

副生塩酸中の有機質の定量法

高 木 利 治
相 浦 本 惇
橋 本 勉
山 田 義 人

Determination of Organic Materials in Hydrochloric Acid

Toshiharu Takagi
Makoto Aiura
Tsutomu Hashimoto
Yoshito Yamada

The present paper deals with rapid analytical methods applicable to organic materials in hydrochloric acid; a by-product of the T. D. I-process, which have been developed by the authors.

In the first place, the organic materials were extracted by iso-octane from hydrochloric acid, then the following two different analytical methods were successfully applied to the iso-octane layer.

1. Gas chromatographic analysis using high sensitivity flame ionization detector that has already gained wide-spread acceptance.
2. Ultra-violet spectro-photometric analysis. Analytical procedures were investigated for o-dichlorobenzene, in as much as it was supposed to constitute the most probable major impurity found in the hydrochloric acid by-product.

In the gas chromatographic analysis, bromobenzene was selected as internal standard and calibration curves were made for 10 to 50 p.p.m. o-dichlorobenzene and 1 to 8 p.p.m. p-dichlorobenzene.

In the ultraviolet spectrophotometric analysis, internal standard was unnecessary, so very rapid analysis was possible for concentration of o-dichlorobenzene from 2 to 100 p.p.m.

Good accuracy and reproducibility were obtained by either of the methods.

1. ま え が き

塩素または塩素化合物と有機化合物の反応により副生する塩酸の再生あるいは精製工程は、塩素利用工業工程中の重要な工程である。

我々は、副生塩酸を試薬級あるいは食品添加物規格品まで精製するに当って、反応工程で副生した塩酸に夾雑している有機物の原料、生成物を粗製塩酸および精製塩酸について定量する必要に当面した。原料の副生塩酸として日本ポリウレタン南陽工場より発生する塩酸を選び、ガスクロマトグラフ法および紫外外部吸収

法で定量を行った。他の反応による副生塩酸中の有機質も反応工程が判明していれば両法いずれかの応用により定量し得る。

2. 実 験 の 部

T.D.I. 製造のイソシアネート化工工程より副生する塩酸中に夾雑を推定される有機質はオルトおよびパラ、ジクロルベンゼン (O. D. B.) でその量はほとんど0~数十 p.p.m. のオーダーと考えられる。定量は反応工程で使用される原料と同一組成のO.D.B.を使用し、これを塩酸に添加して調製した試料について行った。

副生塩酸中の有機質の定量法

〔1〕 実験I ガスクロマトグラフ法による o,p-ジクロロベンゼンの定量

従来多くのガスクロマトグラフの検出器として普及し、使用されていたものは、ほとんど試料成分の熱伝導度を利用した熱伝導度型であり、この型のもは検出限界が 100ppm 位が最高でそれ以下の微量成分を検出定量するには、ガスクロマトグラフ以外の方法によらねばならなかった。

しかしながら最近になって Mcwilliam¹⁾ によって開発されてきた水素炎によるイオン化検出器は、その感度の高いこと、またS/N比が非常に大きく直線性が大でキャリアガスの流速や周囲温度の変動に対して鈍感であり、応答が非常に速いなど種々すぐれた性質を備えているので、流行し発展を遂げている。

水素炎イオン化検出器の原理は Stern²⁾ らによればガスクロマトグラフによって分離された炭素原子(C)を含む有機物を水素と混合して燃焼するとき生ずる炭素粒子がイオン化して電流の変化を生ずるということを観察してイオン化の理論的説明を行った。

又 Sugden³⁾ らは質量分析計を使用して水素と混合して燃焼する際に水素の不十分な高分子が生じることを確かめ、そのポリメリックイオンは C_{20} より高いことを見出した。またその際ポリメリックイオンの量が全水素炎ガスの1%を越えないならばイオン化の大小は有機物濃度に直線的に比例するとした。水素炎によるイオン化の原理に関しては以上述べた以外にも種々の説があり、その原理についてはいまだ明白ではない。いずれにしても高感度であり1~数 p.p.m. まで検出することが可能なので、微量成分の定性定量には好都合な分析機器として考えることができる。以下副生塩酸中の微量 o,p-ジクロロ

