methane and ligand replacement with sodium diethyldithiocarbamate. Hideo KOSHIMURA (Tokyo Metropolitan Industrial Technology Center, Kita-ku, Tokyo)

A selective method is described for the determination of small amounts of copper. The method is based on extraction separation with pivaloylacetyl-methane (PAM) followed by ligand replacement by using sodium diethyldithiocarbamate (Na-DDTC) or its acid (H-DDTC) as the photometric reagent.

Copper (II) is quantitatively extracted with 10 ml of 0.1 M PAM in benzene from aqueous solution above pH 4.5 and if the amount of copper(II) in the aqueous phase is smaller than 10 mg, quantitative extraction can be achieved by a single extraction. The extracted copper chelate in the organic phase is transformed readily into copper diethyldithiocarbamate by washing the organic phase with an alkaline aqueous solution containing Na-DDTC, or by adding a benzene solution of H-DDTC to the organic phase. The chelate is stable and has an absorption maximum at 436 nm.

The outline of the procedure is as follows; Transfer the sample solution containing less than 100 μg of copper (II) to a separating funnel, adjust the pH of the solution to about 5 by adding 1 M sodium acetate-0.5 M acetic acid buffer solution and dilute to 50 ml with water. Extract copper (II) with 10 ml of 0.1 M PAM in benzene by shaking for 10 minutes. After separation of the phases, transfer 5 ml of the organic

phase to another separating funnel. Add 5 ml of pure benzene and 20 ml of 0.025% Na-DDTC solution (pH 9.5) to the funnel and shake the mixture for 3 minutes. Stand the two phases and then transfer the organic phase into a 1 cm cell and measure the absorbance at 436 nm against the reagent blank.

Under the optimum conditions, a good linear relation between the absorbance of the organic phase and the copper contents in the aqueous phase is obtained in the range of 2~55 μg copper per 10 ml benzene and the molar absorptivity is calculated 1.37×10^4 at 436 nm.

Among the diverse ions tested, iron (III), palladium (II), EDTA and citrate did interfere with the determination. However, the interference by iron (III) could be eliminated by the following way; the same sample solution is taken in two separating funnels and then extracted with PAM in benzene by the same procedures as above. One of the extracts is washed with an alkaline aqueous solution containing Na-DDTC and the other with an alkaline aqueous solution containing no Na-DDTC. The absorbance of the former extract is measure against the later. Other cations could be tolerated.

In the experiments carried out by using benzene solution of H-DDTC, the results are similar to that described above.

(Received Aug. 1, 1972)

ポーラログラフ法によるベンジルチオシアネートおよび ベンジリソチオシアネートの同時定量

杉井 篤，永井 久美子，松尾 政信，北原 一太*

(1972 年 8 月 4 日受理)

有機チオシアネートおよびイソチオシアネート類としてベンジルチオシアネート (BTC) およびベンジリソチオシアネート (BIT) を取り上げ、ポーラログラフ法により両者の同時定量を試みた。

BTC および BIT を含む試料液に *n*-ブチルアミンを添加し、BIT を対応するチオウレア誘導体に変え、常法により直流ポーラログラムを記録し、チオウレア誘導体の酸化波と BTC の還元波より両者の分離定量を行なった。

BTC および BIT のそれぞれ $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-4} M$ 範囲における検量線は直線性を示し、 $5 \times 10^{-4} M$ における変動係数は BTC では 3.3%，BIT では 2.2% であった。さらに本法を BTC の放射線分解物の分析に応用した。

* 熊本大学薬学部：熊本市大江本町

1 緒 言

有機チオシアネートおよびイソチオシアネート類の同時定量についてはガスクロマトグラフ法¹⁾, 赤外線吸収スペクトル法²⁾などが試みられているが, ポーラログラフ法によるものはまだ見あたらない。著者らは有機チオシアネートおよびイソチオシアネート類の放射線分解の研究に両者の分離定量が必要となり, BTC および BIT を用いて直流ポーラログラフ法により検討を試みた。

チオシアネートおよびイソチオシアネートはともにポーラログラフ活性³⁾であり, pH 11.2 での BTC の半波電位は -1.23V vs. SCE , BIT のそれは -1.21V vs. SCE である。したがって両者が共存する場合には完全に分離したポーラログラフ波が得られない。そこで, 両者を含む電解液に *n*-ブチルアミンを加え, BIT を *N*-*n*-ブチル-*N'*-ベンジルチオウレア (BBTU) に変えたのちにポーラログラムを記録し, 両者の同時定量を行なった。

