量のベンゾキノンを加えると前述のように吸着の一原因がケトン部とクレゾールとの相互作用によるものと考えられ、ベンゾキノンの *m*- および *p*-クレゾールがもとのクレゾールの組成比のまゝ一応配位するが、安定な結晶格子をもつ *p*-クレゾール・ベンゾキノンの分子化合物のみ晶出し、*m*-クレゾール・ベンゾキノンは液状で存在するものと考えられる。

総括 クレゾール異性体分離法のうち酢酸ソーダ法を研究し、金属部分を変更した場合にはイオン半径の小さなクローン力の大きい酢酸鉛が一番吸着量が多い。有機酸を変更した場合にはレブリン酸ソーダが良く吸着することを見出したが、この場合には吸着に *m*-, *p*-クレゾールの選択性がない。さらにベンゾキノンの *m*-, *p*-混合クレゾール中より *p*-クレゾールが容易に分離できる一新分離法を見出した。

終りに臨み終始御懇切な御指導と御援助を賜った本所 檜山八郎博士に厚く感謝致します (昭和29年9月、日本化学会徳島地方大会講演) (昭和29年6月16日受理)

文 献

- 1) 川崎, 本誌 **5**, 12 (昭23)
- 2) Darzen, *Compt. rend.* **192**, 1657 (1931).
- 3) Gluzmann, *Chem. Abst.* **33**, 5158 (1939).
- 4) Whitmore, *J. Am. Chem. Soc.* **51**, 2589 (1929)
- 5) Fox, *J. Am. Chem. Soc.* **51**, 2196 (1929).

- 6) Dominikiewicz, *Chem. Zentr.* 1932, II, 1162.
- 7) Lefèvre, *Chem. Zentr.* 1935 I 3784.
- 8) Montignie, *Chem. Zentr.* 1935 I 3413.
- 10) 落合, 津田, 有機微量少量定量分析法 251(昭23)
- 11) 藤原, 庄野, 科学と工業 **28**, 166 (1954),
- 12) 中土, 科学と工業 **8**, 405 (1933),

〔附記〕 クレゾール異性体の酸化による分離について

クレゾール異性体の酸化に対する挙動を知るために *o*-, *m*-, *p*-異性体単独系においてクレシルアセテートの過マンガン酸加里による中性酸化を研究した結果、*m*-, および *p*-異性体からそれぞれアセトキシ安息香酸が得られたが、*o*-異性体は分解を受けた。結局酸化の受け易さの順位は *o*>*p*>*m* で *m*-が酸化に対して安定であつた。単独系で明になつた反応条件を用いて *m*-, *p*-混合クレゾールの分離を試みたが *m*-含有量を数%程度しか高めることができなかった。

更にスルホン化クレゾールの二酸化マンガンによる酸化について研究した結果 *o*-, *m*-ともにトルキノンを与えるがその生成量が少く、結局酸化法はクレゾールの分離に応用することは困難であるものと認められた。

この研究は分離法としては不成功であつたので要点を附記するに止めた。なお詳細は「科学と工業」に本研究の第2報として投稿の予定につき参照されたい。

有機溶媒蒸気の迅速定量法の研究 (第6報)

Studies on the Rapid Methods for the Determination of Atmospheric Organic Solvent Vapors (VI)

微量アクリル酸メチル蒸気の迅速定量法

A Rapid Method for the Determination of Low Concentrations of Methyl Acrylate Vapor

小 林 義 隆*

Yoshitaka Kobayashi

要 旨

検知管法による空気中の微量アクリル酸メチル蒸気の迅速定量法について研究を行つた。即ち、硫酸タ性的クロム酸水溶液をシリカゲル粒に吸着させ乾燥して得た検知剤で検知管を作製した。次にガス採取器を用いて試料

空気を一定流速 $F=0.5$ cc/sec で検知管に送入し一定の長さの黒緑色の着色層を形成するに要する空気体積からアクリル酸メチル蒸気濃度を測定した。本法によりアクリル酸メチル蒸気: 10~3000 p.p.m. の濃度範囲を平均

* 横浜国立大学工学部電気化学科 (横浜市区南区大岡町)

関係誤差 $\pm 5\%$ 程度の精度で簡単に測定することが出来る。

I. 緒 言

アクリル酸メチルは主として合成樹脂工業に於て使用されるがこの蒸気は皮膚及び粘膜を刺激し又吸入すれば呼吸麻痺を起す有害蒸気の一つであつて Treon 等¹⁾はその毒性について動物実験を行つた結果、労働衛生上の懸限度として 75 p.p.m. を提唱している。又、本邦に於ては高成田²⁾の衛生学的な研究がある。従来のアクリル酸メチル蒸気分析法としては硫酸々性の重クロム酸カリの水溶液 (N/20) に試料空気を通じて次の (1) 式の如く 6 価のクロムを 3 価に還元させて

これにヨウ化カリとチオ硫酸ソーダを用いてその濃度を測定している。併しこの滴定法は多量の試料空気と長時間を要するのみならず操作に熟練を要するので発生箇所における分析法としては不適當である。著者は上述の反応と検知管法に應用して測定を試み、ほぼ満足すべき結果を得たので以下に報告する。

II. 分析装置

(1) 検知管 内径約 2 mm の細いガラス管に硫酸々性のクロム酸水溶液を 60~80 メッシュのシリカゲル粒に吸着させて真空乾燥を行つて製した検知剤の一定量 (0.20g) を充填して、その長さを $L=60\sim 80$ mm におさめたものである (第 1 報³⁾ 参照)。