ベンゼンの定量について応用し、満足すべき結果を得たのでその概要について報告する。

(1) 機器および操作条件の設定

イ) 装置

島津ガスクロマトグラフ
GC-IB型
水素炎ディテクター
島津HFD-I型

ロ) カラム充填剤の選択

o-および p-ジクロロベンゼンの沸点はそれぞれ180.3°C, 174°C で水素炎イオン化ディテクターの性質より考えて充填剤としては蒸気圧が低くて最高

使用温度の相当に高いものでなければならない。

筆者らは Diasolid M (60~80メッシュ日本クロマト工業製) にポリエチレングリコール6000 (和光純薬製) を10%含湿させたものを内径4mmφ、長さ2mのステンレスパイプに充填して使用した。

ハ) カラム恒温槽温度、ディテクター恒温槽温度および気化室温度の設定

o-および p-ジクロロベンゼンのポリエチレングリコール 6000 に対する選択性より考慮してカラム温度90°C, キャリアガス N_2 流量 40 ml/min., ディテクター温度150°C, 気化室温度 340°C を適当として設定した。

ニ) 水素炎イオン化ディテクターによる最高検出感度および最適流量比の設定

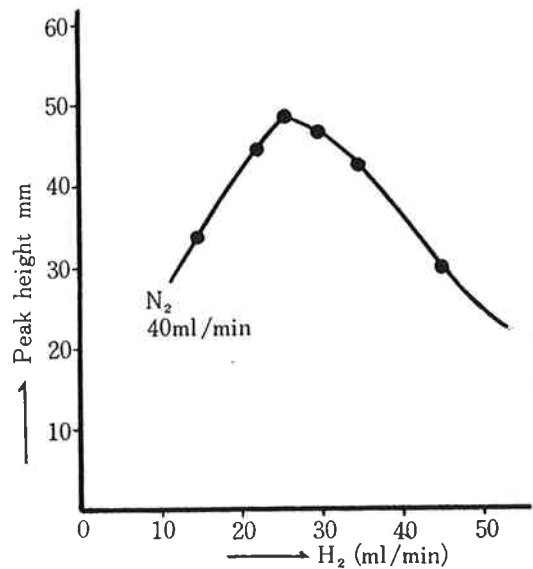


Fig. 1 Carrier flow effect on response

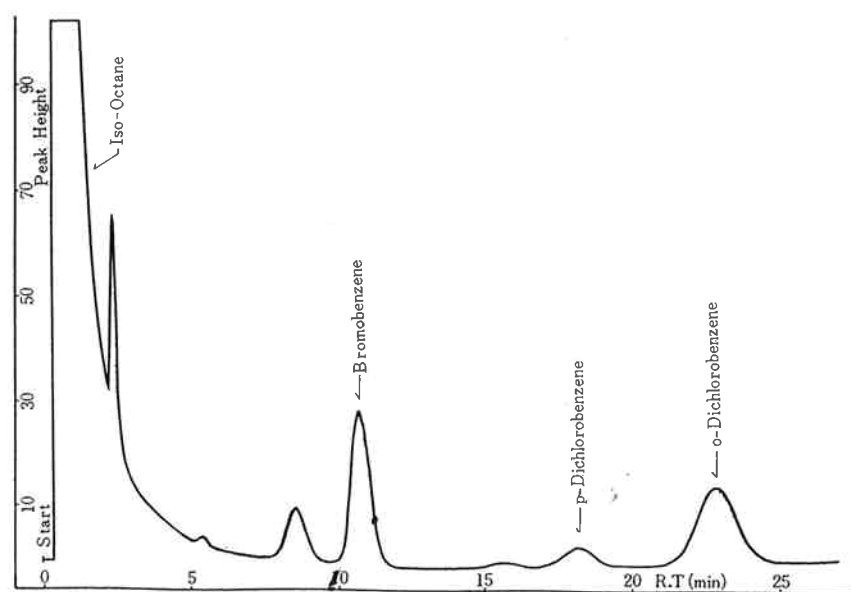


Fig. 2 Typical Chromatogram

副生塩酸中の有窒質の定量法

水素炎イオン化ディテクターの最高検出感度は熱伝導法に比べ約 10,000倍の感度があるとされている。この最高条件において実験を行うため、キャリアガス N_2 40 ml/min に対する H_2 ガスの流量を種々変化させて、最適感度のところの H_2 流量を求めた。Fig. 1 にそのキャリアガス N_2 に対する H_2 の流量を変化させたときの面積感度を示す。

面積感度を求めるために試料としてベンゼンガスを使用した。

