172. 深間内久雄, 出野龍子: 有機物の標準添加法吸光光度定量に関する研究
(第1報) 第二銅を用いる吸光光度法による有機ヨウ素の定量^{*1}

Hisao Fukumauchi and Ryuko Ideno: Spectrophotometric Determination of
Organic Compounds by the Standard-Addition Method. I.
Determination of Organic Iodine by Means of
Spectrophotometry, using Cu(II).^{*1}

(Women's Division,^{*2} Tokyo College of Pharmacy)

Iodine in an organic compound was transformed to iodate by decomposing the sample in an oxygen flask, and cuprous iodide was precipitated by the addition of cupric salt and a reducing agent to the solution. The precipitate was collected and dissolved again in nitric acid, and the cupric ion in the solution was colored by the addition of ethylene diamine. For the purpose of spectrophotometric determination, the concentration of the cupric ion itself produced was not high enough to measure absorbance directly, so that the authors employed precision colorimetry involving the standard addition method. By this method, iodine in 30~40 milligrams of samples was determined considerably rapidly and the results were found to be as accurate as those of the volumetric method. The determination was also available to the determination of iodine in compounds containing chlorine.

(Received December 12, 1966)

有機ヨウ素化合物を過剰の酸素の存在において分解してヨウ素酸となし、これに還元剤の存在で第二銅塩を加えるとヨウ化第一銅を沈殿する。深間内等はさきにこのときできるヨウ化第一銅沈殿はヨウ素に対して定量的であって、これをひょう量するヨウ素の重量法定量が可能であることを報告した。¹⁾しかし数十ミリigramの有機ヨウ素化合物から生ずるヨウ化第一銅は比較的少量であって、これによる重量法定量は操作上正確な結果を期待しがたい点があるので、これを溶液となし溶液中の第二銅イオンにエチレンジアミンを加えて発色させ²⁾吸光光度測定に導く方法を検討した。この場合の銅イオン濃度は希薄であってその吸光度を直接測定することは、吸光度が小さく操作上正確な結果を期待することが困難であるから標準添加法³⁾による精密比色分析を適用した。これによると従来行なわれている常量法とあまりちがわない正確さで数十ミリigramの試料を用いて比較的短時間に定量が行なわれ、またヨウ素と当量程度の塩素が試料中に共存しても妨げにならない長所がある。

実 験 の 部

1. 試料の処理 定量ろ紙を長方形にし(約 2×3 cm.)一端を長くのばして切ったものに試料約 30~40 mg. (ヨウ素として約 20 mg. 含有)をはかり、折りたたんで白金網に挟み、300 ml. の酸素フラスコ中で燃焼させる。このフラスコにはあらかじめ吸収液として 2N KOH 4 ml., 30% H₂O₂ 5 滴を入れ、O₂ を充たしておく。燃焼中はフラスコを逆さにしてフラスコの口を吸収液でふさぎ、燃焼が終わったらフラスコを約 5 min. 振って試料から生じたヨウ素を吸収液に吸収させる。

2. 試料溶液から銅塩溶液の調製 前項の処理によってヨウ素は主として IO₃⁻ の形で溶液中に溶存するものと考えられる。この溶液を 100 ml. ビーカーに移し 15% Na₂SO₃ 10~15 滴、40% H₂SO₄ をメチルレッド指示薬の赤変まで加え(約 15 滴)、CuSO₄ 溶液(Cu²⁺ として 16 mg./ml.)を 4 ml. 加える。これは沈殿生成に要する Cu²⁺ 計算量の約 6 倍である。約 2 hr. 放置して、ヨウ化第一銅の沈殿を定量ろ紙(東洋ろ紙 No. 5C)にろ

*1 日本薬学会第86年年会(仙台)で講演。

*2 Ueno-sakuragi, Daito-ku, Tokyo.

1) 深間内, 小幡, 飯吉: 本誌, 75, 1070 (1955).

2) S. E. Q. Ashley: Ind. & Eng. Chem. Anal. ed., 11, 72 (1939).

3) 武者: “新分析化学講座3” 微量分析, 65 (1960).

