

No. 9

March 1974

REPORTS OF

THE GOVERNMENT INDUSTRIAL DEVELOPMENT LABORATORY, HOKKAIDO

北海道工業開発試験所報告

第 9 号

昭和 49 年 3 月

工業技術院

北海道工業開発試験所

は じ め に

本報告は第2部を中心とする当所の分析化学および技術に関する昭和45年以降48年末までの約4ヵ年間の研究成果の中、すでに報文として発表された22の報告を集録したものである。

この集録の目的は単なる論文集としてではなく、この間に実施されたグループ研究の流れを紹介することにある。そのため各研究項目毎にグループリーダーによる緒言を附することとした。

研究項目中、原子力平和利用特別研究として実施された高速中性子による放射化分析法の研究は、第1部および第2部関係者の共同研究により実施されたものである。

なお昭和44年までの研究経過については、当所十年史に紹介され、また第2部第3課のオゾン濃度計および微生物反応自動測定装置の開発に関する研究成果は本報告第7号（昭和46年）に集録されているので省略した。

(佐藤俊夫)

分析技術に関する研究

目 次

第 1 章 溶媒抽出法の研究	1
1.1 ま え お き	1
1.2 メチルイソブチルケトンによるテルル-チオ尿素錯体の抽出	2
1.3 ピロリジンジチオカルバミン酸を用いる 4 価テルルの紫外吸光度定量	8
1.4 ニッケル(II)-6-(2-チアゾリルアゾ)ナフトールキレート の溶媒抽出速度	13
1.5 ビス(2-メチル-8-キノリノラト)銅(II)錯体とエチレンジアミン四酢酸 イオンとの配位子置換反応	18
第 2 章 クロマトグラフィーによる分離分析法の研究	23
2.1 ま え お き	23
2.2 Infrared Absorption Spectra of Silica Gel -H ₂ ¹⁶ O, D ₂ ¹⁶ O and H ₂ ¹⁸ O Systems.	24
2.3 微分濃縮型ガスクロマトグラフィーによる高純度水素中の酸素と窒素の定量	29
2.4 示差濃縮ガスクロマトグラフィーによる高純度水素中不純物の同時定量法	33
2.5 Effect of Adsorption of Carrier Gas in Gas-solid Chromatography.	41
2.6 固相吸着を利用するガス分析法	53
2.7 GC-MS による 1ppb オーダーの塩化メチル水銀の同定	63
第 3 章 状態分析法の研究	66
3.1 ま え お き	66
3.2 The X-Ray Emission Spectra of the Compounds of Third-period Elements. I.	67
3.3 The X-Ray Emission Spectra of the Compounds of Third-period Elements. II.	70
3.4 The X-Ray Emission Spectra of the Compounds of Third-period Elements. VI.	74
3.5 ステロイドの分析化学的研究. I.	79
3.6 ステロイドの分析化学的研究. II.	85
3.7 ステロイドの分析化学的研究. III.	92
3.8 A New Reductone derived from D-Glucuronolactone dy Alkali. I.	100
3.9 A New Reductone derived from D-Glucuronolactone by Alkali. II.	105

第4章 高速中性子による放射化分析法の研究	111
4.1 ま え お き	111
4.2 パラフィン希釈法を用いた有機物中酸素の 14 MeV 中性子放射化分析	112
4.3 石炭の高圧水素化分解反応機構の追跡による化学構造の解析. II.	118
4.4 石炭中の有機酸素の定量	126
4.5 Determination of Trace Fluoride Ion in Contaminated Water by 14 MeV Neutron Activation Analysis.	135

第1章 溶媒抽出法の研究

1.1 ま え お き

溶媒抽出法は水相中の金属イオンをキレート試薬を含む有機溶媒に抽出して吸光光度法により定量する分析法として広く利用されている。また、金属キレート、クロロ錯体などのイオン会合体がその金属イオンにより有機相と水相の間の分配比に相異があることを利用して定量法に悪影響を与える共存イオンを分離する方法、あるいは大量の水溶液中に含まれる微量の金属イオンを小容量の有機溶媒に濃縮抽出した後、原子吸光法などにより定量する微量分析などとしても最近良く用いられている。