以上のようにして求めた条件により o-,p- ジクロロベンゼン標準試料を導入して求めた代表的なクロマトグラフを Fig. 2 に示す。

(2) 試料の調製および内部標準物質の選択

(i) 試薬

イ) イソオクタン：和光純薬特級品を 3 回蒸留を繰り返し、ガスクロマトグラフ純度は $\geq 100\%$ のものを使用した。

ロ) 特級塩酸：和光純薬製

ハ) o- ジクロロベンゼン：日本ポリウレタンより入手

組成；	水分	0.02%
	m-ジクロロベンゼン	2.4%
	p-ジクロロベンゼン	12.5%
	o-ジクロロベンゼン	85.1%

ニ) ブロムベンゼン：特級試薬ブロムベンゼンを 3 回蒸留を繰り返し、ガスクロマトグラフ純度は ≥ 100

%のものを使用した。

(ii) 標準試料の調製

上記日本ポリウレタン社より入手せる o-ジクロロベンゼンを各 0.0235 g, 0.0470 g, 0.0705 g, 0.0940 g, 0.1175 g 精秤し、内部標準物質として、上記ブロムベンゼンを各 0.1000 g 精秤添加し、1 l メスフラスコ中にて蒸留水で希釈しその各 50 ml と上記特級塩酸 50 ml とを混合して標準液とした。

この各標準液に上記精製したイソオクタン 25ml を加え、シェーカーで 30 分間振盪し、一夜放置後上澄液を分離し、各標準試料とした。Table 1 にその組成を示す。

Table 1. Standard mixtures

No.	o-dichlorobenzene	p-dichlorobenzene
1	10 γ /ml	1.475 γ /ml
2	20	2.938
3	30	4.419
4	40	5.875
5	50	7.350

(iii) 検量線の作成

上記のようにして調製した既知標準試料をガスクロマトグラフにハミルトン社製 10 μ l マイクロシリンジで 0.8 μ l 導入し、o-,p- ジクロロベンゼンと内部標準物質として加えたブロムベンゼンの面積を半値法にて 1/10mm まで正確に測定し、それぞれの面積比より o-,p- ジクロロベンゼンの検量線を作成した。これらの検量線を Fig. 3 に示す。

