て特異性の少ない発色剤によって発色すると、ほとんどすべての金属イオンが着色する。しかしイオン種、特に荷電の異なる金属イオンの量と展開距離との関係については未だ決定していない。混在する金属を展開した場合、呈色する前に陰蔽剤、例えば EDTA や 2,3-ジメルカプト-1-プロパノール等を噴霧しておく、金属によって種々の程度に呈色を抑制されるので金属の中のある種のもののみを発色させることが出来る⁹⁾。このことは展開した試料

の中に分析対象とする金属以外の金属の混在があるかどうかを検討する手段とすることが出来る。

現在の段階で、試料中に含まれる金属種が既知で、しかも 1 種類に限られていれば、例えばカドミウム水溶液中のカドミウムの濃度の決定のような場合には、薄層の金属展開距離についての検量線を作製することによって本方法を用いることが出来る。

9) 原 登, 労働衛生工学, 9, 64 (1968)。

ハロゲンおよびハロゲン間化合物のガスクロマトグラフィー

(昭和 45 年 8 月 24 日 受理)

浅井 勝一・石井 大道・水谷 友二*

ハロゲンおよびハロゲン間化合物などの腐蝕性ガスをガスクロマトグラフィーによって分離定量する目的でそのための装置および実験条件を検討しこれらの分析を可能とした。

固定相担体および同液体にはポリトリフルオロエチレンのそれぞれ適当な重合度のものを用い、試料導入系および流路にはニッケルおよびフッ素樹脂を、また検出器にはニッケルフィラメントを使用した熱伝導度型検出器を用いた。試料量の計測には銅-ベリリウムダイヤフラム型圧力計を試作し、これら腐蝕性ガスを定量的に導入することができた。

その結果、塩素、臭素、ヨウ素の相互の分離定量を可能とした。また塩素と臭素を混合することによって生成する一塩化臭素を分離定量することができた。従来分光光度法で求められていた $2\text{BrCl} \rightleftharpoons \text{Br}_2 + \text{Cl}_2$ の平衡定数 (K) を本法によって測定し、 $K = 0.15$ (室温) を得た。

1 諸 言

化学反応性に富んだ腐蝕性ガスをガスクロマトグラフィーによって分離定量するための研究が最近なされるようになってきた。これらの研究ではとくに耐蝕性の固定相担体および固定相液体についての検討がなされており、たとえばフッ素樹脂を分離管充填物に用いたハロゲンおよびハロゲン化合物を分析した報告¹⁻⁵⁾、および核燃料用六フッ化ウラン中の不純物としての塩素、三フッ化塩素、フッ化水素などの分析に対する報告もある⁶⁻¹²⁾。

このような腐蝕性ガスのガスクロマトグラフィーに対しては流路の材料、カラム充填物および検出器などには耐蝕性のあるものが必要である。またこのような試料の定量的導入には特別に設計

された試料導入系も必要である。しかし、これらの報告ではハロゲン相互間のガスクロマトグラフィーについて検討したものはない。

そこでこの研究では塩素、臭素およびヨウ素を分析するためのガスクロマトグラフ条件の検討およびこれに適した装置の試作をおこなった。その結果これらハロゲン元素およびハロゲン間化合物をこの方法で分離定量することを可能とし、また $2\text{BrCl} \rightleftharpoons \text{Br}_2 + \text{Cl}_2$ の平衡定数の測定をガスクロマトグラフィーを用いて測定することができた。

2 実 験

2.1 試 料

気体試料：塩素は過マンガン酸カリウムと塩酸を作用させて発生させ、水および硫酸を通して精製した。臭素は液体臭素上の飽和蒸気を使用した。

溶液試料：塩素、臭素およびヨウ素の溶液試料はそれぞれを四塩化炭素に溶解した。試薬はすべて市販の特級試薬を使用した。溶液試料は使用の際、必要な濃度になるよう四塩化炭素で希釈し、そのつど溶液試料の濃度はヨウ素滴定法により測定した。

2.2 装 置

気体試料導入系およびガスクロマトグラフの試料流路はこれらハロゲンなどに対して耐蝕性の材質でなくてはならない。この実験では市販のガスクロマトグラフの流路を改造し、カラムおよび接続用の管はニッケル製とし、コックはテフロン-ニッケル製およびガラス製を用いた。検出器は熱伝導度型でニッケル製とし、フィラメントにもニッケル線を用いた。気体試料の試料量計測には内面をフッ素樹脂被覆した銅-ベリリウムダイヤフラム型の圧力計を試作し、目盛を水銀マンノメーターで補正して、これを用い