論文1・2, および1・3は溶媒抽出法の分析法への応用研究である。論文Iはテルルの標準的分析法であるチオ尿素吸光光度法を溶媒抽出法により改良することを目的とした研究である。テルル(IV)は水溶液中でチオ尿素と近紫外部に吸収をもつ錯体を生成するが液量が多くなるため感度は優れているとは言えなかった。一方、この錯体は電荷をもつため有機溶媒へ濃縮抽出することができなかった。本研究ではこの錯体に過塩素酸イオンを加えてイオン会合体とすることにより電荷を中和し、有機溶媒としてメチルイソブチルケトンを用いて抽出が可能であることを見出した。この結果、検出感度、および精度が従来法に比較して向上した。なお抽出化学種が $\text{Te}(\text{thiourea})_4 : (\text{ClO}_4)_2$ であることも明らかにした。

論文1・3は4価テルルを界面活性剤トリトンX-100の共存のもとでピロリジンチオカルバミン酸を用いて吸光光度定量する分析法の研究である。この方法の感度はモル吸光係数が 5.3×10^4 であるので前報に比較しても3倍強優れている。しかし、ピロリジンチオカルバミン酸が鉄、ニッケル、亜鉛、カドミウム、および銅などとも錯体を生成するためこれら金属が共存する試料ではその影響を受ける難点がある。そこで溶媒抽出法によりこれらの元素をテルルから分離する方法を中心に検討した。すなわち、クペロンのクロロホルム溶液を用いる溶媒抽出法により鉄を除去し、さらに塩酸溶液からメチルイソブチルケトンを用いテルルを抽出することによりその他の元素から分離した後、ピロリジンチオカルバミン酸法で定量することによりこれらの金属と共存する微量のテルルの分離分析を可能とした。

論文1・4, および1・5は溶媒抽出機構、および有機溶媒に溶解している金属錯体を他のキレート剤を溶解した水溶液とふりまぜて逆抽出する際の機構を調べたものである。

溶媒抽出法は主として分析法に広く用いられている方法であるが、上記の様な反応機構の研究はあまり報告例がない。この様な基礎的研究は錯塩化学の研究分野であるが、金属イオンの水溶液中における存在状態に知見を与えるので水処理技術など各方面に有用な情報をもたらす。

論文1・4は水溶液中のニッケル(II)イオンをチアゾリルアゾナフトール(TAN)を溶解したクロロホルム溶液を用いて抽出する際の反応機構を調べたものである。この系は水溶液中におけるニッケル(II)イオンと解離したTANイオンとの1:1キレート生成反応により律速される機構をもつことを明らかにしたが、さらにpH緩衝剤として加えたリン酸塩が抽出速度に影響を与えることから、従来錯体を生成しないと考えられていたニッケル(II)とリン酸1水素イオンが生成定数 3×10^2 の錯体を生成することも明らかにした。

論文1・5は有機溶媒中に含まれている金属キレート(銅-2メチル-8ヒドロキシキノリン錯体)を他のキレート剤(EDTA)を溶解した水溶液をふりまぜることにより、金属イオンを水溶液中に引き出す、謂ゆる逆抽出反応を速度論的に解析し、その機構を明らかにした研究である。この系では有機溶媒中の銅-2-メチル-8-ヒドロキシキノリンキレートが水溶液相に分配した後、水素イオンによりキレート環を切断された後配位子が交換する反応と直接EDTAイオン(H_2Y^{2-} , および HY^{3-})により配位子交換される反応の3つの経路を通じて水相に引き出される機構であることを明らかにした。

この研究は分析化学においては主として分離法に用いられている方法の基礎研究であるが、油脂類に溶解含有されている金属イオンの除去法として工業的応用の可能性を示す研究でもある。

(2)

1.2 メチルイソブチルケトンによるテルル-チオ尿素錯体の抽出

林 謙次郎*， 佐々木 義明， 荒木 大助， 伊藤 三郎**

(1970年3月31日受理)

