銀ボートを用いたマイクロカリウス法による有機ヨウ素の定量

本間 春雄， 吉田 睦子， 鈴木 啓子*

(1971 年 6 月 16 日受理)

銀ボートをはかりとり容器および沈殿試薬として用いるヨウ素の分析においては、従来負の誤差が大きい傾向がみられたが、その原因を検討して定量条件を決定した。負の誤差は主としてヨウ素が分解液中にヨウ素酸銀として溶解していることに原因する。銀ボートの重量を 20~25 mg にすることによりこの現象を最小におさえ、さらに亜硝酸ナトリウム溶液 (1M) を 2 ml 加えることによって溶解しているヨウ素酸銀をヨウ化銀に還元した。

また、その他の定量条件、たとえば分解液の希釈量やヨウ化銀の熟成に要する煮沸時間なども検討して標準試料の分析を行なった結果、良好な精度で定量できることが明らかになった。

1 緒 言

マイクロカリウス法はヨウ素の定量に適用できないことが知られ、その原因はヨウ化銀より溶解度の高いヨウ素酸銀などを生成することが推定されている¹⁾。

著者らは前報²⁾で銀製のボートを用いるマイクロカリウス法のハロゲン定量法を検討した。すなわち、銀板から自製した重さ約 40 mg のボート形容器に試料をはかりとり、そのまま封管にそう入し、硝酸銀を加えず発煙硝酸 0.5 ml を加えて封じたのち、310~320°C で 3 時間分解してハロゲンを定量した。

銀ボート法では試料のはかりとり精度は著しく向上し、塩素と臭素は従来の方法よりすぐれた精度と正確さで定量可能であった。ヨウ素は負のかたよりが著しく大きかったが、適当量の銀ボートを用いれば副反応が少なく、ほぼ満足すべき分析結果が得られた。

本報では、銀ボートが ± 1.0 mg 以内で一定量に調製可能であり、したがって添加する銀の量を毎回はかりとることなく規定できる特徴があること、および銀の量とヨウ化銀、またはヨウ素酸銀の生成量の関係に着目し、さらにヨウ素の定量精度の向上を目的として、分析条件を詳細に検討した。

すなわち、発煙硝酸中のヨウ化銀の反応と生成物、添加する銀の量とヨウ素酸銀の生成量の関係、ヨウ素酸イオンの確認、沈殿熟成時の水による希釈効果と煮沸時間、亜硝酸ナトリウムによるヨウ素酸銀の還元などについて実験を行ない、マイクロカリウス法によるヨウ素の定量法を確立した。

2 試薬、器具および分解条件

2.1 試 薬

発煙硝酸、硝酸銀、エチルアルコールはすべて特級試薬を常法どおり³⁾調製して用いた。

ヨウ化銀：特級（関東化学製または小島化学製）をめのう乳ぼちで粉碎し、じゅうぶん乾燥して用いた。

ヨウ素酸銀：特級（小島化学製）。

銀板：厚さ 0.1 mm，高純度（田中貴金属製）。

亜硝酸ナトリウム：特級（純正化学製），1M 溶液として使用した。

その他：10% ヨウ化カリウム水溶液，でん粉指示薬，次亜リン酸。

2.2 標準試料

o-ヨード安息香酸 (I: 51.17%)，ヨードホルム (I: 96.69%)：元素分析用標準試料（キシダ化学製）。

2.3 器 具

銀ボート：2.1 の銀板を成型加工した²⁾。重さ 10~140 mg。

ガラス封管，封管分解炉，汙過管，汙過管乾燥器および噴水びんなどはすべて従来のもの³⁾を用いた。

微量化学はかり：Bunge 25 DKN，島津 MDP 5。

2.4 分解条件

試料の分解はガラス封管中で発煙硝酸 0.5 ml を加え、310~320°C で 3 時間行なった。

3 ヨウ化銀と発煙硝酸の反応

ヨウ素の分析値が著しく負のかたよりをもっている原因は、生成したヨウ化銀が発煙硝酸と反応し、ヨウ化銀

* 理化学研究所：埼玉県和光市広沢 2 丁目

以外のヨウ素化合物が生成するためと考えられる。

3.1 反応生成物

3.1.1 ヨウ素酸銀 5gのヨウ化銀と200mlの発煙硝酸を混合するとただちにヨウ化銀表面は黒変した。これを沸騰水浴上で3時間還流すると完全に反応して白色沈殿を生じた。放冷後沈殿をこしわけると黄白色粉末状沈殿が得られ、熱水で再結晶すると灰白色針状の結晶が得られた。

