

The Quantitative Analysis of γ -Isomer of 1,2,3,4,5,6-Hexachlorocyclohexane by the Polarographic Method. III., (Studies on Agricultural Chemicals by the Polarographic Methods III)
 MINORU NAKAZIMA, SIGERU KIOKA, YASUYUKI KATUMURA. (Laboratory of Agricultural chemicals Kyoto University) Received July 31, 1949 *Bolju-Kagaku* 13: 1949 (with English résumé p.18)

3. 1, 2, 3, 4, 5, 6-Hexachlorocyclohexane の γ 異性体の定量に就て。III, (ポーログラフ法に依る農薬の研究 III) 中島稔・木岡茂・勝村安行。(京都大学農学部農薬化学研究室) 24.7.31.受付

前報⁽¹⁾に於てはポーログラフ法に依る γ -BHC の定量及び之に著しい影響を興える Heptachlorocyclohexane の γ -異性体 (略して γ -Hepta と呼ぶ) の補正に就て報告した。其後更に α -Hepta の補正及び γ -BHC の拡散電流に及ぼす温度の影響等に就て検討し、前報の定量法に改良を加えた結果、より正確に γ -BHC を定量する事が出来たので茲に報告する。

I. 擴散電流に及ぼす温度の影響⁽³⁾⁽⁴⁾

ポーログラフ法に依る定量の際は温度の影響は極めて重要であるが、之に対する詳細な研究は少い。擴散電流に対する温度の影響に就ては、先に Ilkovic 等が被還元物質の擴散係数が温度上昇と共に増加し又滴下水銀が粘度を減じて流出し易くなる結果、擴散電流が増加する事を指摘した。 γ -BHC の場合にはその濃度、電解液の組成を一定にして温度を変化すると波高は第1図の如く温度上昇と共に直線的に増大する。

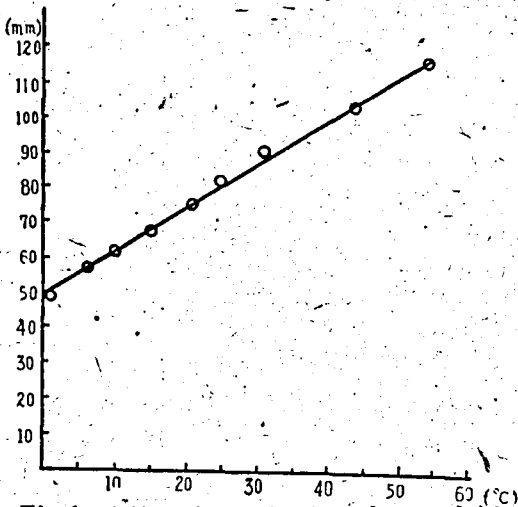


Fig 1. Effect of temperature on the wave height of γ -BHC.

Conc. : 4×10^{-4} mol pH : 7.0

而してこの条件の下では波高は1°につき約1.7%の割合で増加した。従つて γ -BHCの定量は是非共一定温度で行わねばならない。

II. α -Hepta 及び γ -Hepta の補正

最近田中氏は⁽⁵⁾ α -Hepta が酒精溶液中で還元波を生

ずる事を報告したが、私達も γ -BHC の場合と全一組成の電解液でそのポーログラムを撮ると第2図に示す如き還元波を生じ、その半波電位は25°で規定甘汞電極に対して約-0.99Vであつた

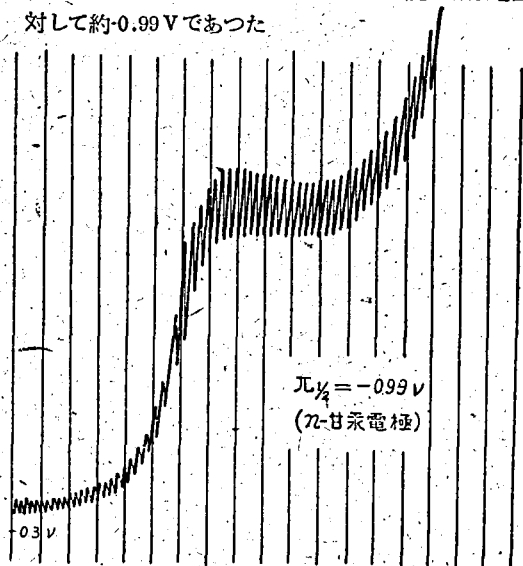


Fig 2. Polarogram of α -Hepta.

