

密閉燃焼装置による有機化合物中の ハロゲン迅速定量法について

高 木 利 治
藤 井 一

Rapid Determination of Halogen in Organic Compound by Closed Combustion Apparatus.

Toshiharu Takagi
Hajime Fujii

Organic substance must first be mineralized for determination of the amount of halogen contained in it. Although Carius method is of general use for this purpose, our experiments show that the method described in our present report is easier, quicker and surer than Carius method.

Our method requires a fixed best quantity of sampling whose chlorine content in organic substance is 40 per cent, and the best quantity of sampling is 50~90 mg.

In this connection we have also made a series of experiments employing this method on the determination of halogen, sulfur, in paraffin chloride, alkyl chloride, BHC and polymers with a closed combustion apparatus and obtained good results.

1. ま え が き

有機化合物中のハロゲン、イオウなどの定量には、従来、カリウス法による重量法が一般に用いられているが、この方法は操作も幾分複雑で定量時間が長くなる。たとえば、塩化パラフィン中の塩素などは3日を要していた。ハロゲンの定量法には金属ソーダ還元法による前処理も行なわれているが、これは塩素量が多くなると用いられなく、いずれも一長一短あってあまり良法であるとはいえない。当社では多量塩素を含む有機化合物中の塩素の定量には困難を感じていたが、著者らは高級塩化パラフィン中の塩素およびアルキルクロライド、BHC、高分子化合物中の塩素の定量に密閉型の燃焼装置を用いて、燃焼と吸収を同時に行なわせて容量法によって定量したところ、コスト安に、約20分で正確に結果を得た。

著者らは別に、臭素、イオウについても本法を用いた、さらにリンおよび金属の定量もすることができた。

2. 試薬および装置

〔1〕 試薬

- 1) 気体吸収液 特級カセイカリ 50grを蒸溜水で 1l とする。

- 2) 硝酸 (2 : 1) 特級, 比重1.38硝酸と蒸溜水を容積比 2 : 1 に混合する。
- 3) 5%硫酸ヒドラジン水溶液 特級硫酸ヒドラジン 50gr を蒸溜水で 1l とした。
- 4) N/20硝酸銀溶液 1級硝酸銀 8.49gr. を蒸溜水で 1l とする。
- 5) N/20 ロダンアンモン溶液 特級ロダンアンモン 3.8gr を蒸溜法で 1l とする。
- 6) 指示薬 飽和硫酸第二鉄アンモン水溶液。

〔2〕 装置

密閉燃焼装置は Fig. 1 に示すような肉厚のヨード滴定用型のハイレックス製三角フラスコ 500ml のスリ合せふたに固定した白金線の先端に円筒形に巻いた白金網が取付けてある。この部分に試料を付着した口紙を巻いてはさみ込み、酸素を充し、吸収液を入れたフラスコ中にて燃焼できるようになっている、ふたを取付けたコックはフラスコ中と外気との遮断と流通を行なって燃焼後のフラスコ中の真空度をなくしてふたが開けやすいようにした。

3. 操 作

有機化合物を酸素中で燃やして結合塩素を無機化し、吸収するのに密閉燃焼装置を用いた。この中に吸

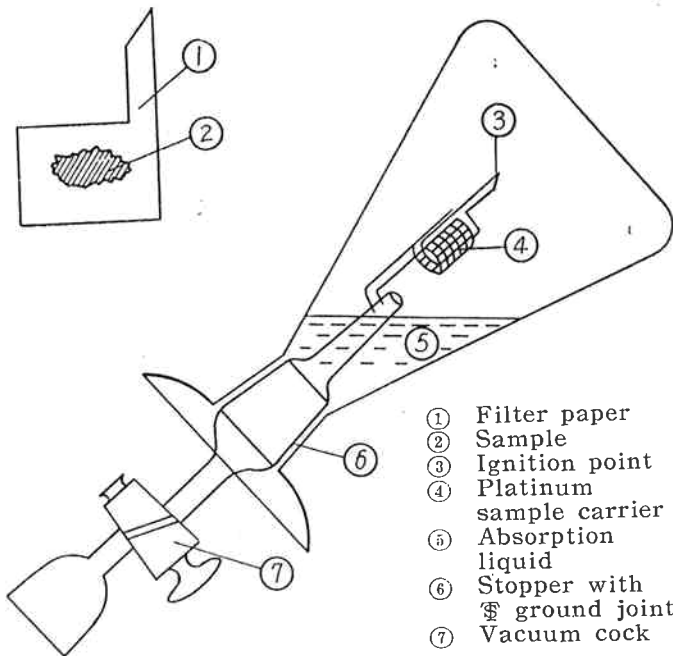


Fig. 1. Closed Combustion Apparatus

取液 10ml と酸素を充して、口紙に有機塩素化合物を付着、包装して白金網の円筒内に巻いてはさみ込み口紙の先端に点火してフラスコ内に入れ完全にふたをしてフラスコを倒立し、スリ合せふたの部分を液封した状態で燃焼させる。燃焼開始時には一時的に装置内は加圧されるのでふたをしっかりと押しておく、のち