(2) ガス採取器 目盛を檢定した内容積 100 cc のガラス製の注射筒をガス採取器として採用した (第 1 報³⁾ 参照)。

III. 分析方法及び分析結果

(1) 試料空気の作製 純粋なアクリル酸メチル 0.3 g 内外をガラスアンプル内にとり熔封した後、精秤して約 20 l の既知容量のガラス瓶内に入れコック附のガラス管のあるゴム栓をし瓶内でアンプルをわり、4000 p.p.m. 前後の既知濃度の試料空気を得、ガス採取器を用いてこれを採取し清浄な空気と正確に何倍かに稀釈して各種濃度のアクリル酸メチル含有空気を作り以下の実験に供した。

(2) 検知管の着色層の長さとおアクリル酸メチル蒸気濃度との関係 一定の送入速度 $F=0.5$ cc/sec で種々のアクリル酸メチル蒸気濃度の試料空気 $V=100$ cc を

第 1 図

検知管の着色層の長さとおアクリル酸メチル蒸気濃度との関係

検知管に送入し生ずる着色層の長さ l_0 (mm) と蒸気濃度 C (p.p.m.) との関係を実験した。第 1 図にこの実験結果を示す。第 1 図より明瞭であるようにアクリル酸メチルの濃度の相違に対して着色層の長さに差を生じないために之迄の如く着色層の長さの測定によつて蒸気濃度を求めることは困難である。又、送入空気体積を増加すれば蒸気の濃度差に対して着色層の長さの差が大きくなつてくるがそのためには試料空気を送入するのに長時間を要する為不適當である。

(3) アクリル酸メチル蒸気の檢量線の作製 以上の実験より明瞭であるがこれ迄の測長法は適當でないの

第 2 図

アクリル酸メチル蒸気濃度と送入空気体積との関係

第3図 アクリル酸メチル蒸気検量線

で今回は検知剤の着色層の先端が極めて明瞭であることに着目し、検知管の温度の影響及び検知管の内径の補正の必要のない長さとして検知剤の一端より 2mm の点を選びその箇所印をつけそこまで着色するに要する送入空気体積から蒸気濃度を求めることにした。なお、この場合送入速度は $F=0.5$ cc/sec の一定速度で操作する必要がある。第2図はその実験結果である。即ち、縦軸はアクリル酸メチルの蒸気濃度 C (p.p.m.) 横軸は送入空気体積 V (cc) をとって表わした。縦軸、横軸共にその対数をとれば第3図の如く両者の関係は直線となる。従つてこの検量線によつて送入空気体積より対応する蒸気濃度を求めることが出来る。なお、アクリル酸エチル及びメタアクリル酸エステル蒸気についても同様の実験を行うことにより類似の検量線が得られる故これらの微量の蒸気が単独に存在する場合には同様にして微量濃度の測定が可能である。

第4図 送入速度と送入空気体積との関係

(4) 送入速度 アクリル酸メチル 蒸気濃度 350 p.p.m. を用い、2mm の着色層の長さを形成する際送入速度を種々変えて送入空気体積と送入速度との間の関係を実験により求めた。第4図にその実験結果を示す。この第4図より送入速度は規定した $F=0.5$ cc/sec を厳守しなければならないことが判る。

第1表 測定精度試験成績

(室温 $t=15^{\circ}\text{C}$)

No.	送入空気体積 (cc)	検量線の読み (p.p.m.)	偏差 (p.p.m.)	関係誤差 (%)
1	80	200	+15	+8.1
2	82	195	+10	+5.4
3	87	180	-5	-2.7
4	90	175	-10	-5.4
5	86	185	0	0
6	88	180	-5	-2.7
7	90	175	-10	-5.4
8	85	185	0	0
9	84	190	+5	+2.7
10	88	180	-5	-2.7
平均	—	185	± 6.5	± 3.5

(5) 測定精度及び所要時間 本法による測定精度について実験を行つた結果、その関係誤差の平均値は $\pm 5\%$ 附近にして従つて発生現場に於ける簡易迅速定量法としては充分の精度であつた。なお、1回の測定に要する時間は濃度が高い程短かく、例えば 100 p.p.m. 前後では約4分を要するのみである。

(6) 他の気体の影響 本検知管は酸素 (O_2)、窒素 (N_2)、炭酸ガス (CO_2)、水素 (H_2)、ニトロベンゼン ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$)、四塩化炭素 (CCl_4)、クロロホルム (CHCl_3) 等によつては全く着色することはないがメタノール (CH_3OH)、アセトアルデヒド (CH_3CHO)、ベンゼン (C_6H_6)、トルエン ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$)、アニリン ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$)、ニッケルカルボニル ($\text{Ni}(\text{CO})_4$)、炭化水素類 (C_3H_8 以上) によつては類似の着色を呈するので注意を要する。

(昭和29年4月、第9回日本産業医学会講演)

終りに臨み終始御懇切な御指導を賜つた北川教授に感謝する。

文 献

- 1) Joseph F. Treon et al, *J. Ind. Hyg & Toxi.* **31**, 317 (1947).
- 2) 高成田二郎, 昭和29年3月 日本産業医学東海地方会にて講演
- 3) 小林義隆, 本誌 **12**, 63 (1954)