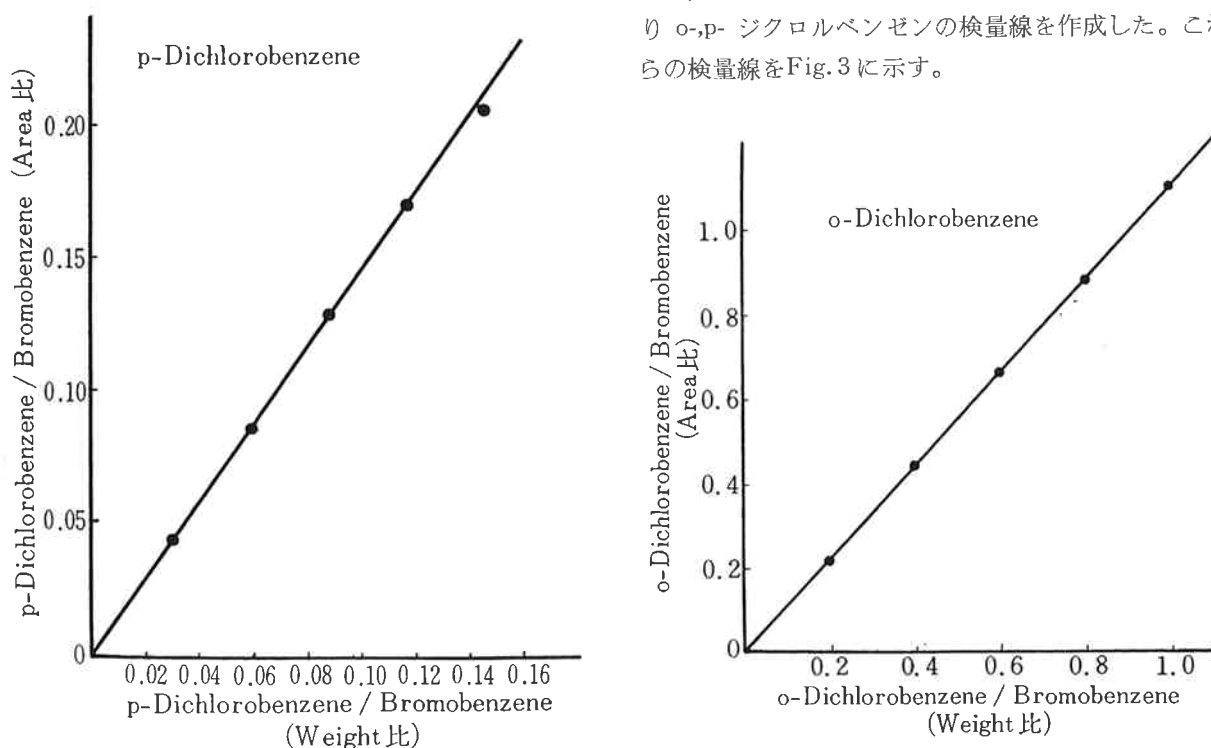


Fig. 3 Calibration curves

副生塩酸中の有機質の定量法

これより未知試料副生塩酸に標準試料調製と同様にイソオクタンの一用量を加え、同様に抽出操作を繰返し、ガスクロマトグラフに試料を導入して面積比を求めればよい。計算式を表示すると次式のようなになる。

$$X_i = \frac{R \times W_{BZ}}{W}$$

X_i : o-,p-ジクロロベンゼンの γ /ml

W : 未知試料の重量

W_{BZ} : ブロムベンゼンの重量

R : 未知試料の面積/内部標準の面積

[2] 実験II 紫外外部吸収法による o-ジクロロベンゼンの定量

有機化合物を紫外外部吸収法により直接的に定量することは困難なことが多い。これは化合構造の類似した化合物は吸収も大体同じ波長域に現われるためである。ベンゼン、アルキルベンゼンおよび1個のベンゼン環を持つ多環芳香族は250~280 μ に吸収を示す。Fig. 4, 5に吸収曲線の一例を示す。

スチレンのようにベンゼン環に対して共軛の位置にオレフィン基を持つ場合は290 μ にも吸収極大を持っている。更にナフタリンおよびその誘導体では吸収極大は310~320 μ 付近にずれてくる。

脂肪族では共軛系のジオレフィン類が230 μ 付近に吸収を示すが、パラフィン、ナフテン、オレフィン系および非共軛系のジオレフィン類は吸収帯を200 μ 以下に持ち、それ以上の波長では大きな吸収を示さない⁴⁾。したがってイソオクタン、シクロヘキサン、メ