には気体が吸収されてフラスコ内は減圧になる。油煙がでたり、口紙が燃えのこらないように注意する、油煙は多少でも結果には影響があまりないが不燃物があると低い値を得る。

燃焼が終わったらフラスコを倒立したままふた部をかなめにして、上方に円を描くように振り廻すと、フラスコの壁に液が上昇して気体を吸収しやすくなる。フラスコを元に戻してコックを開いて空気をフラスコ中へ吸込ませて真空度をなくしふたを開けて蒸溜水でよく洗浄して液をフラスコ内に集め塩素を定量する。

塩素の定量は容量法で行ない、まず還元剤を 5 ml 加えてふりまぜ、2 : 1 硝酸 5 ml を加え、N/20 硝酸銀溶液を正確に 25ml 加えて塩化銀を沈澱させて、口過、指示薬 5 ml 加え、N/20 ロタンアンモン溶液で逆滴定する。

4. 実験結果

〔1〕塩化パラフィン中の塩素定量法。

(1) 最適試料量

塩化パラフィン中の塩素の定量の場合の試料量、20~30mg., 50~90mg., 70~110mg., の例を示すと Table 1 のようになる。

Table 1. Chlorine in Paraffine Chloride by Variable Sampling

Sample mg.	Chlorine %	Sample mg.	Chlorine %	Sample mg.	Chlorine %
23.82	41.50	84.90	43.02	73.98	41.57
22.00	41.76	78.10	42.96	88.70	41.53
20.90	41.56	57.20	42.94	105.50	41.45
28.70	41.40	69.55	43.09	80.20	41.58
21.88	41.52	52.65	43.05	101.55	41.69
mean	41.55		43.01		41.56
max. diff.	0.36%		0.15%		0.24%
$\hat{\sigma}$	0.155%		0.06%		0.103%

この結果より 50~90mg. の場合が最もよい、その理由は試料が少なすぎると滴定誤差が入り、多すぎると燃焼の際酸素の不足がひびいてくるからである。

(2) 容量分析法と重量分析法の比較。

燃焼により無機化した塩素を定量する場合に吸収液に還元剤を加えないで容量法と重量法とを比較すると Table 2 のようになる。

Table 2. Comparative Differences between Volumetry and Gravimetry (No reducing agent used)

Chlorine %		
Volumetry	Gravimetry	diff.
41.51	41.83	0.32
41.48	41.75	0.43
41.50	41.77	0.27
41.56	41.88	0.32
41.40	41.59	0.19
mean 41.49%	41.76%	0.27%

容量法の方が低い値が得られる。この理由は燃焼より ClO^- が生成しているからである。

(3) 還元剤を用いない本法とカリウス法の比較。

この結果の比較は前項と同じ容量法と重量法の比較とみなされる、何となれば、本法は容量法であり、カリウス法は重量法であるからである。この結果を Table 3 に示す。

Table 3. Comparative Table of Carius Method and the Method without Reducing Agent

Sample name	Chlorine %		
	this method	Carius method	diff.
A	41.56	41.93	0.34
B	43.01	43.13	0.12
C	41.82	42.06	0.24
D	41.49	41.87	0.38
E	41.49	41.32	0.17
mean of diff.			0.18%

前項の容量法と重量法の比較も、本法とカリウス法の比較も、本法に還元剤を用いないときには、0.2~0.3%程容量法を用いた方が低い値を示した。これは ClO^- が生成していて、N/20 ロダンアンモン溶液が還元剤として働くので多く消費させられたからである。

(4) 容量法で還元剤を添加した場合の影響。

酸化性の生成物が、いか程生成しているか、どうか

を還元剤を添加した場合としない場合との値で比較してみると Table 4 のようであり、0.3%程度存在することが知られた。

Table 4. Effect of reducing agent.