従つて γ -BHC の半波電位 (約-1.15V) と接近して居るため中性溶液に於ける両者の還元波は重なり合うので γ -BHC の定量の際 α -Hepta が混在すると大きな誤差を生じる。(第6表) 従つて今迄に報告された中性溶液中での γ -BHC の定量は不可能と思われる。

私達は前報で γ -Hepta の補正をする場合アルカリ性溶液中では γ -Hepta が γ -BHC に比して遙かに速かに分解することを利用したが、 α -Hepta もアルカリ性溶液中では極めて不安定であつて γ -Hepta よりも更に速かに分解する。(第3圖)

従つて前報⁽²⁾の補正法 [B] に依れば当然 α -Hepta も全時に補正することが出来る。補正法 [B] に於ては電解液中に含有される γ -Hepta の最高濃度を 4×10^{-4} mol (試料の約20%に当る) として定量条件を求めたのであるが、BHC の工場試料330個に就て混在する γ -Hepta の濃度を補正法 [A] に依つて調べると第1表の如き結果を得た。

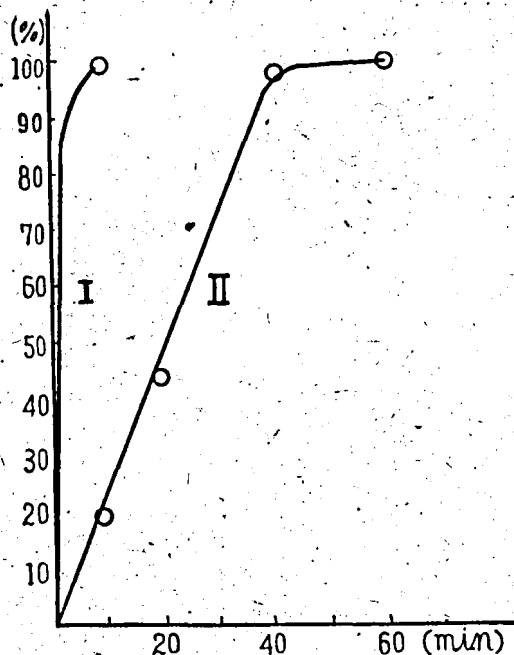


Fig. 3. Decomposition curves of α and γ -Hepta

I : α -Hepta II : γ -Hepta.

Conc : 3×10^{-4} mol. Temp : $25^\circ \pm 1^\circ$ pII : 10

Table I. Concentration of γ -Hepta in technical BHC.

Concentration of γ -Hepta($\times 10^{-4}$ mol)	Numbers	Percentage
0	158	48
0 ~ 1	110	33
1 ~ 2	52	16
2 ~ 3	10	3
> 3	0	0
Sum	330	100

之に依ると通常の工場試料中には 3×10^{-4} mol 即ち約 15%以上の γ -Hepta が混在することは殆どないと考えられるので一應この濃度を試料中の γ -Hepta 含量の最高とし之を補正法 [B] の條件で分解した結果 γ -Hepta は60分で完全に分解することが解つたので (第3図) 補正法 [B] に於ける分解時間を40分60分と改め分析能率を高めた。然し乍ら試料に依つては稀に γ -Hepta が15%以上存在する場合もあると考えられるが、かかる特異的な試料に対しては特別な條件の下で分析すれば良い。

III 作圖法

補正法 [B] に於て γ -BHC の測定曲線が低濃度で曲線になると報告したがその後 α -BHC がこの條件で $-0.8V$ 附近に小さな還元波を生じこのため測定曲線は原点を通らない直線となる事が解つた。この α -BHC の影響は次に述べる作圖法に依れば除去する事が出来、 γ -BHC の

