ヨウ素滴定法によるオキシラン酸素の定量

菅野俊六・二宮善吾

山形大学工学部 (米沢市城南4丁目)

Determination of Oxirane Oxygen by Iodometry

Shunroku KANNO and Zengo NINOMIYA

Faculty of Engineering, Yamagata University (4-chōme, Jōnan, Yonezawa-shi, Yamagata-ken)

An oxirane group was treated with 100~200% excess of HCl, and remaining HCl was determined by applying a reaction in which I_2 is liberated by the action of HCl to a mixture of $KBrO_3$ and KI. Thus, 10 ml of 1/10 *N*-HCl, dioxane- CCl_4 (1 : 1) solution, was added into a solution in which 0.1~0.2 g of epoxystearic acid was dissolved in 10 ml of CCl_4 , and swirled occasionally for 10 min. Then 10 ml of an aqueous solution containing 0.5 g of $KBrO_3$ and 0.5 g of KI was poured into the solution, and the mixture was shaken for 1 min followed by allowing to stand for 4 min. Iodine liberated was determined with 1/10 *N*- $Na_2S_2O_3$ solution after adding 30 ml of water. Similar procedure was accomplished without epoxy compound. No compensation for neutralization value was necessary.

The value of oxirane oxygen content obtained accorded with that by the A.O.C.S. method. Anisaldehyde, benzoyl peroxide, cetyl and oleyl alcohols, and caprylic, stearic and oleic acids had no effect on the determination. Acetic acid, however, gave lower value of oxirane oxygen content.

The present method was also suitable for the determination of low oxirane oxygen ($<1\%$).

1 緒 言

オキシラン酸素定量法としては、直接滴定法^{1), 2)}、間接滴定法^{3)~6)}、比色法⁷⁾などが知られているが、これらの方法にはそれぞれ得失がある。間接滴定法においては遊離脂肪酸分を補正しなければならないが、著者らはヨウ素滴定法を応用することによってこれを回避しようと考え、9,10-エポキシステアリン酸を標準物質として測定条件を検討した。その結果、オキシラン酸素含有量の割合低い試料でも誤差が小さく短時間で定量しうることがわかった。この方法はつぎの式で示すように、オキシラン環に塩化水素を反応させた場合、残存する塩化水素の量を臭素酸カリウムとヨウ化カリウムとを用い、ヨウ素滴定法によって測定するものである。

2 予 備 実 験

この方法をオキシラン酸素の定量に応用するに先だ

ち、(3)のヨウ素遊離反応について、塩酸濃度、反応時間、脂肪酸の影響、臭素酸カリウムおよびヨウ化カリウムの添加量などの基本的条件を検討した。試薬類は以下とくに記したものの以外はすべて特級を、また溶液の濃度を明記していないものは前に記載されたものを使用した。

2.1 塩酸濃度および反応時間

300 ml 共センプラスコに 1/10 *N*-塩酸 ($f=1.025$) を正しくはかり取り、そのまままたは 10~30 ml の蒸留水で希釈後 5% 臭素酸カリウム溶液 5 ml および 10% ヨウ化カリウム溶液 10 ml を加え、ヨウ化カリウム溶液で湿したセンで密センし、ときどき振りまぜながら室温 (約 15°C) に放置した。所定時間後、蒸留水 100 ml をセンを洗いながら加え、1% デンプン 溶液を指示薬とし、1/10 *N*-チオ硫酸ナトリウム水溶液 ($f=0.9226$) によって遊離したヨウ素を定量し、5 回以上の測定の平均値を **Fig.-1** に示す。この場合の塩化水素の量に対応するヨウ素の理論量は 130.1 mg である。

塩酸濃度の高いほど急速にヨウ素を遊離し、約 30 min で平衡状態に到達するが、到達後のヨウ素量は希釈水量の多いほど理論量に近接する傾向を示している。

2.2 脂肪酸の影響

Fig.-1 Effect of dilution.

