ないことは、Fig. 2 のポーラログラムと Table II のデータの比較から理解できるが、このような事情は、L-シスチンは水によく溶け、他方 L-シスチンは難溶性であるので、製造工程からの予測ともよく一致する。

シスチンの定量に際して留意すべきことは、微量不純物として含有される鉛の効果である。最純 M.S.G. の 0.5M 溶液中での L-シスチンと鉛イオンとの頂点電位は、それぞれ -0.54 および -0.52 V vs. Hg であった。したがって、鉛の含有量が高い M.S.G. については、上記の方法でシスチンを定量すると正確な結果を得られないことになる。上記の各社製品中の鉛を、ジチゾン抽出法で濃縮してから矩形波ポーラログラフ法で定量した結果によれば、鉛含量は 2 ppm 程度の微量であり、シスチンの定量にほとんど影響をおよぼさないことが判明したが、その詳細は次報に報告する。なお、支持塩の種類を変えると、シスチン波と鉛の波を分離できるので、両者の分離定量にはなんら原理的な困難はない。

Fig. 2 に示される $E_p = -0.63$ V の第 2 波は、現在のところ、いかなる物質によるか不明である。なお本報においては M.S.G. 中に含まれる L-シスチンの量が 0.05% 程度であったので、支持塩の濃度との関係から L-シスチンの電解時の濃度は約 1×10^{-4} M であり、直流ポーラログラフ法でも定量できる濃度であるが、実際支持塩として 0.5~1M M.S.G. を用い矩形波ポーラログラフ法によると $5 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-6}$ M の L-シスチンが容易に定量可能である。

終りにのぞんで、御指導をたまわった京都大学名誉教

授石橋雅義博士、立命館大学教授神原富民博士ならびに本研究の発表を許可された当社社長道面豊信氏および常務取締役川崎工場長稲川四郎氏に深甚の謝意を表します。

文 献

- 1) I. M. Kolthoff, J. J. Lingane : "Polarography", 2nd Ed., Vol. 2, p. 784~944 (1952), (Interscience, New York).
- 2) I. M. Kolthoff, C. Barnum : *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 520 (1941).
- 3) I. M. Kolthoff, W. Stricks, N. Tanaka : *ibid.*, **77**, 4739 (1955).
- 4) M. Kalousek, O. Grubner, A. Tockstein : *Chem. Listy*, **47**, 1143 (1953).
- 5) T. Biegler, B. Breyer : *Review of Polarography (Japan)*, **7**, 31 (1959).

☆

Determination of L-cystine. (Microdetermination of impurities in monosodium glutamate with high-sensitivity polarograph. I.) Jutaroh Sero (Ajinomoto Co., Inc., Kawasaki Factory)

Monosodium glutamate (M. S. G.) often contains L-cystine which shows a prominent peak in the high-sensitivity square wave A. C. polarogram. The cystine in M.S.G. was confirmed by comparing its summit potential with that of the standard cystine solution in the supporting electrolyte of high-purity M.S.G. The summit potential of cysteine wave observed after the reduction of cystine with sodium sulfite also coincided well with that of pure cysteine added to M.S.G. By the method of standard addition the cystine content in a commercial M.S.G. was found to be 0~0.12%. Trace of lead did not interfere with the determination.

(Received May, 17, 1960)

小 説

ジフェニルアミンのポーラログラフによる定量

宇 佐 美 四 郎*

ジフェニルアミンと酢酸第二水銀との反応により生成する 4-アセトキシ・メルクリック・ジフェニルアミンが還元波をあたえることを利用してジフェニルアミンを簡易に定量する方法を見出した。すなわち、10 vol% 酢酸含有メタノール溶液中に 3~4 mM の酢酸第二水銀およびその濃度を酢酸第二水銀に対して 0.6 以下のモル比にしたジフェニルアミンを加え、50°C 恒温槽中で 7.5 時間反応することにより定量的にジフェニルアミンの水銀付加化合物を生成する。この水銀付加化合物は 0.1M 硝酸ナトリウムを支持塩とし、トリトン X-100 を極大抑制剤とするポーラログラムは -0.3 V および -0.85 V 付近に 2 段波を生ずる。このポーラログラムの第 1 波、第 2 波の波高は、ジフェニルアミン濃度に正比例する。第 2 波は第 1 波より安定であり、定量には第 2 波を用いる。この第 2 波の変動係数は 1.1~1.8% であった。またジフェニルアミンと酢酸第二水銀との反応時間は酢酸-メタノール溶液中の酢酸濃度を減少させること、およびジフェニルアミンのモル比を小さくすることにより適宜短縮することができる。