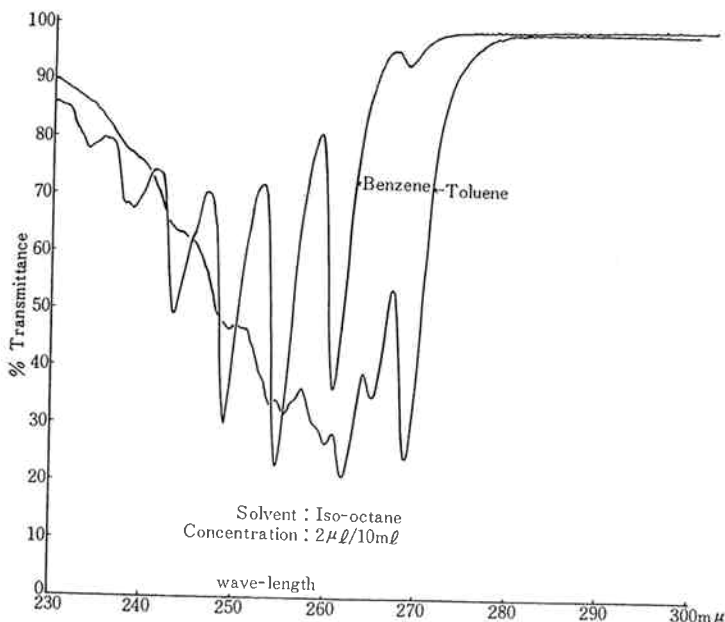


Fig. 4 Absorption spectra of benzene and toluene in iso-octane

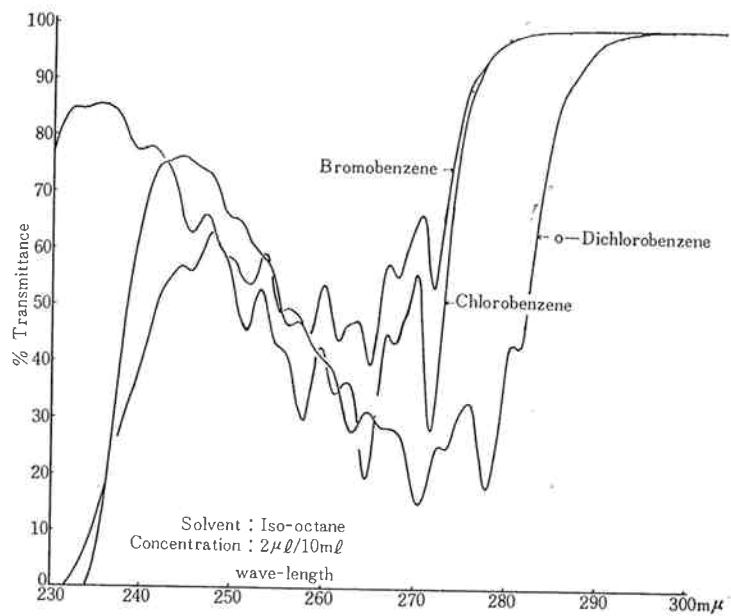


Fig. 5 Absorption spectra of bromobenzene, chlorobenzene and o-dichlorobenzene in iso-octane

チルアルコールなどを溶媒として芳香族の紫外外部吸収分析が可能であり、また吸収がベールの法則に非常によく従うので、2種以上の物質を含む試料についても同時吸収分析が適用されている⁵⁾⁶⁾。

この実験ではo-ジクロロベンゼン (O. D. B.) を塩酸中の不純物の代表的物質として選び、その抽出法および吸収係数と存在量の関係を検討した。Fig.6-a)はO. D. B. 濃度 30 mg/l, 30%塩酸 100ml をイソオタン 20ml で15分間抽出した場合の吸収曲線であり、b)は塩酸ブランクである。

O. D. B. は 270.4 μ , 277.9 μ に吸収極大を持つ。

Fig. 4, 5からもわかるとおり 277.9 μ にはベンゼン、トルエン、クロロベンゼンなどの吸収はほとんどないので、共存物としてこれらの物質が存在する場合は、この波長を用いて妨害を除去することができる。

