クロムアズロール S-アルミニウムを用いる 高級脂肪酸族アミンの定量

斎藤 寛， 田中 順， 尾堂順一， 田中善正*[Ⓐ]

(1979 年 11 月 17 日受理)

従来，アルミニウムの定量のみに用いられていた Al^{3+} -クロムアズロール S-界面活性剤系と類似の三成分系を高級脂肪酸族アミンの定量に利用することを試みた。その結果，三成分系の沈殿をエタノールを用いて可溶化すれば，試薬空試験液を対照に極大吸収波長 640 nm において測定することによって，感度よく簡便にオクタデシルアミンなどの高級脂肪酸族アミンを定量できることが分かった。オクタデシルアミンの場合検量線は (2.5~10) $\mu\text{g/ml}$ まで原点を通る良好な直線となり，10 回繰り返しによる変動係数は 0.86% であった。本法は陰イオンの影響を比較的強く受けるが，酢酸酸性下高級脂肪酸族アミンを抽出すれば妨害を受けない。

1 緒 言

高級脂肪酸族アミンは界面活性剤をはじめとし，殺菌剤，防腐剤や安定剤として薬学に広く利用されているばかりでなく，薬物の膜透過に及ぼす影響¹⁾などにも興味が持たれている。これらの関連分野で用いられる分析法は，熱分解ガスクロマトグラフィー²⁾³⁾，色素結合法(比色法)^{4)~7)}やイオン電極法⁸⁾などであり，特に色素結合法は熱分解ガスクロマトグラフィー(GC)のように親油性基の相違を明確に分別できないが，比較的簡便に定量できることから，種々の製剤中の第4級アミンなどの定量などにも利用されている⁶⁾。他方，第4級アミン-クロムアズロール S-金属の三成分系は金属の定量分析に用いられ，この系の中では第4級アミンは増感剤の役割を果たしている⁹⁾¹⁰⁾。しかし，この系は第4級アミンが低濃度の場合，沈殿を生ずる¹⁰⁾ことなどの理由によって，アミンやアンモニウム塩の分析には全く利用されていない。本報では，この沈殿を可溶化することによって高級脂肪酸族アミンの定量分析にこの系が利用できる可能性の有無を検討した結果，アミン類を感度よくしかも簡便に定量できることを見いだした。このことは，従来金属の定量以外には分析化学的に無価値と考えられていた系の応用を拡大した意味もあると考えられる。

2 試薬及び装置

2.1 試 薬

クロムアズロール S (CAS) は，市販品を文献¹¹⁾に従

* 岡山大学薬学部：岡山県岡山市津島中 1-1-1

って精製した後，更にジオキサンで抽出精製し，五酸化リン上で乾燥したものを用いた。緩衝液に用いた試薬や硫酸アルミニウムカリウムなどは市販特級品を用いた。試薬溶液としては $1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ CAS エタノール溶液と $1.5 \times 10^{-4} \text{ M}$ 硫酸アルミニウムカリウムの Walpole 緩衝液 (pH 4.8) を 3:2 の割合で混和したもの (CAS-Al 液) を用いた。なお，この液はかっ色びん中室温で 2 か月間以上安定である。

2.2 試 料

7 種の市販品又は合成品¹²⁾¹³⁾を再結晶あるいは蒸留によって精製したものを少量の 2% 酢酸に溶解した後，水で希釈し試料溶液とした。

2.3 装 置

吸収スペクトルの測定には日立自記分光光度計 200-10 形を，吸光度の測定には日立分光光度計 181 形を用いた。測定には 10 mm 及び 50 mm の石英製のセルを使用した。pH メーターは日立-堀場 M-5 型，振とう器は，ヤヨイ YS-1122 型を用いた。

3 定量操作

試料溶液 10 ml を共せん付き試験管に採り，CAS-Al 液 5 ml を加えて約 20 分間放置した後，640 nm における吸光度を測定する。対照には精製水 10 ml と CAS-Al 液 5 ml を混和した試薬空試験液を用いた。

4 結果及び考察

4.1 青色沈殿とその可溶性

アルミニウムの定量に用いられている三成分系では，

過量に存在する 4 級アンモニウム塩を減少させれば青色の沈殿を生じ、アルミニウムの定量を妨害する。もしこの沈殿が可溶化でき、しかもアミン類の量の変化に従って吸光度が変化するならば、この系の利用価値は増大するものと期待される。そこでメタノール、エタノール、アセトン及びジオキサンを 50 % まで種々の濃度になるように添加し、沈殿の有無を検討した。その結果、エタノールを (15~25) % 加えた系のみで沈殿は可溶化されることが分かった。エタノールを 20 % 加えて可溶化させた三成分系でのアミン量の変化に伴う吸収スペクトルの変化 (Fig. 1) は、この系がアミンの定量分析に応用できることを示している。そこで定量条件などの検討を行った。