* 倉敷レイヨン株式会社富山工場：富山市蓮町 1 丁目

1 緒 言

ジフェニルアミンの定量には比色法¹⁾、沈殿法²⁾、赤外スペクトル法³⁾、ニトロソ誘導体による方法⁴⁾などがあるが、筆者は酢酸-メタノール溶液中においてジフェニルアミンと酢酸第二水銀が定量的に反応しジフェニルアミンの水銀付加化合物 ($\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{HgOCOCH}_3$) を生成し、この水銀付加化合物がポーラログラフにより還元波をあたえることを認め、この波高より簡易にジフェニルアミンが定量できることを見出したので以下に報告する。

2 装置および試薬

ポーラログラフは柳本製 PB-3 型を使用した。滴水銀電極における m (水銀流出重量), t (滴下時間) はメタノール中において無荷電で滴下させて測定をおこない、 $m^{2/3}t^{1/6}=1.522\text{ mg}^{2/3}\text{ sec}^{-1/6}$ であった。ジフェニルアミン(D. P. A.) は一級品をリグロインより再結晶して使用した。メタノールは一級品に硝酸銀を加え逆流冷却器を付け数時間煮沸したのち精留をおこなった。酢酸第二水銀、硝酸ナトリウムは特級品を使用し、また極大抑制剤トリトン X-100 は和光製品を使用した。なお反応液、電解液中濃度 mol/l , milli mol/l の表示は M および mM で示した。

3 実験結果および考察

3.1 実験方法

各項に共通する実験方法は次のとおりである。すなわち、酢酸 0~15 vol% を含むメタノール溶液中に 3~4 mM の酢酸第二水銀、および酢酸第二水銀に対し 0.6 以下のモル比のジフェニルアミンを含有するように反応溶液を調製する。この反応液を約 50 cc 容量の共栓付試験管に採取して恒温槽に浸漬し、所定時間後に取出し室温に冷却する。この反応液 1 容に対し極大抑制剤を含む 0.15M 硝酸ナトリウムのメタノール溶液を 2 容の割合に加えて電解液を調製し、 $25\pm 0.2^\circ\text{C}$ で 20 分間窒素ガス置換をおこない、ポーラログラムを測定した。したがって電解液中の酢酸第二水銀、ジフェニルアミンの濃度はそれぞれ反応液中の濃度の 1/3 になり、硝酸ナトリウム濃度は 0.1M となる。波高は拡散電流値 (μA) で示し、半波電位 ($E_{1/2}$) は飽和甘汞電極基準 (*vs. S. C. E.*) の値で示した。酢酸第二水銀にもとづく還元波の波高は電流値の零線を基準として測定し、またこの半波電位はえられた波高の 1/2 に相当する電位をもって示した。

3.2 酢酸濃度の影響

メタノール溶液中の D. P. A. と酢酸第二水銀との反

応を検討した結果、メタノール中において反応は十分に進行して付加化合物を生成するが、D. P. A. と酢酸第二水銀の濃度によって沈殿を生ずる場合があることを認めた。酢酸が存在する場合、この沈殿の生成は認められないので酢酸濃度の影響について検討をおこなった。実験条件は反応液中に酢酸第二水銀濃度を 3.2 mM, D. P. A. 1.5 mM とし酢酸濃度のみ 0~15 vol% に変化させた。また反応時間は 50°C 恒温槽中で 4.5~7.5 時間とし、3.1 実験方法にしたがい電解液を調製した。えられたポーラログラムを Fig. 1 に示す。

Fig. 1 Polarograms of additive compound formed from D. P. A. and $\text{Hg}(\text{OCOCH}_3)_2$ in methanol at 50°C

1.07 mM $\text{Hg}(\text{OCOCH}_3)_2$, 0.5 mM D. P. A., 0.1 M NaNO_3 , 0.003% Triton X-100, solvent CH_3OH