過、水洗する。(Cl 含有試料は 1% NaCl で 3 回洗浄後水洗する)。ろ紙上の沈殿を 25% 温 HNO_3 約 20 ml. で溶解し、溶液中に残存するヨウ素を 30% H_2O_2 5 滴、アセトン 1 ml. を加え加温して除き、つぎに 40% H_2SO_4 を 5 滴加えて加熱濃縮して HNO_3 を除き、水を加えてメスフラスコで全量 50 ml. とする。

3. 標準添加法吸光度定量法の検討 以上によって得られる溶液中の Cu^{2+} 含量は比較的少ないので (約 10 mg./50 ml.) 検量線法による吸光度の測定によって定量することは誤差が大きくなって困難であるから、標準添加法によった。 Cu^{2+} 標準溶液としては、G. R. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を水に溶解し、これを滴定して Cu^{2+} 濃度を定めたものを希釈して、つぎの 3 種の標準溶液を作った。

- 標準溶液 I. Cu 0.4 mg./ml.
II Cu 0.8 mg./ml.
III Cu 1.2 mg./ml.

このおのおのを 10 ml. ずつとり、ethylenediamine (塩基) 4 ml. と 40% H_2SO_4 1 滴を加え、全量を 50 ml. としたものを日立分光光度計 139 型を用いて波長 546 m μ で吸光度を測定して基本検量線を作成した (Table I). ethylenediamine の添加量は、Ashley²⁾ の報告にしたがって反応液における濃度が 1.2N になるように計算して 4 ml. とした。また 40% H_2SO_4 1 滴を加えたのは試料溶液中に含まれる H_2SO_4 量と一致させるためである。つぎに試料添加検量線作成用溶液を Table II のように調製した。

TABLE I. Solutions for Standardization

	Cu Standard soln. (ml.)	Ethylenediamine (ml.)	40% H_2SO_4 (drop)	Total volume (ml.)
S_1	I : 10	4	1	50
S_2	II : 10	4	1	50
S_3	III : 10	4	1	50

TABLE II. Solutions for Standardization in Standard-Addition Method

	Cu Standard soln. (ml.)	Ethylenediamine (ml.)	Sample soln. (ml.)	Total volume (ml.)
P_1	I : 10	4	10	50
P_2	II : 10	4	10	50
P_3	III : 10	4	10	50

Fig. 1. Calibration Lines of Standard Addition Method

Table I, II における S_1, S_2, S_3 および P_1, P_2, P_3 の吸光度を測定し 3 点間を結ぶと $P_1-P_2-P_3$ は基本検量線に平行になる (Fig. 1).

Fig. 1 において $P_1-S_1, P_2-S_2, P_3-S_3$ 間はそれぞれ試料溶液 10 ml. 中のヨウ素に対応する Cu^{2+} による吸光度を示し、 P_1, P_2, P_3 から横軸に平行に基本検量線と交わる点を x_1, x_2, x_3 とすると $x_1-P_1, x_2-P_2, x_3-P_3$ 間はそれぞれ検体中のヨウ素に対応する Cu^{2+} の mg. 数となる。この 3 者は同じ値であるべきであるが、実際には基本検量線と試料添加検量線が多少平行にならない場合も起こるので、その平均値 x を用いてヨウ素の mg. 数 x_i を求めた。したがって試料のヨウ素含量はつぎのようになる。

試料中のヨウ素 mg. 数を x_i とし、また $\text{Cu}=63.54, \text{I}=126.90$ であるから

$$x = \frac{(x_1 - P_1) + (x_2 - P_2) + (x_3 - P_3)}{3} \dots \text{平均値 } \text{Cu}^{2+} \text{ 量}$$

$$x = x_i \times \frac{10}{50} \times \frac{63.54}{126.90} = x_i \times \frac{10}{50} \times \frac{1}{1.997} = x_i \times \frac{1}{10}$$

$$\text{試料中のヨウ素含量 (\%)} = \frac{10x}{\text{試料 mg.}} \times 100\%$$

o-ヨード安息香酸を例として、測定の結果を示すと Table III のようになる。

4. 標準添加法吸光度測定による試料の分析 前項の方法を用いてヨウ素化合物 3 種、塩素含有ヨウ素化合物 2 種を分析し、各化合物について 8~11 回の平均値を Table IV に示す。またそれぞれの試料について比較の