測定曲線は原点を通る直線となつた。

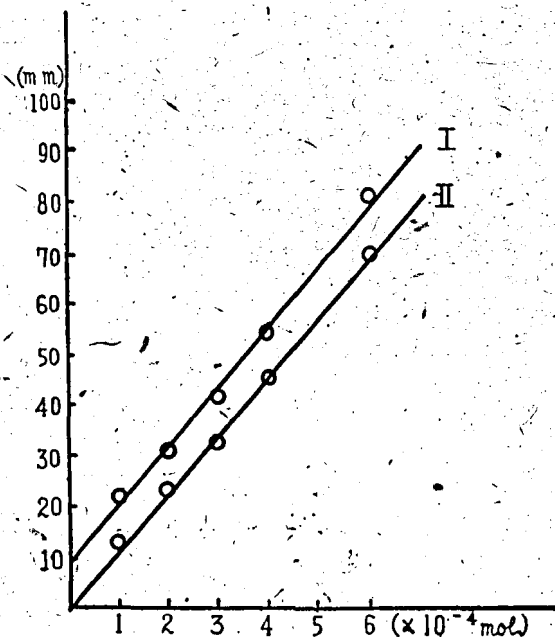


Fig. 4. Calibration curves of γ -BHC.

I: Old method II: New method

Temp: $25^\circ \pm 1^\circ$ pII: 10

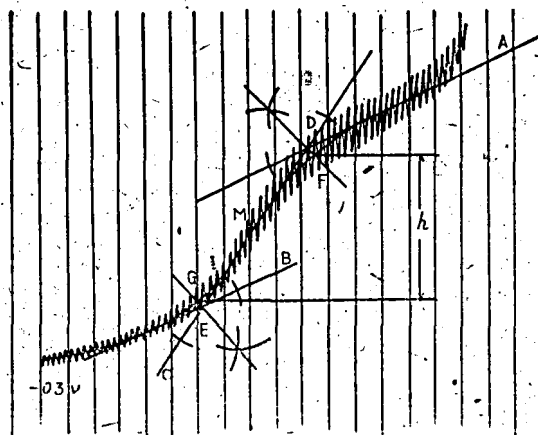


Fig. 5. New measuring method of wave height.

この作圖法は第5図に示す通りポーログラムの振幅の中心を結んだ曲線を引き曲線の上部即ち飽和電流の一部分に切線Aを引き之と平行な切線Bを曲線の下部に引く。次に標準電解還元電位の位置Mに於て曲線に切線を引き上下の交点をDEとする。DEに於ける夫々の角の二等分線を引き曲線との交点F及びGを求めFG間の垂直距離hを以て波高とする方法である。尚電流電圧曲線の飽和電流の部分が残余電流の部分と平行になる場合は当然この作圖法と従來の作圖法との波高は一致する。猶こ

の新作図法で γ -BHC の波高を求めると G 点はポーラログラム上では $-0.9V$ 附近にあるのが普通であり之より著しく正(+)に偏して居る場合には γ -BHC 以外の物質に依るものであるからかかる場合には更に $pH=7$ でポーラログラムを撮り之と比較検討して慎重に判断せねばならない。次に之迄の研究結果を綜合した γ -BHC の定量法を掲げる。

IV. 定量法

1 装置：ポーラログラフ装置に就ては既に「化学実験学」(基本操作篇Ⅱ)や「分析化学の進歩」(第2輯)に詳細に説明されて居るので省略するが定量分析の場合には特に分流器の感度補正は必ず行いその係数を出して置く事が必要である。(註1)又電解瓶も種々な形ものが考案されて居るが前報⁽²⁾に記載したものが簡単に温度を一定に保ち得て便利である。

2 試薬：試薬類は何れも予め盲試験を行い還元波を全く現さないものを使用する。この盲試験は一度丈でなく時々行う事が必要である。

1.) Dioxane: Acetal, Aldehyde 類を酸化銀, Na 等で完全に除去し b. p. 100° — 102° のものを用いる。使用済のものは集めて全様な精製を行えば充分に再使用出来る。

