

ガスクロマトグラフィーによる 微量臭素イオンの定量

戸村吉治
本村昭治
矢田公彦

Determination of Trace Amounts of Bromide Ion by Gas Chromatography

Yoshiji Tomura
Shoji Motomura
Kimihiro Yada

An improved method was studied for the gas chromatographic determination of trace amounts of bromide ion.

Sensitivity was increased up to $10\mu\text{g}$ (as Br^-) by use of a hydrogen-flame ionization detector.

The procedure of this method is as follows. Bromide ion is oxidized to be active by excess active chlorine. Styrene (monomer) is halogenated with the both active halogens and the resulting α -bromo- β -chloro ethyl benzene is extracted into carbon tetrachloride. A small portion of the organic layer is injected into a gas chromatograph.

1. ま え が き

臭素イオンと他のハロゲンイオンとは、ほとんどの場合同時に存在する。したがって微量の臭素イオンの分離定量を目的とするときには、臭素イオンにだけ感応し、試薬ブランクの値が極めて小さい分析法が要求される。筆者らは、京都大学における研究の報告を参考にし、その方法を改良して上記要求を満たすような臭素イオンの定量方法について検討した。

その結果水素炎イオン化検出器を使用し、試料溶液の処理条件を変更することによって、分析感度を $10\mu\text{g}$ (Br^- として) にまで高めることができ、ブランク値を $10\mu\text{g}$ (Br^- として) 以下にすることができた。また、実際の試料分析に適用したところ、その正確度および精度の点でほぼ満足のゆく結果が得られた。

2. 使用機器および試薬

[1] 機 器

ガスクロマトグラフGC-2C [島津製作所製]

[2] 試 薬

四塩化炭素；試薬特級四塩化炭素

次亜塩素酸ナトリウム溶液（有効塩素0.5%）；市販の次亜塩素酸ナトリウム溶液（有効塩素10%）を純水を用いて1：20に稀釈した。

硫酸（1：2）；試薬特級硫酸（sp. gr. 1.84）を純水で1：2に稀釈した。

臭素標準原液；試薬特級臭化カリウムを用いて、 Br^- として1mg/mlの標準液を調製し、これを原液とした。

無水硫酸ナトリウム；試薬特級無水硫酸ナトリウム
スチレン（モノマー）；化学用スチレンモノマー

3. 分析方法概略

臭素イオンを過剰の活性塩素で酸化し、活性化する。その活性の臭素と塩素とでスチレン（モノマー）をハロゲン化し、そこに生成した α -bromo- β -chloro ethyl benzeneを四塩化炭素中に抽出する。その抽出層の一部をガスクロマトグラフに供試することによって臭素イオンを定量する。

4. 実験および検討

〔1〕ガスクロマトグラフ条件について

分析感度をできるだけ高めるために水素炎イオン化検出器を使用するにあたって、カラム充填剤の選択は、検出物質の沸点の大きさにかんがみてよく吟味する必要があった。本実験において抽出層中の成分の沸点はかなり高いものが予想され、高温で水素炎イオン化検出器に対して安定な充填剤として下記のものを使用した。カラムは分析所要時間を短縮するために、分離状態の許す限り短かくした。

- 検出器 ; 水素炎イオン化検出器
- カラム充填剤 ; diethylene glycol succinate 15% support : shimalite 60~80 mesh max, temp. : 210°C [島津製作所製] (エージングは200°Cにおいて約10時間行なった)
- カラム ; 0.5m × φ 4 mm
- カラム温度 ; 170°C
- 気化室温度 ; 250°C
- N₂ ; 120 ml/min.
- H₂ ; 60 ml/min.
- Air ; 1.2 l/min.

