

報 文

乾式封管燃焼法による有機化合物中の臭素及び
ヨウ素の超微量定量田中喜秀, 岡崎文子, 北村桂介, 穂積啓一郎^{®*}

(1989年7月14日受理)

有機化合物中の塩素の超微量定量法として考案した乾式封管燃焼法を使用し, 臭素及びヨウ素の定量法について検討を行った。臭素の定量には, 吸収液として亜硝酸ナトリウム溶液 (5 mg/10 ml) が適当で, 吸収時間として 30 分放置した後, 封管の洗浄を行った。ヨウ素に関しては, 燃焼後封管を冷却すると固体ヨウ素が内壁に固着するので, 吸収液として 2% 抱水ヒドラジンを使用し, 封管を破壊した際に導入した吸収液で封管内壁を濡らしヨウ素を溶解した後, 封管の洗浄を行った。これら臭化物イオン, ヨウ化物イオンを含む水溶液を 5×10^{-4} M 硝酸銀標準液を使用して, 自動電位差滴定を行ったところ, 臭素の定量では分析値の標準偏差として 0.17%, ヨウ素の定量では同じく 0.25% の値が得られた。

1 緒 言

現在, 有機ハロゲンの微量定量には, 酸素フラスコ燃焼法が普及している。しかし, 1 mg 以下の試料量で分析を行うと, 濾紙に含まれる微量塩素や大面積のフラスコ内面に起因する成分の汚染や損失が誤差の要因となり, 定量精度の維持がしだいに困難となる。

そこで, 著者らは, 小ガラス封管中で酸素と共に試料を完全分解し, 少量の吸収液に塩化物イオンとして完全に移す乾式封管燃焼法を考案し, 塩素の超微量定量に利用した¹⁾。本法は, 過去のカリウス湿式封管燃焼法とは異なり, 簡便かつ能率的であり, 又, 分解中の目的成分の汚染や損失もなく, 精度の点でも優れている。本報では, 既報¹⁾に引き続き臭素及びヨウ素の定量操作法について検討を行ったので報告する。

2 実 験

2.1 試 薬

5×10^{-4} M 硝酸銀標準液: 特級硝酸銀を水に溶解して調製し, 臭化カリウム又はヨウ化カリウムの標準液を滴定することにより標定した。

亜硝酸ナトリウム溶液: 特級亜硝酸ナトリウム 500 mg を量り取り, 水に溶解して全量を 1 l とした。

2% 抱水ヒドラジン: 特級 80% 抱水ヒドラジンより

調製した。

ブロモクレゾールパープル試液: 特級ブロモクレゾールパープル 20 mg をエタノールに溶解して全量を 100 ml とした。

希硝酸: ナカライテスク製精密分析用硝酸を使用して調製した。

α -ブロモイソバレリル尿素, p -ブロモアセトアニリド, 1,2,3,4,5,6-ヘキサブロモシクロヘキサン, o -ヨード安息香酸, ヨードホルム: キシダ化学製有機元素分析用標準試料。

9,10-ジブromoアントラセン, 2,3,5-トリヨード安息香酸, p -ジヨードベンゼン: 東京化成工業製特級試薬。

2.2 器 材

Pyrex 7740 ガラス管, 円筒型電気炉, 白金スクープ, 長柄ピンセット, 封管洗浄器: 既報¹⁾²⁾と同様のものを使用した。

超微量化学はかり: Microtech Services 製 Rodder E 型石英トーションはかり (ひょう量 200 mg, 感量 0.06 μ g)。

電位差滴定装置: メトローム製ポテンショグラフ E536 形及び付属滴定台 E575 形。

指示電極: ORION 製臭素電極 94-35 又は ORION 製ヨウ素電極 94-53。

参照電極: ORION 製ダブルジャンクション銀-塩化銀電極 90-02。

* 京都薬科大学薬品分析学 II 教室: 607 京都府京都市山科区御陵中内町 5

2.3 定量操作

2.3.1 封管の作製 既報¹⁾と同様に一方を丸く閉じた Pyrex 7740 ガラス管の奥に、白金スクープと長柄ピンセットを使用して 1 mg 以下の試料を入れ、開口端を針状に閉じて約 12 cm の封管とした。この封管は、数本まとめて円筒型電気炉に入れ、580°C で 1 時間燃焼を行った。