この結晶に水を加えて溶解し、でん粉溶液を数滴、ついで次亜リン酸5滴を加えると鮮紫青色⁹⁾を呈し、ヨウ素酸イオンを確認した。またX線粉末回折図形および赤外吸収スペクトルの測定結果からヨウ素酸銀を同定した。さらにこの結晶のヨウ素含有率の測定結果は、44.82%および44.85%であり理論値(44.88%)に一致した。収量は5.28g(88%)であった。母液に水を加えて5倍に希釈し、亜硝酸ナトリウム(1M)溶液を2ml加えて煮沸するとヨウ化銀が回収され⁹⁾、回収量は発煙硝酸200ml中0.091gであった。これから求めたヨウ素酸銀の発煙硝酸に対する溶解度は約0.23mg/mlである。同様に母液0.5mlに水2mlを加え亜硝酸ナトリウム(1M)溶液を2ml加えて煮沸すると、平均0.195mgのヨウ化銀が回収された。

また、ヨウ化銀5gと硝酸銀3.6gを混合し、発煙硝酸200mlを加えて3時間還流したときに得られる黄白色沈殿もヨウ素酸銀であった。

3.1.2 試料を分解したときの生成物 ヨードホルム(標準試料)約4mgに銀板約40mgを加え、2.4の条件で分解した結果、白色の結晶が得られた。この結晶の赤外吸収スペクトルは 1385cm^{-1} に硝酸イオンの吸収が認められ、ヨウ素酸イオンの吸収(750cm^{-1})は認められなかった。また、この結晶は感光性があり、しだいに紫色となった。平均組成はAgI:36.82%, AgNO_3 :59.28%, N:5.37%であった。

また、ヨードホルム4~4.3mgを2.4のように分解後常法どおり処理し、ヨウ化銀を濾過したのち、濾液に亜硝酸ナトリウム溶液(1M)を0.5ml加えると乳白色に濁り、沸騰水浴中で2時間煮沸するとヨウ化銀がわずかに沈殿した。

また、この濾液はヨウ化カリウムでん粉法により青紫色を呈し、ヨウ素酸イオンが認められた。

3.2 ヨウ化銀の回収

ヨウ化銀と発煙硝酸との反応が3.1において確認されたので、分析条件に近い方法でヨウ化銀の回収率を測定

し、誤差の量的関係を検討した。

3.2.1 発煙硝酸量の影響 ヨウ化銀約8mgをガラス封管にはかりとり、発煙硝酸を0.2~1.0ml(0.2ml間隔)加え、2.4のように分解した。水2mlを加えて30分間沸騰水浴中で煮沸し、冷却後ヨウ化銀を濾過して回収率を求めた。またこれと同じ実験条件で、硝酸銀20mgを加えた場合についても検討した。これらの結果をFig.1に示す。

Fig. 1 Effect of fuming HNO_3 on recovery of AgI

A: AgNO_3 , not added; B: AgNO_3 , 20 mg added

Fig.1のAが示すように発煙硝酸の量が増加するとヨウ化銀の回収率は減少する。硝酸銀を添加すると、Bのように回収率は高くなるが、このときも発煙硝酸量が多くなると若干低下する。

3.2.2 銀の添加量 銀イオン濃度がヨウ素の定量値に影響することは前報⁹⁾で推定した。ヨウ化銀8~8.1mgをはかりとり、硝酸銀10~100mgを添加した場合およびヨードホルム、*o*-ヨード安息香酸4~4.5mgを10~140mgの銀ボートにはかりとり、2.4のように分解した。常法どおり処理したのちヨウ化銀量を測定した結果をFig.2に示した。

