イオン交換クロマトグラフィによる塩素と臭素の分離微量定量*

近 藤 朝 士**

塩素と臭素を同時に含有する有機化合物を、前報にしたがいマイクロポンプ——過酸化ナトリウム法で分解し、処理、濃縮して、約 10 cc の中性試料液 (NaNO_3 濃度 2.5~3.0 M) を調製する。これをあらかじめ $-\text{NO}_2^-$ で交換した Dowex 1-X10 のカラム ($3\text{ cm}^2 \times 10\text{ cm}$) に渗ませ、毎分 3 cc の速度で最初 0.5 M NaNO_3 溶液 70 cc を通すと塩素イオンのみが溶出してくる。つぎに 2.0 M の同溶液を 70 cc 通すと臭素イオンが溶出する。これを分取して各イオンを重量法により銀塩として定量する。

試料秤取量は 10 mg 前後、分析誤差は $\pm 0.5\%$ である。

1 緒 言

異種ハロゲン相互の分離定量は従来から厄介な仕事とされている。異種ハロゲンを含む有機化合物を R. Lévy¹⁾ は過酸化ナトリウムで分解し、生じたイオンを銀塩として沈澱させ電位差測定法によって分離定量しており、また R. Belcher²⁾ は 4 種のハロゲンの混合物から塩素を塩基性シアン水銀により、臭素とヨウ素を酸化物の形にして滴定することにより分離定量している。

W. Rieman III³⁾ らは Amberlite XE-67 により、また R. DeGeiso⁴⁾ らは Dowex 1-X10 を用いて、少量の純粋な NaCl , KBr , KI の混合物を硝酸ソーダを溶離液としてイオン交換クロマトグラフィにより分離定量している。著者は Dowex 1-X10 がその所要量、分離能および分離に要する溶離液の溶出量、溶出時間などが微量分析で要求される条件にかなっているのを、これを応用して同一有機物中の塩素と臭素とを分離定量する方法を検討した結果、常法として使用しうる分析法であることがわかったのでここに報告する。

2 試 薬

- (1) Dowex 1-X10 (100~200 メッシュ)。
- (2) NaCl , KBr (特級)。
- (3) 硝酸ソーダ (特級) 150°C 前後で 5~6 時間乾燥し、秤量により、0.5 M, 2.0 M, 3.0 M の 3 種の水溶液をつくる (蒸溜水使用)。
- (4) 硝酸銀結晶 (特級)。

3 装 置

- (1) Fig. 1 (a) のごとくコック付きの内径 2.0 cm、長さ 20 cm のガラス管を用いてコックより下部のガラス

管は内径 1 mm 以下の毛细管にしたものを用意し、カラムの下端になるべく少量の脱脂綿を固めにつめ、樹脂は 10~11 cm 長さの層に水と一緒に流してつめる。樹脂をつめたのちの水の通過量が毎分 2.5~3.0 cc になっているようにする。溶離液の誘導サイフンは内径 1~2 mm のガラス管をコの字型に曲げて調足の長さは同じくしてあり、カラムにはゴム栓で装着するようにしてある。

(2) (b) はサンプル液注入用漏斗でゴム栓を途中にはめてカラムに装置できるようにしてあり、脚の途中から下部は細く引いて下端は 1 mm 以下の細さにしてある。途中にはかるく脱脂綿をつめて試料液中の浮游物を汨し取るようにする。脱脂綿は毎回とりかえる。

(3) (c) はマイクロサイフンでハロゲン銀沈澱の上澄液を流出させるためのもので、末端を細めて毎秒 1~2 滴の割合で液が流下するようにする。

Fig. 1 カラムのセットおよびマイクロサイフン

* ミクロポンプによる有機元素分析 (第 4 報)

** 東京工業大学有機化学教室：東京都目黒区大岡山

4 前 処 理

(1) Dowex 1-X10 は 100~200 メッシュのものを水洗し、傾瀉により微粒のものを除き、5~6時間蒸留水中につけて空気を抜いたものを用いる。脱脂綿は約1時間沸騰水中につけて空気を抜いたものを、そのまま水中に貯えておき必要に応じてぎって使用する。

(2) Dowex 1-X10 は $-N^+(CH_3)_3Cl^-$ の形のものを市販しているので、樹脂をカラムにつめたらあらかじめ NO_3^- の形にかえる必要がある。このために 0.5 M の $NaNO_3$ 溶液 150~200 cc を通し、交換の終点は硝酸銀により溶出液がもはや白濁しない点をもって検する。