2.3.2 臭素の定量法 吸収液として亜硝酸ナトリウム溶液 10 ml をビーカーに入れ、封管の針端部を吸収液中で破壊した。吸収液は針端部から浸入し、3~4 cm の水準を示すので、30 分放置後、封管洗浄器により約 15 ml の水で封管内壁を洗浄し、ビーカー内の液を 5×10^{-4} M 硝酸銀標準液で自動電位差滴定を行った。電位差滴定装置は、記録計感度フルスパン 250 mV、チャート紙送り速度 4 cm/ml、滴定速度 0.33 ml/min で操作した。

2.3.3 ヨウ素の定量法 吸収液として 2% 抱水ヒドラジン 10 ml をビーカーに入れ、封管の針端部を吸収液中で破壊して少量の吸収液を導入し、このあと Fig. 1 に示すように、封管を水平に傾け回転させることにより、封管内壁に固着したヨウ素を溶解させた。ヨウ素はヒドラジンにより還元され、同時に窒素が微量の気泡となって発生しながら透明に溶解するが、ゆっくりと封管内壁を洗浄した後、封管洗浄器を使用して水で封管内の洗浄を行った。次に、ビーカー内の液にブロモクレゾールパープル試液 1 滴を加え、液の色が黄色になるまで希硝酸を滴下し、このあと 5×10^{-4} M 硝酸銀標準液で自動電位差滴定を行った。電位差滴定装置は、記録計感度フルスパン 750 mV、チャート紙送り速度 4 cm/ml、滴定速度 0.33 ml/min で操作した。

2.3.4 から試験 から試験については、滴定値が小さいため作図法で直接測定することが困難であり、 5×10^{-4} M 臭化カリウム標準液又は 5×10^{-4} M ヨウ化カリウム標準液 2 ml~10 ml を硝酸銀標準液で滴定し、

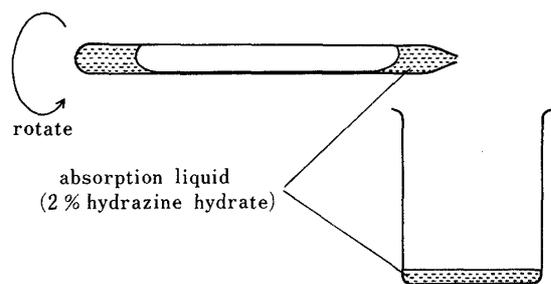


Fig. 1 Washing of iodine crystallized on inside wall of sealed tube

ハロゲン化物標準液量対硝酸銀滴定量のプロットから回帰直線を引き、その切片をから試験値とした。

3 操作条件の検討

3.1 臭素の定量

3.1.1 燃焼条件 有機臭素化合物は、有機塩素化合物に比べ分解しやすいと考えられるので、既報¹⁾の燃焼条件を採用した。

3.1.2 吸収液の検討 塩素の定量の場合、吸収液として 60% 2-プロパノール溶液を使用して行った¹⁾。臭素の場合も、同様の吸収液を使用して吸収時間の検討を行ったところ、数分で 90% 以上が臭化物イオンとして回収できることを知ったが、定量的に回収するには 90 分の時間を要した。そこで、操作の迅速性を図るため、吸収液に還元剤を添加することを検討した。塩素の場合、塩化銀の水に対する溶解度積が比較的大きいため滴定時に 2-プロパノールを添加して溶解度積を低下させたが、臭素の場合、臭化銀の溶解度積が小さいため 2-プロパノールの添加を必要とせず水溶液で滴定を行い良好な結果を得ることができた。還元剤として抱水ヒドラジンの添加を検討したが、滴定値に正の誤差が生じ、銀アンミン錯塩の生成による妨害と考えられた。一方、Kirsten³⁾は還元剤として亜硝酸ナトリウムが使用できることを報告しているので、試料として 1,2,3,4,5,6-ヘキサプロモシクロヘキサンを使用し、吸収時間を 30 分として、本法における亜硝酸ナトリウムの必要量について検討を行った。この結果を Fig. 2 に示したが、亜硝酸ナトリウムは吸収液 10 ml 中 3 mg 以上必要であり、20 mg 添加しても妨害を生じないことが分かった。そこで、吸収液には 5 mg/10 ml の亜硝酸ナトリウム溶液を使用することにした。