2 試薬および装置

2.1 試 薬

ベンジルチオシアネート: 半井化学製 1 級品をエーテルに溶解し, アンモニア水と振り混ぜ, 共存する BIT を除去後, 減圧蒸留 (bp $95\sim 96^\circ\text{C}/3\text{ mmHg}$, mp 41°C) により精製し, ガスクロマトグラフィーにより BIT の共存しないことを確認した。用時 $1\times 10^{-2}\text{M}$ ジオキサン溶液として使用した。

ベンジルイソチオシアネート: ベンジルアミンより常法⁴⁾により合成し, 2 回減圧蒸留 (bp $135\sim 137^\circ\text{C}/20\text{ mmHg}$) し, ガスクロマトグラフィーにより BTC の共存しないことを確認したのち, 用時 $1\times 10^{-2}\text{M}$ ジオキサン溶液として使用した。

n-ブチルアミン: 和光純薬製特級品を蒸留水に溶解して 1M 溶液とした。

N-*n*-ブチル-*N'*-ベンジルチオウレア: BIT と *n*-ブチルアミンより常法により合成し, 希エタノールより再結晶したものを使用した。mp $49.5\sim 50^\circ\text{C}$ 。

ジオキサン: 和光純薬製特級品を希塩酸および金属ナトリウムで処理し, bp $101\sim 101.5^\circ\text{C}$ の留分を用いた。

その他の試薬はいずれも市販特級品または同等以上の純度を有するものを使用した。

2.2 装 置

柳本製 P 8 型ポーラログラフ, 照合電極には飽和カルメル電極 (3 極式ポーラログラフ) を用い, 滴下水銀電極は $m=2.28\text{ mg/sec}$, $\tau=3.22\text{ sec/drop}$ (閉回路 0V vs. SCE , $25\pm 0.1^\circ\text{C}$, $H=76\text{ cm}$, 1M 塩化カリウム中で測定) のものを用いた。

ガスクロマトグラフは島津製作所製 GC4APF 型, 25% ジエチレングリコールサグシネートを充てんした

内径 4 mm , 長さ 3 m のガラスカラムを使用した。

pH 測定は日立堀場製 pH メーター M5 を用いた。

3 BTC, BIT および BBTU の ポーラログラム

BTC, BIT および BBTU の各 $5\times 10^{-4}\text{M}$ 溶液について 4.1 の条件中, *n*-ブチルアミンを除き, pH 11.2 の Britton-Robinson 緩衝液を用いた場合のポーラログラムおよび BTC, BIT の混合試料について 4.1 の条件で記録したポーラログラムを Fig. 1 に示す。

Fig. 1 Polarograms of BTC, BIT and BBTU

I: BTC; II: BIT; III: BBTU; IV: BTC+BIT+*n*-butylamine; Concentration: $5\times 10^{-4}\text{M}$

4 定 量 法

4.1 操作法

内容 10 ml のメスフラスコに BTC および BIT のそれぞれを含む試料ジオキサン溶液一定量を取り, これに 1M *n*-ブチルアミン 0.5 ml , Britton-Robinson 緩衝液 (pH 7.0) 5 ml , 0.1% ゼラチン 0.1 ml およびジオキサンを 30% になるように加えたのち, 蒸留水で定容として電解液とする。この電解液に $25\pm 0.1^\circ\text{C}$ で窒素ガスを 20 分間通じたのち, 0V より -1.9V までのポーラログラムを記録し, 4.2 の検量線から BTC および BIT を定量する。

4.2 検量線

$1 \times 10^{-2} M \sim 1 \times 10^{-3} M$ BTC および BIT の各ジオキサン溶液 1 ml を使用して 4.1 に従って記録したポーラログラムにつき、BTC の還元波および BIT では生成した BBTU による酸化波について作成した検量線を Fig. 2 に示す。波高測定は中点法によった。

Fig. 2 Calibration curves for BTC and BIT
—○— BTC; —●— BIT (determined as BBTU)

5 定量法の検討

5.1 アミンの選択

BIT と反応させるためのアミン類として BIT に対して計算量の 50 倍量の *n*-ブチルアミン, *iso*-ブチルアミン, *n*-ジブチルアミン, ベンジルアミン, ジベンジルアミン, アニリン, スルファニル酸を用いて定量法の操作に従ってその影響を検討した。 *n*-ブチルアミン, *iso*-ブチルアミン以外のアミンは 25°C におけるチオウレア生成速度が小さいか、または良好な波形を示さなかった。そこで電解液調製後、除酸素時間 20 分間でチオウレア生成が完全であり、かつ最も作図しやすい波形を示す *n*-ブチルアミンを選定した。

5.2 *n*-ブチルアミンの添加量

4.1 で BIT を $1 \times 10^{-3} M$ (BTC は含まない) として、 *n*-ブチルアミンを $1 \sim 7 \times 10^{-2} M$ に変えた場合の影響を検討した。この場合の電解液の pH は 10.3~11.3

