

- 4) W. Szczepaniak, B. Juskowiak, K. Ren : *Pol. J. Chem.*, **53**, 755 (1979).
- 5) H. Bode, W. Arnswald : *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **185**, 8 (1962).
- 6) JIS K 8230, 過酸化水素 (1978).
- 7) 林 謙次郎, 佐々木義明, 田頭昭二, 原田京子, 岡村恵子 : 分化, **27**, 338 (1978).
- 8) Y. Sasaki : *Bunseki Kagaku*, **31**, E107 (1982).

☆

Hexane extraction-spectrophotometry of iron(III) and copper(II) with diethyldithiophosphate (Analytical application of *O, O'*-dialkyldithiophosphate I.). Kenjiro HAYASHI, Yoshiaki SASAKI, Shoji TAGASHIRA, Shigehiro INOMATA, Junko RIKITAKE, Yukiko HISATOMI*, and Mitsuyasu SUZUKI** (*Department of Chemistry, Faculty of Science, Yamaguchi University, Yoshida, Yamaguchi-shi, Yamaguchi, 753; **Department of Chemistry, Faculty of Liberal Arts, Yamaguchi University, Yoshida, Yamaguchi-shi, Yamaguchi, 753)

It was found that the addition of hydrogen peroxide led to improvement in the reproducibility and the sensitivity in the extraction-spectrophotometry for iron(III) and copper(II) with diethyldithiophosphate (dtp⁻). As a result, the determination method for these metal ions was investigated in the presence of hydrogen peroxide. The iron and copper complexes extracted into hexane gave the absorption spectra having maxima at the wavelength of 360, 490, and 590 nm and having a maximum at 419 nm, respectively. The optimum conditions of pH and the concentrations of hydrogen peroxide and Kdtp for the determination of iron at 590 nm were 1.5~3, 0.006~0.02 mol dm⁻³, and 0.05~0.3 mol dm⁻³, respectively. And, those for

copper at 419 nm were 0~6, 0.005~0.02 mol dm⁻³, and 0.02~0.3 mol dm⁻³, respectively. By the extraction into 10 cm³ of hexane from 10 cm³ of the aqueous phase containing 0.01 mol dm⁻³ hydrogen peroxide and 0.1 mol dm⁻³ Kdtp at pH 2, ($5 \times 10^{-6} \sim 3 \times 10^{-4}$) mol dm⁻³ iron and ($2.5 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-4}$) mol dm⁻³ copper were extracted quantitatively and the absorbance of hexane phase against pure solvent followed Beer's law. The molar absorptivities of the iron and copper complexes were 3.54×10^3 (at 590 nm) and 1.26×10^4 mol⁻¹ dm³ cm⁻¹ (at 419 nm), respectively. The interfering ions in the determination of iron were copper(II), cadmium(II), lead (II), silver(I), and oxalate. And, those ions for copper were cadmium(II), lead(II), silver(I), tellurium(IV), and osmium(VIII). The ligand was hardly oxidized with hydrogen peroxide at the above conditions, the effect of the addition of hydrogen peroxide may be due to suppressing the reduction of metal ions with dtp⁻. [Fe(dtp)₃] was estimated as a species extracted on the basis of the relation between the distribution ratio of iron and the ligand concentration. The distribution constant and the overall formation constant for this complex were also determined as 51.9 and 1.95×10^4 , respectively. The extraction mechanism for copper was complicated.

(Received December 28, 1983)

Keyword phrases

hexane extraction-spectrophotometry of iron (III) and copper(II); with diethyldithiophosphate and hydrogen peroxide; formation constant of tris (diethyldithiophosphato) iron(III) complex.

塩素，臭素及び炭素を含む化合物のガスクロマトグラフィー における原子比の測定法

瀬 尾 義 光*

(1983 年 11 月 25 日受理)

塩素対臭素の原子比に炭素を加えた 3 元素間の原子比を求める装置を開発した。ガスクロマトグラフで分離された成分を水素化分解し、得られた分解ガスを二つに分岐し、その一方を塩化物イオン電極と臭化物イオン電極を併用したイオン電極検出器に通して、塩化物イオンと臭化物イオンを同時に検出する。もう一方を、銀粒を充てんしたカラムに通して塩化水素及び臭化水素を除去してから炭素化合物から生じるメタンを水素フレイムイオン化検出器で検出した。水素フレイムイオン化検出器の応答が分子中の炭素数に比例すること確かめてから、炭素対臭素及び塩素対臭素の原子比を求めた。その結果テストした 7 種類のブロモクロロアルカンに対し、理論値と測定値との間にかなり良い一致が認められた。