上記条件にて得られたクロマトグラムの1例を Fig. 1 に示す。

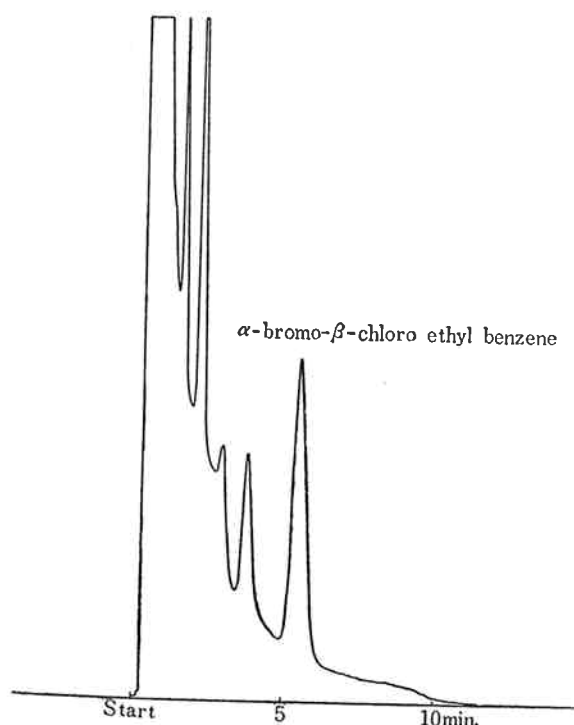


Fig. 1 Typical chromatogram of α-bromo-β-chloro ethyl benzene

〔2〕臭素イオンの酸化条件について

(1) 次亜塩素酸ナトリウム溶液量の影響

臭素イオンの酸化に対して次亜塩素酸ナトリウムの量がどのような影響を与えるかを検討した。その結果を Fig. 2 に示す。それによると次亜塩素酸ナトリウム溶液量の減少に伴ない分析感度が見掛け上で低下しているが、その低下直線の勾配において臭素イオン1000 μgについてのものと、試薬ブランクについてのものとが一致していることから、その効果は次亜塩素酸ナトリウムによる臭素イオンの酸化度の変化を示しているのではなく、次亜塩素酸ナトリウム溶液の試薬自身が含有する臭素イオンのためと解釈した。臭素イオン1モルを酸化するのに活性塩素1モルを必要とすれば、次亜塩素酸ナトリウム溶液(有効塩素0.5%)の1mlは臭素イオン1000 μgに対して約10倍量に相当する。また、活性塩素の超過剰は不必要な高沸点の塩化物を生成させ、カラム充填剤の劣化を招いた。したがって1000 μg以下の臭素イオンの酸化には、次亜塩素酸ナトリウム溶液(有効塩素0.5%)1 mlが充分であると同時に、試薬ブランク値およびカラム充填剤に対して影響が少ない。

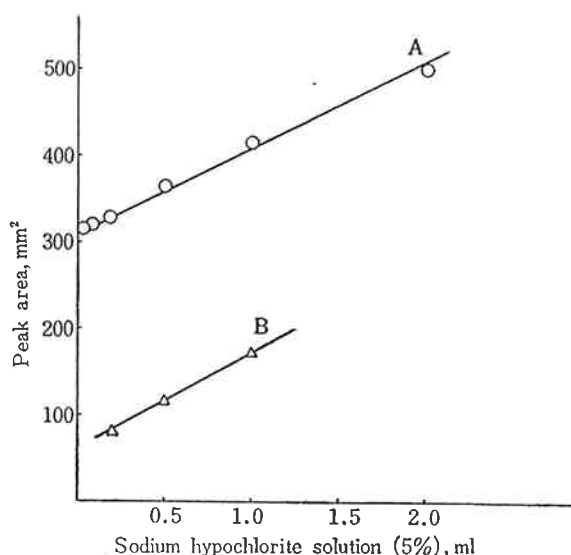


Fig. 2 Effect of sodium hypochlorite concentration

- A : Bromide ion 1000 μg
- B : Blank
- Acid concentration : 2.4N
- Water phase (total volume) : 20 ml
- Carbon tetrachloride : 2 ml
- Styrene : 0.2 ml

(2) 酸の選定

臭素イオンの酸化反応を起こさせるために使用する酸として、塩酸(試薬特級。sp. gr. 1.18)と硫酸(試薬特級。sp. gr. 1.84)とを比較検討した結果、その効果

には双方共に変りはなかったが、塩酸には60~70 PPMの臭素イオンが含有されており、微量の臭素イオン定量用試薬として塩酸は不適當であった。

(3) 酸濃度の影響

臭素イオンの酸化を促すために必要な水層中の酸濃度について検討した結果、Fig. 3 にみられるとおり、酸濃度が0.5~2.5Nの範囲で変化しても、次亜塩素酸ナトリウムの酸化効力には影響がなかった。