Fig. 1 Absorption spectra of CAS-Al solution (reagent solution) in the presence of octadecylamine (ODA)

Reagent solution : 5 ml; Sample solution : 10 ml;
Ref. : Water; a : Reagent blank; b : 2.5 µg/ml;
c : 5.0 µg/ml; d : 7.5 µg/ml; e : 10.0 µg/ml

4.2 定量条件の検討

定量条件を検討するに当たり、アミンとしてはオクタデシルアミン (ODA) を用いた。

4.2.1 pH の影響 三成分系錯体の吸光度と溶液の pH の関係を Walpole 緩衝液を用いて検討した結果を Fig. 2 に示した。この結果から、定量条件としては pH 4.8 の緩衝液を用いることにした。更に緩衝液の種類と濃度も併せて検討した結果、Walpole 緩衝液 3 ml を用いるのがよいことが分かった。

4.2.2 CAS とアルミニウムとの比率 CAS (1×10^{-4} M) と ODA (10 µg/ml) の濃度を一定にし、アルミニウムイオン濃度を变化させた場合の 640 nm での吸光度は、Fig. 3 に示すように CAS とアルミニウムイオンの比率が 1 : 1 以上では一定となった。従って定量条件には、1 : 1 のモル比の CAS とアルミニウムイオ

Fig. 2 Effect of pH on absorbance at 640 nm

20.0 µg/ml ODA : 5 ml; 1.0×10^{-4} M CAS in ethanol : 3 ml; 1.5×10^{-4} M Al^{3+} in water : 2 ml; Water : 3 ml; Walpole buffer : 2 ml; Ref. : Water

Fig. 3 Effect of molar ratio of Al^{3+} to CAS

10 µg/ml ODA : 5 ml; 1×10^{-4} M CAS in ethanol : 3 ml; pH 4.8 Walpole buffer : 2 ml; Al^{3+} solution : 5 ml; Ref. : Reagent blank

ンを含む混合溶液を用いることにした。

4.2.3 CAS-Al 液濃度の影響 CAS-Al 液の添加量を変化させ、20 % エタノール溶液中での三成分系錯体の 640 nm における吸光度を測定し、Fig. 4 に示す結果を得た。吸光度は CAS-Al 液 (4~6) ml 添加で一定の値を示した。そこで定量条件には、CAS-Al 液 5 ml 添加することにした。

4.2.4 反応時間及び呈色の安定性 定量操作に従って得た呈色液の 640 nm における吸光度の経時変化を検討したところ、調製後約 10 分で反応はほぼ終了し、吸光度は最大値に達した後、約 45 分間は一定の吸光度を示すことが分かった。しかし、その後呈色液の吸光度は沈殿が生成するため徐々に減少する。そこで、定量条件としては 20 分後が適当と判断した。なお、呈色液を 1 夜放置すると沈殿が多量に生成し、液の吸光度は零近く

Fig. 4 Effect of CAS-Al concentration on absorbance at 640 nm

25 $\mu\text{g/ml}$ ODA : 4 ml; Ethanol : 3 ml; CAS-Al³⁺ aq. solution† and water : 8 ml; pH 4.8 Walpole buffer : 2 ml; Ref. : Water; † A 3 : 2 mixture of 1.0×10^{-4} M CAS and 1.5×10^{-4} M Al³⁺ in water

になるが、液を振とうさえすれば、沈殿は再び可溶化されて沈殿生成前と同じ吸光度を示す。従って、45 分以上放置し、沈殿が生成しても振とうすれば、経時変化を受けることなくアミンの定量は可能である。なお、640 nm での試薬空試験液の吸光度は長時間安定であった。

4.2.5 検量線及び再現性 種々のアミンの検量線を求めると Fig. 5 に示すようになった。なお、モル吸光係数は ODA の場合 1.85×10^4 であった。再現性も良好で、10 $\mu\text{g/ml}$ ODA について 10 回繰り返しの

Fig. 5 Calibration curves

Sample solution : 10 ml; Reagent solution : 5 ml; Ref. : Reagent blank; —○— ODA; —●— Butyloctadecylamine; —□— Hexadecylamine; —▲— Diethylhexadecylamine; —■— Cetyltrimethylammonium bromide; —△— Tetradecylamine

