

0.75 to 2.9. The optimal conditions for the r-f spark source mass spectrography were settled: pulse width, 20 μ s; pulse repetition frequency, 1000 Hz; accelerating voltage, 25 kV; spark voltage, 3.0 kV; magnetic field current, 3.6 A; main slit, 60 μ m; α -slit, 1.0 mm; β -slit, 2.0 mm; photoplate, Ilford Q₂. The analytical values by mass spectrography were consistent with those obtained by graphite furnace atomic absorption spectroscopy.

(Received Mar. 3, 1982)

Keyword phrases

determination of impurities in tantalum; spark source mass spectroscopy.

バニリン硫酸法による第三級アルコールの吸光光度定量

五十嵐 繁*

(1982 年 5 月 12 日受理)

1 緒 言

第一級及び第二級アルコールは、酸化してアルデヒドやケトンを生成するので、その生成物の呈色反応を利用して吸光光度定量できる¹⁾²⁾。酸化法を工夫すれば改良法も可能である³⁾⁴⁾。しかし、第三級アルコールは、反応性に乏しく、吸光光度法による定量法の報告はない。わずかに、Lucas 反応を利用する *t*-ブチルアルコールの定性反応があるだけである⁵⁾。

ところで、著者はアルコール定量に関する考察の一環として、バニリン硫酸法⁶⁾でイソペンチルアルコールを定量する際の妨害物質を検討した結果、本法によって脂肪族アルコールの中でも *t*-ブチルアルコール、3-ペンタノール及び 3-メチル-3-ペンタノールなどの第三級アルコールが強度の呈色を示すことを確認した。そこで、第三級アルコールの代表として、*t*-ブチルアルコールを選び、バニリン及び硫酸量、加熱時間及び放置時間など、第二級、第三級アルコールの呈色に及ぼす反応条件の検討を行った。最大吸収波長は、若干の相違はあるものの、ほぼ 510 nm 付近に存在し、溶液は赤色を呈した。それぞれの最大吸収波長を測定波長とし呈色度合いは、モル吸光係数で表示した。

* 四日市市役所下水道施設課水質試験室：三重県四日市市諏訪町 1-5

2 試薬及び装置

2.1 試 薬

0.7 % バニリン溶液：東京化成工業製バニリン $\{(C_6H_5(CHO)(OCH_3)(OH))\}$ 0.7 g をエタノール 20 ml に溶解し、水で全容 100 ml とする。冷暗所に貯蔵すれば 1 週間は安定である。

80 % 硫酸：濃硫酸 (36 N) 390 ml を水 110 ml にかくはんしながら少しずつ混和する。

アルコール標準溶液：東京化成工業製の *t*-ブチルアルコール、3-ペンタノール、3-メチル-3-ペンタノール、2-プロパノール、イソブチルアルコール、イソペンチルアルコール、4-メチル-2-ペンタノール、2-メチル-1-ペンタノール、3-メトキシ-1-ブタノール、3-メチル-1-ペンタノールのそれぞれ 0.5 ml をエタノール 5 ml に溶かし、水で全容を 500 ml とし標準原液とした。各アルコールの比重⁷⁾ (Table 1) から標準原液濃度を算出した。標準溶液は標準原液を水で適宜希釈して調製した。

2.2 装 置

吸光度測定装置：日立分光光度計 200-10 型を使用し、層長 10 mm のガラス製セルを用いた。

3 定 量 法

各々の標準溶液 2 ml {(5~50) μ g 含有}に、0.7 % バニリン溶液 1.0 ml と 80 % 硫酸 5 ml を加え、混和する。沸とう水浴中で 20 分間加熱する。室温にて 10 分間放置後、得られた呈色液の吸光度をそれぞれの最大吸収波長でアルコールを含まない空試験溶液を対象にして求める。

4 定量法の検討及び結果

4.1 バニリン溶液と硫酸量

発色試薬としてのバニリンは水に溶解しにくいので、エタノール 20 ml を混和し、溶解してから、水で希釈した。バニリン濃度の増大とともに吸光度は増大するが、空試験溶液の呈色も増大するので、0.7 % 溶液 1.0 ml を添加することにした。なお、この試液はアルデヒド基を含有しながらも比較的安定で、室温 (19 °C) に 3 日間、冷暗所に 1 週間放置後も吸光度の低下は認められなかった。

従来のバニリン硫酸法⁶⁾では濃硫酸を使用しているが、添加したときの濃硫酸による突沸状態を解消するため、本法では 80 % の硫酸溶液を用いた。その添加量は、Fig. 1 の結果より、試験溶液 2 ml に対し、5 ml とした。