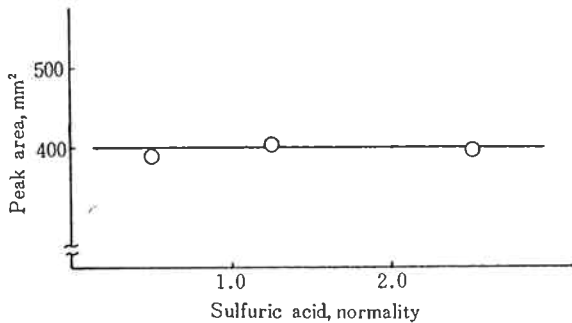


Fig. 3 Effect of acid concentration on the oxidation

Bromide ion	: 1000	μg
Sodium hypochlorite solution(0.5%)	: 1	ml
Water phase (total volume)	: 50	ml
Carbon tetrachloride	: 2	ml
Styrene	: 0.2	ml

(4) 振とう時間 (反応時間) について

臭素イオンの酸化を充分に行なわせるために必要な時間について検討した。その結果は Fig. 4 にみられるとおり、振とう時間による影響が全くみられず、活性塩素による臭素イオンの酸化は1~2分の振とうによって充分完結するものと解釈した。

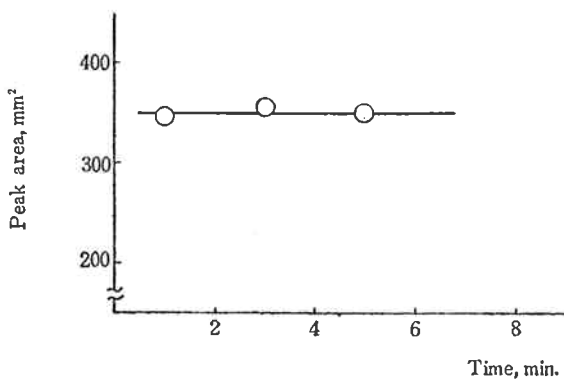


Fig. 4 Effect of shaking time on the oxidation

Bromide ion	: 1000	μg
Sodium hypochlorite solution(0.5%)	: 1	ml
Acid concentration	: 1.5	ml
Water phase (total volume)	: 50	ml
Carbon tetrachloride	: 2	ml
Styrene	: 0.2	ml

[3] スチレンのハロゲン化および抽出条件について

(1) スチレン添加量の影響

スチレン添加量がハロゲン化反応および抽出に対してどのような影響を与えるかを検討した。その結果を Fig. 5 に示す。それによるとスチレン量が減少するにしたがって分析感度が見掛け上で増加している。これはスチレン量の減少によって抽出層の量が減り、抽出層中の抽出物質の濃度が相対的に上昇した結果であると解釈した。スチレン 0.2 ml は臭素イオン 1000μg に対して計算量の100倍以上の過剰であり、ハロゲン化反応にとって十分な量であった。また、スチレン添加量の減少により、ガスクロマトグラム上のテーリングが減り、問題とするピークの測定をより正確にすることができた。

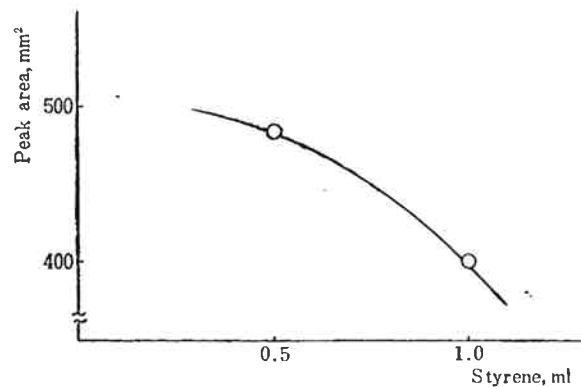


Fig. 5 Effect of styrene volume

Bromide ion	: 1000	μg
Sodium hypochlorite solution(0.5%)	: 2	ml
Acid concentration	: 2.4	N
Water phase (total volume)	: 20	ml
Carbon tetrachloride	: 2	ml

(2) 抽出溶媒量の影響

抽出におよぼす抽出溶媒 (四塩化炭素) 量の影響について検討した。その結果は Fig. 6 に示されているように、四塩化炭素量を減らすことによって、抽出率の低下をはるかにカバーする、抽出層を濃縮した結果に等しい、分析感度の大幅な増加が得られた。

(3) 水層量の影響

抽出におよぼす水層量の影響について検討した結果、Fig. 7 にみられるとおり、水層量の増加は見掛け上の分析感度を低下させた。これは明らかに抽出率の低下のためであった。