(1) 装置および使用試薬

イ) 装置

島津自記紫外分光光度計 SV-50型
1 cm 水晶セル
振盪機

ロ) 試薬

精製イソオクタン: 市販品をモレキュラシーブ13Xを詰めたカラムに通し、ベンゼン環を持つ不純物を完全に除去し、次に蒸留する。

塩酸: 試薬一級純塩酸を蒸留水で30%

副生塩酸中の有機質の定量法

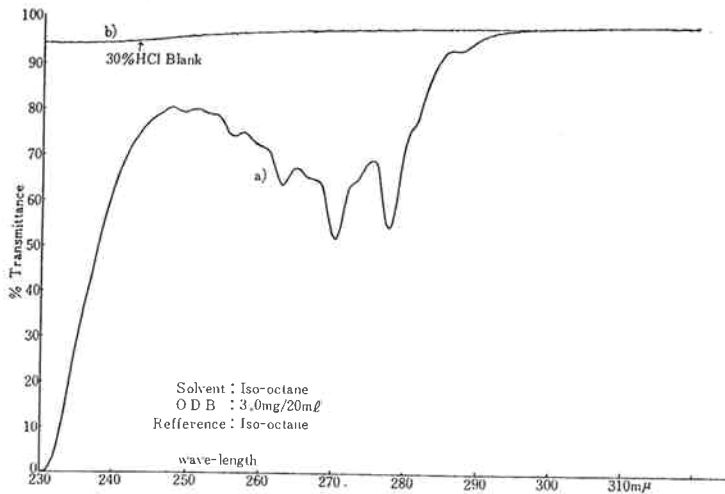


Fig. 6 Absorption spectra of o-dichlorobenzene in iso-octane

に希釈する。

O. D. B. 基準液 (100 γ /ml) : ガスクロマトグラフ法において使用したと同一の O. D. B. を用いる。

100mg を精秤し, 30% 塩酸約 900ml を入れたメスフラスコに秤量ビンと共に入れ 3~4 時間振盪して完全に溶解した後, 30% 塩酸で 1 l に希釈する。

その他吸収曲線を描くために用いた試薬は, 試薬一級程度のものである。

(2) 検量線

O. D. B. 基準液 (100 γ /ml) と 30% 塩酸を用いて O. D. B. の濃度がそれぞれ 0, 10, 30, 50, 70, 100 γ /ml の標準溶液を作る。各標準溶液より 100ml を 200ml 分液漏斗にピペットアウトする。次に精製イソオクタン 20ml を加え 15 分間振盪し, O. D. B. を抽出する。約 1 時間静置し塩酸層を除去する。イソオクタン層は Syringe-pipet で 1 cm の水晶セルに水滴が付着しないように入れ, 精製イソオクタンを対称に吸光度を測定する。測定波長としては 270.4 $m\mu$ を選ぶ。Fig. 7 に O. D. B. 濃度に対して吸光度をプロットした検量線を示す。

抽出に用いるイソオクタンは 10ml でもよいが 10ml では静定に時間を必要とする。

(3) 測定値の再現性

誤差の主要な原因と考えられる過程は, 抽出操作と O. D. B. 以外の物質が共存した場合の妨害である。

後者の共存物質の妨害については, 試料の問題であるので個々の場合に応じて検討する必要がある。ここではこの紫外部吸収法を一定濃度の合成試料に適用し

た場合の測定値の再現性について検討した。

Table 2 に結果を示す。

Table 2 の A 欄は 30mg/l O. D. B. — 30% 塩酸溶液 100ml を 5 本の分液漏斗に取り, それぞれについて検量線作成の場合と同様の操作で吸光度を測定した値である。

