マレイン酸ヒドラジッドの工業分析法(第3報)

紫外線吸収を利用する分析法

武内次夫*・古沢源久*・小野田 潔**

Determination of Maleic Hydrazide. III.

Ultraviolet Spectrophotometric Determination

Tsugio TAKEUCHI*, Motohisa FURUSAWA* and Kiyoshi ONODA**

(*Dept. of Applied Chem., Faculty of Eng., Yamanashi Univ., and **Nihon Tokusan Co., Ltd.)

Since the diethanolamine solution of maleic hydrazide is used as a budding suppression agent of tubers such as those of potatoes, the determination of maleic hydrazide in the agent is necessary in connection with its application. The determination of maleic hydrazide by polarographic method was proposed by one of the authors but the precision of this method was not satisfactory. Therefore, a new method of determination with more precision has been investigated. In this study, maleic hydrazide and its diethanolamine salt have been determined rapidly by the ultraviolet spectrophotometric method. The maleic hydrazide samples containing no diethanolamine are so dissolved in water or 0.0015-0.15 M H_2SO_4 solution that the concentration of maleic hydrazide is 20 γ per ml. The optical density of the solution is measured at 302 m μ . The samples containing diethanolamine salt are dissolved in 0.001-0.3 M diethanolamine solution and the optical density of the solution is measured at 325 m μ . Or the samples containing diethanolamine salt are dissolved in 0.0015-0.15 M H_2SO_4 and the optical density of the solution is measured at 302 m μ . With the use of these procedures, the optical density is not influenced by the presence hydrazine sulfate or maleic acid as impurities, unless the amount is not too large.

(Received January 17, 1956)

マレイン酸ヒドラジッド(以下 M. H. と略称する)は植物体の発芽抑制剤として特異的作用を有し、最近タバコの腋芽発生防止剤、じゃが芋の発芽抑制剤等農業方面での利用が拡大されている。タバコの腋芽発生防止剤としては M. H. のジエタノールアミン塩(以下 M. H. の D. E. A. S. と略称する)の水溶液として使用する場合が多い、従って工場で製造した M. H. の品位決定および M. H. の D. E. A. S. 水溶液中の M. H. の純度分析が要望されて来た。M. H. の定量方法としてはポーログラフ法¹⁾²⁾および比色法³⁾がある。ポーログラフによる方法は M. H. が還元波を示す事を利用するもので、著者の一人の武内およびその協同研究者が迅速分析法として研究発表したのであるが、M. H. の品位決定法としては精度の点で不十分な点があった。更に不純物として製造原料のマレイン酸が入っている試料に対しては合波となり、この補正法も研究したが、M. H. 定量の精度が更に悪くなる。比色法は植物体中に残存している M. H. の定量方法として報告されているもので、M. H. を亜鉛とカセイソーダで処理してヒドラジンとして比色する方法である。従ってこの方法では不純物として合成原料のヒドラジンが存在する場合は使用出来ない。著者等は紫外線吸収スペクトルによる定量方法を試みた結果、上記の方法より精度良く且つ迅速に、しかもマレイン酸、硫酸ヒドラジン等の不純物は通常市販物に含まれている程度では影響がなく好結果が得られたので報告する。

実験経過

1. 装置および試薬

* 甲府市元柳町。 ** 東京都豊島区高田南町。

装置は島津光電分光光度計 QB-50 型、光電子倍增管は IP 28、液槽は 10 mm の厚さのものを使用した。

この実験に使用した主な試薬は次の通りである。

M. H.: 合成したもの水を水溶液より3回再結晶して精製して使用した。

ジエタノールアミン(以下 D. E. A. と略称する.): 工業品を蒸留に依り精製して使用した。

硫酸: 日東化学一級を使用した。

2. M. H. の吸収スペクトル

M. H. を水に溶解し、紫外線吸収スペクトルを測定した結果は第1図の如くであった。第1図(1)は 15.2 γ 、(2)は 25.3 γ の M. H. が水 1 ml 中に溶解しているものを測定した結果である。第1図にみられる如く波長 302 m μ の吸収を使用すれば M. H. の定量が可能であると思わ

(1) 15.2 γ /ml (2) 25.3 γ /ml

第1図 M. H. の吸収スペクトル

第2図 M.H. の量と吸光度との関係

れる。

3. M.H. の検量線

M.H. 126.7 mg を蒸留水 250 ml に溶解し、この溶液を使用して蒸留水 1 ml 中に M.H. が 0~25 γ 迄溶解している濃度既知の溶液を調製し、302 mμ における各溶液の吸光度を測定して第2図に示す如き検量線を得た。Beer の法則に良くしたがっている。