でチオウレアおよび残存する BIT の波高と *n*-ブチルアミン添加量との関係を Fig. 3 に示した。 Fig. 3 より電解液中の BIT が $1 \times 10^{-3} M$ に対して *n*-ブチルアミン量は $5 \times 10^{-2} M$ でじゅうぶんであることがわかった。

Fig. 3 Effect of concentration of *n*-butylamine on the wave heights of BIT and BBTU

—○— Reduction wave of BIT, $1 \times 10^{-3} M$; —●— Oxidation wave of BBTU (BIT $1 \times 10^{-3} M$ + *n*-butylamine)

5.3 ジオキサン濃度

電解液中の BTC および BIT をそれぞれ $5 \times 10^{-4} M$ とし、ジオキサン量を変えた場合の影響を検討した。

Table I Effect of concentration of dioxane on the wave height and half-wave potential of BTC and BBTU (transformed from BIT)

Dioxane concentration (%)	Wave height (<i>il</i>) and BBTU ($5 \times 10^{-4} M$)		Half-wave potential ($E_{1/2}$) BTC ($5 \times 10^{-4} M$)	
	<i>il</i> (μA)	$E_{1/2}$ (V vs. SCE)	<i>il</i> (μA)	$E_{1/2}$ (V vs. SCE)
10	2.24	-0.19	2.15	-1.09
20	2.15	-0.18	3.14	-1.31
30	2.00	-0.18	3.00	-1.42
40	1.91	-0.19	2.85	-1.49

Table I に示すようにジオキサン量の増加により、BBTU および BTC ともかなりの影響を受けるので定

量に際して, これらの溶解度も考慮に入れて 30% に保つことにした。

5.4 ゼラチン添加量

ゼラチン濃度を 0, 0.0005, 0.001, 0.005, 0.01% にして 4.1 に従ってその影響を検討した。0.001% 以上で極大抑制の効果が認められるが, 濃度の増大につれ, BTC の還元波に影響が現われることから 0.001% をその添加量とした。

5.5 pH の影響

BTC および BIT の各 $5 \times 10^{-4} M$ 溶液について種々の pH 値の Britton-Robinson 緩衝液を用いて 4.1 の方法により pH の影響を検討した。電解液の pH 値と波高の関係を Fig. 4 に示す。

Fig. 4 pH dependence of wave heights of BTC and BBTU

—○— BTC, $5 \times 10^{-4} M$, —●— BBTU (BIT $5 \times 10^{-4} M + n$ -butylamine $5 \times 10^{-2} M$)

BIT とアミンとの反応はアルカリ性において進行することから電解液の pH はアルカリ性に保つ必要があるが, Fig. 4 から波高に変化の少ない pH 11.0~11.5 近辺が最も適当である。支持電解質として pH 7 の Britton-Robinson 緩衝液を 50% 添加すると, BIT が $1 \times 10^{-3} M$ 以下の場合には過剰量の n -ブチルアミンの共存により, 電解液の pH は 11.0~11.2 となる。

5.6 除酸素時間の影響

$1 \times 10^{-3} M$ BIT について 4.1 に従い電解液調製後ただちに $25 \pm 0.1^\circ C$ の恒温そう中で窒素ガスを導入し,

通気時間が除酸素ならびに BBTU の生成に与える影響を検討した。BBTU 生成は電解液調製後の振とうによりほとんど進行するが, 除酸素には 20 分間は必要で, 通気時間が短いと再現性のある波形が得られない。

5.7 BTC および BIT 共存の影響

BTC または BIT をそれぞれ $1 \times 10^{-4} M$, $5 \times 10^{-4} M$ および $1 \times 10^{-3} M$ とし, BTC に対しては BIT を, また BIT に対しては BTC をそれぞれ 5×10^{-4} , $1 \times 10^{-3} M$ になるように添加して 4.1 に従って操作し, 共存時の影響を検討した。いずれの場合もこの濃度範囲内での共存では波高に有意の差は認められなかった。

6 くりかえし精度

実験精度を求めるために BTC および BIT の各 $5 \times 10^{-4} M$ 混合液について 4.1 に従い 6 回測定を行なった結果, 変動係数は BTC では 3.3%, BIT (BBTU) では 2.2% であった。

7 定 量 例

BTC を無酸素条件下で $^{60}Co-\gamma$ 線を $2 \sim 3 \times 10^5 R$ 照射した試料について 4.1 の方法で定量を行なった結果を Table II に示す。この試料では異性化によって生成した BIT 量が残存する BTC に比べ少ないので BIT 標準品を一定量添加して電解液を調製した。