*1 Katsuchi ASAI, Daido ISHII, Yuji MIZUTANI 名古屋大学工学部工業分析化学第一講座：名古屋市千種区不老町。

- 1) E. E. Neely, *Anal. Chem.*, **32**, 1382 (1960).
- 2) S. H. Shiptofsky, H. C. Moser, *ibid.*, **33**, 521 (1961).
- 3) R. H. Campbell, B. J. Gudzinowicz, *ibid.*, **33**, 842 (1961).
- 4) 荒木 峻, 加藤竜夫, 跡部輝彦, 分析化学, **12**, 450 (1963).
- 5) 加藤竜夫, “ガスクロマトグラフィー”, 化学の領域増刊 58 号, 第 5 集, 南江堂 (1963) p. 43.
- 6) J. F. Ellis, G. Iveson, “Gas Chromatography”, Butterworths, London (1958) p. 300.
- 7) J. F. Ellis, C. W. Forrest, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **16**, 150 (1960).
- 8) J. F. Ellis, C. W. Forrest, P. L. Allen, *Anal. Chim. Acta.*, **22**, 27 (1960).
- 9) T. R. Phillips, D. R. Owens, “Gas Chromatography”, Butterworths, London (1960) p. 308.
- 10) A. G. Hamlin, G. Iveson, T. R. Phillips, *Anal. Chem.*, **35**, 2037 (1963).
- 11) I. Lysyi, P. R. Newton, *ibid.*, **35**, 90 (1963).
- 12) R. A. Lantheaume, *Anal. Chem.*, **36**, 486 (1964).

図 1 試料流路図

1~10: ガラスコック, 11: 溶液試料注入口, 12: 分離カラム (ニッケル管, 内径 4mm, 長さ 2m), 13: 熱伝導度型検出器, 14: キャリヤーガス保償側流路抵抗, 15: キャリヤーガス圧力計, 16: キャリヤーガス調節用バルブ, 17: 真空ポンプ, 18: ケミカルトラップ, 19: サンプルループ (ニッケル管, 容積 2 ml, 室温)

た。分離カラム充填物には固定相担体としてポリトリフルオルクロロエチレン粉 (ダイフロン, M-300), 固定相液体としてポリトリフルオルクロロエチレン油 ダイフロイル #50) を用いた。この試料流路図を図 1 に示した。

2.3 実験操作法

気体試料の測定操作: 図 1 の気体試料導入系のコック (b) を用いてキャリヤーガスを直接ガスクロマトグラフへ流し, ガスクロマトグラフを作動させる。コック (3) を閉じコック (2) を開き真空ポンプ (17) を作動させ, コック (a) を用いサンプルループ (19) を真空にする。このようにして試料分取の用意をしたのちコック (1) を閉じ, コック (3) を開けてサンプルループ (19) 内へ試料ガスの必要量を導き入れ, そのときの圧力を銅-ベリリウムダイヤフラム型圧力計で計測する。コック (a) を操作し試料ガスをサンプルループ内に封入する。次にコック (b) の操作によりガスクロマトグラフ内へキャリヤーガスによりこの試料を送り込み, 気体試料の導入が完了する。

溶液試料の測定操作: 溶液試料をマイクロシリンジに分取し溶液試料注入口 (11) より注入し測定する。

3 結果および考察

3.1 測定条件および相対面積感度

ハロゲンおよびハロゲン間化合物の分離のためのカラム充填物については, 固定相液体として一般に用いられるものはこれらと反応するため用いることが困難であるため, フルオルカーボンを用いた。その一つのポリトリフルオルクロロエチレン, この市販品として Kel-F, Fluorolube, Daifloil があり, それぞれ種々の重合度のものがある。種々検討した結果, 塩素, 臭素, ヨウ素などを分離するための適当なガスクロマトグラフ条件としては表 1 に示すような条件が適切であることがわかった。表 1 の測定条件により溶液試料を用い溶媒の四塩化炭素を内部標準として, 塩素, 臭素およびヨウ素の相対面積感度を求めた結果は表 2 のようであり, そのガスクロマトグラムの一例を図 2 に示した。ハロゲンの相対感度はほとんど求められていない。Ellis ら⁹⁾がキャリヤーガスにヘリウムを用いて求めた塩素と臭素の検量線から算出すると相対ピーク高感度はモル感度で, 塩素を 1.00 としたとき臭素は 1.54 と報告されている。