* 京都大学工学部工業化学教室 : 606 京都府京都市左京区吉田本町

1 緒 言

イオン選択性電極を検出素子に用いるガスクロマトグラフ用の選択的検出器¹⁾²⁾の特徴は、フッ素³⁾⁴⁾、硫黄⁵⁾、窒素⁶⁾⁷⁾などの元素をそれぞれ選択的に検出できるだけでなく、多元素の同時選択的検出が可能であるという点にある。従って、このような特徴を生かせば、ガスクロマトグラフ用カラムによって分離された成分の含有原子数の比が求められることになる⁸⁾。

塩化物イオン電極と臭化物イオン電極を併用して2元素の同時検出を行い、ピーク面積比に対して選択係数を考慮した補正を行えば、塩素対臭素の原子比を得ることができることについては、既に報告した⁹⁾。その後、ヘテロ元素の外に炭素を含めた多元素の同時検出を行い、ヘテロ元素相互の原子比のみでなく、炭素とヘテロ元素の原子比を求める方法についての研究を進めてきた。

その結果、塩素と臭素を含むハロゲン化合物についてかなり良い結果を得たので報告する。

2 装置と方法

装置の概略を Fig. 1 に示した。

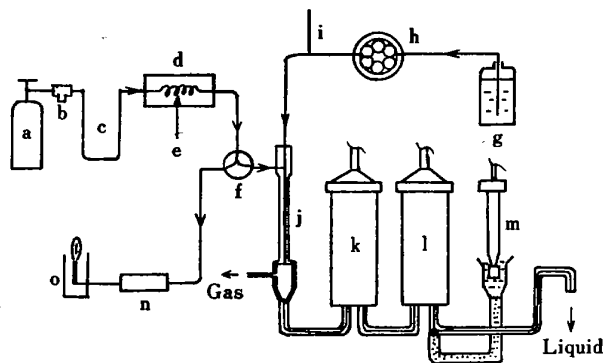


Fig. 1 Schematic diagram of apparatus

(a) Carrier gas, H_2 ; (b) Injection port; (c) Separation column; (d) Furnace; (e) Hydrogenation tube; (f) Splitter; (g) Absorption solution; (h) Microtube pump; (i) Pulsation buffer tube; (j) Gas absorption tube; (k) Chloride-selective electrode; (l) Bromide-selective electrode; (m) Saturated calomel electrode; (n) Column packed Ag; (o) Flame ionization detector

(a) の水素をキャリアガスとして (b) の試料注入口から注入された試料は (c) の分離カラムで分離されて、(d) の電気炉内に置かれた (e) の白金管又は透明の石英管をらせん状に巻いた水素化分解管 (内径 0.5 mm, 長さ 1 m, 温度 900 °C) に通されて水素化分解される。臭素を含む試料からは臭化水素、塩素を含む

試料からは塩化水素、炭化水素基からはメタンを生じる。

これらの混合ガスを (f) のテフロン製分岐管でほぼ 1:1 の割合に分岐し、一方を (j) のガラス製吸収管に導く。(g) は吸収液で (h) のマイクロチューブポンプで一定流速 (0.6 ml/min) で上述の吸収管に (i) の流量平滑管を経て送られて、ここで臭化水素、塩化水素などのガスを吸収させる。吸収液に吸収されないメタンなどのガスはキャリアガスとともに気液分離器から系外に排出させる。吸収管を出た吸収液は (k) の塩化物イオン電極 (オリオン社製 92-17 型液膜電極) を検出素子として備えた測定セルを通り、更に (l) の臭化物イオン電極 (オリオン社製 94-35 型固体膜電極) を検出素子として備えた測定セルを通して、(m) の参照電極と連結した寒天橋 (13 % 硝酸カリウム) と接した後系外に排出される。もう一方は、(n) の元素分析用の銀粒を充てんしたガラス製カラム (内径 5 mm, 長さ 7 cm, 温度室温) に通して、臭化水素、塩化水素などを除去してから炭化水素基から生じたメタンを (o) の水素フラームイオン化検出器 (FID) で検出する。なお、キャリアガスに水素を用いるので FID の水素導入口から 30 % の水素を含む窒素を導入し、水素対窒素の流量比が最適になるように調節した。