(4) ハロゲン化および抽出と振とう時間の関係

ハロゲン化反応および抽出を同時に充分に行なわせるための振とう時間について検討した。その結果は Fig. 8 に示されるとおり、1分以上の振とうによってそれらは完全に平衡状態に達した。

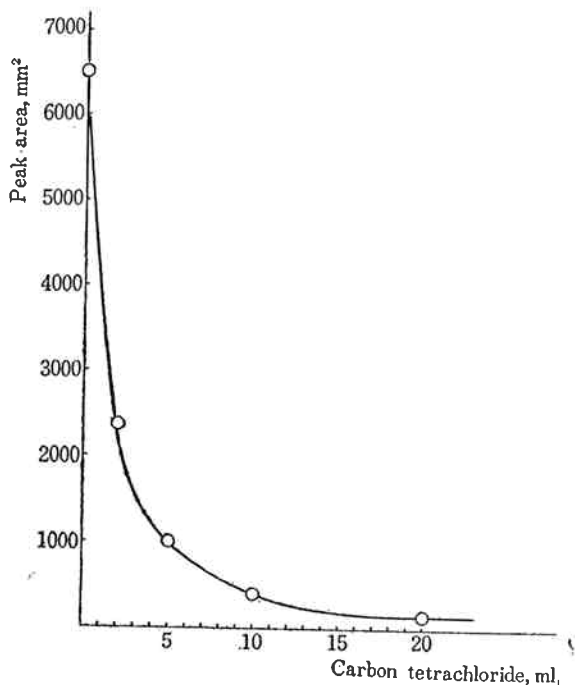


Fig. 6 Effect of solvent volume

Bromide ion : 15 mg
 Sodium hypochlorite solution (5%) : 2 ml
 Acid concentration : 2.4 N
 Water phase (total volume) : 20 ml
 Styrene : 1 ml

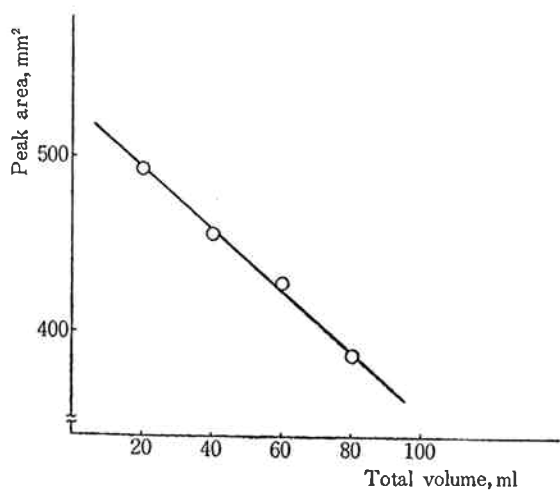


Fig. 7 Effect of total volume of water phase

Bromide ion : 1000 μg
 Sodium hypochlorite solution(0.5%) : 1 ml
 Acid concentration : 1.5 N
 Carbon tetrachloride : 2 ml
 Styrene : 0.2 ml

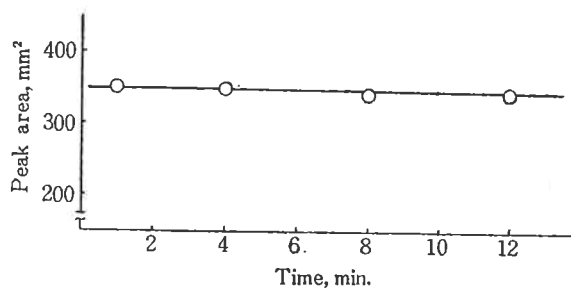


Fig. 8 Effect of shaking time on the halogenation and extraction

Bromide ion : 1000 μg
 Sodium hypochlorite solution(0.5%) : 1 ml
 Acid concentration : 1.5 N
 Water phase (total volume) : 50 ml
 Carbon tetrachloride : 2 ml
 Styrene : 0.2 ml

(5) 水層中の塩濃度と抽出率の関係

抽出におよぼす水層中の塩濃度の影響をみるために、水層に無水硫酸ナトリウムを投入して、その効果について検討した。その結果を Fig. 9 に示す。それによると塩濃度の増加は見掛け上の分析感度を増加させた。これは後に確認されているように抽出率の上昇の結果であった。つまり、水層中の塩は抽出の促進効果を示した。したがって水層量を増しても塩を加えることによって抽出率の低下を防ぐことができた。