Fig.2は各銀量について3回測定し、その平均値をプロットしたものである。ヨウ化銀の回収率は硝酸銀約60mgから急激に低下する。また、ヨードホルム、*o*-ヨード安息香酸を用いたときのヨウ化銀の回収率も銀ボートが40mgをこえるとしだいに低下する。

3.2.3 希釈効果 ヨウ化銀約8mgに銀板約40mgを加え、2.4のように分解後水1, 2, 4, 6, 8mlを加えて沸騰水浴上で2時間煮沸したのちヨウ化銀の回収率を測定した。その結果をFig.3に示す。

Fig.3はそれぞれの水の希釈量について3回測定し、その平均値をプロットしたものであるが、希釈する水の量が少ない場合はヨウ化銀の回収率は低い。5ml以上では回収率は99.5%以上になる。

Fig. 2 Effect of Ag or AgNO₃ on analytical result

—△— AgI, AgNO₃ added; —●— Iodoform, Ag added; —○— *o*-I-benzoic acid, Ag added

Fig. 3 Effect of dilution

4 ヨウ素の定量条件

3で述べたヨウ化銀と発煙硝酸の反応および生成物, 発煙硝酸, 銀, 希釈する水などの基礎的な量関係をもとにして, 具体的なヨウ素の定量条件を検討した。

4.1 銀ボートの重量

この方法では銀ボートを試料はかりとりおよび沈殿試薬として用いている。このため3.2.2で行なった実験結果をもとにして適正な銀ボートの重量を規定するために銀ボートを10, 15, 20, 25, 30 mgの各重量に調整した。これを用いてヨードホルムと o -ヨード安息香酸を分析した結果をTable Iに示した。Table Iは各試料についてそれぞれの重量の銀ボートで5回測定し, 誤差の平均値で示した。

銀ボートの重量が15 mg以下では負の誤差が大きく, 25 mgではいずれの試料でも絶対誤差 $\pm 0.3\%$ 以内であった。

Table I Effect of weight of silver boat on analytical results

Silver boat (mg)	Absolute error (%)	
	Iodoform	<i>o</i> -I-benzoic acid
10	—	-0.31
15	-0.49	-0.54
20	-0.42	+0.03
25	-0.25	+0.01
30	-0.40	+0.01
35	-0.25	—

4.2 煮沸時間

ヨードホルムまたは o -ヨード安息香酸 4~4.3 mgを銀ボート (20~25 mg) にはかりとり, 2.4のように分解後水 5 mlを加え, 0~120分沸騰水浴中で煮沸してヨウ素を定量した。その結果をTable IIに示した。

Table II Effect of boiling time after addition of water to reactant

Boiling time (min)	Absolute error (%)	
	Iodoform	<i>o</i> -I-benzoic acid
0	-0.58	-0.13
10	-0.32	-0.18
20	-0.23	-0.22
30	+0.04	-0.19
60	-0.25	-0.21
120	-0.23	-0.32

封管を開封後水を加えると白濁し, 煮沸を開始すると黄色の微粉末状沈殿となる。これが熟成して硝酸溶液が完全に透明になるまでには約60分必要であった。いずれの場合も分析値に著しい誤差は認められなかった。しかし, 定量後のヨウ化銀に水 0.5 mlを加え, ヨウ化カリウムとでん粉指示薬を加えると煮沸時間が0~30分までの沈殿は青紫色を呈し, ヨウ素酸イオンが認められた。したがって分析値に誤差がないのは, 生成したヨウ素酸銀の一部がヨウ化銀に吸着されたまま沈殿し, 正負の誤差が相殺されているものと考えられる。

4.3 ヨウ素含有量の影響

o -ヨード安息香酸あるいはヨードホルムを2~10 mgの範囲で20~21 mgの銀ボートにはかりとり, 2.4のように分解後水 5 mlを加えて120分煮沸し, ヨウ素を定量した。その結果をTable IIIに示した。