3 結果と考察

Fig. 1 に示した装置によって同時に得られる三つの信号、すなわち、塩素チャンネル、臭素チャンネル、炭素チャンネルの信号のクロマトグラムを Fig. 2 (a), (b), (c) に示した。(a), (b) は塩化物イオン電極と臭化物イオン電極を同時に用い、それぞれの電極電位を濃度に比例した信号に変換してから記録して得たクロマトグラムで、(a) が塩素チャンネル、(b) が臭素チャンネルのクロマトグラムであり、(c) は FID でメタンを検出して得た炭素チャンネルのクロマトグラムを示している。試料は、プロモクロロメタン、塩化アミル、臭化アミル及びノナンを混合した各 10^{-4} mol/ml ペンタン溶液でその $1 \mu\text{l}$ を分離カラム (Durapak-Carbowax 400/Porasil C, 100~120 メッシュ, 内径 3 mm, 長さ 1 m) に注入して得たものである。臭素を含まない塩化アミルで臭素チャンネルにわずかに応答を示しているが、後で述べる塩素対臭素の原子比の測定には実用上問題はなかった。なお、吸収液は電極電位がネルンスト式に従う濃度範囲で使用するために、塩化ナトリウムを 5×10^{-4} M と臭化ナトリウムを 1×10^{-4} M 含む水溶液を用いた。

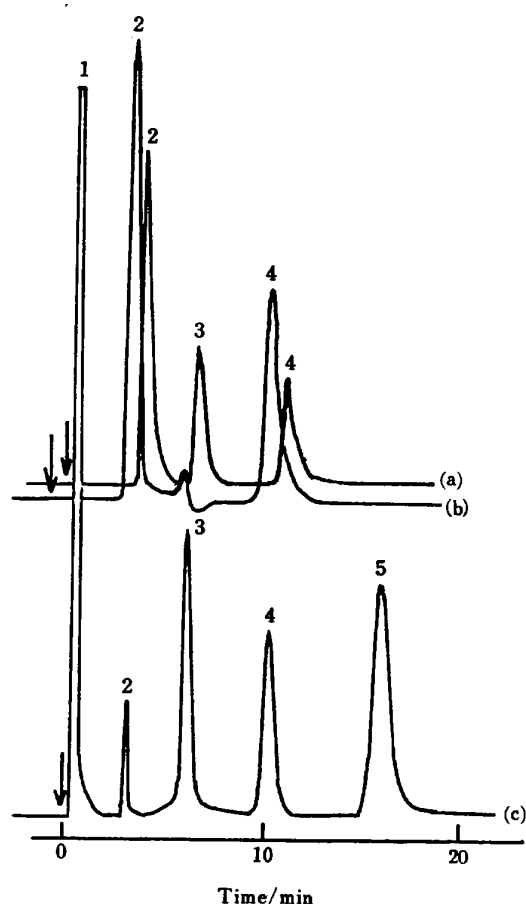


Fig. 2 Chromatogram of mixture of chlorine and bromine compound

(1) Solvent, (2) Bromochloromethane, (3) 1-Chloropentane, (4) 1-Bromopentane, (5) 1-Nonane; (a) Chloride-selective electrode detector, (b) Bromide-selective electrode detector, (c) Flame ionization detector

次に炭素と塩素あるいは炭素と臭素の原子比を正確に求めるためには、炭化水素基を完全にメタンに変換してから FID で検出する必要がある。そこで、Fig. 3 に示した分析系で次の実験を行った。

試料を (b) の Durapak-low k' カラム (内径 3 mm, 長さ 1 m, 温度 60 °C) で分離した後 (d) の水素化分

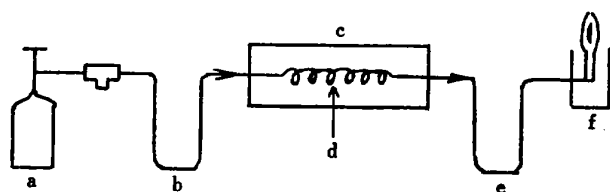


Fig. 3 Flow diagram for obtaining products of hydrogenation

(a) Carrier gas, H_2 ; (b) Column, Durapak-low k' , 60 °C; (c) Furnace, 900 °C; (d) Hydrogenation tube; (e) Column, Porapak Q, 60 °C; (f) Flame ionization detector