2) $n/5$ $(CH_3)_4NBr$ 液: $(CH_3)_4NBr$ は酒精から再結精製し蒸留水に溶解する。

3) 緩衝液(ゼラチン添加): $pH=10$ の Sørensen 緩衝液(0.05M-Borax 60cc + 0.1N-NaOH 40cc)を調製し数日間に使用する量丈小分けして之に 0.5% 純ゼラチン液を緩衝液 5cc に 2 滴の割合で加えておく。

4) 水素: 電解水素をピロガロール洗滌瓶(飽和 KOH 又は NaOH 100cc に 10g のピロガロールを溶解したもの)を少くとも 5 本通して充分に酸素を除去したものを使用する。但し水素を余り劇しく通じると電解液が揮発するから注意を要する。

5) 水銀: 陰極及び陽極に使用する水銀は硝酸洗滌の上更に蒸溜精製したものを用いる。

3 操作：試料を乳鉢で均一に摺り潰し 50~60mg (註1)を 10cc のメスフラスコ内に正確に秤量し少量の Dioxane を加えて試料を溶解した後更に Dioxane を加えて 10cc に充す。この原液 1cc を栓付試験管に秤取し之に Dioxane 3cc と $n/5$ $(CH_3)_4NBr$ 液 1cc を加える。之に緩衝液(ゼラチン添加) 5cc を加えて素速く振盪後直ちに予め 25° に調節し、陽極水銀を入れた電解瓶に移す。陰極陽極を挿入後水素を通じて完全に酸素を追い出す。緩衝液を加えた瞬間から時間を計り 40 分経てば水素の導入を止めポーラログラムを撮る。約 6~8 分にして撮影が終

るから更に水素を通じて最初から 60 分経てばもう一度撮影し、終つて現像する。かくして得たポーラログラムは上記の作図法に従い 40 分及び 60 分の還元波高を測定しその平均波高を求め予め全様な操作に依り作成した測定曲線から γ -BHC の濃度を求める。(註2)

0.5% BHC 粉剤の場合には試料約 1g を 25cc 容の栓付三角瓶に秤取し之に 10cc の Dioxane を加えてよく振盪後約 1 時間放置しその上澄液 1cc を栓付試験管に取り以下前と全様な操作を行う。

5% BHC 水和剤の場合には試料約 200~250mg を 10cc のメスフラスコ内に秤取し Dioxane を加えて 10cc に充し充分振盪後その上澄液 1cc を栓付試験管に取り以下前と全様な操作を行う。

(註1) 試料は電解液中の γ -BHC 濃度が $2\sim 6 \times 10^{-4}$ mol になる様に秤量するのが良い。従つて分流器の感度も常に一定(例えば 1/10)で撮る様にすれば精度が良くなる。

(註2) 測定曲線に依り波高から濃度を求めるには圖上で求めても良いが測定曲線の方程式を最小自乗法で求め之から係数を出して計算した方がより正確である。⁽¹⁾

V 混合試料中の γ -BHC の定量及び BHC 粉剤の定量

BHC の各異性体と α 及び γ -Hepta を種々の割合に混合した試料を作り上記の定量法に従つて γ -BHC を定量した。(第5表) この結果 α 及び γ -Hepta を多量に含有して居る試料でも上記の定量法に依ればその分析値は極めてよく理論値と一致して居るが、 $pH=7$ で定量すると大きな誤差を生じる事が判明した。又 BHC 粉剤を分析した場合(第6表) 上記の定量法に依り Hepta 類を補正すると可成りの減少を示すものもあり γ -BHC の定量には是非共 Hepta 類の補正を行わねばならない。

實 験

実験に使用した BHC 及び Heptachlorocyclohexane の各異性体は夫々充分精製し次の如き融点を示すものを用いた。

異性体	融点
α -BHC	$155^{\circ}\sim 157^{\circ}$
β - "	303°
γ - "	112.5°
δ - "	$135^{\circ}\sim 137^{\circ}$
α -Hepta	$153^{\circ}\sim 154^{\circ}$
γ - "	$85^{\circ}\sim 86^{\circ}$

γ -BHC 還元波の高さと温度の関係

γ -BHC の一定濃度の溶液に就て種々の温度に於ける還元波高を測定した。此際の実験条件及び実験結果は第

2表に示す通りである。

Table 2.