テルル(IV)は酸性溶液中でチオ尿素と黄色の錯体を形成し、このことがテルルの定量に利用されている。過塩素酸イオン存在下でこの錯体がメチルイソブチルケトンに抽出されることを見いだした。抽出物は波長 332 m μ に吸収極大を持つ。この錯体の分配比は種々の条件、すなわち酸濃度、チオ尿素および過塩素酸イオン濃度や温度によって影響を受ける。これらの結果より、抽出化学種は $\text{Te}(\text{thio-urea})_4(\text{ClO}_4)_2$ であると思われる。この化学種の分配係数、会合定数および錯体の生成定数を求めた。またこれら定数の温度変化より熱力学的数値も求めた。一定温度において水相でのテルルの濃度が $4.7 \times 10^{-5} M$ までペールの法則に従い、吸収極大における分子吸光係数は 1.75×10^4 であった。

1 緒 言

4価のテルルは酸性溶液中でチオ尿素と反応して黄色の可溶性錯体を形成することは広く知られており、この性質は Nielsch ら^{1)~3)}によりテルルの吸光光度定量法として利用されている。また Busev ら⁴⁾は塩酸溶液中でライネッケ塩とともにこのテルル-チオ尿素錯体が沈殿し、その沈殿物が酢酸エチルに溶解することを見いだし、テルルのヨウ素定量法を報告している。

一方、テルルとチオ尿素との反応については、4価のテルルが2分子のチオ尿素により2価に還元され、その還元されたテルルがチオ尿素と反応して有色可溶性錯体を生成するものと思われている。Tarayan ら⁵⁾は分光光度法、イオン交換クロマトグラフィーおよびイオン泳動によりこのことを確認し錯体の化学種として $\text{Te}(\text{thio-urea})_2^{2+}$ をあてている。

著者らは塩酸酸性溶液中から過塩素酸イオン存在下でこのテルル-チオ尿素錯体がメチルイソブチルケトン(MIBK)に抽出され、波長 332 m μ に吸収極大を持つことを見いだしたので、テルルの溶媒抽出吸光光度定量法への応用の可能性について基礎的な研究を行なった。すなわち、テルルの分配比に及ぼす各種因子の影響を調べ、その結果から抽出化学種の組成を決定し、さらに、テルル-チオ尿素錯体の錯生成定数、錯体と過塩素酸イオンとのイオン会合定数および抽出化学種の MIBK への分配係数の値を得た。また、これら平衡定数の温度変化を調べ、各平衡反応に伴う自由エネルギー、エンタルピーおよびエントロピーの変化量の値も得たのでここに報告する。

* 山口大学文理学部：山口市吉田

** 北海道工業開発試験所：札幌市東月寒

2 試薬および装置

2.1 試 薬

テルル貯蔵溶液：特級金属テルル(99.9%)を濃硝酸、濃塩酸の混液に加熱溶解後、水浴上で蒸発乾固する。残留物中の硝酸を完全に除くために濃塩酸を加えて、水浴上でふたたび蒸発乾固する。この塩酸処理操作を3回くりかえしたのち残留物を6N塩酸で溶解する。これを水で塩酸濃度が3Nになるように蒸留水で希釈して、テルル貯蔵溶液とした。濃度は塩化第一スズを用いる重量法で決定した($8.856 \times 10^{-2} M$)。

その他の試薬はすべて市販の特級品をそのまま用いた。ただし過塩素酸ナトリウムは1級品を用いた。

2.2 装 置

錯体の吸収スペクトルおよび吸光度の測定には、日立139型分光光度計で1cmの石英セルを用いて行なった。また、液温を一定に保つために、田葉井JN-1型サーモジェットを取り付けた恒温水そうを使用した。