吸光度の変動係数は 0.86 % であった。又、未精製の CAS を用いて ODA に対する検量線を求めたところ、傾きは小さくなるが直線性は良好で十分利用できることが分かった。

4.2.6 50 mm セルの利用 本定量が更に低濃度の高級脂肪族アミンの定量に利用できるかを、50 mm セルと 5 倍に希釈した CAS-Al 液を使用して検討した。その結果、今回検討した 6 種のアミンの 2 $\mu\text{g/ml}$ までは原点を通る良好な直線となり、低濃度のアミンでも定量可能であることが分かった。ただし、定量条件を検討した結果によれば pH などは同じ条件で十分であるが、放置時間は 45 分程度必要であることが分かった。

4.3 共存イオンの影響

三成分系錯体に及ぼす妨害イオンの影響について検討した。標準アミンとして、ODA の溶液 10 $\mu\text{g/ml}$ に各種イオンの一定量を加え、定量操作に従って妨害の有無を検討した結果をそれぞれ Table 1 及び 2 に示した。妨害するイオンはやや多い。なお、陰イオンを検討する場合には対イオンとしてカリウム又はナトリウム、陽イオンの場合には硝酸を主に用いた。

4.4 妨害イオンの除去

高級脂肪族アミンは酢酸酸性下で有機溶液に抽出される可能性が示唆されている¹⁴⁾。そこで妨害イオンの影響を少なくするために、本定量法に適した試料アミンの抽出分離条件を検討した。その結果、クロロホルムを用いれば酢酸濃度 {(5~35)%}、抽出回数 2 回以上、振とう

Table 1 Effect of various cations

Amount of cation (mg/10 ml)	Error (%)†	Amount of cation (mg/10 ml)	Error (%)†
Na ⁺ 50.0	-58.8	Co ²⁺ 50.0	-63.9
1.0	-1.9	0.5	0.0
K ⁺ 50.0	-21.6	Cu ²⁺ 10.0	-16.9
1.0	-1.1	1.0	+0.3
NH ₄ ⁺ 5.0	-12.3	Zn ²⁺ 50.0	-98.3
1.0	+0.8	1.0	+0.3
Ag ⁺ 50.0	-8.9	Pb ²⁺ 50.0	-1.4
0.5	+2.2	Cd ²⁺ 50.0	-15.1
Mg ²⁺ 50.0	-85.4	1.0	+0.3
1.0	-13.7	Hg ²⁺ 0.5	-69.9
Ba ²⁺ 50.0	-3.5	0.1	-27.9
30.0	-1.9	Sr ²⁺ 50.0	-2.9
Ca ²⁺ 1.0	-3.5	Fe ³⁺ 50.0	+19.7
Mn ²⁺ 50.0	-66.9	0.5	+9.7
1.0	+3.9	Cr ³⁺ 50.0	0.0
Ni ²⁺ 50.0	-47.4	Sn ⁴⁺ 0.1	+0.3
0.5	+4.1	As ⁵⁺ 0.5	-30.3

† (%) = $(\text{ODA}_{\text{added}} - \text{ODA}_{\text{found}}) \times 100 / \text{ODA}_{\text{added}}$, ODA_{added} : 100 $\mu\text{g/10 ml}$

Table 2 Effect of various anions

Amount of anion (mg/10 ml)	Error (%)†	Amount of anion (mg/10 ml)	Error (%)†
F ⁻	1.0 -91.7	Fe(CN) ₆ ⁴⁻	0.1 -44.5
	0.1 -81.7		1.0 -81.0
Cl ⁻	5.0 -8.4		0.1 -68.7
	1.0 +2.5	BO ₃ ⁻	5.0 0.0
Br ⁻	50.0 -14.7	AsO ₃ ⁻	1.0 -16.3
	5.0 +2.7		0.1 -15.8
I ⁻	5.0 +17.4	SO ₄ ²⁻	1.0 -36.9
	1.0 +5.1		0.1 +5.1
NO ₂ ⁻	1.0 -11.2	SO ₃ ²⁻	1.0 -40.7
	0.1 +11.8		0.1 +3.4
NO ₃ ⁻	5.0 -8.4	CO ₃ ²⁻	1.0 -11.6
	1.0 +2.8		0.1 +5.1
CN ⁻	1.0 -14.4	S ²⁻	1.0 -16.7
	0.1 +7.2		0.1 +9.3
ClO ₃ ⁻	5.0 -10.9	CrO ₄ ²⁻	1.0 -12.8
	1.0 -2.5		0.1 -8.6
BrO ₃ ⁻	1.0 -14.7	PO ₄ ³⁻	1.0 -23.9
	0.1 +2.9		0.1 -8.6
IO ₃ ²⁻	5.0 -13.0	AsO ₄ ³⁻	1.0 -20.0
	1.0 +1.1		0.1 -13.0
Fe(CN) ₆ ³⁻	1.0 -64.8		