(1) 5.0 vol% CH_3COOH , 4.5 hr (2) 5.0 vol% CH_3COOH , 7.5 hr (3) 3.33 vol% CH_3COOH , 4.5 hr (4) 3.33 vol% CH_3COOH , 7.5 hr (5) 1.66 vol% CH_3COOH , 4.5 hr (6) 1.66 vol% CH_3COOH , 7.5 hr (7) 0.83 vol% CH_3COOH , 4.5 hr (8) 0.83 vol% CH_3COOH , 6.0 hr (9) 0.83 vol% CH_3COOH , 7.5 hr

酢酸第二水銀は $+0.3\text{V}$ 付近に拡散電流を示し、それについて -0.3V および -0.85V 付近に半波電位を有する2段階波を示した。この波は後述の推論より、D. P. A. と酢酸第二水銀との付加化合物の示す還元波であると考えられる。Fig. 1 No. 1~4のごとく、酢酸濃

度の大きい場合は7.5時間反応しても第1波および第2波のポーラログラムはほぼ同一の明瞭な波形を示す。これに反して酢酸濃度の低い時、たとえば電解液中の濃度が0.83%の場合にはFig. 1 No. 7~9に見られるごとく4.5時間で明瞭な2段波を示しているが、6.0時間で第1波が不明瞭になり、かつその半波電位は次第に陰側に移動し、7.5時間で第1波は第2波に重複するようになる。また酢酸濃度が高くなると付加化合物の波高はわずかに減少し、半波電位は第1波、第2波ともにやや陽側に移行する傾向を示す。なお酢酸第二水銀および付加生成物のポーラログラムが極大を示したのでチモールブルー、メチレンブルー、トリトン X-100 など数種の極大抑制剤について検討をおこなったが、トリトン X-100 が電解液中濃度 0.006~0.002% 範囲において良好な極大抑制能を示した。トリトン X-100 の濃度が0.01%以上になるとかえって付加化合物の第2波の極大を抑制することができなかった。

3.3 反応温度の影響

3.3.1 反応温度 30°C の場合 10 vol % 酢酸含有メタノール溶液中に 3.2 mM 酢酸第二水銀と 1.05~1.575 mM D.P.A. を含有する溶液を 30°C 恒温槽で反応させ、所定時間ごとに反応液を取出し、電解液を調製してポーラログラムを測定した。その結果をTable I に示す。

付加化合物の第1波、第2波の波高は D. P. A. 0.35 mM の場合には 21 時間でほぼ一定値に達するが、D. P. A. 0.525 mM では一定値に達するまでに約 28 時間を要する。反応を迅速にするためには酢酸第二水銀量の増加が考えられるが、酢酸第二水銀が付加化合物より前放電物質であり、直流ポーラログラフにおいてはある一定量以上の増加は困難である。そのため反応温度を上昇して検討をおこなった。

3.3.2 反応温度 50°C の場合 D. P. A. 濃度を

0.6~1.8 mM, 反応温度 50°C とした以外は 30°C の場合と同一の条件で実験をおこなった。この実験における反応時間と波高との関係を Fig. 2 に示す。

Fig. 2 Relations between reaction times and wave heights

Reaction temp. 50°C

—x— D. P. A. 0.6 mM —●— D. P. A. 0.2 mM

Fig. 2 は電解液中の D. P. A. の濃度が 0.2 mM の場合は約 4 時間で、また 0.6 mM の場合は 7.5 時間で一定波高に到達し、さらに長時間反応させた場合でも両者の第1波、第2波はともに安定した値を示している。酢酸第二水銀単独の場合、すなわち白試験の波高は温度の影響を受け時間変化とともにわずかに減少している。なお付加化合物の生成によって消費された酢酸第二水銀の量は白試験の場合の波高と残存酢酸第二水銀量との差で推定されるが、Fig. 2 より D. P. A. の量と水

Table I Relations between reaction times and wave heights at 30°C

D. P. A. (mM)	Time (hr)	$E_{1/2}$ (V vs. S. C. E.)			i_d (μA)		
		Hg(OCOCH ₃) ₂ wave	1st wave	2nd wave	Hg(OCOCH ₃) ₂ wave	1st wave	2nd wave
0.525	1.5	+0.28	-0.29	-0.85	4.200	0.204	0.272
	3.0	+0.29	-0.27	-0.86	3.800	0.300	0.412
	8.5	+0.29	-0.27	-0.85	3.032	0.560	0.824
	23.5	+0.29	-0.30	-0.86	2.320	0.720	0.976
	28.0	+0.30	-0.30	-0.87	2.160	0.700	1.040
	50.0	+0.29	-0.30	-0.87	1.920	0.712	1.100
0.350	1.5	+0.26	-0.30	-0.82	4.400	0.144	0.196
	3.0	+0.26	-0.28	-0.83	4.200	0.184	0.292
	8.0	+0.26	-0.30	-0.83	3.560	0.380	0.668
	21.0	+0.27	-0.29	-0.84	3.048	0.420	0.736
	25.5	+0.29	-0.30	-0.84	2.780	0.424	0.740