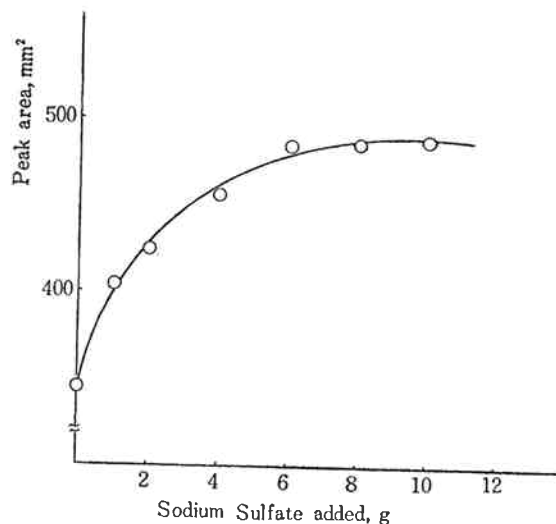


Fig. 9 Effect of salt concentration in water phase

Bromide ion : 1000 μg
 Sodium hypochlorite solution(0.5%) : 1 ml
 Acid concentration : 1.5 N
 Water phase (total volume) : 50 ml
 Carbon tetrachloride : 2 ml
 Styrene : 0.2 ml

抽出率をもとめるために、初めの抽出操作によって残った水層に新たに四塩化炭素を加えて再び抽出を行ない、問題のピークが現われなくなるまでこれを繰り返しておのおのに得られた面積の合計を100として、初めに得られたピーク面積の割合をもって1回目の抽出率とした。この抽出率を、抽出溶媒量 2ml と 5ml の場合について、水層中の塩濃度を変化させて、求めてみた結果が Fig. 10 である。それによると、どの場合も1回の抽出では完全でないけれども、水層中に硫酸ナトリウムが飽和近くまで存在すれば、抽出率は90%近くでほとんど一定であった。

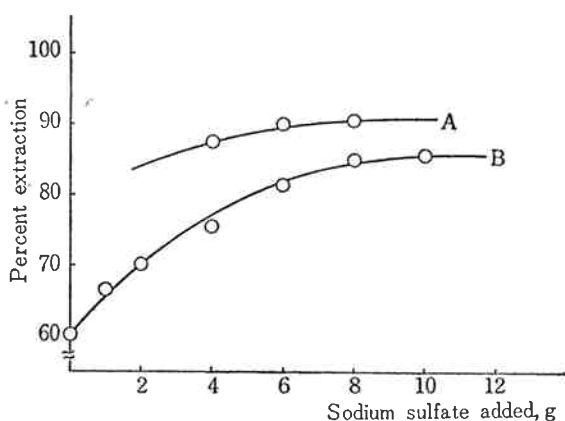


Fig. 10 Relation between the percent extraction and the salt concentration in water phase

A : Solvent volume 5 ml

B : Solvent volume 2 ml

Bromide ion : 1000 μ g
 Sodium hypochlorite solution(0.5%) : 1 ml
 Acid concentration : 1.5 N
 Water phase (total volume) : 50 ml
 Styrene : 0.2 ml

[4] 処理条件検討結果

以上の処理条件について検討した結果をまとめれば、臭素イオン 1000 μ g 以下に対して次のようになる。

(1) 酸化条件として

- 次亜塩素酸ナトリウム溶液(有効塩素 0.5%)は 1 ml, 水層の酸濃度は 1.5N, 振とう時間は1分間で充分である。
- 酸には塩酸を使用すべきでない。

(2) ハロゲン化および抽出条件として

- スチレン量は 0.2ml, 振とう時間は1分間で充分である。
- 四塩化炭度を 5ml または 2ml にまで減らし、水層量を 50 ml にまで増しても、水層に無水硫酸ナ

トリウムを飽和まで投入することによって、抽出率を90%近くまで高めることができ、その抽出率の再現性は極めてよい。

[5] 検量線の作成

検討結果から得られた処理およびガスクロマトグラフ条件において、臭素イオンを 200 μ g ピッチで 1000 μ g まで添加した試料について各々クロマトグラムをとり、 α -bromo- β -chloro ethyl benzene のピーク面積を測定して検量線を作成した。(Fig. 11)