4.2 その他の呈色条件

t-ブチルアルコールの呈色反応の場合、沸騰水浴中で

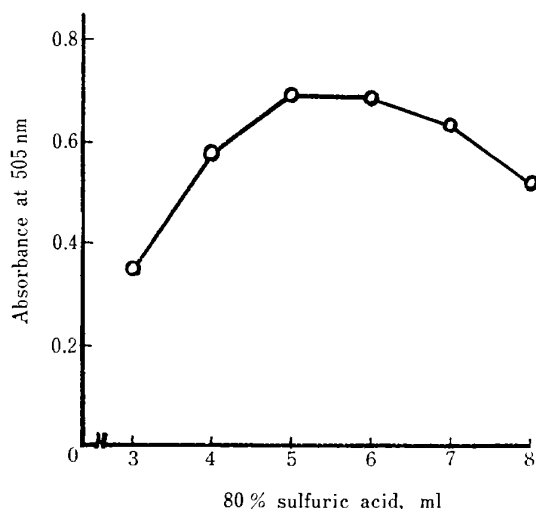


Fig. 1 Relationship between 80 % sulfuric acid added and absorbance

t-Butyl alcohol concentration : 40 μ g/2 ml; Reference solution : Reagent blank

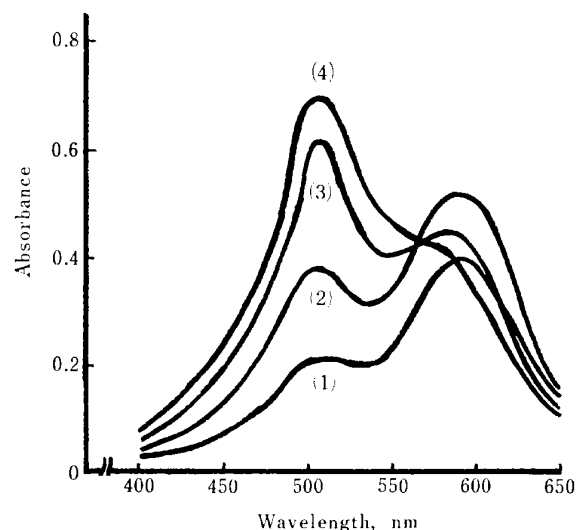


Fig. 2 Effect of heating time on absorption spectra

t-Butyl alcohol concentration : 40 μ g/2 ml; Heating time : (1) 3 min, (2) 6 min, (3) 15 min, (4) 20 min; Reference solution : Reagent blank

の加熱時間が（3～6）分の間は溶液は紫色（ $\lambda_{\max} = 585$ nm）を呈しているが、10 分間以降は赤色（ $\lambda_{\max} = 505$ nm）が目立ってくる。Fig. 2 に加熱時間と呈色変化との関係を吸収曲線で示した。3-ペンタノールや 3-メチル-3-ペンタノールは、このような最大吸収波長の移行はない。

測定波長を 505 nm に設定し、吸光度がほぼ一定になる加熱時間は、20 分間以降であったので、本法の加熱時間を 20 分間とした。

20 分加熱後の呈色液を室温に放置し、吸光度変化を求めたところ、10 分間後、ほぼ一定値を示した。

4.3 呈色状況

4.1 及び 4.2 の実験結果より、3 の定量法を設定し、本法による脂肪族アルコールの呈色状況を検討した。そ

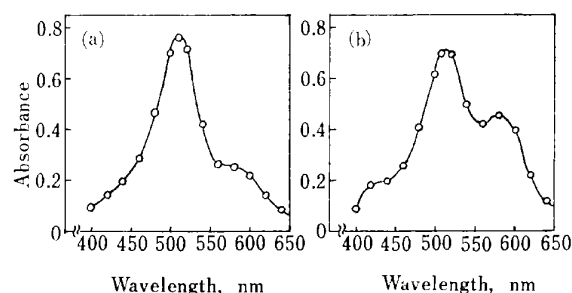


Fig. 3 Absorption spectra of (a) 3-pentanol and (b) 3-methyl-3-pentanol with vanillin-sulfuric acid

3-Pentanol concentration : 41 μ g/2 ml; 3-Methyl-3-pentanol concentration : 41 μ g/2 ml

Table 1 Absorption maxima and molar extinction coefficient of various alcohols

Compounds	Molecular weight	Specific gravity ⁷⁾	Color	Wavelength (nm)	Molar extinction coefficient ($10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ dm}^3$)
2-Propanol	60.1	0.786 (d_{20}^{20})	Red-brown	510	0.017
Isobutyl alcohol	74.12	0.806 (d_{20}^{15})	Red-purple	505	4.76
Isopentyl alcohol	88.15	0.813 (d_{20}^{15})	Red	510	3.26
4-Methyl-2-pentanol	102.2	0.813 (d_{20}^{20})	Red-purple	510	11.90
2-Methyl-1-pentanol	102.2	0.823 (d_{20}^{20})	Red	510	9.25
3-Methoxy-1-butanol	100.0	0.923 (d_{20}^{20})	Purple	510	1.07
3-Methyl-1-pentanol	102.2	0.823 (d_{20}^{24})	Red-purple	515	1.98
<i>t</i> -Butyl alcohol	74.12	0.789 (d_{20}^{20})	Red	505	9.94
3-pentanol	88.15	0.807 (d_{20}^{25})	Red	515	13.35
3-Methyl-3-pentanol	102.2	0.824 (d_{20}^{20})	Red	520	13.76

