was made 10.0 ml with isoamyl acetate. Five ml of this solution was taken in a glass-stoppered tube and 2.0 ml of DNFB was added to it. The whole was allowed to stand for 30 min at room temperature, and the absorbance at 400 nm was measured against a blank solution.

The method was applied to qualitative and quantitative analyses of tolbutamide and its decomposed products. Identification of the decomposed products was done by thin-layer chromatography. A sample was spotted on silica gel GF 254 thin-layer plate and developed with chloroform-methanol-25% ammonia (100:25:1, v/v) solvent. After development, the spots were detected by iodide vapor and ninhydrin reagent. The procedure is as follows: a) *n*-Butylamine was determined by the above-mentioned method. b) Tolbutamide was determined by the following method. Ten ml of sodium hydroxide solution was added to 10.0 ml of sample. After shaking with isoamyl acetate, the aqueous solution was made 100.0 ml with water. Ten ml of this solution was measured and its pH was adjusted below 1 with diluted hydrochloric acid. The aqueous solution was extracted with isoamyl acetate and the extract was made 20.0 ml with isoamyl acetate. Five ml of this solution was taken in a glass-stoppered tube and 2.0 ml of DNFB was added to it. The whole was heated for 20 min at 140°C. After cooling, the absorbance at 400 nm was

measured against a blank solution. c) *p*-Toluenesulfonamide was determined by the following method. Each 20 ml of water and chloroform was added to 2.0 ml of the sample solution. The solution was extracted with 1 *N* sodium hydroxide and the aqueous extract was made 100.0 ml with water. Ten ml of this solution was measured and its pH was adjusted below 1 with diluted hydrochloric acid. The aqueous solution was extracted with chloroform and the extract was made 50.0 ml with chloroform. The absorbance at 263 nm was measured against a blank solution. The content of *p*-toluenesulfonamide was determined from the difference between this absorbance and the absorbance equivalent to the content of tolbutamide measured by the procedure described in (b).

Tolbutamide solution (pH 9.5) heated for 40 min at 100°C was identified to contain tolbutamide (R_f 0.55), *n*-butylamine (R_f 0.15) and *p*-toluenesulfonamide (R_f 0.75) by thin-layer chromatography. tolbutamide in the solution decreased by 4%, *n*-butylamine increased by 0.9% and *p*-toluenesulfonamide increased by 3%.

It was confirmed that tolbutamide tablets (Ras-tinon® Hoechst) were stable for 8 years at room temperature, and under accelerated condition, for 2 years at 40°C.

(Received July 28, 1972)

ピバロイルアセチルメタンによる抽出分離とジエチルジチオカルバミン酸ナトリウムとの配位子交換による銅の光度定量

越 村 英 雄*

(1972 年 8 月 1 日受理)

ピバロイルアセチルメタン (PAM) により銅(II) を抽出分離したベンゼン相をジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム (Na-DDTC) を含む水溶液で洗浄すると銅(II)-PAM 錯体は容易に DDTC-銅(II) 錯体に変わることを見いだしたので、PAM による銅の抽出ならびに洗浄条件について検討を行ない、微量の銅を選択的に定量する方法を確立した。銅(II) は pH 4.5 以上の水溶液から 0.1M PAM-ベンゼン溶液 10 ml で定量的に抽出される。この錯体を含む有機相を 0.025% Na-DDTC 水溶液 (pH 9.5) 20 ml で洗浄すれば DDTC-銅(II) 錯体が生成し、その錯体は 436 nm に吸収を示す。銅(II) の濃度と吸光度との間には直線関係が認められ、436 nm における見かけのモル吸光係数は 1.37×10^4 であった。定量に及ぼす共存イオンの影響についても検討した。またジエチルジチオカルバミン酸 (H-DDTC) のベンゼン溶液を銅(II)-PAM 錯体を抽出した有機相に添加することによって同様な結果を得た。

* 東京都立工業技術センター：東京都北区西ヶ丘 3 丁目

1 緒 言

β -ジケトン類は各種金属イオンの抽出分離および吸光度定量試薬として広く利用されている^{1)~3)}。しかし、 β -ジケトン類は光度定量試薬としては一般に定量感度の高い試薬とはいえない。したがって感度を高めるための方法として、有機塩基を付加して、いわゆる協同効果を利用する方法が行なわれている^{4)~7)}。赤岩らはテノイルトリフルオロアセトンによる銅(II)の光度定量においてピリジンを付加することによってジチゾン法とそん色のない定量感度を得ている⁸⁾。

