314. 小野江敏浩：有機微量分析に関する研究(第9報^{*1}) 有機フッ素分析
に関する研究 その2

Toshihiro Onoe: Studies on Organic Microanalysis. IX. Microdetermination of Fluorine in Organic Compounds. (2).

(Takamine Research Laboratory, Sankyo Co., Ltd.^{*2})

Fluorine analysis was examined by burning organofluorine compound in a quartz combustion tube, trapping the silicon tetrafluoride evolved in an absorption tube for carbon-hydrogen analysis, and calculating the amount of fluorine from increase in its weight. When a sample consists of carbon, hydrogen, oxygen, and fluorine, burning of the sample in nitrogen stream, using the apparatus for oxygen analysis, should produce carbon monoxide, hydrogen, and silicon tetrafluoride. Detailed examinations were made on this combustion gas and reagents capable of absorbing silicon tetrafluoride alone at ordinary temperature were examined.

(Received March 13, 1961)

最近有機フッ素化合物の登場とともに、フッ素分析法の重要性が認識されその報告も多い。著者は前報¹⁾で、吸収ロートによるフッ素分析法を報告したが、同法はフッ素含量 30% 以上の場合はマイナスの値を与える傾向があること、吸収ロートを加熱するため誤差を招き易いなど改良すべき諸点を見出した。試薬を充填した吸収管を加熱することは、秤量に際して誤差要因が大きいためこれを廃し、重量測定 of 安定な炭素分析吸収管を用いてフッ素含量の高い化合物の分析も可能である分析法について検討した。

石英燃焼管内で酸素気流中、有機フッ素化合物を焼却するとフッ素は(1)、(2)式により四フッ化ケイ素を生じ、同時に生成する水と反応して(3)式のようにケイフッ化水素酸を生じる。

前報¹⁾の実験結果によると、燃焼法によるフッ素分析において最も困難であつた点は、四フッ化ケイ素と水を分離することであつた。したがって試料を酸素の存在しない状態で焼却し、水を水に化合させないで水素単体として四フッ化ケイ素と分離させる。試料が炭素、水素、酸素、フッ素より成る場合、酸素分析装置を用いて

Fig. 1. Apparatus for Determination of Fluorine

*1 第4回日本薬学会関東支部総会で発表。第8報：本誌 81, 968(1961).

*2 Nishi-shinagawa, Shinagawa-ku, Tokyo.

1) 小野江：本誌 80, 465(1960).

焼却すると、一酸化炭素、水素、四フッ化ケイ素が生成するものと考えられる。これは高温に加熱した炭素の熱分解反応によるものであるが、これらの反応を確認するためつぎの実験を行なった。

分析装置 酸素分析装置²⁾は従来のものを流用し、相違する点は燃焼管の後尾に充填する還元銅網を除いたこと、CO 酸化装置を省略したことである。これを Fig. 1 に示す。

1 は N₂ 中の O₂ を除く還元銅、2 および 3 は同様に N₂ 中の酸性物質、水分を除去するための精製管でそれぞれ Ascarite^{*3}, anhydrone^{*4} を充填。4, 9 は三方活栓³⁾ で a の状態で流通ガスは逆流し、b の状態で正常に流通。5 は鉄心入りガラスロッド、6 は白金ポート、7 は石英ウール、8 は白金とカーボンを 1:1 の割に混じった白金炭素粒⁴⁾ で約 100 mm の層に充填。10 は還元 Cu の加熱炉で 550~600° に加熱、11 は試料焼却炉で 850° に加熱、12 は固定焼却炉で 900~950° に加熱、13 は加熱モルタル、14 は炭素分析吸収管。

燃焼管内反応生成ガスの検討 Fig. 1 の装置を用いて N₂ 気流中試料を焼却すると C, H, O は試料中の O 含量により異なるが、CO₂, CO, H₂O, H₂ を生成し C は一部白金舟に残留するかまたは燃焼管の内壁に炭素膜を生じる。これらの焼却ガスは 900~950° に加熱された白金炭素粒に通じるとすべて CO と H₂ とに還元される。さらに試料中に F を含む場合は、F に燃焼管および石英ウールと反応して SiF₄ とその一部は (3) 式のごとく水と反応して H₂SiF₆ を生じる。しかし H₂SiF₆ は高温では極めて不安定な化合物で直ちに分解されて SiF₄ と 2 分子の HF となり、HF は直ちに SiF₄ となる。したがって燃焼管尾からは N₂ とともに、CO, H₂, SiF₄ が得られる。これら焼却ガスの中で酸性物質は SiF₄ のみであるから (4) 式により Ascarite 充填吸収管に吸収させ、定量することができるものと考えられる。