Effect of temperature on the wave height of γ -BHC.
 Concentration of γ -BHC : 4×10^{-4} mol
 Electrolyte solution : $n/50(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$ in Sørensen buffer solution (pH = 7) + 40% Dioxane.
 1mm. Wave height : 4.6×10^{-8} A
 t : 4.6 sec/drop. (at E.M.F. I. ov)
 m : 1.3 mg/sec.
 $m^{2/3} t^{1/6}$: 1.513

Temperature (°C)	1	6	11	15	21	25	36
Wave height (mm)	49.5	54.0	62.0	67.5	75.5	82.0	91.5

44	54
103.0	115.5

Table 3.

Decomposition velocity of α & γ -Hepta
 Electrolyte solution : $n/50(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$ in Sørensen buffer solution (pH = 10) + 40% Dioxane.
 Concentration : 3×10^{-4} mol.
 Temperature : $25 \pm 1^\circ$

Time (min)	Decomposition (%)	
	α -Hepta	γ -Hepta
10	100	20
20	—	43
40	—	98
60	—	100

Table 5.

Determination of γ -BHC in synthetic samples

Sample No.	BHC isomers (%)				Heptachlorocyclohexane isomers (%)		γ -BHC (%)			
	α	β	γ	δ	α	γ	not corrected (pH = 7)		corrected (pH = 10)	
							Found	Difference	Found	Difference
1	56.1	7.3	12.5	3.1	14.0	7.0	24.2	+11.7	12.3	-0.2
2	42.8	6.1	24.4	6.1	6.9	13.7	33.7	+9.3	23.8	-0.6
3	35.6	5.9	29.6	8.9	6.7	13.3	36.9	+7.3	29.0	-0.6
4	29.6	5.9	35.6	8.9	6.7	13.3	42.7	+7.1	35.2	-0.4
5	51.8	5.8	11.5	11.5	12.9	6.5	—	—	11.5	0.0
6	45.9	5.0	10.2	10.2	11.5	17.2	—	—	11.1	+0.9
7	45.0	5.5	10.9	16.3	12.2	6.1	—	—	10.7	-0.2
8	46.5	5.2	10.3	20.6	11.6	5.8	—	—	9.6	-0.7

α -Hepta 及び γ -Hepta のアルカリ分解

純粋な α -Hepta 及び γ -Hepta を種々な pH 値の電解液中で分解し、両者が完全に分解する最適の条件を求めた。此際の実験条件及び実験結果は第3表に示す通りである。

新舊兩作圖法に依る γ -BHC の測定曲線

γ -BHC の種々なる濃度の電解液を調製しその波高を新舊兩作図法により測定した。此際の実験条件及び実験結果は第4表に示す通りである。

Table 4.

Comparison of the two measuring methods of wave height of γ -BHC.
 Electrolyte solution : $n/50(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$ in Sørensen buffer solution (pH = 10) + 40% Dioxane.
 Temperature : $25 \pm 1^\circ$
 Time : 40min, 60min
 1mm. Wave height : 5.9×10^{-8} A

Concentration		Wave height of γ -BHC	
γ -BHC	α -BHC	New method	Old method
mol	mol	mm	mm
1×10^{-4}	10×10^{-4}	13.0	22.0
$2 \times "$	$10 \times "$	23.0	31.0
$3 \times "$	$10 \times "$	33.0	42.0
$4 \times "$	$10 \times "$	46.0	55.0
$6 \times "$	$10 \times "$	70.0	82.0

混合試料中の γ -BHC の定量

BHC各異性体、 α -Hepta 及び γ -Hepta を種々の割合に混合し、この試料につき新定量法を用いて γ -BHC を定量した結果は第5表に示す通りである。

尚No. 5, 6, 7, 8, は δ -BHC 含量の高い試料⁽²⁾であるがこの場合でも γ -BHC の値には影響を與えないことが解る。

BHC 粉剤の定量

BHC粉剤を新定量法に依り定量し併せて比較のため中性溶液で定量した結果は第6表に示す通りである。

Table 6

Determination of γ -BHC in technical BHC dust.