著者はさきにアルキル置換 β -ジケトン類による金属の分離について報告した⁹⁾¹⁰⁾。本報告では銅(II)イオンの抽出分離、定量の目的で配位子交換反応を応用した。すなわちピバロイルアセチルメタン (PAM) によって銅(II)イオンを抽出分離した有機相をジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム (Na-DDTC) を含む水溶液で洗浄するか、あるいはその DDTC の酸 (H-DDTC) を溶解した有機溶媒を有機相に添加することによって、PAM-銅(II)錯体は容易に DDTC-銅(II)錯体に変換することを見だし、銅(II)イオンの定量条件について検討した。その結果、比較的感度の高い選択性のよい定量方法が得られ、亜鉛合金中の銅の定量に試みた。

2 実 験

2.1 装 置

吸光度測定には日立-Perkin Elmer 139 型分光光度計を、pH 測定には東亜電波ガラス電極 HM 8 型 pH メーターを、抽出操作には高林理化弧動式振とう器をそれぞれ用いた。

2.2 試 薬

銅標準溶液：純銅を過塩素酸に溶解し、白煙の生ずるまで加熱し、乾固する。水を加えて溶解し一定量に希釈する。この溶液の標定は EDTA 法によった。使用のつどこの溶液を希釈して用いた。

0.1M PAM-ベンゼン溶液：PAM は Hauser ら¹¹⁾の方法によって合成し、元素分析によってその組成を確認した¹²⁾。この一定量をひょう量しベンゼンに溶解して 0.1M 溶液とした。

0.025% Na-DDTC 溶液：0.1 g Na-DDTC を水に溶解したのち、pH 9.5 緩衝溶液 25 ml を加え全量を 250 ml とした。

H-DDTC-ベンゼン溶液：1 g の Na-DDTC を水 50 ml に溶解する。これにベンゼン 50 ml を添加し、希硫酸を少量ずつ添加しながら振とうする。水相の pH 2~3 になるまで希硫酸の添加と振とうをくりかえす。ベンゼン相を乾燥ろ紙でろ過し、かっ色びんに入れ低温で保存する。この溶液の標定は、H-DDTC-ベンゼン溶液一

定量をアンモニアアルカリ性溶液 (pH 9.5) 10 ml で洗浄し、この水溶液に銅の標準溶液の濃度を種々変えて添加し、標定を行なった。この溶液の濃度は 8.38×10^{-4} M であった。

緩衝溶液：0.1M 酢酸ナトリウム (酸性側)、0.05M ホウ酸 (アルカリ性側) に過塩素酸または水酸化ナトリウムの希釈溶液を添加し、種々の pH 溶液を調製した。

ベンゼンは通常の方法で精製した。その他の試薬はすべて特級品をそのまま使用した。

2.3 定量操作

適当な pH に調整した銅(II)イオンを含む水溶液 50 ml と PAM-ベンゼン溶液 10 ml を 100 ml 容の分液漏斗にとり、10 分間振り混ぜたのち、静置して両相を分離する。有機相 5 ml を正確に分取し、pH 9.5 に調整した 0.025% Na-DDTC 溶液 20 ml を添加した別の分液漏斗に移す。これに新たにベンゼン 5 ml を加えて 3 分間振り混ぜ、静置後、有機相を乾燥ろ紙でろ過し 1 cm セルに移し、436 nm の波長で試薬ブランクを対照として吸光度を測定する。あるいは Na-DDTC を含まない水溶液を用いて、同一試料を同様に処理したベンゼン相をブランクとして測定する。H-DDTC-ベンゼン溶液を用いる場合は PAM-ベンゼン抽出相 5 ml を正確に試験管にとり、これに H-DDTC-ベンゼン溶液 5 ml を添加する。これをよく混合して 436 nm の吸光度をブランクを対照として測定する。

銅の抽出率は PAM ベンゼン溶液で抽出した有機相の一定量を分取し別の分液漏斗に移し、0.05N 塩酸溶液 10 ml で 3 回逆抽出を行ない、水相をピーカーに移し加熱して塩酸を飛散させたのち、残さを水に溶解し、通常の DDTC 法で銅の量を求め、抽出率を算出した。

3 結果と考察

3.1 吸収曲線

PAM-銅錯体およびその銅錯体を上記の定量操作に従って DDTC-銅錯体に変えた吸収曲線を測定した。その結果を Fig. 1 に示した。PAM-銅錯体は 540 および 660 nm 付近にそれぞれ極大吸収を示す。この吸光度から PAM-銅錯体の見かけのモル吸光係数は 38.1 (540 nm) および 40.6 (660 nm) であった。