カプリル酸, ステアリン酸, オレイン酸をそれぞれ 1.0 g ずつ四塩化炭素 (試薬一級) 20 ml に溶解し, 塩酸 10 ml を加え以下 2・1 と同様にして遊離したヨウ素量を求めた。その結果これら飽和脂肪酸による影響はほとんど認められなかったが, オレイン酸の二重結合にヨウ素が付加したと考えられる傾向が認められた。そこでオレイン酸 1.0 g, 塩酸 10 ml とそれぞれ一定にして, 四塩化炭素, 水の量ならびに反応時間を変えて調べたところ Table-1 の結果を得た。

塩酸を希釈せず, 四塩化炭素量を増加すれば上述の傾向を低減することができるようであったが, なおこの場合 (2) の反応がすみやかに行なうことが必要である。

2・3 臭素酸カリウム, ヨウ化カリウムの量

臭素酸カリウムおよびヨウ化カリウムの各溶液の量を変えて, 2・1 と同様にヨウ素量を測定したが, Fig.-2 に示すように臭素酸カリウム溶液量を 10 ml にすることにより反応は速くなるが, それ以上ではほとんど差がな

Fig.-2 Effect of amounts of reagents.

いことが認められた。

さらに極端に反応を促進するため, 臭素酸カリウム・ヨウ化カリウム混合粉末 (1:1 (wt/wt) に混合後粉碎しデシケーター中で乾燥) の一定量を両溶液の代わりに加え, 密セシをして 1 min よく振りまぜたのち放置したものについて遊離したヨウ素量を測定した。その結果反応は短時間で完結するが, 混合粉末 0.5 g ではヨウ素が部分的に液層中に析出すること, 塩酸を希釈せずに粉末を 1 g とするか, 塩酸を 2 倍に希釈して 2 g を添加すれば 2~5 min で反応が完結することなどがわかった。またオレイン酸 1.0 g, 四塩化炭素 20 ml として塩酸を 2 倍に希釈したのち, 混合粉末 2 g を添加する方法では, (2) の反応が 5 min 程度で終了し, しかもオレイン酸へのヨウ素の反応は実質的に無視しうるようである。

3 実験および考察

予備実験の知見をもとに, 3・1 に述べる分析方法を作成し, オキシラン酸素既知の 9,10-エポキシステアリン酸を標準物質として方法, 条件, 適用性を検討した。使用した標準物質およびおもな試薬はつぎのとおりである。

(a) 9,10-エポキシステアリン酸

Table-1 Reaction of I_2 to oleic acid.

CCl_4 (ml)		10			20		
H_2O (ml)	Reaction time (min)	I_2 liberated		Reacted I_2 calculated as I.V.	I_2 liberated		Reacted I_2 calculated as I.V.
		No oleic acid added	1.0 g oleic acid added		No oleic acid added	1.0 g oleic acid added	
0	15	129.2	126.8	0.29	129.8	128.3	0.12
0	30	129.8	123.7	0.60	129.9	126.5	0.35
0	60	130.3	114.6	1.60	130.1	122.3	0.80
10	30	129.3	121.2	0.80	128.9	127.2	0.18
10	60	129.9	113.2	1.64	130.0	125.1	0.47
20	30	128.2	126.2	0.19	127.6	126.2	0.15
20	60	129.8	123.0	0.59	129.0	124.7	0.43
30	30	125.8	124.0	0.16	126.1	124.5	0.16
30	60	127.8	121.3	0.63	128.3	123.8	0.45

オレイン酸 (GLC: オレイン酸 97.8%, リノール酸 2.2%) を過酢酸でエポキシ化し⁹⁾, 石油エーテル, アセトンより順次再結晶を繰り返して得たもので, 中和価 185.2 (188.0), 融点 56.5~57.9°C (59.5°C⁹⁾), オキシラン酸素 (A.O.C.S. 法⁹⁾) 5.27 (5.36) であった。TLC 分析では少量のジオキシステアリン酸およびその二量体を認めたが, エポキシステアリン酸として求めた純度は 98.3% であった (カッコ内の数値は文献値または計算値)。

(b) 1/10 *N*-塩化水素試薬

ハロゲン化炭化水素は塩化水素の溶解度が小さく, 逸散しやすいため定量用溶媒としては不適当とされている¹⁰⁾ので, 四塩化炭素にジオキサンを 1:1 (wt/wt) に混合し, この中に乾燥塩化水素を吹込み, 濃度を約 1/10 *N* に調整して使用した。

(c) 臭素酸カリウム-ヨウ化カリウム混合溶液

5% の臭素酸カリウム水溶液に 5% の濃度になるようにヨウ化カリウムを溶解したもので, 溶解の順序を逆にすると臭素酸カリウムの溶解が困難となった。また冬期には結晶が析出したが, 少し暖めて溶解して使用した。