1.07 mM Hg(OCOCH₃)₂ 3.33 vol% CH₃COOH, 96.67 vol% CH₃OH, 0.1M NaNO₃, 0.003% Triton X-100

Table II Effects of H₂O in electrolyte on the polarograms

H ₂ O(vol%) in electrolyte	E _{1/2} (V vs. S. C. E.)			i _d (μA)		
	Hg(OCOCH ₃) ₂ wave	1st wave	2nd wave	Hg(OCOCH ₃) ₂ wave	1st wave	2nd wave
0	+0.30	-0.30	-0.84	1.972	0.592	1.220
10	+0.29	-0.28	-0.84	1.636	0.520	1.068
20	+0.29	-0.25	-0.81	1.468	0.440	0.968
30	+0.29	-0.26	-0.82	1.376	0.360	0.840
40	+0.29	-0.24	-0.81	1.300	0.360	0.800
50	+0.28	-0.25	-0.82	1.244	0.368	0.792
60	+0.29	-0.25	-0.82	1.200	0.340	0.784
66	+0.30	-0.24	-0.79	1.200	0.320	0.788

1.07 mM Hg(OCOCH₃)₂ 0.575 mM D. P. A., 3.33 vol% CH₃COOH, 0.1M NaNO₃, 0.003% Triton X-100

銀消費量の割合は 0.6 mM の場合も、0.2 mM の場合もほぼ一致した割合を示し、その反応量が 1:1 のモル比であることが推察される。

3.4 ポーラログラムにおよぼす水の影響

電解液に水が存在した場合の還元波におよぼす影響を Table II に示す。実験に用いた試料は 10% 酢酸含有メタノール溶液中に 3.2 mM 酢酸第二水銀と、1.725 mM D. P. A. を含有する溶液を 50°C で 13 時間反応させて使用した。

電解液中に水を含有させるため、0.15M 硝酸ナトリウムは水溶液、または含水メタノール液として使用した。

水の増加によって酢酸第二水銀の半波電位はほとんど変化しないが、付加化合物の第 1 波および第 2 波の半波電位はわずかに陽側に移行し、かつ良好なポーラログラムをあたえる。しかし水の増加にともない酢酸第二水銀および付加化合物の第 1 波、第 2 波の波高はともに相当減少する傾向がある。

3.5 検量線および精度

以上の検討結果より、D. P. A. の測定条件を次のようにした。すなわち、3~4 mM の酢酸第二水銀に対して 0.6 以下のモル比の D. P. A. を含む 10 vol% 酢酸含有メタノール溶液を 50°C の恒温槽中で 7.5 時間反応させたのち、その溶液 1 容に対し 0.0045% トリトン X-100 を含む 0.15M 硝酸ナトリウムのメタノール溶液を 2 容の割合に加えて電解液を調製しポーラログラムによる測定をおこなった。この条件における各種濃度の D. P. A. と付加化合物の波高との関係を示すと、Fig. 3 のごとく第 1 波、第 2 波ともに直線関係がえられた。

第 2 波は第 1 波より波高が大きく、また第 1 波より安定した波形を示したので、定量には第 2 波を使用した。同一試料でくりかえし実験をおこない、第 2 波の波高を算出した結果は Table III のごとくである。

Fig. 3 Relations between concentration of D. P. A. and wave heights of additive compounds

3.33 vol% CH₃COOH, 96.67 vol% CH₃OH, 1.07 mM Hg(OCOCH₃)₂, 0.1M NaNO₃, 0.003% Triton X-100

Table III Repetition of measurements

	0.60 mM D. P. A. (μA)	0.425 mM D. P. A. (μA)
	1.280	0.860
	1.264	0.896
	1.256	0.906
	1.268	0.884
	1.236	0.906
	1.244	0.896
average	1.258	0.891