Sample No.	γ -BHC (%)		
	not corrected (pH=7)	corrected (pH=10)	Difference
1	0.58	0.19	0.39
2	0.64	0.37	0.27
3	0.47	0.33	0.14
4	0.45	0.32	0.13
5	0.30	0.31	0.01

總 括

γ -BHC 定量の際還元波高に及ぼす温度の影響を調べ又 α 及び γ -Hepta の補正に就て従来の定量法を改良した。

本研究を行うに当つて武居教授の御指導と御鞭撻を賜つた事を厚く感謝する。

文 献

- 1) 鈴木, 中島: 防虫科学 10, 31 (1948)
- 2) 中島, 鈴木, 勝村, 大久保: 防虫科学 11, 3 (1949)
- 3) A. Weissberger: Physical methods of organic chemistry, vol II, P. 1144.
- 4) 「分析化学の進歩」第2輯 P. 25.
- 5) 田中: 「化学と工業」2, 125 (1949)

Résumé

We reported on the previous paper that the determination of γ -BHC and the correction of γ -isomer of heptachlorocyclohexane (γ -Hepta) which gave influence to the reduction wave of γ -BHC. On this paper, we reported the correction of α - and γ -Hepta and the effect of temperature on the diffusion current of γ -BHC.

1) The effect of temperature on the diffusion current of γ -BHC.

Being changed the temperature under the same condition of electrolyte solution, the wave height of γ -BHC increased proportionally to the temperature about 1.7% per degree on this condition. Accordingly, we must determine γ -BHC at the constant temperature.

2) Correction of α - and γ -Hepta.

Lately, Mr. Tanaka reported that α -Hepta in the alcoholic solution was electro-reducible at the dropping mercury cathode. We also confirmed this fact, and the polarogram of α -Hepta in the same composition of electrolyte solution as γ -BHC was shown in Fig. 2. The half wave potential of α -Hepta was -0.99 v at 25° (to the normal calomel electrode). Because this potential was close to that of γ -BHC (about -1.15 v), both reduction waves did not separate each other in the neutral medium. As the result, α -Hepta, being mixed in the BHC samples, caused error to the determination of γ -BHC (Table 6) and therefore it was impossible to determine γ -BHC in the neutral medium.

Fortunately, α -Hepta was more unstable and decomposed faster than γ -Hepta in the alkali medium (Fig. 3), and so, by the correction (B)⁽²⁾ of γ -Hepta, we could correct both α - and γ -Hepta at the same time. We examined the concentration of γ -Hepta mixed in the technical BHC samples (Table 1). As shown in this table, more than 3×10^{-4} mol γ -Hepta (about 15% of the sample) rarely existed in the electrolyte solution. We decomposed γ -Hepta of this concentration by the correction (B) and found that γ -Hepta was decomposed completely at 60 minutes (Fig. 2). By this fact, we changed the decomposition time to 40 min. and 60 min. instead of 60 min. and 30 min. at correction (B).

In study of the behaviour of BHC and Hepta in alkali medium, we found that α -BHC showed the small reduction wave on this condition, and so, the calibration curve of γ -BHC became the straight line which did not pass zero point. Then, we studied the measuring method of wave height which could cancel the influence of α -BHC. The new measuring method of wave height was shown in Fig. 5. By this new method the calibration curve passed zero point (Fig. 4).

We determined γ -BHC in the synthetic samples (Table 5) and in the technical BHC dust (Table 6) by this new analytical method.