add. of reducing agent		no reducing agent	
Sample mg.	Chlorine %	Sample mg.	Chlorine %
65.85	40.82	53.42	40.42
58.82	40.91	56.09	40.54
54.91	40.93	61.64	40.61
57.15	40.87	62.52	40.60
61.43	40.89	65.42	40.55
mean	40.88%	40.54%	
max. diff.	0.11%	0.19%	
$\hat{\sigma}$	0.047%	0.082%	

すなわち、Table 2, 3, 4 から本法（容量法）はカリウス法とも一致する値が得られることがわかった。酸化性の生成物があるので還元剤の添加が必要でありこれによってバラツキも少なくなる。

〔2〕アルキルクロライドの塩素量

セシルおよびオレイルクロライドの塩素量を測定するのに、結合塩素の無機化には従来金属ソーダを用いていた。著者らは本法をこの代りに適用して次のような結果を得た。

Table 5. Chlorine in Alkyl Chloride.

Sample mg.	Chlorine %
54.30	12.99
52.33	12.80
49.18	12.91
54.26	12.84
61.07	12.85
mean	12.88%
max. diff.	0.15%
$\hat{\sigma}$	0.064%
error coeff.	±0.75%

アルキルクロライドの塩素量は比較的少ないので試料量に制限がある Table 5 に示すように塩化パラフィンの場合よりも誤差は大きくなった。しかし従来の方法に比べて、はるかに優れていることが本法に見出だされる。

〔3〕 BHC中の総有機塩素量の定量

従来は金属ソーダを用いて無機化するステパノフ法が、用いられている。著者らは、本法を用いてBHC中の塩素量を定量したところ、ステパノフ法に比べてより簡単、迅速、正確に結果を得ることができた。

(1) 標準偏差

本法により測定したBHC塩素量の標準偏差を求め、他法に比して優るとも劣らない方法であることを示したいと思う

塩素量が塩化パラフィンの場合の約2倍であるから試料量は約半分でよいことになる。

定量結果を Table 6 に示す。

Table 6. Chlorine in BHC

Sample mg.	Chlorine %	diff. from mean value %	max. diff. 0.26% $\hat{\sigma}$ 0.11% error coeff $\pm 0.23\%$
31.00	72.88	- 0.08	
15.75	72.98	+ 0.02	
15.60	73.05	+ 0.09	
35.80	73.07	+ 0.11	
30.35	72.81	- 0.15	
mean	72.96%		

分析誤差は $\pm 0.23\%$ の範囲にある。試料量を増加すればさらにより結果も得られるだろう。

(2) 本法とステパノフ法とを比較

同一試料について本法とステパノフ法とを比較してみた。その結果を Table 7 に示す。

Table 7. Compare of This Method and Stepanow Method.

Sample name	This method %	Stepanow method %
F	72.98	74.51
G	72.88	73.82
H	72.37	71.98
I	73.00	74.12
J	72.66	72.15

分析操作が本法は簡単であるから、本法を用いた方がよいと思う。

〔4〕 その他

(1) 高分子化合物中の塩素量

高分子化合物中の約2%の塩素量を密閉燃焼装置と光電比色計の組合せによって測定したところ、 $\hat{\sigma} = 0.116\%$ の値を得た。この結果は Hg (NO₃)₂ 溶液とジフェニールカルバゾンを用いた場合の値である。

(2) 高分子化合物中の全イオウ

密閉燃焼装置内でイオウを結合している有機化合物を燃焼して同時に酸化し、吸収液に捕集して、硫酸根を定量し、全イオウを求めた。

(3) 有機化合物中に混在する塩素および臭素量。

燃焼により無機化した塩素と臭素を電位差滴定により求めた。

5. む す び

本法は従来の方法に比較して、本質的には同一結果が得られ、操作が簡単、迅速で、正確であり、しかもコスト安である。

塩化パラフィン、アルキルクロライド、およびBHCのいずれについても好結果が得られた。

操作の関係上、最適試料量があって、これが重要である。

塩素量40%の場合に 50 ~ 90mg. が最適であった。

密閉燃焼装置は、不揮発性有機化合物中のハロゲン、イオウ、リン、および金属などの定量の前処理に用いて有効である。

本実験に対し御尽力頂いた井川俊一博士に深謝申し上げる。また、実験に協力された田原茂男君、入海艶子君に感謝する。

6. 参 考 文 献

T Schöniger : J. Pharm. Exp. Thera., 122 (1958).