B 欄は 30mg/l O. D. B. — 9% 塩酸溶液について同様に測定した値である。

A, B 共に測定値の再現性は非常によい。このことから抽出は 1 回で十分であり, 他の吸光度測定操作の段階においても問題はないと考えられる。

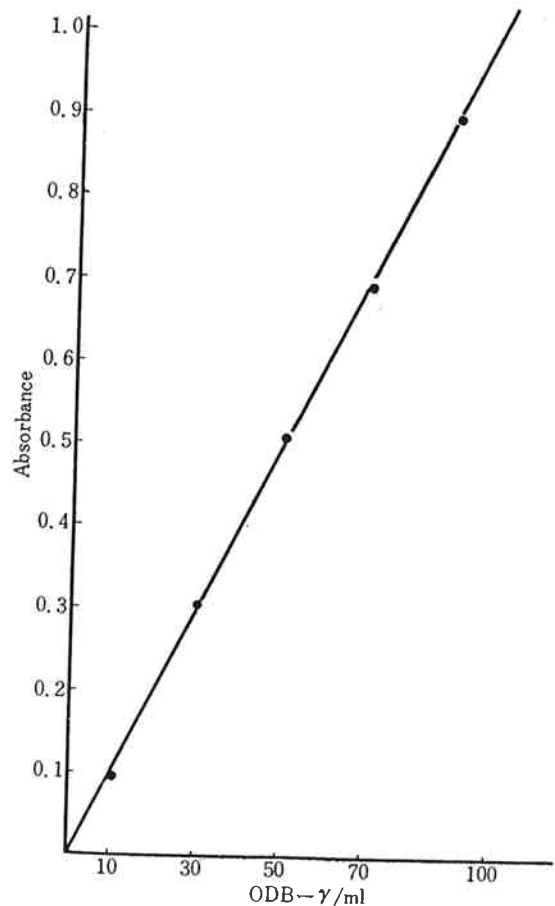


Fig. 7 Calibration curve

Table 2. Reproducibility of Analysis

	Sample No.	Absorbance
A	1	0.292
	2	0.298
	3	0.297
	4	0.304
	5	0.302
	HCl blank	0.013
B	1	0.306
	2	0.304
	3	0.305
	4	0.304
	5	0.302

3. まとめ

(1) ガスクロマトグラフ法

Fig. 3 の検量線より推察されることは、再現性よく、又試料濃度に直線的関係があることが明らかである。代表的なチャートよりベースラインも安定性がよく、条件調整を上手にすれば信頼性のある結果が期待される。しかしながら回収塩酸中の有機物の存在量が極めて少なく、その抽出操作中に誤差の生じる恐れがあることに留意すべきである。又操作中キャリアガス、水素ガス、air の流量変動は誤差の大なる原因となるであろうから、この調整には細心の注意を要する。

カラム充填剤はなるべく蒸気圧の低いそして蒸気圧の変動のないものが必要である。

気化室温度に関しては、気化室温度があまり低いと前に出てくるイソオクタンピークのテーリング現象

が大でピークの広がりが大きくバックグラウンドが高くなり、イソオクタン中の微量有機物は検出できなくなるので注意をすべきである。

(2) 紫外外部吸収法

この方法の特徴は、発色その他の化学的操作を必要としないことであり、1回の抽出操作で簡単に測定できることである。複雑な条件設定がないために測定値の個人誤差が少なくかつ再現性がよい。

紫外外部吸収であるので温度の影響は十分考えられるが、O.D.B. についての実験ではTable 2 に示すように室温付近での1, 2°Cの変化は影響しないと考えられる。

文 献

- 1) I. G. McWilliam, R. A. Dewar; Gas Chromatography (ed. D. H. Desty) p. 142 Butterworths, London (1958)
- 2) B. Lewis, G. von Elbe; "Combustion, Flames and Explosions of Gases," p. 206 Academic Press, New York (1951)
- 3) P. F. Knewstuff, T. M. Sugden; Proc. Roy. Soc. A 255, 520 (1960)
- 4) G. N. Lewis, M. Calvin; Chem. Revs., 25, 273 (1939)
- 5) D. D. Tunnicliff, R. R. Brattain, L. R. Zumwalt; Anal. Chem., 21, 890 (1949)
- 6) W. P. Fassinger, C. E. Gonter; Anal. Chem., 31 1324 (1959)