Table III の結果より変動係数を求めると、0.6 mM の場合 1.17%, 0.425 mM の場合 1.77% になる。

3.6 考 察

D. P. A. と水銀塩との反応は Prussia⁵⁾ により研究

され、また Kharasch ら⁶⁾ は芳香族アミン類の水銀塩との反応機構について報告している。これらの結果ならびに Fig. 2 において示したごとく、D. P. A. と酢酸第二水銀の反応がほぼ 1 mol : 1 mol の反応であることから、生成する付加化合物は 4-アセトキシ・メルクリック・ジフェニルアミンであると推定される。ここでえられた還元波はこの水銀付加化合物が次の還元機構により 2 段階を示すものと思われる⁷⁾。

なお反応液中の酢酸濃度は 10 vol % の場合について主に検討をおこなったが、反応時間に関しては酢酸濃度を減少することおよび D. P. A. の酢酸第二水銀に対するモル比を小さくすることにより適宜短縮できることは Fig. 1, Fig. 2 より明瞭である。

終りに臨み本発表を許可された会社当局に感謝致します。

文 献

- 1) H. Wieland, E. Wecker : *Ber.*, 43, 3268 (1910).
- 2) E. Smith : *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 10, 60 (1938).
- 3) A. Russell, W. Thompson : *J. Chem. Soc.*, 1955, 483.
- 4) 浮田純二：高化, 10, 381 (1953).
- 5) L. Prussia : *J. Chem. Soc.*, 76, 361 (1899).
- 6) S. Kharash, L. Chalkley : *J. Am. Chem. Soc.*, 46, 1211 (1924).

S. Kharash, M. Jacobsohn : *ibid.*, 43, 1894 (1921).

- 7) R. Benesch, R. E. Benesch : *ibid.*, 73, 3391 (1951).

☆

Polarographic determination of diphenylamine.
Shiro USAMI (Toyama Plants, Kurashiki Rayon Co., Ltd.)

For the determination of diphenylamine, a polarographic method of utilizing its nitroso derivative has been used, as well as the colorimetry, the gravimetry, and the infrared spectrometry. The author found that a simple quantitative determination of diphenylamine was possible by using a polarogram of *p*-anilino-phenylquicksilver-acetate formed from the reaction of diphenylamine and mercuric acetate. 3~4 m mols mercuric acetate and diphenylamine less than 0.6 part of the mercuric acetate in the molar ratio were reacted in 10% acetic acid-90% methanolic solution for 7.5 hr at 50°C, resulting in a quantitative formation of mercury addition compound of diphenylamine. This mercury addition compound gave a two-step wave in the polarogram at around -0.3 and -0.8V when Triton X-100 as a maximum suppressing agent and 0.1 mol sodium nitrate as a supporting salt were used. There were proportional relationships between the heights of the first and the second waves, and the concentration of diphenylamine. The second wave was used for quantitative determination since it was more stable than the first wave. Analytical data were obtained with the coefficient of variation 1.1~1.8%. The time required for completion of the reaction of diphenylamine with mercuric acetate can be shortened by decreasing the concentration of acetic acid in the solution or by reducing the molar ratio of diphenylamine/mercuric acetate.

(Received May 25, 1960)

酢酸ビニル中の微量不純物のガスクロマトグラフィーによる定量

宇 佐 美 四 郎*

酢酸ビニルに含有される微量不純物、アセトアルデヒド、クロトンアルデヒド、酢酸メチル、アセトン、メタノール、ベンゼンのガスクロマトグラフ法による定量を検討した。酢酸ビニル中のアセトアルデヒド、メタノール、アセトン、酢酸メチルは固定相担体 DM-13A に 85% シリコン油 DC-510-15% ステアリン酸を担持したカラムで分離定量できることを認めた。検知限度はアセトアルデヒド 0.006, メタノール 0.007, アセトン 0.015, 酢酸メチル 0.018 vol% であった。この場合メタノールは酢酸ビニル中にアセトアルデヒド、水の含有量が多い時には定量が困難になるが、DM-13A にグリセリンを担持したカラムにより、メタノールがほかの不純物に影響なく分離されること、および同時にクロトンアルデヒドが分離定量できることを認めた。検知限度はクロトンアルデヒド 0.031, メタノール 0.013 vol% であった。さらにベンゼンはグリセリンカラムと 85% シリコン油 DC-510-15% ステアリン酸の連結カラムにより定量できることを認めた。検知限度は 0.024 vol% であった。

* 倉敷レイヨン株式会社富山工場：富山市蓮町 1 丁目