4. M.H. の D.E.A.S. および D.E.A. を含む溶液の吸収スペクトル

M.H. は普通 D.E.A. に溶解し、D.E.A.S. の状態で市販されているのでこの場合の定量法について検討した。当量より過剰の D.E.A. を含む M.H. の水溶液を調製し、補償容器には蒸留水を入れて吸収スペクトルを測定した。結果は第3図(1)の如くであった。第3図(2)は(1)と濃度の同じ (15.2 γ/ml) M.H. 水溶液の吸収スペクトルである。第3図(1),(2)を比較してみると M.H. は D.E.A.S. になると吸収スペクトルは水溶液の場合より長波長側にずれ、吸収の極大が 325 mμ となる。したがって、D.E.A. を含む場合の定量法としては、D.E.A. を当量より過剰に加えた状態で 325 mμ で測定する方法、或いは D.E.A.S. に酸を作用させて M.H. の状態にもどして測定する方法が考えられる。しかし、これらの方法により測定を行うためには、当量より過剰に添加された D.E.A. 或いは酸の濃度により測定値に変動がなくまた酸と D.E.A. によって生成する塩の影響がないことが必要である。酸は硫酸を使用する事とし次にこれら

(1) D.E.A. 添加, (2) M.H. のみ, (3) 硫酸添加,
M.H. 濃度はいずれも 15.2 γ/ml

第3図 M.H. に D.E.A. または硫酸を添加した場合の吸収スペクトル

第4図 D.E.A. の影響

第5図 硫酸の影響

の影響について実験した。

5. D.E.A., 硫酸および D.E.A. 硫酸塩の影響

D.E.A. および硫酸の影響を調べるために M.H. の濃度 (15.2 γ/ml) は一定で、D.E.A. 或いは硫酸の添加量を変えた混合水溶液を各種調製して吸光度を測定した。D.E.A. 添加量による影響は、濃度を 0.001~0.3 M の範囲まで変えて 325 mμ で測定した。結果は第4図に示す如くであり、実験した範囲内では測定値は一定となった。M.H. の水溶液に硫酸を添加 (0.1 M) した場合の吸収スペクトルは第3図(3)の如くであった。濃度は第3図(2)の M.H. 水溶液の場合と同じにして測定した。第3図(2), と(3)を比較してみると、硫酸を添加すると吸収スペクトルは水溶液の場合とやや異なるが、吸収の極大は 302 mμ で変わらず測定には水溶液の場合と同様に 302 mμ で良いことがわかった。硫酸添加量の影響は、濃度を 0.0015~0.15 M の範囲まで変えて 302 mμ で測定した。結果は第5図に示す如くであり、実験した範囲内では一定値を示した。

D.E.A. 硫酸塩の水溶液は 302 mμ および 325 mμ 附近では吸収がないので影響はないと思われたが、M.H. の水溶液に D.E.A. を添加し、更に D.E.A. に対して当量より過剰に硫酸を加えて実験した結果影響は認められなかった。

以上の実験結果より D.E.A.S. となっている M.H. は、0.001~0.3 M D.E.A. 溶液として 325 mμ で測定するか或いは試料中に含まれている D.E.A. に対して当量より過剰に硫酸を 0.0015~0.15 M になる様に加えて 302 mμ で測定することにより定量可能と思われる。

6. D.E.A. または硫酸の存在する場合の M.H. の検量線

M.H. 126.7 mg を蒸留水 250 ml に溶解し、この溶液を使用して D.E.A. (約 0.1 M) または硫酸 (約 0.05 M) を含み、溶液 1 ml 中に M.H. が 0~25 γ 溶解している濃度既知の溶液を調製した。D.E.A. を含む溶液は 325 mμ で、硫酸を含むものは 302 mμ で、補償容器には蒸留水を入れて各溶液の吸光度を測定し、第6図に示す如き検量線を得た。第6図(1)が D.E.A. (2)が硫酸を添加した場合の検量線である。Beer の法則にどちらも良くしたがっている。

(1) D. E. A. 添加, (2) 硫酸添加
第6図 D. E. A. 又は硫酸を含む場合の M. H. の量と吸光度との関係

7. 不純物の影響

M. H. 中に含まれて来る不純物としては、製造方法に由来する未反応の硫酸ヒドラジン、マレイン酸がある。硫酸ヒドラジンは 1 mg/ml の水溶液を調製し、吸収スペクトルを測定したが、 $300\sim 330\text{ m}\mu$ 附近では吸収がなく硫酸ヒドラジンの吸収による影響は認められなかった。D. E. A.、硫酸を添加した場合も同様であった。M. H. を水溶液として測定する方法では、多量の硫酸ヒドラジンが含まれていると水溶液の pH が変化するために検量線が変化する。斯る試料については硫酸を添加する方法により定量すれば良い。