解管内で水素化分解し、その分解生成ガスを、(e) の Porapak Q のカラム (内径 3 mm, 長さ 1 m, 温度 60 °C) で分離して FID で検出した。その結果得られたクロマトグラムを Fig. 4 (a), (b), (c) に示した。(a), (b) はそれぞれペンタン、ベンゼンの 0.1 μ l のクロマトグラムを示している。ペンタン、ベンゼンの Durapak カラムでの保持時間は分かっているので、これらのクロマトグラムから、生成物はいずれの場合もメタンのみであることが容易に確かめられる。更に本実験で実際に使用するハロゲン化合物の 10^{-4} mol/ml ペンタン溶液の 1 μ l を分離カラムに注入して得たクロマトグラムを (c) に示した。10 分以内に流出した三つのピークは、溶媒として用いたペンタンによるピークである。ブromoklorobenzene と 1,4-ジブromobutan の位置が離れているのは、水素化分解する前に Durapak カラムで分離されているためである。Fig. 4 (a), (b), (c) に示した結果よりハロゲン化合物についても、試料量が 0.1 μ l 以下ならば炭素はほぼ完全にメタンに変換されることが明らかになった。

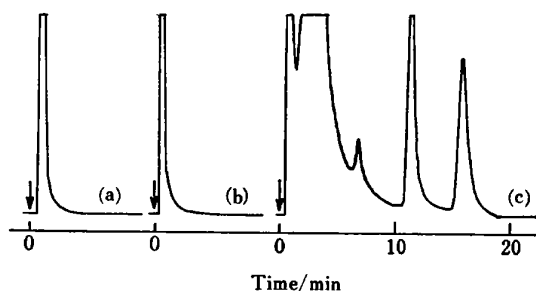


Fig. 4 Products by hydrogenation of test compounds

(a) 0.1 μ l of 1-pentane; (b) 0.1 μ l of benzene; (c) 1 μ l of pentane containing 10^{-4} mol/ml both of 1-bromo-4-chlorobenzene and 1,4-dibromobutane

次に分解ガスを分岐しても定量的な関係が成立するかどうかを確かめるために、炭素チャンネル、臭素チャンネル、塩素チャンネルより得られた信号について、絶対検量線を作成した。その結果を Fig. 5 に示した。用いた試料はブromoklorometan で、三つのチャンネルとも注入量とピーク面積との間に直線関係が成立した。Fig. 4 (a), (b), (c) と Fig. 5 に示した結果から分解生成ガスを分岐して FID で検出すれば、炭素に対する定量的な情報が得られることが明らかになった。

塩素対臭素については既に報告しているので、本法では上述の実験結果に基づき、炭素を加えた 3 元素間の原子比を求めた。その結果を Table 1 に示した。炭素対

Table 1 Atomic ratios of chlorine-bromine and carbon-bromine in halogen compounds

