Naphthaldehyde のポーラログラフィによる分析法

羽田野昭,^{1a)} 羽田野良一^{1b)}三井石油化学株式会社,^{1a)} 豊橋保健所^{1b)}

Polarographic Analysis Method of Naphthaldehyde

AKIRA HATANO,^{1a)} and RIYOICHI HATANO^{1b)}Mitsui Petrochemical Industries,^{1a)} Toyohashi-Health Center^{1b)}

(Received February 28, 1974)

An attempt was made to determine quantitatively the naphthaldehyde content in naphthoic acid by the use of oscillographic polarography. Use of a $\text{NH}_4\text{OH}-\text{NH}_4\text{Cl}$ buffer solution as the supporting electrolyte enables quantitative determination of naphthaldehyde to within 0.01% of accuracy. However, when 1-naphthaldehyde and 2-naphthaldehyde are present, together the very proximity of their peak potentials, being -1.29 V. vs. SCE and -1.32 V. vs. SCE , respectively, makes it difficult to determine both quantitatively at the same time. Their qualitative determination, on the other hand, is quite feasible.

緒 言

Aromatic aldehyde の polarography による電解還元反応について広く報告されている。²⁻⁵⁾

Gergely ら⁶⁾によると benzaldehyde の half wave potential は置換基の位置によって異なり、その値は activation energy に対応して高くなると報告している。

著者らは 1-naphthaldehyde と 2-naphthaldehyde が共存した試料の電解還元反応の挙動を検討するとともに、1-naphthoic acid に 1-naphthaldehyde および 2-naphthaldehyde をおのおの単独に添加した試料について naphthaldehyde の測定精度を検討した。

実 験 の 部

1. 試薬および試料液の調製 1.1 試薬——1-Naphthoic acid (1-NAA), 1-naphthaldehyde (1-NA) および 2-naphthaldehyde (2-NA) は東京化成製：特級試薬を用いた。

N,N ジメチルホルムアミド (DMF) は和光純薬製：特級試薬を実験に供した。

1.2 試料液の調製——1-NA および 2-NA 各々 100 mg を DMF 溶液 20 ml に溶解したのち蒸留水によって全量 100 ml に希釈した。この試料液各々 10 ml に支持電解質として、 $\text{NH}_4\text{OH}-\text{NH}_4\text{Cl}$ 緩衝溶液 (28% NH_4OH 2.10 ml, NH_4Cl 1.34 g, H_2O 6.56 ml) を加えた。そして蒸留水により一定量に希釈して電解液とした。

2. 実験装置および測定法 2.1 実験装置——オッシロポーラログラフの装置は柳本製、ポーラロビジョン、PE-20 型を用いた。

記録計は理研電子製：XY レコーダー F-4 型を使用した。

2.2 オッシロポーラログラフの測定条件——測定条件は次に示す通りである。

Differential method

Fed. sweep, Sweep rate: 0.3 V/sec, Sweep time: 1.2 sec, Time constant: 4, Hor. sens: 10, Vert. sens: 5×100
恒温その温度は $25^\circ\text{C} \pm 0.2^\circ$, 滴水水銀電極の特性は水銀柱の高さ 70 cm, $m=0.90 \text{ mg/sec}$, $t=3.4 \text{ sec/drop}$

1) Location; a) Waki-chō, Kuga-Gun, Yamaguchi, b) Kokuin-chō, Toyohashi

2) F. Šavntařy, Czechoslov. Chem. Comm., 14, 145 (1949).

3) L. Holleak, H. Marson, Z. Elektrochem., 57, 944 (1953).

4) R. Pasternak, Helv. Chim. Acta., 31, 753 (1948).

5) R.W. Schmid, E. Heilbronner, Helv. Chim. Acta., 37, 1453 (1954).

6) E. Gergely, T. Iredal, J. Chem. Soc., (London) 1953, 3226.

に調整した。飽和甘こう対極 H 電解セルに試料液をとり、溶存酸素を除去するために窒素ガスを 30 分間送入した。

結果および考察

1. 1-Naphthaldehyde および 2-Naphthaldehyde の挙動

1-NA および 2-NA の polarogram を Fig. 1 に示した。1-NA の還元電位は -1.28 V. vs. SCE , 2-NA は -1.32 V. vs. SCE である。両者の電解還元電位差は 0.04 V. vs. SCE で、1-NA と 2-NA の同時定量は困難である。

1-NA および 2-NA の試料液各々 10 ml を均一に混合し、これに $\text{NH}_4\text{OH-NH}_4\text{Cl}$ 緩衝溶液を支持電解質として加え、蒸留水にて全量 50 ml に調製した。この試料液の polarogram を Fig. 2 に示した。

Fig. 1. Polarograms of 1-NA and 2-NA
vert. sens, 5×100 concentration, 0.2 mg/ml

Fig. 2. Polarogram of Mixed Sample of 1-NA and 2-NA
vert. sens, 5×100 concentration, 0.2 mg/ml

Fig. 3. Relationship between the Concentration and the Peak Height of 1-NA and 2-NA
vert. sens, 5×100

1-NA のピークの肩に 2-NA の還元波が観測され、還元電位は 1-NA, -1.28 V. vs. SCE , 2-NA は -1.31 V. vs. SCE に観察される。

Fig. 1 に示すように 1-NA; 2-NA おのおの単独の場合のピーク高さは同一であるが、Fig. 2 に示すように 1-NA と 2-NA が共存する場合は 1-NA と 2-NA のピークが重なるために 1-NA と 2-NA のピーク高さは等価にならない。

2. 検量線と定量限界

1-NAA 10 mg を DMF 10 ml に溶解し、1-NA を 0.1 mg/ml から 1.0 mg/ml 加え、 $\text{NH}_4\text{OH-NH}_4\text{Cl}$ 緩衝

TABLE I. Reproducibility of 1-NA and 2-NA

No of determination	1-NA (mg/100 ml)		2-NA (mg/100 ml)	
	1.5	2.0	1.5	2.0
1	1.5	2.1	1.5	2.0
2	1.5	2.0	1.5	2.0
3	1.5	2.0	1.5	2.0
4	1.4	2.0	1.5	1.9
5	1.5	1.9	1.4	1.9
6	1.3	2.0	1.5	2.0
7	1.5	2.0	1.4	2.0
Average	1.457	2.000	1.471	1.971
Standard deviation	5.3×10^{-3}	2.9×10^{-3}	2.0×10^{-3}	2.0×10^{-3}
Variation coefficient (%)	0.36	0.15	0.14	0.10

溶液を支持電解質として加え、さらに蒸留水にて全量を 50 ml に調製した。2-NA についても同様の方法により調製した。1-NAA 中の 1-NA および 2-NA の濃度とピーク高さの関係を求めると Fig. 3 に示すように直線をなす検量線が得られた。

1-NA および 2-NA の等濃度におけるピーク高さは全く一致し、その測定限界は 0.01% である。

3) 測定精度

1-NAA 10 mg に 1-NA, 2-NA おおの単独に 1.5 mg, 2.0 mg を添加し DMF 10 ml にて溶解した。NH₄OH-NH₄Cl 緩衝溶液、蒸留水を加えて全量 100 ml の電解液とした。1-NAA 中の 1-NA および 2-NA の測定精度を検討した結果 Table I を得た。

1-NA および 2-NA とともに標準偏差ならびに変動係数が小さく、測定精度は良好である。