実験 1 Fig. 1 の三方活栓 9 の後に蒸留水を入れた試験管を置き、dexamethasone を焼却して生成した焼却ガスを通じると SiO₂ のじょう状沈殿を生じ、液は HF のために酸性を呈する。この反応は dexamethasone の場合は明瞭でないが、Teflon を焼却した場合は極めて顕著である。またジルコニウムアリザリン試験紙に 50% AcOH 一滴を滴下し、これに溶液を滴下すると黄色の斑点を生じ F の存在が明らかで、すなわち焼却ガス中に SiF₄ が存在する。これは (3) 式の反応によるもので、この結果は Clark⁵⁾ の実験結果とまったく一致。

実験 2 白金炭素粒の熱分解反応を確認するため三方活栓 9 の後に anhydrone を充填した吸収管と Ascarite を充填した CO₂ 吸収管との 2 本を連結、両吸収管の重量変化を測定。まずしよ糖、つぎに安息香酸を焼却すると両吸収管はともに 10 γ 程度の減量が認められた。これは燃焼管内における熱分解反応が完全に行なわれ、焼却ガスの水に対する蒸気圧が吸収管内部の蒸気圧より低いために減量するものと考えられる。しかしこの操作を繰り返すと減量値は徐々に小さくなる。つぎに dexamethasone を焼却すると水吸収管に増量は認められないが CO₂ 吸収管には SiF₄ に相当する増量が認められた。

実験 1, 2 を考察した結果、Ascarite を充填した吸収管を用いて SiF₄ を捕捉、F 定量の可能性が考えられるので以下次の実験を行なった。

Ascarite 充填吸収管によるフッ素定量 **実験 3** Fig. 1 の装置に電流を通じ、N₂ の流量を 10 cc/min に調節。CO₂ 吸収管を連結し、試料 dexamethasone と Teflon とをそれぞれ Pt ポートに秤取、O 分析法の常法にしたがつて焼却、吸収管の重量変化を測定。F% は次の計算式により求める。この結果を Table I, II に示す。

計算式

$$F\% = \frac{\text{吸収管の増量}}{\text{試料量}} \times \text{factor} \times 100 \quad (5)$$

$$\text{factor} = \frac{F_4}{\text{SiF}_4} = 0.7303 \quad (6)$$

これによると F% の少ない dexamethasone を焼却した場合は、最初の回を除いてほぼ平均した結果を示すのに反し、F% の多い Teflon の場合は分析を重ねるにしたがつて顕著にマイナスとなる傾向が現われた。この現象はマイナスを示した吸収管を翌日そのまま分析に用いると前日とまったく同一の結果を示した。Teflon を焼却した場合にのみ現われるこの現象は 1) Teflon は H を含まないため (1) 式の反応が起こり得ない、2) 分析を連結して行なうと燃焼管の内壁に炭素膜を生じ、このため (1), (2) 式の反応が妨げられる。3) Teflon の F 含量が多いために白金炭素粒と特別の反応を起こす等の理由が考えられる。これらの疑問を解明するため次の実験を行なった。

1) H の供与体として、Teflon と同一 Pt ポート内にしよ糖を添加して焼却した。

2) Ni ポートに CoO を採取、三方活栓 4, 9 を b の形にして N₂ を逆流させつつ加熱、炭素膜を完全に除いた後焼却したが、1), 2) の実験結果は Table III に示すようにともに効果が得られなかった。

*3 ナトロンアスベストと同一物。

*4 過塩素酸マグネシウム Mg(ClO₄)₂·6H₂O の無水物。

2) 今枝：本誌 78, 30, 386(1958).

3) 穂積，今枝，木下：本誌 76, 1161(1956).

4) I. J. Oita, H. S. Conway: Anal. Chem. 26, 600(1954).

5) H. S. Clark: Ibid. 23, 659(1951).