Sample	CHBrCl ₂ ^{a)}	CHBrCl ₃ ^{b)}	C ₃ H ₅ Br ₂ Cl ^{c)}	C ₄ H ₉ Br ₂ ^{d)}	C ₂ H ₂ Br ₂ Cl ₂ ^{e)}	C ₂ HBr ₂ Cl ₃ ^{f)}	C ₂ Br ₂ ClF ₃ ^{g)}
Reference compound	I	II	III	IV	IV	IV	I
Atomic ratio found (Cl/Br)	1.94	3.01	0.58	-0.19	0.95	1.57	0.53
	1.91	3.04	0.57	-0.27	0.95	1.50	0.52
	1.95	3.23	0.52	-0.29	1.05	1.53	0.45
	1.99	3.15	0.58	-0.35	0.96	1.55	0.53
	1.97	3.13	0.52	-0.42	0.95	1.54	0.49
	1.98	3.15	0.58	-0.41	0.94	1.55	0.51
	1.91	3.00	0.48	-0.41	0.98	1.54	0.47
Average $\bar{X}$	1.95	3.10	0.55	-0.33	0.969	1.54	0.50
Std. dev.	0.032	0.086	0.040	0.088	0.038	0.022	0.031
Atomic ratio	2	3	0.5	0	1	1.5	0.5
Deviation	-0.05	0.10	0.05	-0.33	-0.031	0.040	0.000
Atomic ratio found (C/Br)	1.04	1.01	1.45	2.01	0.99	0.94	1.03
	1.07	1.06	1.53	2.15	0.97	0.92	1.01
	0.97	0.96	1.53	1.85	1.02	0.93	1.01
	1.09	1.02	1.62	1.77	0.96	1.04	1.07
	1.11	1.03	1.68	1.64	0.96	0.97	1.07
	1.04	1.07	1.56	2.07	0.95	0.95	1.10
	0.97	0.99	1.68	1.66	0.95	0.99	1.12
Average $\bar{X}$	1.04	1.02	1.58	1.88	0.97	0.96	1.06
Std. dev.	0.055	0.038	0.086	0.202	0.025	0.042	0.043
Atomic ratio	1	1	1.5	2	1	1	1
Deviation	0.04	0.02	0.08	-0.12	-0.03	-0.04	0.06

a) Bromodichloromethane; b) Bromotrichloromethane; c) 1,2-Dibromo-1-chloropropane; d) 1,4-Dibromobutane; e) 1,2-Dibromo-1,2-dichloroethane; f) 1,2-Dibromo-1,1,2-trichloroethane; g) 1,2-Dibromo-1-chloro-1,2,2-trichloroethane; I: Bromochloromethane; II: 1-Bromo-2-chloroethane; III: 1-Bromo-3-chloropropane; IV: 1-Bromo-4-chlorobenzene

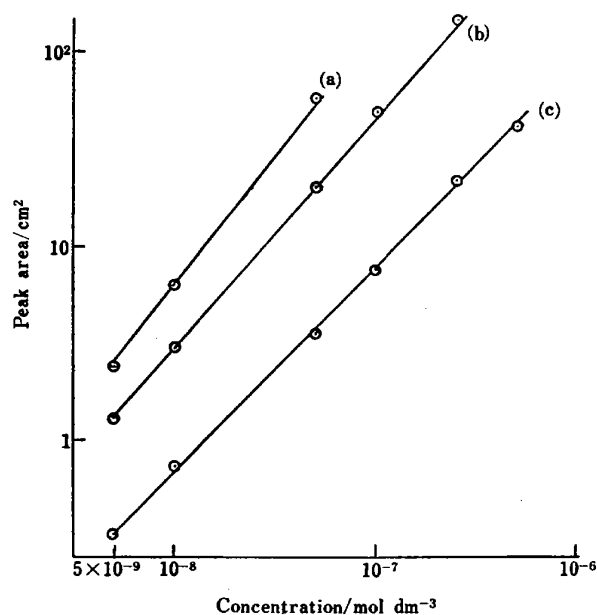


Fig. 5 Calibration curves for bromochloromethane

(a) Br channel; (b) Cl channel; (c) C channel

臭素の原子比は、用いた標準試料の応答比を基準にして計算によって求めたものである。例えば、標準化合物（炭素対臭素の原子比を2とすると）の炭素チャンネルから得られたピーク面積を臭素チャンネルから得られたピーク面積で割ると、標準化合物の応答比が得られる。試料成分についても同様にして試料成分の応答比を求め

る。その試料成分の応答比を、標準化合物から得られた応答比に補正を施した値（例では炭素対臭素の原子比を2としたので、応答比を2で割った値）で割ると Table 1 に示した試料成分の炭素対臭素の原子比が得られる。

本実験で用いた7種類のテスト化合物は、それぞれ 10^{-4} mol/ml ペンタン溶液に、それぞれ等量の標準化合物を添加した溶液の $1 \mu\text{l}$ を分離カラムに注入して得たクロマトグラムから測定したものである。臭素対塩素の原子比が0.5の1,2-ジブromo-1-クロロプロパン、1,2-ジブromo-1-クロロ-1,2,2-トリフルオロエタン及び塩素を含まない1,4-ジブromoブタンの外は実験値と理論値との間にはかなり良い一致が認められる。