一方、Na-DDTC によって配位子交換した DDTC-銅錯体の吸収は 436 nm 付近に極大吸収を示す。この吸収曲線は銅(II)イオンを Na-DDTC 水溶液から直接ベンゼンに抽出した錯体の吸収曲線の形と一致する。また H-DDTC-ベンゼン溶液を添加することによって得られる DDTC-銅錯体の吸収曲線もまた同様な結果を示した。

Fig. 1 Absorption spectra

(A) Copper-PAM chelate (10.42 mg as copper) in benzene 10 ml (pH of aqueous phase: 4.8); (B) Copper-DDTC chelate (39.2 μ g as copper) in benzene 10 ml, pH 9.2 aqueous phase 50 ml; (C) 0.1 M PAM in benzene (ref. pure solvent), pH 4.8 in aqueous phase 50 ml

3.2 銅の抽出量

0.1M PAM-ベンゼン 10 ml で抽出される銅の量について検討した。種々の銅濃度の異なる pH 5 の水溶液 50 ml から 0.1M PAM-ベンゼン溶液 10 ml で抽出し、有機相中の銅濃度を測定して、抽出率を求めた。抽出率と水相中の銅の添加濃度との関係を Fig. 2 に示

Fig. 2 Correlation between the extraction ratio of copper and its concentration in aqueous solution

Org. 0.1M, PAM benzene 10 ml; Aq. pH 5.0, 50 ml

した。この結果から水相中の銅濃度が 10 mg 以下の場合には定量的に抽出される。また有機相に抽出される銅の最大量はほぼ 28 mg であった。

3.3 抽出に及ぼす pH の影響

銅(II) イオンの一定量 (105 μ g を含む) を pH の種々異なる水溶液 50 ml に 0.1M PAM-ベンゼン溶液 10 ml を添加し、さきの操作に従って抽出を行ない、抽出後の水溶液の pH と銅の抽出率との関係を検討した。その結果を Fig. 3 に示した。これより銅は pH 4.5 以上で定量的に抽出されることを認めた。

Fig. 3 Percent extraction of copper vs. pH

Org. 0.1M PAM-benzene 10 ml; Aq. Cu(II) 105 μ g, 50 ml

3.4 抽出に及ぼす振とう時間の影響

さきの定量操作に従って銅(II) イオンを PAM-ベンゼン溶液で抽出する際、抽出率に及ぼす振とう時間の影響について検討した。これより振とう時間はほぼ 5 分で平衡に達することを認めた。

3.5 Na-DDTC 水溶液の pH の影響

PAM-ベンゼン溶液によって抽出した銅錯体を DDTC によって配位子交換を行なわせる際の Na-DDTC の水溶液の pH と吸光度との関係について検討した。さきの定量操作に従って抽出した PAM-銅錯体を含むベンゼン相を種々 pH の異なる Na-DDTC 溶液で洗浄し、水相の pH と有機相の吸光度を測定した。測定した pH 4~12 の範囲では吸光度の差は認められなかった。しかし Na-DDTC の酸性での不安定なことを考慮して、今後はアルカリ性溶液で用いることにした。なお、ホウ酸系の緩衝溶液の代わりに塩化アンモニウム-アンモニア

水系の緩衝溶液を用いても同じ結果を得た。

3.6 Na-DDTC および H-DDTC の添加量の影響

PAM-ベンゼン溶液によって抽出した PAM-銅錯体を含む有機相に種々濃度の異なる Na-DDTC 溶液を添加した水溶液 20 ml で、さきの操作に従って洗浄を行ない、Na-DDTC の添加量と吸光度との関係について検討した。水溶液の pH は 9.5 に保った。また H-DDTC-ベンゼン溶液の場合は PAM-銅を抽出した有機相に H-DDTC-ベンゼン溶液の添加量を変え新たにベンゼンを加えて全量を 10 ml になるようにした。結果を Fig. 4 に示した。Na-DDTC の添加量はほぼ 1.1 ml 以上で一定の吸光度を示した。1.1 ml 以下ではわずかに下側に湾曲する曲線となった。これはおそらく有機相中で PAM と DDTC とを配位した混合錯体の生成によるものと考えられる。Fig. 4 に示した屈折点から Na-DDTC および H-DDTC の添加濃度と銅の濃度とのモル比はそれぞれ 1 : 2 (銅 : DDTC) であった。

Fig. 4 Effect of concentration of DDTC-Na(H) on the absorbance of organic phase

—○— Org. Cu-PAM chelate (as copper 38.1 μ g) in benzene 10 ml, aq. 0.025% DDTC-Na, pH 9.51, total 20 ml; —●— Org. Cu-PAM chelate (as copper 40.5 μ g), DDTC-H in benzene 10 ml