Table IIIは各試料について2~3回測定し, それらの誤差の平均値を示した。 o -ヨード安息香酸は2~10 mgの範囲で影響が認められない。ヨードホルムは2 mgで負の誤差があり, 4 mgでは正常, 6 mg (ヨウ素量

Table III Effect of amount of iodine in samples

Sample taken (mg)	Absolute error (%)	
	Iodoform	<i>o</i> -I-benzoic acid
2	-0.43	+0.13
4	+0.08	-0.31
6	-0.53	-0.25
8	-0.87	-0.11
10	-1.21	-0.15

5.8 mg) 以上になると負の誤差が大きくなる。

4.4 ヨウ素酸銀の亜硝酸ナトリウムによる還元

マイクロカリス法の定量条件ではヨウ化銀と発煙硝酸が共存するために、ヨウ素酸銀の生成を防止することはできない。このため亜硝酸ナトリウムによるヨウ素酸銀の分解を行なった。

ヨウ素酸銀 1 mg に濃硝酸 0.6 ml と水 2 ml を加えて溶解し、亜硝酸ナトリウム (1M) 溶液を 0.2~2.0 ml の範囲で加えて沸騰水浴上 30 分煮沸し、冷却後ヨウ化銀を濾過してヨウ素を定量した。その結果を Fig. 4 に示す。

Fig. 4 Effect of NaNO₂ on reduction of AgIO₃

Fig. 4 からヨウ化銀の回収率は亜硝酸ナトリウム溶液の量を増すにつれて増加し、1 ml 以上では 80% 以上になった。

また、ヨウ素酸銀約 4 mg にあらかじめ硝酸銀を約 10 mg 加えて濃硝酸 1 ml と水 3 ml に溶かし、亜硝酸ナトリウム (1M) 溶液を 4 ml 加えて煮沸した。この場合のヨウ化銀の回収率は平均 99.08% であった。これらの結果から母液に溶解しているヨウ素酸銀は亜硝酸ナトリウムを添加することによりじゅうぶん回収できる。

次に、実際の分析における亜硝酸ナトリウム溶液の必要量を検討した。すなわち、ヨードホルム約 4 mg を銀ボート (40 mg) にはかりとり、2.4 のように分解後、

水 2 ml を加えて 30 分煮沸した。放冷後亜硝酸ナトリウム 1M 溶液を 0~2.5 ml 加えてふたたび 30 分煮沸したのを濾過してヨウ素を定量した。その効果を Table IV に示す。

Table IV Effect of amount of NaNO₂ on analytical result

NaNO ₂ soln. (ml)	$\bar{I}\%$	$\bar{I}\%$
0.0	95.51	-1.18
0.5	96.11	-0.58
1.0	96.19	-0.50
1.5	96.34	-0.35
2.0	96.60	-0.09
2.5	96.72	+0.03

Sample : Iodoform; $\bar{I}$: 96.69%

Table IV はそれぞれ 5~15 回の実験の平均値で示した。Table IV から、亜硝酸ナトリウム溶液 (1M) の添加量は 2.0 ml が適当である。

5 定量条件の総括と分析結果

3.1~4.4 までに検討した銀ボート法によるヨウ素の定量条件をまとめて Table V に示した。

Table V Suggested operative conditions for determination of iodine

Silver boat	20~25 mg
Sample	4~4.3 mg
{H ₂ O for dilution	5 ml
{Boiling time	90 min
{NaNO ₂ soln. (1M)	2.0 ml
{Boiling time	120 min

これらの定量条件で標準試料中のヨウ素を定量した結果を Table VI に示した。

いずれの場合も良好な結果が得られた。

6 考 察

発煙硝酸 (比重 1.52, 硝酸濃度 98.2%) のような濃厚溶液中の沈殿生成反応は各イオンの個性が強く、複雑な反応機構が考えられる。

ヨウ化銀の水に対する溶解度は $3 \times 10^{-7}/20^\circ$ であるが、発煙硝酸や濃硝酸中では不安定で分解する。3.1.1 に述べたように、ヨウ化銀は発煙硝酸中で、室温ではヨウ素を遊離し、83~84°C に加熱するとヨウ素酸銀を生成する。

