10	97.6	101.0
CH ₃ COOH	50.05	98.5	97.5
C ₆ H ₅ -OH	5.92	99.8	99.1
C ₆ H ₅ -NH ₂	7.28	97.8	99.8
C ₆ H ₅ -COOH	3.08	101.5	98.1
C ₆ H ₅ -NO ₂	3.61	98.1	101.1
<i>o</i> -NH ₂ -C ₆ H ₄ -OH	0.50	179.1	213.2
<i>m</i> -NH ₂ -C ₆ H ₄ -OH	3.00	99.3	98.5
<i>p</i> -NH ₂ -C ₆ H ₄ -OH	0.51	154.3	185.7
C ₆ H ₄ -(OH) ₂	0.55	115.3	120.3
C ₆ H ₅ CH(OH)COC ₆ H ₅	0.31	112.7	117.9
C ₆ H ₅ COCOC ₆ H ₅	0.21	185.8	218.9

0.925 mg of benzaldehyde was added.

ル、アニリン、安息香酸、ニトロベンゼン、*m*-アミノフェノールなどは約 (3~90) 重量倍共存しても影響は認められなかったが、*o*-, *p*-アミノフェノール、レゾルシン、ベンゾイン、ベンジルなどは既に報告⁵⁾ にもあるとおり (0.2~0.6) 重量倍の共存でも妨害を示した。又、これら妨害を示す有機化合物の除去は不可能であった。更にベンズアルデヒド 0.100 mg を用い測定波長 463 nm を用いた 2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン法⁶⁾ による吸光度測定の結果では、フェノール、アニリン、安息香酸、ニトロベンゼンについて、本法と同量を添加したところすべて回収率が増加した（フェノール 107.8%, アニリン 151.7%, 安息香酸 108.9%, ニトロベンゼン 112.3%）。

5 結果及び再現性

12 試料について測定した結果を Table 3 に、比較のために 2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン法で測定した結果を Table 4 に示した。原子吸光分析法での、プロピルアルデヒド、*p*-トルアルデヒド、*o*-, *p*-クロロベンズアルデヒド、*n*-ニトロベンズアルデヒドは定量限界が他のアルデヒド類に比較して悪い値を示している。沈殿法での希釈を 50 ml とすれば感度は更によくなるが、変動係数が大きくなるため希釈はすべて 100 ml とした。

本法の繰返し精度を検討した。汙液法でベンズアル

Table 3 Range of measurement by atomic absorption spectrophotometry

Aldehydes	Filtration method		Precipitation method	
	Measurement range (mg/ml-CH ₃ OH)	Recovery (%)	Measurement range (mg/ml-CH ₃ OH)	Recovery (%)
Acetaldehyde	0.025~ 2.050	97.8~100.9	0.025~ 2.050	98.0~100.6
Propylaldehyde	0.760~ 3.311	98.3~104.5	0.760~ 3.311	97.6~101.9
<i>n</i> -Butylaldehyde	0.052~ 2.210	98.9~101.9	0.025~ 1.660	99.6~101.4
Crotonaldehyde	0.015~ 1.133	99.6~102.6	0.015~ 1.131	98.9~100.5
Benzaldehyde	0.042~ 1.232	98.9~100	0.025~ 1.460	98.8~101.1
Cinnamaldehyde	0.051~ 2.392	97.8~ 99.9	0.051~ 2.392	98.2~103.0
Phenylacetaldehyde	0.004~ 0.770	97.8~ 99.8	0.004~ 0.770	97.0~102.2
<i>p</i> -Tolualdehyde	0.201~14.290	97.3~101.5	0.120~14.290	98.5~101.1
<i>o</i> -Chlorobenzaldehyde	0.231~14.543	97.9~101.4	0.231~14.543	98.1~103.1
<i>p</i> -Chlorobenzaldehyde	0.110~13.230	96.7~102.2	0.110~ 8.272	97.4~101.6
<i>m</i> -Nitrobenzaldehyde	0.144~10.242	95.8~101.6	0.144~10.242	99.2~100.8
Glyoxal	0.025~ 0.790	96.0~101.7	0.005~ 0.790	98.9~101.7