3.1.3 吸収時間の検討 Fig. 3 は、試料として

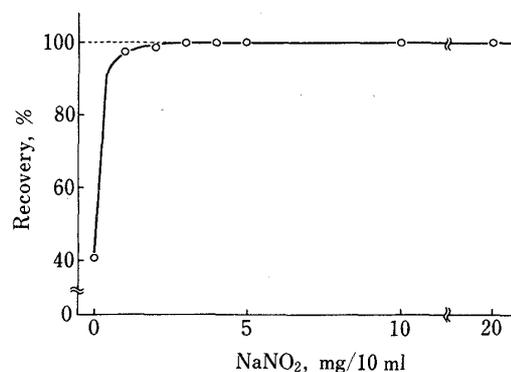


Fig. 2 Effect of NaNO₂ as reducing agent of bromine
Absorption time: 0.5 h

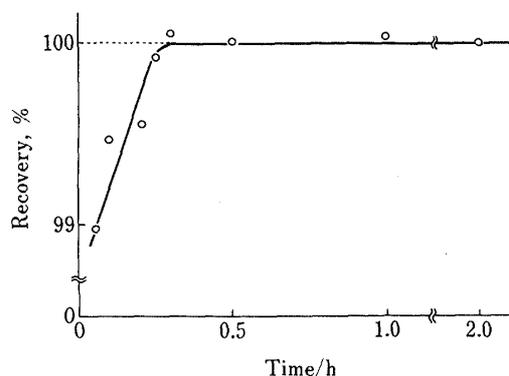


Fig. 3 Relationship between absorption time and recovery after decomposition of 1,2,3,4,5,6-hexabromocyclohexane ($n=3$)

Absorption liquid: NaNO_2 5 mg/10 ml

1,2,3,4,5,6-ヘキサブロモシクロヘキサンを使用し, 亜硝酸ナトリウム 5 mg を含む吸収液 10 ml で臭素を吸収させたときの回収率と吸収時間の関係について検討した結果であるが, 約 15 分で定量的に臭化物イオンとして回収されることが分かった. このことから分析操作条件としては, 吸収時間を 30 分と設定した.

3・2 ヨウ素の定量

3・2・1 燃焼条件 有機ヨウ素化合物も, 有機塩素化合物に比べ分解しやすいと考えられるので, 既報¹⁾の燃焼条件を採用した.

3・2・2 吸収液及び洗浄操作法の検討 試料中のヨウ素は, 封管を燃焼後取り出すと紫色の気体となって封管内に拡散しているが, 放冷すると黒紫色のヨウ素結晶となり封管内壁に固着し, 塩素, 臭素と同様の吸収, 洗浄法では, ヨウ素の全量を滴定ビーカーに移すことが困難であった. そこで, 封管内壁に固着しているヨウ素結晶を完全に溶解する方法として, まず吸収液にアセトンを使用して, 封管を破壊して封管内に導入した後, 封管を水平に保ち回転させてヨウ素結晶を溶解させ, 更に封管洗浄器を使用して水で封管内を洗浄して洗液に還元剤を添加した後, 滴定を行った. 還元剤として亜硝酸ナトリウムや過酸化水素を用いると, ヨウ素をヨウ化物イオンに還元することができず, 抱水ヒドラジンを使用することを試みたところ, 比較的理论値に近いものの, わずかに低い結果が得られた. これは, アセトンにヨウ素結晶を溶解させる際, 完全に溶解することが困難で, 洗浄後も微量のヨウ素が管壁に吸着しているのではないかと考えられる. そこで, ヨウ素結晶を有機溶媒で溶解する

Table 1 Ultramicrodetermination of bromine in several standard organic samples

Sample	Sample size/ μg	Br, %		
		Calcd.	Found ^{b)}	S.D.
BIU ^{a)}	385.0~802.0	35.82	35.84	0.17
BA	502.7~808.3	37.33	37.28	0.16
HBC	365.1~799.7	85.99	86.06	0.23
DBA	365.1~824.5	47.55	47.61	0.13

a) BIU: α -bromoisovalerylurea; BA: *p*-bromoacetanilide; HBC: 1,2,3,4,5,6-hexabromocyclohexane; DBA: 9,10-dibromoanthracene. b) mean of 20 determinations

Table 2 Ultramicrodetermination of iodine in several standard organic samples

Sample	Sample size/ μg	I, %		
		Calcd.	Found ^{b)}	S.D.
IBA ^{a)}	341.8~664.0	51.17	51.14	0.26
IF	381.3~933.0	96.69	96.70	0.23
TIB	324.2~800.1	76.17	76.16	0.23
DIB	332.7~804.6	76.93	76.94	0.30

a) IBA: *o*-iodobenzoic acid; IF: iodoform; 2,3,5-triiodobenzoic acid; DIB: *p*-diiodobenzene. b) mean of 20 determinations

方法をやめ, 吸収液にヒドラジン溶液を使用して同様の操作により検討を行ったところ, ヨウ素の全量を移し出せることが分かった. 吸収液中のヒドラジン濃度に関しては, 0.1%, 1%, 2% の 3 種類の濃度について検討したところ, 0.1% では, イオン化が不完全で封管内壁にヨウ素結晶が残り, 1% では, イオン化は完全に行われるがかなり時間がかかることが分かった. このため, 吸収液は 2% 抱水ヒドラジン 10 ml を使用することとした.