Table VI Analytical results of standard samples

No.	<i>o</i> -I-benzoic acid, I: 51.17			Iodoform, I: 96.69		
	Sample taken (mg)	I%	$\Delta I\%$	Sample taken (mg)	I%	$\Delta I\%$
1	4.222	51.14	-0.03	4.360	96.66	-0.03
2	4.084	51.39	+0.22	4.381	96.66	-0.03
3	4.313	50.99	-0.18	4.340	96.21	-0.48
4	4.363	51.42	+0.25	4.355	96.65	-0.04
5	4.329	51.20	+0.03	4.331	96.34	-0.35
6	4.326	51.35	+0.18	4.386	96.63	-0.06
7	4.342	51.08	-0.09	4.360	96.85	+0.16
8	4.367	51.26	+0.09	4.401	96.91	+0.22
9	4.306	51.42	+0.25	4.389	96.31	-0.38
10	4.306	51.27	+0.10	4.359	96.88	+0.19
$\bar{x}$		51.25	+0.08		96.61	-0.08
σ		0.14 ₃			0.24 ₇	

封管中で 310~320°C に加熱したときはヨウ素酸銀のほかにヨウ素を遊離する。

Fig. 1 において発煙硝酸量が増加するとヨウ化銀の回収率が直線的に低くなるのは、式 (1), (2) によってヨウ素酸銀を生成したりヨウ素が一部遊離したためである。銀を加えるとヨウ化銀の回収率が著しく高くなるのは、遊離したヨウ素イオンが銀イオンに捕そくされるためであるが、ヨウ素酸銀の生成量は発煙硝酸量に比例して増加する。

Fig. 2 が示すように、銀の添加量によってヨウ化銀の回収量は変動し、銀が増加すると回収率は低くなる。これはヨウ化銀（結晶性沈殿）に銀イオンが吸着し、 $\text{AgI} + \text{Ag}^+ \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{I}^+$ などの錯体を生成して溶解度が高くなるためである。

一般に、沈殿剤は当量の 10% 程度過剰に加えることが知られているが、本法では試料約 4 mg（ヨウ素含有量約 97% 以下）をはかりとった場合、銀 20 mg を加える。これは当量の約 7 倍、 $p\text{Ag}=0.43$ であり、銀イオンは大過剰である。室温付近の希薄溶液の沈殿反応と異なり、310~320°C（封管中）では銀以外はすべて気化しており、多量の銀を用いて接触効果をあげ完全にヨウ素を捕そくする必要がある。

常法では分解後水 2 ml で希釈するが、Fig. 3 が示すように共存イオンの影響を少なくするには 5 ml で希釈する必要がある。この場合 $p\text{H}=2$ 付近になり、ヨウ化銀は安定である。

したがって煮沸時間も 20 分ではふじゅうぶんである。試料を分解し、水 5 ml を加えて硝酸銀を溶解した直後

の沈殿は白色粉末状であり、ヨウ化銀ではない。煮沸すると 2~3 分で黄色のヨウ化銀となり、溶液は黄濁する。60 分後にはオストワルド熟成により溶液は透明になり、90 分で完結する。

著者らは既報²⁾で複塩 ($\text{AgNO}_3 \cdot \text{AgI}$, mp 70~90°C) の生成を推定したがその確認はできなかった。しかし、水を加えた直後煮沸せずに汙過し、少量の水で洗浄して得られる白色粉末状沈殿は硝酸銀とヨウ化銀に比較して感光性が著しく強い。このことから、式 (3) のようにヨウ化銀表面に銀イオンが吸着されて第 1 吸着層を形成し、これに硝酸イオンが吸着されて第 2 吸着層を形成して複塩または錯塩が生成することは推定される。

これは水を加えて煮沸すれば完全にヨウ化銀と硝酸銀に分解するから誤差の原因にはならない。しかし、この複塩または錯塩、ヨウ化銀、ヨウ素酸銀などの反応機構上の関連性や生成量の相互関係は明らかでない。