3 実験および結果

3.1 抽出操作および MIBK 相中のテルル錯体の吸収スペクトル

最終濃度が $3.54 \times 10^{-5} M$ になるようテルル溶液を 25 ml 活せんつきメスシリンダー(最小目盛 0.2 ml)にとり、各種濃度になるように塩酸、チオ尿素および過塩素酸ナトリウムの各溶液を加えた。なお、イオン強度の調節には塩化ナトリウム溶液を用いた。最後に、蒸留水で全容を 15 ml とした。よくかき混ぜて恒温水そうに3時間放置後、これに、あらかじめ同温度に保った MIBK 10 ml を加えて約1分間激しく振る。メスシリンダーを恒温水そうに浸して温度を一定にする。途中数回メスシリンダーを取り出し激しく振る。1時間後 MIBK 相を取り出し、無水硫酸ナトリウムを用いて脱水後、テルル

錯体の吸収スペクトルを測定した。その吸収スペクトルは、Fig. 1 に示すように波長 $332 \text{ m}\mu$ に吸収極大を持っている。なお、 $332 \text{ m}\mu$ において試薬ブランクも吸収を持つので、以後の $332 \text{ m}\mu$ における吸光度の測定は試薬ブランク対照で行なった。

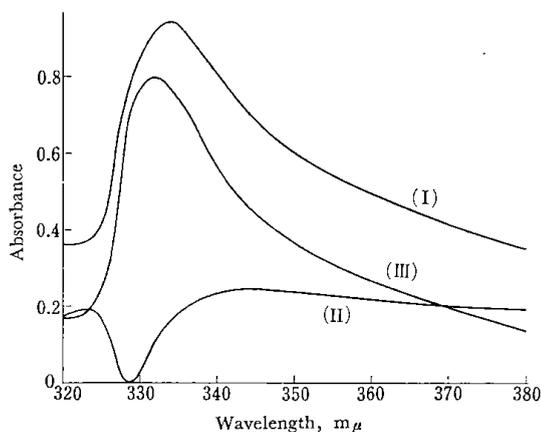


Fig. 1 Absorption spectra of tellurium-thiourea complex and reagent blank in MIBK

$[\text{Te}^{4+}]$: $3.54 \times 10^{-5} M$; $[\text{Thiourea}]$: $0.333 M$;
 $[\text{ClO}_4^-]$: $2.0 M$; $[\text{HCl}]$: $0.5 N$; Reference: Pure MIBK; (I) Te-thiourea complex; (II) Reagent blank; (III) Difference between I and II

3.2 抽出率に及ぼす各種因子の影響

3.2.1 抽出までの放置時間 錯体生成時間および錯体の安定性を調べるために、 25°C で MIBK による抽出操作までの放置時間を 20 分、50 分、2 時間および 24 時間と変えて実験を行なった。その結果、2 時間まではその吸光度がしだいに増大し、それ以後 24 時間までは一定値を示すことがわかった。以後の実験においては 3 時間放置してから抽出を行なった。

3.2.2 水溶液相中の塩酸濃度 水溶液相の塩酸濃度のみを変え、他の条件は一定に保って抽出操作を行ない、MIBK 相の吸光度を求めた結果を Fig. 2 に示す。

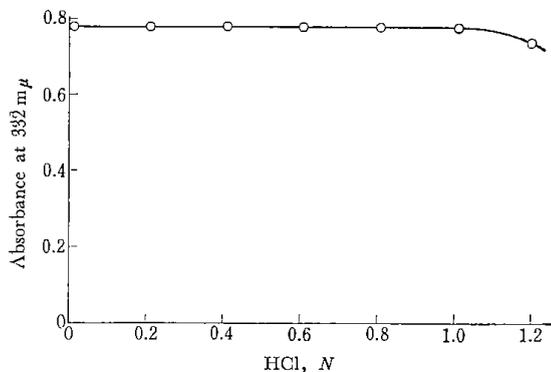


Fig. 2 Effect of hydrochloric acid concentration in aqueous phase on absorbance in organic phase

$[\text{Te}^{4+}]$: $3.54 \times 10^{-5} M$; $[\text{Thiourea}]$: $0.333 M$;
 $[\text{ClO}_4^-]$: $2.0 M$; Ionic strength: 3.2 ; Temperature: 25°C