マレイン酸は第7図に示す如く吸収がある。第7図(1)、(2)、(3)はマレイン酸としての濃度は同じ (1.25 mg/ml) であるが、(1)は水溶液、(2)は約 0.1 M 硫酸溶液、(3)は約 0.15 M D. E. A. 溶液の場合の吸収スペクトルである。

第7図よりマレイン酸の $302\text{ m}\mu$ 、或いは $325\text{ m}\mu$ における ϵ を Beer の法則が成立するものとして算出すると、水溶液の場合 $302\text{ m}\mu$ で $\epsilon=22$ 、 0.1 M 硫酸溶液にした場合 $302\text{ m}\mu$ で $\epsilon=8$ 、 0.1 M D. E. A. 溶液にした場合 $325\text{ m}\mu$ で $\epsilon=2$ となる。第2図、第6図の検量線より M. H. の ϵ の値を算出すると水溶液 ($302\text{ m}\mu$)、硫酸溶液 ($302\text{ m}\mu$)、D. E. A. 溶液 ($325\text{ m}\mu$)、いずれの場合もほとんど同じ値で ϵ が、 $2.4 \times 10^3 \sim 2.6 \times 10^3$ となる。第7図より算出したマレイン酸の ϵ の値は一応 Beer の

(1) 水溶液, (2) 硫酸添加, (3) E. D. A. 添加
第7図 マレイン酸の吸収スペクトル

(1) NaOH 添加, (2) M. H. 水溶液

第8図 M. H. のナトリウム塩の吸収スペクトル

法則にしたがうものとして算出した値ではあるが、これらの値と M. H. の ϵ とを比較してみるとマレイン酸の ϵ の方がはるかに小さく、しかもマレイン酸は M. H. を製造する際比較的除去し易いから製品中にマレイン酸が多量に存在することはない。したがって通常の試料について M. H. を定量する場合、マレイン酸の吸収による影響は無視し得る。

M. H. の水溶液に微量のアルカリ (例えば使用するガラス器具等から) が溶解すると、第8図に示す如く吸収スペクトルが水溶液の場合と異なり、 $302\text{ m}\mu$ における測定値は実際より低く出る。斯る誤差を防ぐには硫酸を加えて測定する方法を採用すれば良い。第8図(1)はカセイソーダを含む M. H. 溶液の吸収スペクトルであり、(2)は(1)と同じ濃度 (15.2 g/ml) の M. H. 水溶液の吸収スペクトルである。

8. 調合試料についての測定

M. H. を水溶液および硫酸溶液として測定する場合は $302\text{ m}\mu$ 、D. E. A. S. として測定する場合は $325\text{ m}\mu$ で測定すれば良いことがわかったので調合試料を作り、次の如き定量方法により測定を行った。調合試料は M. H. に硫酸ヒドラジンとマレイン酸の等モル混合物を加えて調製した。D. E. A. S. は M. H. 94.4% 、硫酸ヒドラジンおよびマレイン酸がいずれも約 3% 含むものを D. E. A. に溶解して調製した。

a. 水溶液として測定する方法

M. H. として約 20 g/ml になるように試料水溶液を調製する。この溶液の $302\text{ m}\mu$ における吸光度を測定し、第2図より含有量を求める。

b. D. E. A. を添加して測定する方法

M. H. として約 20 g/ml になるように試料を D. E. A. 水溶液に溶解する。D. E. A. の濃度は第4図に示す如く $0.001\sim 0.3\text{ M}$ の濃度範囲になるようにする。補償容器には蒸留水を使用して $325\text{ m}\mu$ における吸光度を測定し、第6図(1)より M. H. の量を求める。

c. 硫酸を添加して測定する方法

M. H. の含有量は a, b の場合と同様に約 20 g/ml で、硫酸を含む試料溶液を調製する。硫酸の濃度は第5図に

第1表 調査試料中の M. H. の定量

M. H. 含有量 %	定量方法	試料採取量 mg	M. H. 実測値		差 %
			mg	%	
90.2	水	116.3	104.5	89.9	-0.9
"	硫酸	"	103.5	89.0	-1.2
94.4	水	106.3	101.0	95.0	0.6
"	硫酸	"	100.0	94.1	-0.9
"	水	100.0	95.7	95.7	1.3
"	硫酸	"	94.5	94.5	0.1
"	水	99.4	94.5	95.1	0.7
"	硫酸	"	94.0	94.6	0.2