Table 4 Range of measurement by colorimetric method

Aldehydes	Measurement range (mg/ml-CH ₃ OH)	Recovery (%)
<i>n</i> -Butylaldehyde	0.010~0.300	96.8~106.0
Benzaldehyde	0.025~0.150	90.0~103.0
<i>p</i> -Tolualdehyde	0.005~0.057	93.0~103.6
<i>o</i> -Chlorobenzaldehyde	0.003~0.056	93.6~103.4
<i>m</i> -Nitrobenzaldehyde	0.010~0.060	97.4~104.6

デヒド 1.231mg, 沈殿法で 0.620mg を用いて検討したところ, 沝液法で標準偏差 0.010mg, 変動係数 0.89%, 沈殿法で標準偏差 0.010mg, 変動係数 1.8% であった.

これらの測定結果を, 2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン法と比較すると, 2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン法は本法と比較して, 感度は良いが, 定量範囲が狭く, ベンズアルデヒド 0.100mg を用いた再現性は, 標準偏差 0.005mg, 変動係数 5.0% と本法と比べかなり悪い結果であった. これは, 2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン法は沈殿を生ずるためと考えられる.

本法は, 2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン法と同様に数種類のアルデヒド類が混入しているような試料については, 定量することが不可能であり, 更に銀イオンを還元するような共存物質が存在する場合も定量はできない.

6 結 語

試料のアルデヒド類にトーレンス試薬 1 ml を加え蒸留水で全量を 10 ml とした後 1 時間静置し, 沝過した後沝液中の銀及び還元析出した銀を原子吸光分析法で測定して間接的にアルデヒド類を定量する方法を確立した.

本法は, 2,4-ジニトロフェニルヒドラジンをを用いた吸光光度法と比較して, 感度は劣るが, 測定値のばらつき

が小さく, 測定可能な範囲も広く操作が極めて容易である利点を有しており, アルデヒド類の定量法として十分利用できるものと考えられる. しかし, 数種類のアルデヒド類の混合した試料については適応できない.

(1976 年 4 月, 日本化学会)
(第 34 春季年会で一部発表)

文 献

- 1) F. Feigl: "Spot Tests in Organic Analysis", 6th Ed., p. 225, (1965), (丸善).
- 2) 文献 1), p. 233.
- 3) R. L. Shriner, R. C. Fuson, D. Y. Curtin: "The Systematic Identification of Organic Compounds", 4th Ed., p. 102 (1965), (丸善).
- 4) 文献 3), p. 162.
- 5) 日本化学会編: 実験化学講座, 続 5, p. 572(1966), (丸善).
- 6) J. W. Ralls: *Anal. Chem.*, **32**, 332 (1960).
- 7) M. Quresh: *Anal. Chem. Acta*, **53**, 361 (1971).
- 8) 日本分析化学会編: "分析化学便覧", 改訂 2 版, p. 347~348, (1971), (丸善).

☆

Indirect determination of aldehydes by atomic absorption spectrophotometry. Toshiyuki MITSURU* and Tsugio KOJIMA** (*Criminology Laboratory, Aichi Prefecture, 2-1-1, Sannomaru, Naka-ku, Nagoya-shi, Aichi; **Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Kyoto University, Yoshidahonmachi, Sakyo-ku, Kyoto-shi, Kyoto)

Aldehydes were determined satisfactorily by atomic absorption spectrophotometry (AAS).

The recommended procedures are as follows: The Tollens' reagent is prepared by mixing 5 ml of 13.06 mg-Ag/ml, 2 ml of 39.95 mg-NaOH/ml, 0.4 ml of conc. NH₄OH and water (final volume 25 ml). To each sample solution is added 1 ml of Tollens' reagent and the resultant solution is diluted to 10 ml with water. After standing for 1 hour, the precipitates of silver are filtered off. (I), filtration method: To one ml of the filtrate is added 2 ml of 12.6 N nitric acid and it is diluted to 50 ml with water, and the silver

content is measured by AAS. (II), precipitation method: The precipitate is dissolved in 6 ml of 12.6 N nitric acid and it is diluted to 100 ml with water, and silver content is measured by AAS.