図 2 溶液試料のガスクロマトグラム

表 1 測定条件

分離カラム	ポリトリフルオルクロルエチレン粉 (ダイフロ ン, M-300)
固定相担体	48~80 メッシュ
固定相担体粒度	ポリトリフルオルクロルエチレン油 (ダイフロ イル, #50)
固定相液体	20 wt%
固定相液体被覆量	ニッケル製, 長さ 2 m, 内径 4 mmφ
管	溶液試料の場合 80°C, 気体試料の場合 60°C
温度	溶液試料の場合: 流量 60 ml/min
キャリアガス(窒素)	気体試料の場合: 流量 15 ml/min

表 2 塩素, 臭素およびヨウ素の相対面積感度

試料	モル感度	重量感度
塩素	1.00	1.00
臭素	1.53	0.69
ヨウ素	1.89	0.53

注: 塩素を 1.00 とする。

3.2 塩素および臭素の混合物のガスクロマトグラフィー

まず, 塩素および臭素をそれぞれ単独にガスクロマトグラムの測定をし, おおのの検量線を得た。次に, 図 1 の試料系の混合容器で塩素および臭素をほぼ等容積に混合する。両ガスを混合した場合, 一塩化臭素が生成するが, これが平衡に達するには 10 数時間を必要とする¹³⁾のでこの実験では約 36 時間放置し, そのガスクロマトグラムを測定した。その結果は図 3 に示したように塩素, 一塩化臭素, 臭素の順にそれぞれのピークが得られ, 一塩化臭素のピークにはその分解によるひろがり現象が見られず, カラム温度においても一塩化臭素は分解していないことがわかった。このハロゲン間化合物の確認のために同ピーク成分を水酸化ナトリウムでアルカリ性にした亜硫酸ナトリウム溶液に捕集し, これを中和して, 硝酸銀標準溶液で電位差滴定をした結果, 塩素イオンおよび臭素イオンは 1:1 であることを認めた。また両ガスの混合時に圧力の変化がないことなどにより, この成分が一塩化臭素であることを確認した。

塩素および臭素を種々の割合で混合し, その混合試料のガスクロマトグラムから遊離の塩素量および臭素量を前述の塩素および

図 3 塩素, 臭素系混合試料のガスクロマトグラム

図 4 塩素, 臭素および一塩化臭素の検量線

臭素の検量線を使用して算出し, 導入した混合試料量からこれらの量を差し引いた残りを一塩化臭素とした。こうして求めた一塩化臭素量とそのクロマトグラムのピーク面積の関係をプロットし, 前述の塩素および臭素の検量線と合わせ図 4 に示した。この図にみられるようにいずれも原点を通る直線性のよい検量線が得られた。

3.3 $2\text{BrCl} \rightleftharpoons \text{Br}_2 + \text{Cl}_2$ の平衡定数の測定

3.2 と同様にして塩素ガスと臭素ガスを等容積に混合し室温において $2\text{BrCl} \rightleftharpoons \text{Br}_2 + \text{Cl}_2$ の平衡を成立させたのち, これを試料とし, 各試料量についてガスクロマトグラム測定した。そして分離された遊離の塩素および臭素と生成物の一塩化臭素の定量値から平衡定数 (K) を算出し $K=0.15$ を得た。これらの結果を表 3 に示した。

表 3 気相反応 $2\text{BrCl} \rightleftharpoons \text{Br}_2 + \text{Cl}_2$ の平衡定数

回	分取した混合試料の量 (圧力計の読み, mmHg)	遊離塩素量 [Cl ₂]	遊離臭素量 [Br ₂]	反応生成物量 [BrCl]	平衡定数(K) $K = \frac{[\text{Br}_2][\text{Cl}_2]}{[\text{BrCl}]^2}$
1	33.0	7.6	6.0	18.5	0.14
2	29.0	6.8	5.9	15.9	0.16
3	26.0	5.7	5.3	14.7	0.14
4	23.0	5.1	5.0	12.6	0.16

平均値: 0.15

この平衡定数 (K) は, 従来は分光光度法で求められていた。気相反応における分光光度法による測定値は Jost ら¹³⁾ により室温で $K=0.10\sim0.22$ が得られている。また Blair ら¹⁴⁾ により室温で $K=0.12\sim0.14$, Harold ら¹⁵⁾ により 28°C で $K=0.107$ が得られている。また四塩化炭素中における K 値が Alexander ら¹⁶⁾ により, $K=0.145\pm0.006$ (15°C) が得られている。

13) W. Jost, *Z. Physik. Chem.*, **B 14**, 413 (1931).14) Blair, Yost, *J. Amer. Chem. Soc.*, **55**, 4489 (1933).15) H. G. Vesper, G. K. Rollefson, *ibid.*, **56**, 620 (1934).16) A. I. Popov, J. J. Mannion, *ibid.*, **74**, 222 (1952).