3.1 定 量 法

100 ml 共セン三角フラスコに **Table-4** に対応した量の試料を正確にヒョウ取し, 四塩化炭素 10 ml を加え試料を溶解したのち, 1/10 *N*-塩化水素試薬 10 ml を正しく加え, センを (c) の混合溶液で湿らして密センした。ときどき振りまぜながら 10 min 反応させ, ついで混合溶液 10 ml でセンを洗いながらフラスコ内に加え, ふたたびセンをして 1 min よく振りまぜたのち放置した。約 4 min 後, 蒸留水 30 ml をセンを洗いながら加えたのち, 1/20 または 1/10 *N*-チオ硫酸ナトリウム溶液で, デンプン溶液を指示薬として遊離したヨウ素を滴定した。同一条件下に空試験を行ない下式によってオキシラン酸素を算出した。

$$\text{オキシラン酸素}(\%) = 1.60 \times N \times (B - T) / W$$

ただし,

B: 空試験のチオ硫酸ナトリウム溶液滴定量 (ml)

T: 本試験のチオ硫酸ナトリウム溶液滴定量 (ml)

N: チオ硫酸ナトリウム溶液の規定度

W: 試料のヒョウ取量 (g)

3.2 方法および条件の検討

標準物質を試料として, 塩化水素の過剰率を変化させて測定したオキシラン酸素から, 過剰率 100~200% では 5 min, 100% 未満でも 10 min 反応させれば一定の値を得ることが **Table-3** の結果でわかった。

塩化水素-ジオキサン溶液はあまり安定でないことが

Table-3 Effect of reaction time and excess of HCl.

Excess of HCl (%)	Reaction time (min)	2	5	10
	Sample weight (g)	Oxirane oxygen (%)		
470	0.05	5.30	5.43	5.35
200	0.10	5.18	5.26	5.28
110	0.15	5.20	5.26	5.26
60	0.20	5.07	5.22	5.27
30	0.25	4.87	5.13	5.22

報告されている¹¹⁾。本方法の塩化水素試薬もジオキサンを含有するので, 精製度の異なるジオキサンを使用した塩化水素試薬を調製して経時変化を調べた。すなわち, 試薬特級のジオキサンと, これに水酸化カリウムを加えてときどき振りまぜながら 5 日間暗所に放置後蒸留したもの, およびジオキサンに水を 0.1% 加えたものを用いた。

Table-4 Effect of purification of dioxane and stored period of reagent.

Stored period (day)	7	14	22
Dioxane used	Oxirane oxygen (%)		
Purified	5.08±0.03	5.07±0.03	5.08±0.03
Not purified	5.07±0.02	4.97±0.03	4.96±0.05
Containing 0.1% H ₂ O	4.92±0.04	4.99±0.02	5.01±0.02

その結果は **Table-4** に示すように精製処理を行なったジオキサンを使用したものでは 3 週間後も使用可能であったが, 未処理のものでは 1 週間以後の使用は不適当であり, 水を加えた場合は本方法には使用し得ないものと思われる。

Table-5 Comparative determination of oxirane oxygen of 9, 10-epoxystearic acid.

Method	Swern's method ⁴⁾ (HCl-ether)	King's method ⁵⁾ (HCl-dioxane)	A.O.C.S. method ²⁾ (HBr-acetic acid)	Present method
Oxirane oxygen (%)	5.22	5.11	5.27	5.27

周知の三方法によって標準物質のオキシラン酸素を測定し, 本方法の測定結果と対比すると, **Table-5** のように本方法の数値は最も高い A.O.C.S. 法の数値と同じであった。

3.3 オキシラン酸素低含有試料の測定

オキシラン酸素含有量の低い試料の定量に関しては, Krull¹²⁾ の例を除いては, ほとんど報告がみられないので, 本方法がどの程度適用しうるかを検討した。塩化水素およびヨウ素をそれぞれ 15 min 作用させた場合, 反応の認められなかった試薬一級の流動パラフィンに, 9,

Table-2 Preferable sample weight taken for determination.

Oxirane oxygen expected (%)	0.1~0.2	0.2~0.3	0.3~0.5	0.5~1	1~2	2~3	3~5	5~10
Sample weight (g)	5	3	2	1	0.5	0.3	0.2	0.1

Table-6 Determination of low oxirane oxygen content.