(3) 使用するカラム固有の各ハロゲンイオンの溶出液容積を定めるためには、 $NaCl, KBr$, 約 10 mg ずつの混合物を 10 cc の 3 M $NaNO_3$ 溶液にとかしてカラムに滲ませ、操作法に述べる手順に従って 0.5 M および 2.0 M の $NaNO_3$ 溶液を通し、塩素イオンおよび臭素イオンを完全に溶出させるに要する液量を測定する。Fig.1 のカラムにおいては 0.5 M $NaNO_3$ 溶液 60 cc でまず塩素イオンのみが完全に溶出し、ついで 2.0 M $NaNO_3$ 溶液 60 cc で臭素イオンが完全に溶出してくる。

5 操 作 法

5.1 分解および試料液調製

試料は 10mg 前後を秤取し、前報⁵⁾にしたがって分解を行う。過酸化ナトリウムの使用量は総量 0.5~0.7 g 以下に制限することによって、下記のごとく調製した試料液中の硝酸ソーダ濃度が 2.5~3.0 M 以下であるようにする。50 cc のビーカーに入れた 10~15 cc の蒸留水にポンペを浸して分解内容物を溶かし出す。ポンペを引き

上げるときには 10 cc の蒸留水を数回にわけてポンペの内外をよく洗う。前報と同様にビーカーの液中に白金箔を入れて過酸化水素を熱分解した後、そのまま沸騰直前の温度に 30~60 分間保って液を 7~8 cc の量まで濃縮する。ビーカーを氷冷しながら、フェノールフタレインを指示薬にして濃硝酸を滴下しながら中和する。濃硝酸を 2~3 滴過剰に加えて少しく温めて炭酸ガスを完全に飛去させる。液中に白色の浮遊物が少量生成する場合があるが次後の操作に別に差支えはない。

5.2 塩素イオンと臭素イオンの分離

(1) あらかじめカラムに 100~150 cc の 0.5 M $NaNO_3$ 溶液を通して溶出液に $AgNO_3$ 結晶を加えても完全に透明であることを確かめたら、つづいて 20 cc の蒸留水をカラムに通す。カラム上端は常に 0.3~0.5 cm の深さで液体が満たされているようにし、液の通過量はコック全開で毎分 2.5~3 cc であることを調べる。

(2) サイフォンをはずして、新しく脱脂綿をつめかえたサンプル注入用漏斗をはめ、コックを開いて液を流下させながら、試料液を徐々に注入する。このときカラムの上面が乱れないように、また上面の液量が 0.3~0.5 cm の深さを保っているように注意する。注入し終わったらさらに蒸留水 10 cc を 3 回にわけて漏斗のなかを洗い流す。

(3) 溶離液誘導サイフォンにはめかえて、最初 0.5 M $NaNO_3$ 溶液 70 cc を通して塩素イオンを溶出させ、これを 100 cc のビーカーにうける。つぎに 2.0 M 溶液 70 cc を通して臭素イオンを溶出させ別の 100 cc のビーカーにうける。おのおののビーカーに濃硝酸 3 cc を加えてから硝酸銀の結晶 10~15 mg を加え均一になるまで

Tab.1 Separation and determination of chlorine and bromine

Substance	Sample (mg)	Cl-determination				Br-determination			
		AgCl (mg)	Cl (%)			AgBr (mg)	Br (%)		
			found	calcd.	error		found	calcd.	error
No. 1	8.310	5.970	17.76	17.42	+0.34	7.690	39.38	39.28	+0.10
	13.070	9.130	17.28		-0.14	12.210	39.75		+0.49
	12.440	8.970	17.84		+0.42	11.450	39.17		-0.11
	11.225	7.730	17.04		-0.38	10.380	39.35		+0.07
No. 2	14.200	9.950	17.33	17.06	+0.27	8.580	25.71	25.64	+0.07
	13.475	9.280	17.04		-0.02	8.180	25.83		+0.19
	11.380	7.980	17.35		+0.29	6.980	26.10		+0.46
	11.865	8.280	17.26		+0.20	7.050	25.29		-0.35
No. 3	11.890	5.990	12.46	12.08	+0.38	7.530	26.95	27.23	-0.28
	11.310	5.780	12.64		+0.56	7.150	26.90		-0.33
	10.365	5.210	12.43		+0.35	6.570	26.97		-0.26
No. 4	8.587	6.970	20.07	19.94	+0.13	5.880	29.63	29.97	-0.31
	11.790	9.480	19.89		-0.05	8.260	29.82		-0.15
	8.812	7.190	20.16		+0.22	6.180	29.84		-0.13
	10.620	8.740	20.36		+0.42	7.390	29.61		-0.36
No. 5	11.545	6.760	14.48	14.27	+0.21	8.630	31.81	32.16	-0.35
	9.820	5.690	14.33		+0.06	7.480	32.41		+0.25
	11.635	6.950	14.77		+0.50	8.650	31.64		-0.52