3・2・3 吸収時間の検討 燃焼後の封管内のヨウ素は, 大部分が結晶として存在し, 気相で存在するヨウ素も, 封管内壁のヨウ素結晶をヒドラジンでイオン化して吸収させる間に完全に吸収されることが分かった. その結果, 封管の針端部をヒドラジン吸収液中で破壊後吸収液を導入し, そのまま直ちに封管内壁の洗浄操作を行った.

3・2・4 被滴定液の pH 吸収液に 2% 抱水ヒドラジンを使用しているため, 被滴定液はかなり塩基性を示している. 被滴定液を弱酸性又は中性にするため, プロ

モクレゾールパープル試液と希硝酸を使用して約 pH 5 に調節し、銀滴定を行った。

4 結果と考察

数種の有機臭素化合物と有機ヨウ素化合物を試料とした分析結果をそれぞれ Table 1 及び Table 2 に示した。各試料を 20 本の封管に取って定量を行い、それぞれの定量値の平均値及び標準偏差の結果を示したが、平均値は計算値とよく一致し、標準偏差は臭素の場合 0.17%、ヨウ素の場合 0.25% の値が得られた。

定量操作法としては、本来各ハロゲンとも共通であることが望ましい。しかし、各ハロゲンの性質はそれぞれ異なり、特に超微量領域では画一的な方法では正確な結果が得られないため、やむを得ず各ハロゲンに最適な方法を採用した。

以上述べたように乾式封管燃焼法は外部からの汚染や試料の損失もなく、1 mg 以下の有機化合物の燃焼分解には適した方法である。又、封管法で試料を分解した後のハロゲンイオンの定量のためには、本報に述べた電位差滴定のみならず、イオンクロマトグラフィー、吸光度法などによる定量も可能で、異種ハロゲンの同時定量や、ハロゲン以外の元素分析にも利用できると思われる。今後応用面の拡大を検討する予定である。

(1989年5月13日第56回有機
微量分析研究懇談会シンポジ
ウムにおいて一部発表)

文 献

- 1) 穂積啓一郎, 北村桂介, 田中喜秀: 分析化学, **38**, 259 (1989).
- 2) 穂積啓一郎: 化学の領域, **17**, 873 (1963).
- 3) W. J. Kirsten: *Mikrochim. Acta* (Wien), **1960**, 272.

☆

Ultramicro determination of bromine and iodine

in organic compounds with sealed tube dry combustion. Yoshihide TANAKA, Ayako OKAZAKI, Keisuke KITAMURA and Keiichiro HOZUMI, (Kyoto Pharmaceutical University, 5, Nakauchi-cho, Misasagi, Yamashina-ku, Kyoto-shi, Kyoto 607)

A sealed tube dry combustion method that is simple, accurate and precise for ultramicrodetermination of chlorine in organic compounds has been extended to determinations of bromine and iodine. A Pyrex glass tube having a length of ca. 18 cm and inner diameter of 6 mm was closed at one end and the sample was inserted into the tube. Oxygen gas was then introduced to replace air and the open end was closed forming a sharp tip. The tube was heated at 580°C in an electric furnace for 1 h. After cooling, the tip end of the tube was broken off in 10 ml of absorption liquid in a beaker so that the absorption liquid entered through the broken end raising the water level by 3~4 cm. In the case of bromine, a sodium nitrite solution (5 mg/10 ml) was used as the absorption liquid. After standing for 30 min, the inside wall of the tube was washed by a thin jet stream of water. In the case of iodine, 2% hydrazine hydrate was used as the absorption liquid. Since iodine adhered to the inside wall of the tube as fine crystals, it was hard to wash them out in the same manner as in the case of bromine. Therefore, the tube was held horizontally and gently rotated so that the iodine was reduced quantitatively to iodide in contact with the absorption liquid. The absorption liquid in the tube could be washed out by a jet stream of water. Both halogenides were titrated potentiometrically with 5×10^{-4} M silver nitrate standard solution. Analytical results obtained with several organic compounds containing bromine or iodine showed standard deviations of 0.17% and 0.25%, respectively.

(Received July 14, 1989)

Keyword phrases

ultramicrodetermination of halogens in organic compounds; sealed tube dry combustion; potentiometric titration; ion sensitive electrode.