† (%) = (ODA_{added} - ODA_{found}) × 100 / ODA_{added}, ODA_{added} : 100 µg/10 ml

時間3分以上で一定の抽出率(93%以上)を示すことが分かった。そこで試料10mlに対して酢酸1mlを加え、クロロホルム10mlで3回抽出した後、減圧下クロロホルムを除去後、水10mlを加え、本定量法を適用することとした。次いで、妨害の大きかったイオン10種についてその影響を検討した。その結果を示したTable 3からも分かるように、ODAに対して500倍のイオンを加えた場合に、最大の誤差を与えるフッ素イオンでも7.5%の負の誤差しか与えない。従って、アミンをクロロホルムで抽出すれば妨害はほとんどないものと考えられる。

Table 3 Effect of various ions after extraction

Amount of ion (mg/10 ml)	Error (%)†	Amount of ion (mg/10 ml)	Error (%)†
Hg ²⁺	50.0 -0.4	Fe(CN) ₆ ⁴⁻	50.0 -4.1
Mg ²⁺	50.0 -1.7		5.0 -0.6
Fe ³⁺	50.0 +1.8	Fe(CN) ₆ ³⁻	50.0 -3.8
As ⁵⁺	50.0 -0.9	SO ₃ ²⁻	50.0 -1.7
F ⁻	50.0 -7.5	SO ₄ ²⁻	50.0 -1.4
	5.0 -1.7	PO ₄ ³⁻	50.0 -2.0

† (%) = (ODA_{added} - ODA_{found}) × 100 / ODA_{added}, ODA_{added} : 100 µg/10 ml

4.5 三成分系錯体の推定構造

三成分系錯体の青色沈殿は遠心分離あるいは濾過などにより水層より分離すると同時に消失する。又、水と混和しない有機溶媒で錯体を抽出しようとするれば、青色の

沈殿が多量に界面に生成して水層はほとんど無色となる。しかも4.1で述べた事実とも考え合わせれば、この錯体はやや水溶性があるものの有機溶媒には不溶である。これらの実験事実は、アミンとCAS-アルミニウムキレートが1:1のイオン対化合物を形成していないことを示している。そこで、いわゆる「前ミセル状態」の高級アミンの正電荷の一部にCAS-Alのスルホン基がイオン結合しているモデルを考えると上記の事実を理解しやすい。すなわち、このモデルではCAS-Alのスルホン基はイオン結合しているので水溶性は大きく失われるが、色素中のカルボン酸基の影響でやや水溶性を有する。更に前ミセル中の電荷が飽和されていないので、錯体は有機溶媒に不溶である。恐らく1夜放置すれば、これらの錯体が幾つか集合して沈殿を生成するが、この集合力は弱いと考えられるので、振とうすれば容易に分散し可溶化されるものと考えられる。

(1977年10月、本会第26年会において一部発表)

文 献

- 1) E. G. Lovering, D. B. Black: *J. Pharm. Sci.*, **63**, 671 (1974).
- 2) 宮嶋孝一郎, 宇野豊三: 化学の領域, **21**, 363 (1967).
- 3) 大野幸雄, 葉山良子, 田中誠之: 分化, **25**, 736 (1976).
- 4) L. G. Larrick: *Anal. Chem.*, **35**, 1760 (1963).
- 5) L. Nyberg: *J. Pharm. Pharmacol.*, **22**, 500 (1970).
- 6) L. G. Chatten, K. O. Okamura: *J. Pharm. Sci.*, **62**, 1328 (1973).
- 7) 森 逸男, 藤田芳一, 榎 健寿: 分化, **28**, 330 (1979).
- 8) S. Pinzauti, E. La Porta: *Analyst (London)*, **102**, 938 (1977).
- 9) 西田 宏: 分化, **20**, 410 (1971), **23**, 460 (1974).
- 10) 四条好雄, 武内次夫: 分化, **17**, 61 (1968).
- 11) M. Malat: *Anal. Chim. Acta*, **25**, 289 (1961).
- 12) O. Westphal, D. Jerchel: *Ber.*, **73**, 1002 (1940).
- 13) J. V. Braun, R. Klar: *Ber.*, **73**, 1417 (1940).
- 14) 小原人司, 石橋信彦, 藤田三郎: 分化, **17**, 854 (1968).