理論値に近い実験値を得るための実験上の注意事項を以下に記す。i) 標準化合物に測定成分の保持値に近いものを選び、かつ塩素チャンネルと臭素チャンネルから得られるピーク面積比が1に近くなるように標準化合物を添加する。ii) イオン選択性電極はネルンスト式の成立する濃度範囲、特に下限が徐々に変化する傾向が認められるので測定前に変化の有無を調べる。その方法は、吸収液の示す電極電位（ベース電位）を正常なときに記録しておき、その値よりも著しく異なった電位を示すときは測定セルを分解し、臭化物イオン電極については膜面を磨き、塩化物イオン電極についてはイオン交換液を交換する。iii) 吸収液は長時間大気と接触させるとベー

ス電位が減少する方向（イオン濃度が減少する方向）に傾斜するので、新しく調製する。iv) 本実験では比較的濃度の高い試料を注入するので水素化分解管の保守に注意しなければならない。特に、分解管内に炭素が析出してくるとベース電位が異常に減少するのが認められるので分解管を取り出して確かめる。石英管を用いた場合には、わずかに管壁が着色している程度でも、空気を送り込みながら着色部分をバーナーで強熱して完全に燃焼させてから、熱硝酸（30 % 硝酸）を通し白金を活性化してから水洗して使用する。白金管を用いた場合には、内部は見えないが、石英管と同じように処理する。

なお、本実験ではフッ素化合物を用いるときは白金管を使用し、その他の化合物では白金線を充てんした石英管を使用した。

以上に記述した項目のうち ii), iii), iv) はいずれもベース電位が異常を示すわけであるが、それらを特定することは困難であるので、一つ一つ点検していくしか方法はない。

終わりに、種々御指導、御助言をいただいた本学小島次雄教授、同一瀬光之尉助教授に深謝します。

文 献

- 1) 小島次雄，一瀬光之尉，瀬尾義光：分化，**20**，20 (1971)。
- 2) 瀬尾義光：分化，**28**，334 (1979)。
- 3) T. Kojima, M. Ichise, Y. Seo : *Talanta*, **19**, 539 (1974)。
- 4) 瀬尾義光：日本化学会第 47 春季年会講演予稿集 I, p. 641 (1983)。
- 5) 瀬尾義光：日本化学会第 41 春季年会講演予稿集 I, p. 271 (1980)。
- 6) 小島次雄，一瀬光之尉，瀬尾義光：分化，**22**，208 (1973)。
- 7) 瀬尾義光：日本分析化学会第 29 年会講演要旨集，p. 739 (1980)。
- 8) 小島次雄，一瀬光之尉，瀬尾義光：分化，**24**，7 (1975)。

- 9) T. Kojima, M. Ichise, Y. Seo : *Anal. Chim. Acta*, **101**, 273 (1978)。

☆

Gas chromatographic determination for atomic ratio of chlorine, bromine, and carbon in halogen organic compounds. Yoshimitsu Seo (Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Kyoto University, Yoshida-honmachi, Sakyo-ku, Kyoto-shi, Kyoto, 606)

Atomic ratio of C/Br and Cl/Br in various halogen organic compounds was determined by gas chromatograph with a detecting system consisted of conventional hydrogen flame ionization detector and dual ion-selective electrode of chloride and bromide. Compounds eluted from a GC column (Durapak-Carbowax 400/Porasil C, 100~120 mesh, 1000×3 mm, i.d.) are passed through a heated silica tube (1000×0.5 mm i.d.) packed with platinum wire, where they undergo a hydrogenolysis, and chlorine compounds are converted to hydrogen chloride, bromine compounds to hydrogen bromide and carbon compounds, to methane. The decomposition gases are split into two parts (1:1). One part is passed through a granular silver absorber which removes hydrogen chloride and hydrogen bromide from gases and introduced a flame ionization detector cell. Another is passed through a dual ion-selective electrode detector cell, and the concentration of chloride and bromide was determined. Since the response of the flame ionization detector was directly proportional to the number of carbon in molecule, C/Br or Cl/Br ratios were determined for seven bromo-chloroalkanes. Fairly good agreement was found between the theoretical and found values.

(Received November 25, 1983)

Keyword phrases

determination of C/Br or Cl/Br ratio in halogen organic compound; gas chromatograph with FID and dual ion-selective electrode of chloride and bromide; simultaneous detection of chlorine, bromine, and carbon.