

ヘキサンを用いたかん水中のヨウ素の分析

～四塩化炭素の代替えの検討～

1. 目的
2. 動機
3. ヘキサン法での課題
4. <基礎実験> かん水中のヨウ化物イオンの定量
5. 今後の展望



1. 目的

<かん水中のヨウ素分析方法>

四塩化炭素法/but…四塩化炭素は毒性が強く特定有害物質に指定されている。



ヨウ素の溶媒抽出が可能であり有毒性も低いヘキサンを代替としたヘキサン法を試みる、四塩化炭素法による分析結果との比較、検討を行う。



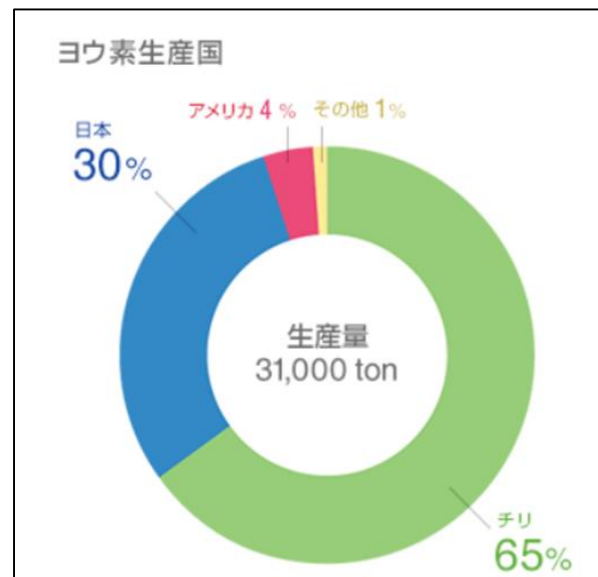
ある液体に、目的とする物質を溶かし出して分離するのが「抽出」です。
容器の中にヨウ素溶液とヘキサンを入れると、ヨウ素溶液の方が密度が大きいので下へ沈み分離します。

ところが、これをよく振ってみると色が変わりました。
ヨウ素は水よりもヘキサンに溶けやすいため、ヨウ素溶液中のヨウ素のほとんどがヘキサンの方へ移動したのです。

ヨウ素は、非常に多岐に渡る様々な用途に使用されている

2. 動機

資源の乏しい日本において、ヨウ素は世界第二位の生産量を誇る。国内のヨウ素生産は、全量坑井から採取されるかん水から行われている。このヨウ素に興味を持ち、色々調べ、聴取したところ、かん水中のヨウ素の分析に四塩化炭素を用いていることが分かった。しかし、四塩化炭素は毒性が強いことも知り、その代替としてヘキサンが適用できないかと考えた。



参考

かん水

かん水とは塩化ナトリウムなどの塩分を含んだ水である。海水や海水との境界に存在する汽水に含まれ、陸水にも存在する。

実験に用いた天然ガスかん水は、地下水であり、汲み上げて分離・精製されたガスが、資源として利用されている。千葉県を中心とする、日本最大の水溶性天然ガス田－南関東ガス田の一带のかん水には、海水の約2000倍ものヨウ素が含まれており、ヨウ素も天然ガスの副産物として生産されている。とても貴重な高濃度の濃縮ヨウ素が存在し、日本はチリに次ぐ世界第2位のヨウ素産出国となっている。

〈ヨウ素〉

元素番号：53

原子量：126.9

融点：114°C

沸点：184°C

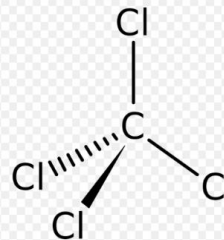
密度：4.933 g/cm³

ヨウ素原子は、53個もの電子を持ち、4種類の安定ハロゲン元素（フッ素、塩素、臭素、ヨウ素）の中で最も大きな元素。そのため電子の受容が容易で、酸化・還元を受けやすいという特徴がある。

分子状のヨウ素は、有機溶媒によく溶ける性質がある。溶媒の違いによって様々な色の溶液を作る。例) メタノール、エタノール、酢酸－褐色 ベンゼン、トルエン、キシレン－赤色 クロロホルム、ヘキサン－紫色 一方、分子状のヨウ素は、水にはあまり溶けない。