の結果、第一級アルコールは呈色しないものの、第二級アルコール及び第三級アルコールは呈色し、しかも、呈色は多彩であった。例えば、Table 1 に挙げる物質の最大吸収波長は 510 nm 付近にあるが、2-プロパノールは 420 nm にも、イソブチルアルコールは 590 nm にも強いピークがあり、それぞれ赤褐色、赤紫色を呈した。3-ペンタノールと 3-メチル-3-ペンタノールは赤色を呈し、その吸収曲線を Fig. 3 に示した。

最後に、それぞれの最大吸収波長を測定波長とし、標準溶液を用いて、検量線を作成した。検量線よりモル吸光係数を算出し、Table 1 に示した。

本法によって *t*-ブチルアルコール、3-ペンタノール、及び 3-メチル-3-ペンタノールなどの第三級アルコールは、モル吸光係数 $(9.9 \sim 14.0) \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ dm}^3$ の強い呈色を示した。

なお、著者は、この呈色反応を試料と試薬を逆にした分析法、すなわち第三級アルコールを発色試薬としたバニリンの吸光光度定量に用いるべく現在検討中である。

文 献

- 1) 日本分析化学会編：“分析化学便覧改訂三版”，p. 421 (1981)，(丸善)。
- 2) F. D. Snell, C. T. Snell: “Colorimetric Method of Analysis”, Vol. III A, p. 39 (1961)，(D. van Nostrand, New York)。
- 3) 五十嵐繁：分化，**22**，444 (1973)。
- 4) 五十嵐繁：分化，**27**，803 (1978)。
- 5) 文献 1) の p. 418。
- 6) 文献 1) の p. 409。
- 7) 化学大辞典編集委員会編：“化学大辞典”，p. 638, 631 (1974)，(共立出版)。

☆

Spectrophotometric determination of tertiary alcohols with vanillin-sulfuric acid. Shigeru IGARASHI (Water Analysis Laboratory, Sewage Works Facilities Section, Yokkaichi City Office; 1-5, Suwacho, Yokkaichi-shi, Mie)

It was found out that a tertiary alcohol such as *t*-butanol, 3-pentanol, and 3-methyl-3-pentanol gave a red color by treatment with a vanillin and high concentration of sulfuric acid in a boiling water bath. Analytical procedure is as follows; To 2.0 ml of the test solution containing (5~50) μg of tertiary alcohol, add 1.0 ml of 0.7 w/v % vanillin solution (which is dissolved 0.7 g completely in 20 ml of ethanol, and diluted to 100 ml with water), and 5 ml of 80 % sulfuric acid. Heat the mixture in a boiling water bath for 20 min. After cooling to room temperature, measure the absorbance against the reagent blank. Absorption maxima for *t*-butyl alcohol, 3-pentanol, and 3-methyl-3-pentanol are 505 nm, 515 nm, 520 nm, with the molar extinction coefficient of 9.94, 13.4, $13.8 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ dm}^3$, respectively.

(Received May 12, 1982)

Keyword phrases

spectrophotometric determination of tertiary alcohol; with vanillin-sulfuric acid; *t*-butyl alcohol; 3-pentanol; 3-methyl-3-pentanol.

チオテノイルトリフルオロアセトンと 1,10-フェナントロリンを用いるマン ガン(II)の吸光光度定量

出口 正一[Ⓐ]，早川 秀一^{*}

(1982 年 5 月 29 日受理)

1 緒 言

チオテノイルトリフルオロアセトン (STTA)¹⁾ は種の金属イオンの抽出光度定量試薬²⁾ として利用されている。マンガ(II)への適用も既に Solanke ら³⁾ {Mn(II) : (1.25~20) $\mu\text{g}/\text{ml}$, 感度 : 0.014 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ } 及び Chikuma ら⁴⁾ {Mn(II) : (1~800) $\mu\text{g}/10 \text{ ml}$, 感度 : 0.16 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ } により検討され、比較的高濃度範囲のマンガ(II)が定量されている。しかし、感度的には十分とはいえず、又、実試料への適用例も示されていない。著者らは Chikuma ら⁴⁾ により用いられた付加錯体形成剤のピリジンを 1,10-フェナントロリン (phen) に変え、STTA-キシレン溶液によるマンガ(II)の抽出条件並びに選択性の改善について検討した。見いだした方法はマンガ(II)の (0.2~15) $\mu\text{g}/10 \text{ ml}$ が定量可能であり、アルミニウム及びアルミニウム合金中のマンガンの定量に利用できることが分かった。

2 試薬及び装置

2.1 試 薬

マンガ(II)標準溶液：金属マンガ(99.99%) 1.000 g を塩酸 (1+1) 20 ml に溶かした後、水で希釈し 1 mg Mn(II)/ml 溶液とした。使用時、水で希釈し適当濃度とした。

STTA-キシレン溶液：ドータイト STTA を特級キシレンに溶かして $3.15 \times 10^{-3} \text{ M}$ 溶液とした。使用時、キシレンで希釈し、 $3.15 \times 10^{-4} \text{ M}$ 溶液とした。

phen 溶液：特級 phen を水に溶かして $3.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ 溶液とした。

* 広島大学工学部：広島県東広島市西条町下見