第2表 D. E. A. を含む調査試料中の M. H. の定量

M. H. 含有量 %	定量方法	試料採取量 mg	M. H. 実測値		差 %
			mg	%	
24.7	硫酸	210.5	51.8	24.6	-0.1
"	D. E. A.	"	52.0	24.7	0.0
"	硫酸	104.9	25.6	24.4	-0.3
"	D. E. A.	"	25.9	24.7	0.0
"	硫酸	106.8	26.2	24.5	-0.2
"	D. E. A.	"	26.5	24.8	0.1
11.9	硫酸	95.8	11.3	11.8	-0.1
"	D. E. A.	"	11.4	11.9	0.0
"	硫酸	123.0	14.5	11.8	-0.1
"	D. E. A.	"	14.5	11.8	-0.1

示す如く 0.0015~0.15 M の範囲内になるようにする。補償容器には蒸留水を使用して、この溶液の 302 m μ における吸光度を測定し、第6図(2)より M. H. の量を求める。

M. H. が D. E. A. S. となっている試料について定量

する場合には、水溶液として測定することは出来ない。で D. E. A. 或いは硫酸を加えて測定する方法により定量する。

以上述べた方法に依り調査試料中の M. H. を定量した結果は第1表、第2表の如くであった。この方法により M. H. およびその D. E. A. S. が迅速に定量出来る事を知った。

総括

(1). M. H. は水溶液、或いは 0.0015~0.15 M 硫酸溶液とし、302 m μ における吸光度を測定することにより、また 0.001~0.3 M D. E. A. 溶液とし、325 m μ における吸光度を測定することにより定量し得る。しかし、水溶液として測定する方法は、試料溶解の時のガラスから溶解する微量アルカリ等により測定水溶液の pH を微少変化し、吸収の最大波長位置を変化する。従って定量値に誤差を与えやすいから硫酸を添加して測定した方が良い。

(2). M. H. が D. E. A. S. となっている試料の場合には、0.001~0.3 M D. E. A. 溶液とし、325 m μ における吸光度を測定するか、或いは試料中に含まれている D. E. A. に対して当量より過剰に硫酸を 0.0015~0.15 M になるように加えて 302 m μ で測定することにより定量し得る。

(3). M. H. 中に含まれている不純物である硫酸ヒドラジン、マレイン酸は通常含まれている程度では、その影響を無視し得る。

文 献

- 1) 武内、横内、小野田：電気化学，**23**，541 (1955).
- 2) 武内、横内、小野田：本誌，**5**，399 (1955).
- 3) P. R. Wood : *Anal. Chem.*, **25**, 1879 (1953).

日本分析化学会九州地区第1回研究発表会 日本薬学会九州支部第8回例会

昭和31年7月14日(土)九州大学医学部薬学科講堂において

1) インデウムの間接比色分析法

(九大理学部) 野崎 亨

2) オニウム塩によるビスマス、カドミウムの定量

(九大理学部) 吉村 恂, 上野 馨

3) アニオン交換樹脂による F⁻ と SiF₆⁻ との分離 (第1報)

(九大理学部) 神近耕二

4) Al 試薬によるポリフェノールの定量

(九大農学部) 大島康義 飯塚昭三 田中 実

5) 回転ドラム型ポーラログラフ残余電流消去装置の試作とその応用の一例(鉄鋼中の微量錫の迅速定量について)

(三菱造船技術部) 福井三郎 植田健二

6) 高周波燃焼装置による鉄鋼中の C, S の定量について(日常作業分析への実用結果について)

(住友金属小倉技術部) 桐山静男 升尾武彦 有 関 茂

7) ECTA 滴定法の鉄鋼迅速分析への二、三の応用

(八幡製鉄技術研究所) 池上卓穂 加藤孝五

8) 鉛熔鋳炉操業管理分析について 1, 粗鉛中の銅

の簡易迅速分析 2' 緩中の硅酸の簡易迅速分析

(日鉄佐賀製錬所) 池田銚七 池田干治

9) 薬用植物の栽培に関する研究(第3報) アメリカアリタソウのバーナリゼーションについて

(長崎大学薬学部) 大橋 裕 市川郁雄

10) マグネシウムを用いる Cyanoethylation 及びミカエル縮合反応について

(熊本大学薬学部) 宮崎成二 緒方伸一 上田善子 西田 子

11) dl-Phenylseriols : その新合成法と立体化学的知見(第4報) dl-threo -2-phenyl-4-phenylhydroxymethyl- Δ^2 -oxazoline の錯酸による開環反応

(九大薬学科) 田口胤三 友枝宗光

13) 同上(第5報)

(九大薬学科) 田口胤三 友枝宗光 古賀俊隆

14) 同上(第6報) dl-threo -1-p-Nitrophenyl-2-benzoyl-aminopropane-1, 3-diol の合成

(九大薬学科) 友枝宗光