文献：日本にたくさんある資源って何だろう？それはヨウ素！！－ヨウ素学会

四塩化炭素 CCl₄



分子量：153.82g/mol

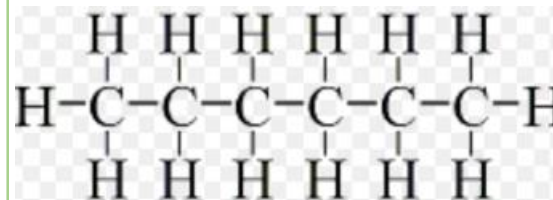
密度：1.5842g/cm³

水への溶解度：0.08/100ml

常温・常圧では無色透明の液体でわずかに甘い特異臭を持つ。水には溶けにくい。エタノールやベンゼンなどと混合する。以前は溶剤の他、消火剤や冷却材として広く利用されていた。麻醉性や発がん性の毒性あり。

ヨウ素抽出法の溶媒の代替

ヘキサン



モル質量：86.18 g/mol

密度：0.6548 g/ml

水への溶解度:0.0013 g/100ml

有機溶媒の1種で直鎖状アルカンである。常温では無色透明で、灯油の様な匂いがする液体。水には非常に溶けにくい。ガソリンに多く含まれ、ベンジンの主成分である。

3. ヘキサン法での課題

四塩化炭素の代替としてヘキサンを用いた分析には、以下の課題が挙げられる。

ヨウ素の抽出

① (1) ヘキサンの比重が水より軽い点

(2) かん水中のエマルジョンがヘキサンに混ざりやすい点



ヘキサン

四塩化炭素



4. かん水中のヨウ素イオン(ヨウ化物イオン)分析方法 : 作業標準31-3-1「分析(試験)」から抜粋

※今回は四塩化炭素をヘキサンで代替、また、溶液や溶媒の量を全て5分の1で実施

概要

本実験には、ヨード生産工場(新潟県胎内市)の
かん水(ヨウ素濃度約70ppm)を用いた。

今回の実験では、かん水中のヨウ素をヘキサン
に抽出し、

- ・ヘキサンによるヨウ素抽出量
- ・ヨウ素抽出から分析までの期間が異なる


ヨウ化物イオンの分析値

の調査を目的とする。

実施日

9月25日 (金) ☀️

10月23日 (金) ☁️

作業手順	要領
1. かん水中ヨウ化物イオンの定量	
【試薬】 (1) 10% 硫酸 (2) 10% 亜硝酸ナトリウム (3) (N/100)チオ硫酸ナトリウム標準溶液 (4) 四塩化炭素 【操作】 (1) 準備	
2. ヨウ化物イオン抽出	1. 200ml分液ロートを2個用意する。(AとB) 2. 分液ロートAに 10% 硫酸 2ml、10% 亜硝酸ナトリウム 1ml、四塩化炭素 30mlを入れる。 3. 分液ロートBに水100mlを入れる。 1. 試料(予め採取したかん水)をホールピペットで50ml採り、分液ロートAの中に入れる。 2. 分液ロートAに栓をして強く振り、四塩化炭素中にヨウ化物イオンを抽出する。 3. ガス抜きをした後、底に沈んでいる紅色に着色された四塩化炭素層を先ほど用意した分液ロートBに移す。 4. 再び新たな四塩化炭素 30mlを分液ロートAに加える。 5. 5~7の操作を四塩化炭素にヨウ化物イオン溶解による着色が認められなくなるまで繰り返す。(通常3回) 6. ヨウ化物イオンの抽出が終わったら、分液ロートBをよく振り、着色四塩化炭素層を 200ml共栓三角フラスコに移す。 7. 新たな四塩化炭素 20mlを分液ロートBに加える。 8. 分液ロートB内の水中のヨウ化物イオンを完全に回収するため、よく振り、着色四塩化炭素層を 200ml共栓三角フラスコに移す。 9. 7~8の操作を着色が認められなくなるまで繰り返す。(通常1回)
3. 中和滴定で当量点を求める	1. 10ml自動ビュレットに(N/100)チオ硫酸ナトリウム標準溶液 10mlを張り込む。 2. 紅色に着色された四塩化炭素が入った 20ml共栓三角フラスコを自動ビュレットの真下にセットする。