The limit of identification for 12 aldehydes are as follows: acetaldehyde (0.025 mg by filtration method, 0.025 mg by precipitation method), propylaldehyde (0.760, 0.760), *n*-butylaldehyde (0.052, 0.025), crotonaldehyde (0.015, 0.015), benzaldehyde (0.042, 0.025), cinnamaldehyde (0.051, 0.051), phenylacetaldehyde (0.004, 0.004), *p*-tolualdehyde (0.201, 0.120), *o*-chlorobenzaldehyde (0.231, 0.231), *p*-chlorobenzaldehyde (0.110, 0.110), *m*-nitrobenzaldehyde (0.144, 0.144), and glyoxal (0.025, 0.005). Presence of (50~80) times of acetone, ethyl alcohol and acetic acid and

(3.08~7.28) times of phenol, aniline, benzoic acid, nitrobenzene and *m*-aminophenol doesn't interfere. The metal ions, *o*-, *p*-aminophenol, resorcinol, benzoin and benzil give remarkable ferences, but the interference of the metal ions can be eliminated successfully by removing aldehydes with chloroform.

(Received May 13, 1976)

Keywords

Atomic absorption spectrophotometry

Indirect determination of aldehydes

Tollens' reagent

o-アミノフェノール酸化生成物のテンサメトリー波を用いる 微量銀イオンの定量

野村 毅, 中川 元吉*

(1976 年 9 月 2 日受理)

o-アミノフェノールは溶存酸素による酸化 2 量体生成反応がかなり遅いが, 弱アルカリ性 (pH 8 付近) で銀イオンの共存により急速に酸化され, 2 量体生成物は水銀表面への吸着に起因する極めて高感度のテンサメトリー波を示す. *o*-アミノフェノールの酸化反応によって生成するテンサメトリー波は放置時間, 温度, *o*-アミノフェノール濃度などにより影響され, それらが大きいほど波高は高くなる. (2~40) $\mu\text{g}/25\text{ ml}$ の銀イオンを精度よく定量する最適条件として 0.25 M ほう砂-酢酸緩衝溶液 (pH 8.0) 中で *o*-アミノフェノール濃度 $6 \times 10^{-5}\text{ M}$, 反応温度 (40 ± 0.1) $^{\circ}\text{C}$, 放置時間 2 時間が得られた. 共存する妨害イオンのうち, 20 倍量程度の銅(II)イオン, 水銀イオンなどは 10^{-4} M EDTA を加えることにより影響を無視することができた. セリウム(IV), シアン化物イオン, チオシアン酸イオン, チオ硫酸イオンなどは本法の強い妨害となる. 粗銅及びアルミニウム合金中の銀の定量に前処理法として *p*-ジメチルアミノベンジリデンローダニン沈殿法を用い良好な結果が得られた.

1 緒 言

通常銀イオンの定量には *p*-ジメチルアミノベンジリデンローダニンをを用いる吸光光度法¹⁾が簡便であるとされているが幾分感度が低い難点がある. 一方, 非常に感度の高い方法としてペルオキシ 2 硫酸によるスルファニル酸の酸化反応を銀イオンが接触することを応用した接触分析法²⁾がある. 又, 電気分析法には各種支持電解質溶液からの定電位電解法, ストリッピングボルタンメトリー法³⁾などが報告されている.

o-アミノフェノール (以下 *o*-Ap と略記する) は溶存酸素による酸化 2 量体生成反応がかなり遅い⁴⁾が, 弱アルカリ性で銅(II), マンガン(VII), 銀などのイオンが共存すると急速に酸化されて 2 量体を生成し, この酸化生成物の吸着に起因する極めて感度の高いテンサメトリー波を示す⁵⁾.

そこで本報では *o*-Ap 酸化生成物のテンサメトリー波より間接的に (2~40) $\mu\text{g}/25\text{ ml}$ の銀イオンを精度よく定量する条件を検討した. 本法で妨害となるマンガン(VII)イオンは還元により, 銅, 水銀イオンは EDTA でマスクして影響を除くことができる. 粗銅, アルミニ

* 名古屋工業大学: 愛知県名古屋市昭和区御器所町