ヨウ素酸銀は煮沸しても分解しないから亜硝酸ナトリウムを加えて還元する必要がある。 $p\text{H}=2$ 付近では亜硝酸銀による妨害はない。

常法、銀ボート法、銀ボート-亜硝酸ナトリウム法で行なったヨウ素の定量結果の比較を Table VII に示した。

Table VII Analytical results of organic iodine using conventional, Ag boat and Ag boat- NaNO_2 methods

Sample	Standard deviation		
	Conventional	Ag boat	Ag boat- NaNO_2
<i>o</i> -I-benzoic acid	0.15 ₈	0.19 ₁	0.14 ₉
Iodoform	0.30 ₆	0.40 ₂	0.24 ₇

終わりに臨み、本研究について有益な助言を賜わった理化学研究所主任研究員江本 栄博士に感謝する。

また、これらの実験は当分析室の築島久子、岩附みや子、涌井美代子の諸嬢の協力によって行なわれたものである。

文 献

- 1) 日本分析化学会訳編 (C. R. N. Strouts ほか編): “化学分析” 機器の活用 V, p. 92 (1966), (丸善).
- 2) 本間春雄, 吉田睦子, 鈴木啓子, 江本 栄: 本誌, **20**, 1042 (1971).
- 3) 奈良明雄 (日本分析化学会有機微量分析研究懇談会編): “有機微量定量分析”, p. 403 (1969), (南江堂).
- 4) 日本分析化学会編: “分析化学便覧”, p. 235 (1961), (丸善).
- 5) 高木誠司: “定量分析の実験と計算”, p. 289 (1967), (共立出版).
- 6) 日本化学会編: “化学便覧”, p. 146 (1958), (丸善).

☆

Determination of organic iodine using micro Carius' method with silver boat. Haruo HONMA, Mutsuko YOSHIDA and Keiko SUZUKI (The Institute of Physical and Chemical Research, Hirosawa, Wako-shi, Saitama-ken)

On microdetermination of organic halogen using a silver boat, it has been found that chlorine and bromine are determined satisfactorily but an excess of silver causes a large negative error in analysis of iodine.

The authors investigated the stability of silver iodide in hot fuming nitric acid, the effect of an amount of silver on the recovery of iodine, the reduction of silver iodate to iodide, a suitable weight of silver boat, heating time and other analytical conditions.

Silver iodide was unstable in hot fuming nitric acid

and produced silver iodate or liberated iodine. Silver iodate dissolved slightly in nitric acid solution and the recovery of silver iodide decreased in proportional to the amount of added fuming nitric acid. By an addition of silver, the recovery of it increased, but it decreased again when silver was added in a large excess. It was assumed that a complex was formed by an absorption of the excess silver ion on the silver iodide precipitates and it was dissolved in nitric acid solution.

Various amounts of silver (10~35 mg) were used in order to determine the adequate weight of silver boat which made the negative error minimum, and 25 mg was found to be appropriate.

Iodate ion was found in the solution in which an iodine compound had been thermally decomposed with fuming nitric acid and silver and it was considered one source of the negative error. It is not decomposed by only heating on a boiling water bath. Therefore the reduction of it to iodide by sodium nitrite solution was tried. Four mg of silver iodate and 10 mg of silver nitrate were dissolved in 1 ml of conc. nitric acid and 3 ml of distilled water, the solution was added 4 ml of 1M sodium nitrite solution and heated on a water bath. More than 99% of silver iodide was recovered.

The most suitable conditions are as follows. About 4 mg of sample is weighed in a silver boat of 20~25 mg and put it into a sealed glass tube. After an addition 0.5 ml of fuming nitric acid, the whole is heated at 310~320°C for 3 hours. Then 5 ml of distilled water is added and heated on a boiling water bath for 90 minutes. After cooling to the room temperature, 2 ml of 1M sodium nitrite solution is added and heated on a water bath for 120 minutes. Then filtered, dried and weighed.

By this method good results were obtained for the determination of iodine in standard *o*-I-benzoic acid and Iodoform. The standard deviations were 0.14% and 0.24%, respectively.

(Received June 12, 1971)