かき廻す。析出したハロゲン銀を凝固させるために褐色ビンでビーカーに覆いをして一夜放置する。

5.3 定量および考察

(1) ハロゲン銀が沈積しているビーカーを静かに台にのせ、マイクロサイフォンを用いて約 40 cc の上澄液を流下させる。沈澱汙集には 3 号のガラスフィルターを用いるが、これはあらかじめフィルター面を塩化銀で適量につめて、汙液の通過量が軽く吸引して毎秒 1~2 滴の割合で落下するよう調節しておく。常法によりフィルターを乾燥、秤量し、まず塩化銀を汙集して定量し、つづけて臭化銀を汙集定量する。分析誤差は $\pm 0.5\%$ である。

(2) 分析所要時間は試料液調製に約 2 時間、ハロゲンイオンの分離に 1.5 時間、ハロゲン銀の汙集秤量に 1.5 時間を要する。分析例を Tab.1 に示す。表中の物質は *p,p'*-Dibromo-diphenyl-dichloroethylene (No.1) およびそのニトロ化体 (No.3,5) ならびに *p,p'*-Dibromo-diphenyl-trichloroethane のニトロ化体 (No.2,4) である。

(3) ハロゲンイオンの定量法としては坂本ら⁶⁾の容量法が連続分析には好都合と思われるが、件数の少ないときはむしろ定量試薬の力価の検定や管理が煩雑になる点を考慮して重量法を採用した。

(4) カラムの寿命は、樹脂が常に 0.5 M の NaNO_3 溶液中に浸っている形なので、5~7 日前後で分離能が低下し塩素が (+) に、臭素が (-) に出るようになるので、使用回数に関係なく経過日数によってカラムを取換えるようにした。

終りに終始御鞭撻を戴いた星野、大田両教授に深謝し試料の便宜を賜った横浜国立大学横山金一講師に感謝する(昭和 32 年 8 月 26 日第 13 回元素分析シンポジウムにて発表)。

文 献

- 1) R. Lévy: *Mikrochim. Acta*, 906 (1956).
- 2) R. Belcher: *ibid.*, 114 (1954).
- 3) W. Rieman III, S. Lindenbaum: *Anal. Chem.* **24**, 1199 (1952).
- 4) R. DeGeiso, W. Rieman III: *ibid.*, **26**, 1841 (1954).
- 5) 近藤朝士: 本誌, **6**, 238, 583 (1957).
- 6) 坂本秀策: 葉誌, **57**, 1032 (1937).

☆

Separation and microdetermination of chlorine and bromine in an organic compound by ion-exchange chromatography. (Organic elemental analysis using a microbomb. IV.) Asaji KONDO (Laboratory of Organic Chemistry, Tokyo Institute of Technology)

An organic compound containing chlorine and bromine was decomposed, as described in the preceding report, in a microbomb by the sodium peroxide method. The product was treated as usual and concentrated to 10 ml of a neutral solution (the concentration of NaNO_3 was 2.5~3.0 M). This was absorbed in Dowex 1-X 10 column (3 cm² × 10 cm) previously exchanged with NO_3^- ; and 70 ml of 0.5 M NaNO_3 was passed through at the rate of 3.0 ml/min to obtain the first effluent containing Cl^- only. Then 70 ml of 2 M NaNO_3 was passed through to obtain the second effluent containing Br^- only; and each of the separated ions was determined by a gravimetric method as the silver salt. The error of analysis was $\pm 0.5\%$. About 10 mg of the sample is required.

(Received Oct. 3, 1957)

☆

☆

☆

☆