作業手順	要領
(4)ヨウ化物イオン量[mg/l]の計算	3. 自動ビュレットのバルブを少し開き、滴定を行う。その際、チオ硫酸ナトリウムを加えては止め、三角フラスコをよく振り、慎重に作業を進める。 4. その後、三角フラスコ内の四塩化炭素の紅色が消失したら終了とする。 5. 自動ビュレットの目盛でチオ硫酸ナトリウムの滴下量(当量点)を読み取る。 1. 滴下したチオ硫酸ナトリウムのモル数を計算 (滴下量 ml ÷ 1,000) × 0.01 mol/l = A [mol] 2. かん水 1lのヨウ化物イオンを中和するチオ硫酸ナトリウムのモル数を計算 A mol × (1,000ml ÷ 50ml) = B [mol] 3. 2. で求めたモル数と同じヨウ化物イオン量を計算 ヨウ化物イオン量[mg/l] = B mol × 126.9g/mol × f × 1,000 【簡易計算式】 ヨウ化物イオン量[mg/l] = 滴下量[ml] × T T(50mlタイター): f × 1.269 × 20 f (ファクター): (N/100)チオ硫酸ナトリウム瓶に記載(例 1.007)
参考: かん水中ヨウ化物イオンの定量	JX石油開発日鉱石油開発株式会社

4. かん水中のヨウ素イオン(ヨウ化物イオン)分析方法 : 作業標準31-3-1「分析(試験)」から抜粋

※今回は四塩化炭素をヘキサンで代替、また、溶液や溶媒の量を全て5分の1で実施

実験

(2) ヨウ化物イオン抽出



結果

(4) ヨウ化物イオン [mg/l] の計算

<10月23日製> ヨウ素抽出から5分後のヨウ化物イオンの定量

チオ硫酸ナトリウム滴下量: 2.3ml

→ 1、0.000023mol 2、0.00046mol 3、58.782618mg/l

<9月25日製> ヨウ素抽出から28日後のヨウ化物イオンの定量

チオ硫酸ナトリウム滴下量: 0.2ml

→ 1、0.000020mol 2、0.00040mol 3、51.11532mg/l

4. かん水中のヨウ素イオン(ヨウ化物イオン)分析方法 : 作業標準31-3-1「分析(試験)」から抜粋

※今回は四塩化炭素をヘキサンで代替、また、溶液や溶媒の量を全て5分の1で実施

考察

- ヨウ素濃度約70ppmのかん水を用いているため、本来ヘキサンからは70mg/lのヨウ素が抽出されるものだが、10月23日製82%、9月25日製72%とかん水中のヨウ素が完全にヘキサンに取り込まれていなかった。
 - 分液ロート内やかん水を分液したビーカーにヨウ素が付着している。また、はじめのかん水の濃度に誤差が生じている可能性も。
- ヨウ素抽出から分析まで約1ヶ月置いたヘキサンと約5分後のヘキサンではヨウ素濃度に約7.65mg/lの差がある。

→

5. 今後の展望

- ・ 今回の実験では、ヘキサンに抽出されたヨウ素濃度が100%でなかった、抽出から分析までの時間差でヨウ素濃度が異なったという課題が見つかった。その課題を自分で考察し、解決する。また、今回ははじめのかん水のヨウ素濃度を測定しなかったが、誤差を無くすためにかん水のヨウ素濃度を測定する必要がある。
- ・ 実際にヘキサンと四塩化炭素で分析値にどれ程の差があるのかを実験し、ヘキサンは四塩化炭素の代替となり得るのかを考察する。また、その方法を考察する。
- ・ ヨウ素を抽出したヘキサンのヨウ素濃度を常に100%にする方法を考察する。



ご清聴ありがとうございました。

3. ヘキサン法での課題

四塩化炭素の代替としてヘキサンを用いた分析には、以下の課題が挙げられる。

① (1) ヘキサンの比重が水より軽い点

分液ロートを用いて本分析試験を行うが、四塩化炭素法は四塩化炭素の比重が水よりも重いため、分液ロートからの四塩化炭素の排出が容易にでき、分液ロートに残ったかん水から残留ヨウ素を再度検出することも容易である。一方、ヘキサン法は、ヘキサンの比重が水よりも軽いので、四塩化炭素法に比較してかん水中の残留ヨウ素抽出に手間が必要となり、分析結果にも誤差が生ずる可能性がある。

ヨウ素の抽出



ヘキサン

四塩化炭素

(2) かん水中のエマルジョンがヘキサンに混ざりやすい点

かん水上部に発生するエマルジョンは、かん水下方に位置する四塩化炭素には取り込まれないが、かん水上方に位置するヘキサンには取り込まれやすい。エマルジョンが溶媒に取り込まれると、キレート滴定紅色の消失点がわかりづらくなる。