3) マイナスを示した吸収管の後に新たに Ascarite を充填した吸収管を連続、焼却すると後の吸収管にマイナス量に相当する増量が認められた。

Table I. Fluorine in Dexamethasone by the Absorption
Tube packed with Ascarite

Sample No.	Sample taken (mg.)	Increase in weight (mg.)	Fluorine (%)		
			Calcd.	Found	Deviation
1	4.880	0.237	4.84	3.84	-1.00
2	3.214	0.204		4.64	-0.20
3	4.055	0.242		4.36	-0.48
4	3.990	0.240		4.39	-0.45
5	4.325	0.265		4.47	-0.37

Table II. Fluorine in Teflon by the Absorption Tube
packed with Ascarite

Sample No.	Sample taken (mg.)	Increase in weight (mg.)	Fluorine (%)		
			Calcd.	Found	Deviation
1	3.816	3.795	75.98	74.15	-1.83
2	3.295	3.443		74.09	-1.89
3	3.705	2.935		57.82	-18.16
4	2.875	1.770		44.90	-31.08
5	2.740	1.230		32.70	-43.28

Table III. Fluorine in Teflon by the Absorption
Tube used in Table II

Sample No.	Sample taken (mg.)	Increase in weight (mg.)	Fluorine (%)			Condition
			Calcd.	Found	Deviation	
1	3.095	3.225	75.98	74.91	-1.07	Analysis after cleaning carbon deposit
2	3.445	3.428		71.60	-4.38	
3	4.010	2.552		46.47	-29.51	Adding sugar in Pt boat with Teflon
4	3.745	1.845		34.41	-41.57	
5	3.230	1.397		29.77	-46.21	

これらの実験を通じて考察した結果、F% が急激にマイナスとなるのは吸収剤に原因があると考えてよい。すなわち SiF_4 が Ascarite に達すると、その表面に物理的に吸着し、表面の NaOH を覆いつつ徐々に反応。つぎに第二回目の分析を行なうと Ascarite の表面におよ SiF_6 が残留しているから一部は吸収されないでそのまま通過する。一夜放置すると (4) 式の反応が完全に行なわれて Ascarite の表面にふたび NaOH が現われ、翌日の一回目の分析値が正常に得られるものと考えられる。

吸収剤の検討 常温において CO , H_2 と反応せず、 SiF_4 のみを定量的に吸収する試薬として Fe_2O_3 , モレキュラーシーブス, シリカゲルについて実験した。その結果, 1) Fe_2O_3 は常温において SiF_4 の吸収能が低く定量的でない, 2) モレキュラーシーブス 4A 型, 13X 型はともに CO を吸着する性質があり, 3) シリカゲルのみ SiF_4 を定量的に吸着し, CO , H_2 等を吸着しないことを確認。シリカゲルは市販の着色物をそのまま使用することができる。

シリカゲル充填吸収管によるフッ素定量 実験 4 市販のシリカゲルのみを乾燥処理を行なわないで吸収管に充填, 実験 1 のようにしよ糖を焼却すると吸収管の重量は著しく減少する。つぎに 150° に 5 hr, 減圧乾燥したシリカゲルのみを使用すると減量は認められないが F 分析値がマイナスとなる。すなわちシリカゲルが SiF_4 を定量に吸着するためには水が必要であり, SiF_4 と反応して H_2SiF_6 となつてシリカゲルに吸着されるものと考え

Fig. 2.
Detail of Absorption Tube Filling

えられる。したがって吸収管には Fig. 2 に示すように管尾に少量の anhydron を充填，つぎに未処理の 10～20 mesh 着色シリカゲルを約 2 g 充填する。Fig. 2 の吸収管穂積考案⁶⁾ のものを多少変形したものである。この吸収管を用いて分析した結果を Table IV に示す。F% は (5), (6) 式により求めた。

Table IV. Determination of Fluorine by the Absorption Tube packed with Silica Gel

Compound	Sample taken (mg.)	Increase in weight (mg.)	Fluorine (%)		
			Calcd.	Found	Deviation
Dexamethasone	3.350	0.185	4.84	4.03	-0.81
	3.955	0.235		4.33	-0.51
	5.195	0.326		4.58	-0.26
4,4'-Difluorobenzophenone	3.516	0.795	17.42	16.51	-0.91
	3.822	0.877		16.75	-0.67
	3.673	0.835		16.60	-0.82
Teflon	3.535	3.585	75.98	74.06	-1.92
	3.665	3.735		74.42	-1.56
	3.110	3.186		74.81	-1.17

実験結果を考察すると F はすべて若干マイナスの値を示し，ことに第 1 回目の分析値はいずれも甚しい。このマイナス値は追い出し時間を延長すると正しい分析値に近づくことが判明した。これは白金炭素粒のカーボンが活性を有するため SiF_4 を吸着している疑いがあるので，Fig. 2 の吸収管 2 本を作製，交互に使用して SiF_4 の経時的重量変化を測定した。詳細については次報に報告する。

三共株式会社高峰研究所

6) 穂積，今枝：本誌 74, 565(1954)。