塩酸濃度が $0.01 N$ から $1.0 N$ の間で MIBK 相の吸光度は一定値を示すが、 $1.2 N$ では減少するのが見られる。以後塩酸濃度を $0.5 N$ にして実験を行なった。

3.2.3 過塩素酸イオン濃度 イオン強度を 2.49 に保ちながら、 25 、 20 および 15°C において過塩素酸イオン濃度を $0.1 M$ から $2 M$ までの間で変化させたところ、Fig. 3 に示されるように過塩素酸イオン濃度の増大とともに MIBK 相の吸光度は増大する。 $2 M$ になってもまだ一定値に達しないが、ほぼ頭打ちの傾向が見られる。

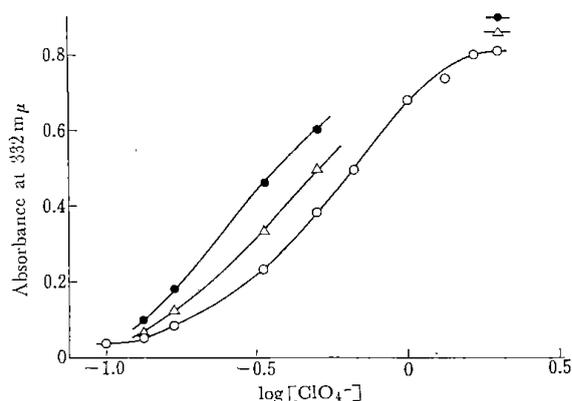


Fig. 3 Effect of perchlorate ion concentration in aqueous phase on absorbance in organic phase

$[\text{Te}^{4+}]$: $3.54 \times 10^{-5} M$; $[\text{Thiourea}]$: $0.333 M$; $[\text{HCl}]$: $0.5 N$; Ionic strength: 2.49 ; \circ at 25°C ; \triangle at 20°C ; \bullet at 15°C

3.2.4 チオ尿素濃度 水相中のチオ尿素濃度を变化させた場合は、Fig. 4 に示すようにチオ尿素濃度が $0.267 M$ までは、その濃度の増加とともに吸光度は増大し、それ以上 $0.467 M$ までは一定値を示した。

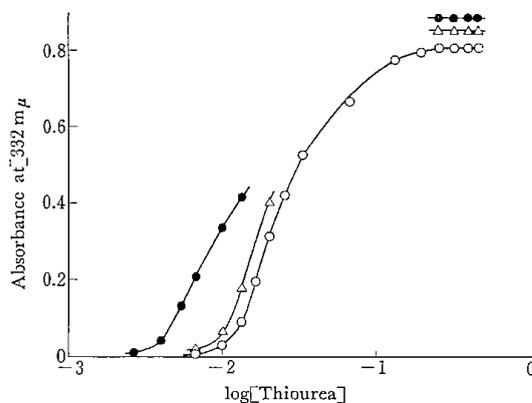


Fig. 4 Effect of thiourea concentration in aqueous phase on absorbance in organic phase

$[\text{Te}^{4+}]$: $3.54 \times 10^{-5} M$; $[\text{ClO}_4^-]$: $2.0 M$; $[\text{HCl}]$: $0.5 N$; Ionic strength: 2.49 ; \circ at 25°C ; \triangle at 20°C ; \bullet at 15°C

(4)

3.3 検量線

25°C および 15°C において、水相での塩酸濃度を 0.5N, チオ尿素濃度を 0.333M, 過塩素酸ナトリウム濃度を 2.0M になるようにし、テルルの濃度のみを変化させて抽出を行ない、Fig. 5 の検量線を得た。検量線はテルルの濃度が $4.7 \times 10^{-5}M$ までは原点を通る直線となり、抽出率が一定であることを示している。しかしそ