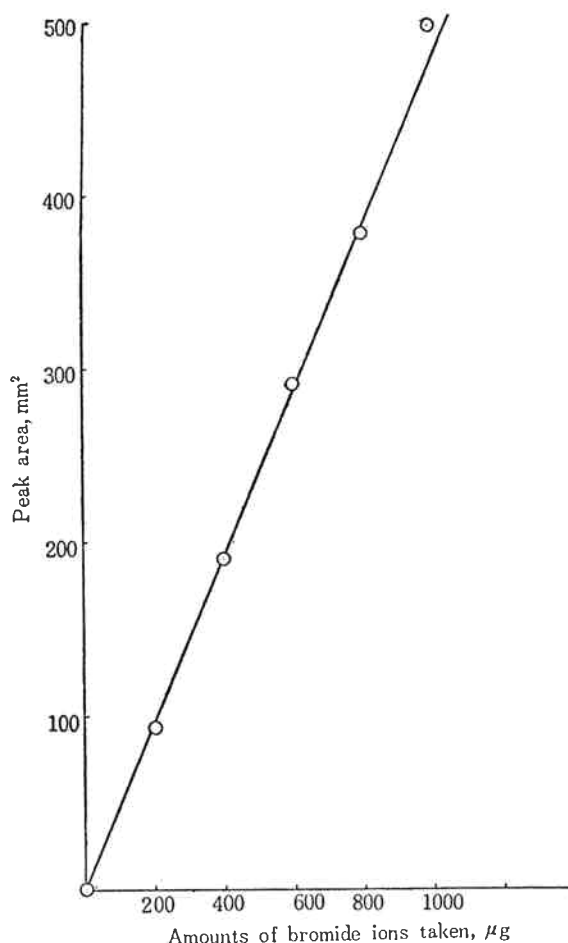


Fig. 11 Calibration curve

Sodium hypochlorite solution(0.5%) : 1 ml
 Sulfuric acid (1 : 2) : 5 ml
 Sodium sulfate : 8 g
 Water phase (total volume) : 50 ml
 Carbon tetrachloride : 5 ml
 Styrene : 0.2 ml

[6] 実際の試料分析

比較的臭素含有量の多い試料を選び、その同じ試料溶液について、本法と辛酸ソーダ法によって臭素含有率を求めた。その比較結果を Table 1 に示す。ただし、本

法の場合は再現性を高めるために、検量線を使用せず、標準比較法によってもとめた。

Table 1 Comparison of the analytical results of this method with one other

Sample		This method	The method by use of sodium formate	Difference
		(A) PPM	(B) PPM	
Sea water	1	62.7	63.3	
	2	62.3	63.1	
	3	62.7	63.0	
	av.	62.6	63.1	
Rock salt	1	141	143	
	2	142	143	
	3	139	141	
	av.	141	142	

5. 分析作操

- 1) 分液ロート (300ml) に、ほぼ中性の溶液を Br⁻ にして 1000 μg 以下になるように採り、液量が約 45 ml になるように純水を加える。
- 2) 無水硫酸ナトリウムの結晶約 8 g を加える。
- 3) 四塩化炭素を 5.0ml または 2.0ml 加える。
- 4) 次亜塩素酸ナトリウム溶液 (有効塩素 0.5%) を 1 ml, 硫酸 (1 : 2) を 5 ml 加えて、硫酸ナトリウムの結晶が全部溶けるまで振とうする。
- 5) スチレン (モノマー) を 0.20 ml 加えて、2 分間強く振とうする。

- 6) 有機層を分離し、その 5 μl をガスクロマトグラフに注入する。
- 7) α-bromo-β-chloro ethyl benzene のピーク面積を測り、あらかじめ用意した検量線 (あるいは臭素標準液によるピーク面積との比較) によって Br⁻ 量を計算する。

ガスクロマトグラフ条件は前記 4. の [1] と同様。

6. 結 び

以上の検討によって改良されたガスクロマトグラフによる微量臭素イオン定量法は次のように結論される。

- 1) 多量の還元性物質を除いては妨害イオンの懸念がほとんど無く、酸性あるいはアルカリ性の試料溶液でもそれを中和することによって、ほとんどすべてのものに適用できる。
- 2) 検出限界は 10 μg (Br⁻として) であるけれども、抽出層を濃縮する手段を使えば、さらにそれを 1 μg のオーダーまで高め得る可能性がある。
- 3) 分析操作および分析所要時間は、ガスクロマトグラフがすぐ使える状態において、簡単であり、短時間である。
- 4) 分析精度は、その大部分がガスクロマトグラフの安定性および再現性に依存する。

文 献

- 1) 藤永・桑本・他; “日本分析化学 '68年 年会講演要旨集”, B118 (1968).