Titrated with 1/20N-Na ₂ S ₂ O ₃		Titrated with 1/10N-Na ₂ S ₂ O ₃	
Calcd.	Found*	Calcd.	Found*
2.54	2.52±0.02		
1.01	1.00±0.01	1.00	0.99±0.01
0.703	0.703±0.005	0.688	0.685±0.006
0.499	0.498±0.003	0.503	0.499±0.002
0.303	0.301±0.005	0.303	0.302±0.003
0.0994	0.099±0.004	0.107	0.104±0.001
0.0702	0.07±0.0009	0.071	0.070±0.0012

* Average of five determinations

10-エポキシステアリン酸（オキシラン酸素 5.06%）を配合して、オキシラン酸素の含有量の異なる試料を調製し、過剰率が100%前後になるように塩化水素試薬を加え、滴定の際には 1/10 または 1/20 N のチオ硫酸ナトリウム溶液を使用した。

その結果は **Table-6** に示すように、低含有量の試料ほど相対誤差の増加がみられるが、誤差は全般的に少なくこのことは本方法の長所の一つと考えられる。滴定に使用するチオ硫酸ナトリウム溶液の濃度間には大きい影響は認められなかった。

3・4 共存物質の影響

塩化水素を用いるオキシラン酸素の定量について、ビリジンを併用する場合^{12), 13)}のほかは、 α , β -不飽和アルデヒドを含有する試料では定量できないとされている。本方法も同様な性格を有するので、アルコール、アルデヒドおよび低級脂肪酸など 6 種の物質を共存した場合に、測定値に及ぼす影響を検討した。セチルアルコールおよびオレイルアルコールはマッコウアルコールより分取したものを、そのほかは試薬一級を使用し、それぞれを四塩化炭素に 1%(wt) 含有するように溶解し、その 10 ml にヒョウ取した 9,10-エポキシステアリン酸を溶解しオキシラン酸素を定量した。その結果は **Table-7** に示すように 6 種の物質中酢酸だけが測定値を著しく低下させ、酢酸が共存する場合には本方法は適用できないことが判明した。

Table-7 Effect of several compounds in oxirane oxygen determination of 9, 10-epoxystearic acid.

Compound (0.1 g)*	Found**
Reference	5.16±0.03
Anisaldehyde	5.15±0.03
Benzoyl peroxide	5.15±0.04
Cetyl alcohol	5.15±0.04
Oleyl alcohol	5.15±0.02
Caprylic acid	5.15±0.03
Acetic acid	4.60
Acetic acid (0.2 g)	3.92
Acetic acid (0.05 g)	4.58

* Added in CCl₄ used to dissolve 9, 10-epoxystearic acid.

** Average of five determinations.

本研究を行なうに当たり協力された那須勝明、越智克俊、高良之、丸山泰司、後藤圭子の各氏に感謝する。なお、本報告は油脂討論会（昭和 38 年、大阪）、ならびに日本化学会東北地方大会（昭和 41 年 10 月）で発表した。

（昭和 42 年 10 月 2 日受理）

文 献

- 1) A.J. Durbetaki, *Anal. Chem.*, **28**, 2000 (1956)
- 2) A.O.C.S. Tentative Method Cd 9-56; *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **34**, 476 (1957)
- 3) B.H. Nicolet, T.C. Poulter, *J. Am. Chem. Soc.*, **52**, 1186 (1930)
- 4) D. Swern, J.W. Findley, G.N. Billen, J.T. Scanlan, *Anal. Chem.*, **19**, 414 (1947)
- 5) G. King, *Nature*, **164**, 706 (1949)
- 6) C. Seelkopf, *Fette-Seifen Anstrichmittel*, **57**, 111 (1955); G.A. Stenmark, *Anal. Chem.*, **29**, 1367 (1957)
- 7) J.A. Fioriti, A.P. Bentz, R.J. Sims, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **43**, 37 (1966)
- 8) T.W. Findley, D. Swern, J.T. Scanlan, *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 412 (1945)
- 9) G. King, *J. Chem. Soc.*, **1949**, 1817
- 10) E.J. Williams, *Chem. News*, **122**, 62 (1921)
- 11) 須原, 油化学, **13**, 378 (1964)
- 12) L. Krull, *Fette-Seifen Anstrichmittel*, **61**, 223 (1959)
- 13) L. Shechter, J. Wynstra, R.D. Kurkijy, *Ind. Eng. Chem.*, **48**, 94 (1956)