3.7 Na-DDTC および H-DDTC の添加時間の影響

PAM-ベンゼン溶液で抽出した銅錯体の濃度、Na-DDTC 溶液の pH およびその濃度を一定に保ち、DDTC による配位子交換に要する時間と吸光度との関係について検討した。その結果、洗浄時間は 3 分で平衡に達することを認めた。また H-DDTC-ベンゼン溶液の場合、この溶液を添加すると同時に発色を呈し、交換速度は大

きいと予想される。なお、DDTC 配位子交換によって得た銅錯体のベンゼン溶液の呈色はきわめて安定で、少なくとも 4 時間経過後においても吸光度の変化は認められなかった。

3.8 検量線

これらの実験結果から最適条件が明らかとなったのでこれをもとにして、各濃度の銅の量に対して吸光度を測定した。銅(II)イオンの濃度 2~55 μ g の範囲で吸光度と銅の量との間に直線関係が認められた。これより求めた見かけのモル吸光係数は波長 436 nm において、 1.37×10^4 であった。この値は銅(II)イオンを Na-DDTC 溶液から直接四塩化炭素に抽出して得たモル吸光係数に等しい¹³⁾。

3.9 共存イオンの影響

一定量の銅(II)イオンを含む水溶液に種々の金属イオンを共存させ、さきの定量操作に従って吸光度を測定し、銅の定量に及ぼす妨害作用について検討した。その結果を Table I に示した。これより EDTA, クエン酸は負の誤差を、鉄(III)、パラジウム(II)イオンは正の誤差を与える。鉄(III)¹²⁾、パラジウム(II)¹⁴⁾イオンは PAM と反応して 435 および 340 nm 付近にそれぞれ極大吸収を示す錯体を生成するためである。鉄の妨害を除去する方法として、同一試料を PAM-ベンゼン溶液で抽出分離し、その一つをブランクとし、他の試料を Na-DDTC 溶液で洗浄して吸光度を測定する。この方法によって 3mg 程度の鉄の影響は除かれる。PAM-鉄錯体は DDTC との配位子交換は行なわれないものと考えられる。同様な方法でパラジウムの妨害が除かれると考えられる。一方、H-DDTC-ベンゼン溶液の添加する場合においても Na-DDTC と同様な結果を得た。

銅を直接 DDTC 法で吸光度定量する際に、EDTA の共存下でも、銀、ビスマス、水銀(II)、ニッケルおよびコバルトは妨害する。また多量の亜鉛、鉛、銀などに含まれる銅の場合はそれぞれ分離したのち DDTC 法で定量を行なっている²⁾。本法の場合これらの金属イオンが約 300~1000 倍量共存しても定量にさしつかえない。

3.10 合成試料、実際試料の分析結果

亜鉛合金中の銅の定量に上記の分析方法を適用するため合成試料および実際試料(亜鉛ダイカスト)について銅の定量を試みた。

合成試料の場合は亜鉛溶液に既知量の銅(II)をとり、操作法に従って分析した結果を Table II に示した。亜

Table I Effect of diverse ions

Ion	Added as	Added (mg)	Found (μg)
Cr ⁶⁺	K ₂ Cr ₂ O ₇	12.4	26.3
Co ²⁺	CoCl ₂ ·6H ₂ O	11.7	26.3
Al ³⁺	K ₂ Al(SO ₄) ₄ ·24H ₂ O	10.0	25.9
Be ²⁺	BeSO ₄ ·4H ₂ O	8.7	24.3
Hg ²⁺	HgCl ₂	30.0	26.2
Ag ⁺	AgNO ₃	15.8	26.2
Pb ²⁺	Pb(NO ₃) ₂	30.0	26.3
"	Pb(CH ₃ COO) ₂ ·3H ₂ O	100.0	26.3
Mg ²⁺	MgCl ₂ ·6H ₂ O	15.7	26.3
Th ⁴⁺	Th(NO ₃) ₄ ·4H ₂ O	12.7	26.3
Bi ³⁺	Bi(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O	7.7	25.5
Cd ²⁺	Metal (diss. HClO ₄)	10.0	26.3
Cr ³⁺	Cr ₂ (SO ₄) ₃ ·2H ₂ O	11.0	26.4
Zn ²⁺	Metal (diss. HClO ₄)	30.0	26.3
Mn ²⁺	MnCl ₂	20.0	26.3
Ni ²⁺	NiSO ₄ ·7H ₂ O	19.6	26.6
U ⁶⁺	UO ₂ (CH ₃ COO) ₂ ·3H ₂ O	10.0	26.3
V ⁵⁺	NH ₄ VO ₃ (diss. HClO ₄)	10.0	26.3
In ³⁺	Metal (diss. HClO ₄)	10.2	26.2
Fe ³⁺	"	0.22	29.1
"	"	0.44	26.4†
"	"	3.10	26.2†
EDTA	EDTA-2Na	200	0.5
"	"	20.0	24.4
Cit.	Citric acid	200	8.1
Tart.	Tartaric acid	200	26.1
F ⁻	NH ₄ F	200	26.2