☆

Spectrophotometric determination of long-chain aliphatic amines with chrome-azurol S-aluminum chelate. Yutaka SAITO, Jun TANAKA, Junichi ODO and Yoshimasa TANAKA (Faculty of Pharmaceutical Sciences, Okayama University, 1-1-1, Tsushima-Naka, Okayama)

The precipitation of ternary complex of chrome-azurol S, Al(III) and long-chain aliphatic amine was avoided by adding 20% ethanol, and the solution was submitted to a spectrophotometric determination of the amines. The reagent solution was fixed as 3:2 mixture of 1.0×10^{-4} M chrome-azurol S in ethanol and 1.5×10^{-4} M aluminum potassium sulfate

in pH 4.8 Walpole buffer, and 5 ml reagent solution was added into 10 ml sample solution. After standing for 20 min, the absorbance was measured at 640 nm against a reagent blank. In the case of octadecylamine (ODA), Bee's low held from 2.5 to 10.0 $\mu\text{g/ml}$, the ϵ value and coefficient of variation being $1.85 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ and 0.86 % for 10 $\mu\text{g/ml}$, respectively. This method was applied to *n*-butyl-*n*-octadecylamine, diethyl-*n*-hexadecylamine and cetyltrimethylammonium salt etc. Several ions such as F^- , $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ and Hg^{2+} interfere the determination. In order to avoid the interference, acetic acid (1 ml) was added to the sample solution, and ODA was extracted with chloroform. After removing chloroform *in vacuo*, the residue was dissolved in 10 ml water, and ODA was de-

termined by this method. The determination of ODA was not interfered by the presence of 500-fold of the ions.

(Received Nov. 17, 1979)

Keywords

Aliphatic amine

Aluminum

Chrome-azurol S

Spectrophotometric determination

Ternary complex

ガリウム塩の炎中における分子吸収スペクトル*

大道寺 英 弘**

(1979 年 10 月 29 日受理)

ガリウム塩酸溶液、硝酸溶液を空気-アセチレン炎、アルゴン-空気-水素炎に噴霧してガリウムの分子吸収スペクトル、炎光発光スペクトルを測定し、スペクトルの帰属を調べるとともに原子吸光測定における光干渉の程度を測定した。分子吸収スペクトルは GaCl が (245~260) nm に得られ GaOH と考えられるスペクトルが (200~310) nm で得られた。GaO は吸収スペクトルとして得られなかったが、(350~420) nm に空気-アセチレン炎中の炎光発光スペクトルとして得られた。又、アルゴン-空気-水素炎中の全ガリウムに対する GaOH や Ga の割合を吸収スペクトルの吸収強度と水素流量の関係から求めた。原子化効率 β 値の中で最も高い値は 0.55 ± 0.04 で反応ゾーン、多燃料炎で得られた。

1 緒 言

原子吸光分析で微量分析を行う際、主成分元素によって炎中で生じた分子スペクトルによる吸収が測定元素の原子吸光により得られた吸光度に加算され実際の値よりも高い値を得ることがある。分子吸収スペクトルとしてアルカリ金属塩^{1)~11)}、アルカリ土類金属塩^{4)7)8)12)~14)}、インジウム塩¹²⁾¹⁷⁾¹⁸⁾、 PO ^{12)19)~21)}、アルミニウムハロゲン化物 (AlF , AlCl , AlBr)²⁷⁾²⁸⁾ などが報告されている。

Ga-As , Ga-Sb , Ga-P などガリウムを主成分とする半導体材料中の不純物を原子吸光法で測定する際、バックグラウンド吸収が大きい炎中のガリウム分子吸収に

ついて今まで報告がない。本報は干渉の原因となるガリウム分子吸収スペクトルについて測定するとともに干渉の程度についても調べた。又、ガリウムの原子吸光は普通使われる炎の中でアルゴン-水素炎、窒素-水素炎が最も高い吸収感度を与えている²²⁾ ので、空気-アセチレン炎とアルゴン-空気-水素炎を用いて分子吸収、原子吸光測定を行い、これらの吸収強度から既報の方法²⁸⁾でガリウム原子や GaOH の割合を求め、Kelly ら³¹⁾ や DE Galan³⁵⁾ の値と比較した。

2 試薬及び装置

2.1 試 薬

高純度金属ガリウム (三菱金属鉱業株式会社製: 99.999 % の純度) を市販の試薬特級塩酸、硝酸で溶解し標準溶液として使用した。他の元素の標準溶液は既報¹⁾のものを使用した。

* 原子吸光分析における光干渉 (VI)。前報は大道寺英弘: 分光研究, 28, 152 (1979)

** 東京大学物性研究所: 東京都港区六本木 7-22-1