TABLE III. Determination of *o*-Iodobenzoic Acid

	Absorbance	<i>x</i> (mg.)	Iodine (%)
<i>S</i> ₁	0.086	2.00	50.25
<i>S</i> ₂	0.166		
<i>S</i> ₃	0.247		
<i>P</i> ₁	0.125		
<i>P</i> ₂	0.206		
<i>P</i> ₃	0.285		

I Calcd. : 51.17%

ため従来の定量法を用いて分析したものも同時に示した。この場合の定量法としては、U.S.P. のヨードピラセツト定量法を多少変形し、NaHSO₃ で IO₃⁻ を I⁻ としたのち、KMnO₄ で微量の I₂ を生ぜしめ、デンプンを指示薬として AgNO₃ で滴定した。また塩素含有ヨウ素化合物はライペルトのヨード法により滴定した。この実験に使用した試料はつぎのとおりである。

o-ヨード安息香酸 (*o*-iodobenzoic acid) : 市販特級品をエタノールより再結晶1回 m.p. 161°.

diiodo-β-resorcylic acid : β-resorcylic acid より合成しアセトン溶液を冷水に注いで再結晶4回 m.p. 199~200°.

diiodo-salicylic acid : salicylic acid より合成し、アセトン溶液を冷水に注いで再結晶2回 m.p. 228.5°.

5-chloro-7-iodo-8-quinolinol (chinoformum) : 市販特級品を熱水酢酸溶液を水中に注いで再結晶1回 m.p. 174° で分解.

p-chloriodobenzene : 市販特級品をアセトン溶液を冷水に注いで再結晶3回 m.p. 51~53°. 本品は乾燥するとまもなく着色してくる.

TABLE IV. Results of Determination (mean value of 8~11 determinations)

Sample	Standard addition method		Volumetry		I Calcd. (%)
	I (%)	Standard deviation	I (%)	Standard deviation	
<i>o</i> -Iodobenzoic acid	50.00	0.59	50.27	0.59	51.17
Diiodo-β-resorcylic acid	60.58	0.71	61.57	0.25	62.54
Diiodosalicylic acid	61.46	0.69	62.67	0.68	65.09
5-Chloro-7-iodo-8-quinolinol	39.73	0.66	41.16	0.58	41.50
<i>p</i> -Chloriodobenzene	49.07	0.44	49.99	0.51	53.23

考 察

以上の結果が示すように、今回の方法により従来の定量法と同程度の精度で定量値が得られた。

重量法または容量法では I⁻ が空気中で不安定であること、I₂ が比較的揮散しやすいこと、他のハロゲンの共存における定量がやや煩雑であることなど種々の難点を伴う場合がある。今回の方法ではこれを銅イオンの定量に置きかえているので、操作上の安定さがヨウ素の直接定量よりも大きく、またヨウ素と当量程度の塩素を含有する有機化合物の定量にも塩素による影響なくヨウ素を分析できるなどの長所がある。

ヨウ素含量の少ない有機化合物のヨウ素を容量法によって定量すると、終点の観察が不明となる傾向があつて、そのための誤差を生じやすいが、今回の方法によるとこの難点が除かれる。また標準添加法を用いることにより、普通の検量線法では定量困難な少量の試料を用いて従来の定量法とほとんど同程度の精度で定量値を得られたが、さらに少量の試料の場合も、反応容器などを小形のものを使用することより定量できる可能性があると考えられる。ただし本定量法の操作中 CuI の沈殿の不完全あるいはろ過洗浄の際の損失に基づくと思われる負の誤差を伴う傾向が認められるが、この点は今後検討を加えたいと考える。

終わりにのぞみ、本研究の定量の一部あるいは予備実験を行なって協力していただいた綾井慶子、伊藤則子の両君に感謝する。

東京薬科大学女子部