Cu(II) taken 26.3 μg , 0.1 M PAM-benzene, pH 5.0, 0.025% Na-DDTC 20 ml; † PAM-Fe(III) chelate in benzene as a reference solution

Table II Results of analysis of synthetic samples

Taken		Found	
Zn ²⁺ (mg)	Cu ²⁺ (μg)	Cu ²⁺ (μg)	
50	13.6	14.0	13.8
50	27.2	27.4	27.4
50	54.4	54.8	55.0
100	27.2	27.0	27.4

鉛量が多くなると加水分解のため pH 調整が困難となるため、その量 0.1 g 以下について行なった。

実際試料については分析試料を硝酸 (1+1) 10 ml で溶解し濃縮したのち、水に溶解して 100 ml とする。こ

Table III Analysis of copper in zinc alloy†

Sample taken (g)	Cu found (mg)	Cu (%)
0.2533	0.405	0.16 ₀
0.2650	0.420	0.15 ₈
0.2668	0.430	0.16 ₁
0.2654	0.428	0.16 ₁
0.2650	0.430	0.16 ₃

† Polarographic determination with JIS method (JIS H 1551) is 0.16%.

れより 10 ml を分取して定量操作に従って銅を定量した。その結果を Table III に示した。本法は亜鉛合金中の銅の分析法として有効であると考えられる。

4 結 言

PAM によって銅(II) イオンを抽出分離した有機相を Na-DDTC 水溶液で洗浄することによって、また H-DDTC-ベンゼン溶液を添加することによって、いわゆる配位子交換を行ない、吸光光度法による銅(II) イオンの定量について検討した。本法は抽出分離と配位子交換との相乗作用によって、選択性を高めることが可能である。しかし定量感度の上昇は、あとから添加するキレート剤によって制限される。本実験から PAM および DDTC 錯体のみならず、一般に水に不溶性である金属キレートが得られる場合、これを一度抽出分離したのち、適当なキレート剤を用いて配位子交換を行なわせて、吸光光度定量により金属を定量しうることを知った。本法は Na-DDTC によって直接銅を定量する方法、あるいはまた DDTC の亜鉛¹⁵⁾、鉛¹⁶⁾錯体を用いて銅を定量する方法に比較して、実験操作は劣るが、多量の亜鉛、水銀、ニッケル、ビスマスおよび銀を共存する試料には有利であると考えられる。

文 献

- 1) G. H. Morrison, H. Freiser: "Solvent Extraction in Analytical Chemistry", (1957), (John Wiley, New York).
- 2) J. Starý: "The Solvent Extraction of Metal Chelates", (1964), (Pergamon Press, Oxford).
- 3) 大西 寛: 本誌, **14**, 656 (1965).
- 4) 重松恒信, 本淨高治: 同上, **18**, 68 (1969).
- 5) 赤岩英夫, 川本 博: 同上, **16**, 359 (1967).
- 6) 赤岩英夫, 川本 博: 同上, **17**, 183 (1968).
- 7) T. Taketatsu, C. V. Banks: *Anal. Chem.*, **38**, 1524 (1966).
- 8) H. Akaiwa, H. Kawamoto, A. Abe: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **44**, 117 (1971).
- 9) H. Koshimura, T. Okubo: *Anal. Chim. Acta*, **49**, 67 (1970).
- 10) H. Koshimura, T. Okubo: *ibid.*, **55**, 163 (1971).
- 11) C. R. Hauser, J. T. Adams: *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 1220 (1944).
- 12) 越村英雄: 本誌, **21**, 652 (1972).
- 13) H. Bode: *Z. anal. Chem.*, **144**, 165 (1955).
- 14) 越村英雄: 未発表.
- 15) 一瀬典夫: 本誌, **20**, 1194 (1971).
- 16) I. Adamiec: *Rudy Metal Niezalanazne*, **5**, 409 (1960); *Chem. Abstr.*, **60**, 4 (1964).

☆

Spectrophotometric determination of copper by extraction separation with pivaloylacetyl-

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