Table II Analytical results of γ -irradiated BTC

Samples (dose of irradiation)	Polarographic method ($n=3$)		Gas chromatographic method ($n=3$)	
	BTC (%)	BIT (%)	BTC (%)	BIT (%)
$2 \times 10^5 R$	82.3	5.5	82.6	5.7
$3 \times 10^5 R$	70.0	8.3	70.7	8.3

Gas chromatographic conditions—Column: DEGS 25% on chromosorb W 60/80 mesh, $3 m \times 4 mm$; Column temperature: $200^\circ C$; Detector: FID

8 考 察

有機チオシアネートおよびイソチオシアネートの分離定量法としてはガスクロマトグラフ法はすぐれた方法であるが, 試料によっては試料室内での加熱による異性化が無視できない場合も考えられる。しかし, ポーラログラフ法によれば熱に不安定なものでも, また難揮発性の試料にも適用可能である。

著者らが行なったイソチオシアネートを対応するチオウレア誘導体に変えたのちポーラログラフィーを実施すればイソチオシアネートをチオウレアの酸化波として,

またチオシアネートはそのまま還元波として測定できるために両者の波の分離は完全に行なえる。したがって酸化波および還元波のそれぞれの感度を変えてポーラログラムを記録する方法を採用すればさらに広い濃度範囲にわたる混合物の同時定量が可能と考えられる。しかし、チオシアネートの還元波の後定常電流部分に傾斜があることから、感度を高くしたときには波高測定時の誤差が大きくなることは避けられない。

本法を BTC の放射線分解物に用いたが、チオシアネートよりイソチオシアネートへの異性化が観察され、ガスクロマトグラフ法により行なった値とよく一致した結果が得られた。

文 献

- 1) O. Wahloroos, M. Saarivirta : *Acta Chem. Scand.*, **18**, 2191 (1964).
- 2) V. Mazzucato, G. Beggiato, G. Favaro : *Tetrahedron Lett.*, **1966**, 5455.
- 3) P. Zuman : "Organic Polarographic Analysis", p. 92 (1964), (Pergamon Press, Oxford).
- 4) M. L. Moore, F. S. Crosslet : "Org. Syntheses", Coll. Vol. III, p. 599 (1955).
- 5) L. E. Weller, C. D. Ball, H. M. Snell : *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 1104 (1952).

Polarographic simultaneous determination of benzyl thiocyanate and benzyl isothiocyanate.

Atsushi SUGII, Kumiko NAGAI, Masanobu MATSUO and Kazuta KITAHARA (Faculty of Pharmaceutical Sciences, Kumamoto University, Oe-honmachi, Kumamoto-shi)

A polarographic method for simultaneous determination of organic thiocyanate and isothiocyanate has been investigated. Benzyl thiocyanate (BTC) and benzyl isothiocyanate (BIT) were used as the representatives of

organic thiocyanate and isothiocyanate, respectively. Both compounds are polarographically active, but their half-wave potentials are so close (the half-wave potential of BTC was -1.23 V *vs.* SCE and that of BIT was -1.21 V *vs.* SCE at pH 11.2) that the waves are inseparable from each other. Consequently, an indirect method was used, in which BIT was allowed to react with a primary or secondary amine. In this procedure the resulting thiourea showed the oxidation wave, and the unreacted thiocyanate gave the reduction wave.

The reaction of BIT and the amines, such as *n*-butylamine, *iso*-butylamine, *n*-dibutylamine, benzylamine, dibenzylamine, aniline, and sulfanilic acid, were tested. From the fact that *n*-butylamine was more reactive than the others, it was chosen as the suitable one. The effects of the concentration of *n*-butylamine and pH of the electrolytic solution were examined.

The recommended procedure is as follows; To a sample dioxane solution containing 10^{-2} ~ 10^{-3} mmol of each of BTC and BIT contained in a 10 ml measuring flask 0.5 ml of 1 M *n*-butylamine, 5 ml of the Britton-Robinson buffer (pH 7.0), and 0.1 ml of 0.1% gelatin solution are added. After the addition of a sufficient volume of dioxane to make its resulting concentration 30%, the solution is made up to 10 ml with distilled water. An aliquot of the solution is placed in a polarographic cell and deoxygenated with nitrogen for 20 minutes at $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$, then d.c. polarograms are recorded between 0 and -1.9 V *vs.* SCE.

The amounts of BTC and BIT were calculated from the respective calibration curves. The coefficients of variation of the present procedure were 3.3% for 5×10^{-4} M BTC and 2.2% for 5×10^{-4} M BIT. The results of analysis of γ -irradiated BTC containing BIT, which had been isomerized on irradiation, by the proposed method were in good agreement with those obtained by the gas chromatographic method.

(Received Aug. 4, 1972)