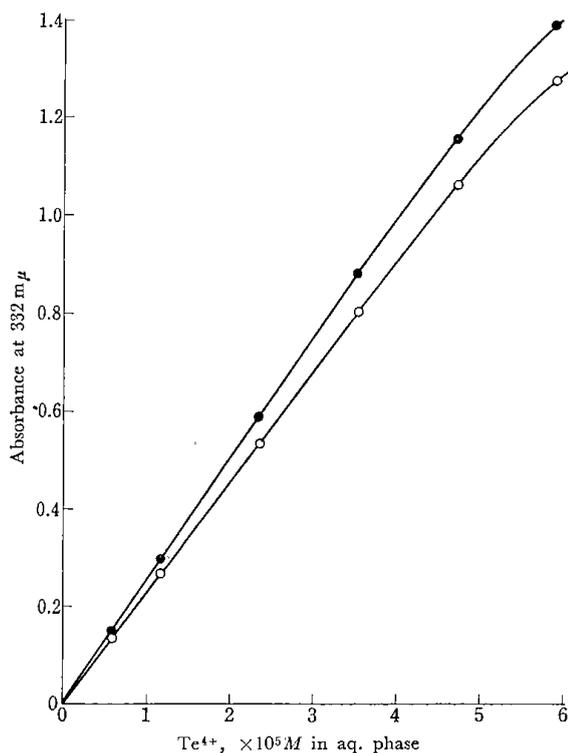


Fig. 5 Calibration curve

[Thiourea]: 0.333M; [ClO₄⁻]: 2.0M; [HCl]: 0.5 N; Ionic strength: 2.49; Volume of aqueous phase: 15 ml; Volume of MIBK: 10 ml; ○ at 25°C; ● at 15°C

れ以上の濃度では直線からはずれ、しだいに抽出率が減少してくるものと思われる。また、温度により抽出率がかなりの影響を受けることもわかった。

3.4 分子吸光係数

有機相中のテルル-チオ尿素錯体の波長 332 mμ における分子吸光係数は、テルル濃度 $3.54 \times 10^{-5}M$, 塩酸濃度 0.5N, チオ尿素濃度 0.333M および過塩素酸ナトリウム濃度 2.0M, イオン強度 2.49 の条件下で Fig. 6 に示す抽出操作を室温で行なって求めた。

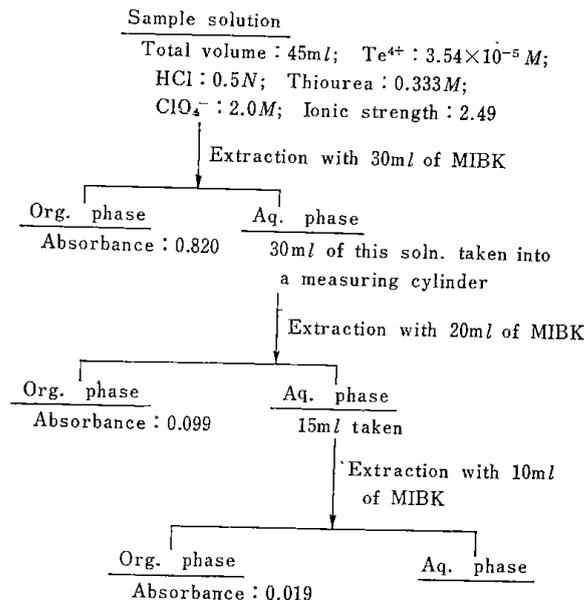


Fig. 6 Scheme for the measurement of molar extinction coefficient of tellurium complex in MIBK

分子吸光係数は次式で求めた。

$$\epsilon = \frac{A_{total}}{3.54 \times 10^{-5} \times \frac{15}{10}} = 1.75 \times 10^4$$

ただし、 A_{total} は次式を満足する値である。

$$\frac{0.820}{A_{total} - 0.820} = \frac{0.099}{A_{total} - 0.820 - 0.099}$$

今、MIBK 相の吸光度が A であるとする、そのときの分配比 D は次式で与えられる。

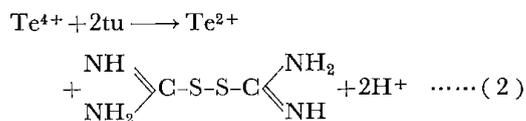
$$D = \frac{\frac{A}{\epsilon}}{3.54 \times 10^{-5} - \frac{A}{\epsilon} \times \frac{10}{15}} = \frac{15A}{9.24 - 10A} \quad \dots \dots \dots (1)$$

(1) 式より任意の条件下における分配比を求めることができる。

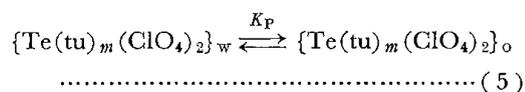
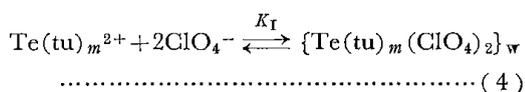
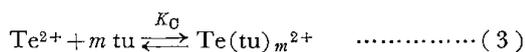
4 考 察

4.1 抽出錯体の組成比ならびに諸定数

テルル-チオ尿素錯体の MIBK による抽出を次のような過程に基づくものとする。



ここに tu はチオ尿素を示す。



ここで添字 w, o はそれぞれ水相および有機相を示す。また、 K_C, K_I, K_P はそれぞれの反応の平衡定数である。テルルの分配比 D は

$$D = \frac{[\text{Te}(\text{tu})_m(\text{ClO}_4)_2]_o}{[\text{Te}^{2+}]_w + [\text{Te}(\text{tu})_m^{2+}]_w + [\text{Te}(\text{tu})_m(\text{ClO}_4)_2]_w} \quad \dots\dots\dots (6)$$

と表わされるとする。(6) 式を平衡定数を用いて書き直すと次式が得られる。

$$D = K_P \left\{ \frac{1}{K_I \cdot K_C [\text{ClO}_4^-]^2 [\text{tu}]^m} + \frac{1}{K_I [\text{ClO}_4^-]^2} + 1 \right\}^{-1} \quad \dots\dots\dots (7)$$

4.1.1 チオ尿素濃度がじゅうぶん高いとき

(i) 過塩素酸イオン濃度が低い場合：(7) 式右辺の第1項、第3項が第2項に比べて無視できるとすれば

$$\log D = \log K_P + \log K_I + K_I + 2 \log [\text{ClO}_4^-] \quad \dots\dots\dots (8)$$

となり、 $\log [\text{ClO}_4^-] \sim \log D$ の間にはこう配2の直線関係がなりたつはずである。

(ii) 過塩素酸イオン濃度がじゅうぶんには高くないとき：(7) 式は次のように表わされるはずである。

$$D = K_P \left\{ \frac{1}{K_I [\text{ClO}_4^-]^2} + 1 \right\}^{-1} \quad \dots\dots\dots (9)$$

(iii) 過塩素酸イオンがじゅうぶんに高濃度であれば(7) 式は

$$D = K_P \quad \dots\dots\dots (10)$$

となり、分配比は過塩素酸イオン濃度に無関係に一定値を示すはずである。

Fig. 3 のグラフの吸光度から (1) 式に従って分配比を求め、 $\log [\text{ClO}_4^-] \sim \log D$ の関係をプロットすると Fig. 7 のようになる。Fig. 7 において過塩素酸イオン濃度が低いときはこう配2の直線になり、実験結果は (8) 式とよく合致していることを示す。しかし、過塩素酸イオン濃度を高くしても実験範囲内では (10) 式から期待されるような関係はみられなかった。このことは、過塩素酸イオン濃度が 2.0M の点においてもなお、(9) 式の

関係にあるものと思われる。そこで、こう配2の直線を示すところでは (8) 式が成立し、過塩素酸イオン濃度が 2.0M の点では (9) 式が成立しているものとして (8), (9) 式の連立方程式から K_P, K_I を計算した。一方、このようにして求めた値を (9) 式に代入して各過塩素酸イオン濃度における分配比を計算した結果を Fig. 7 の実線で示してある。実測値は計算で求めた曲線上によくのり、上の仮定がなりたつことを示している。

この方法によって得られる K_P, K_I を温度を変えて求めた結果を Table I に示す。

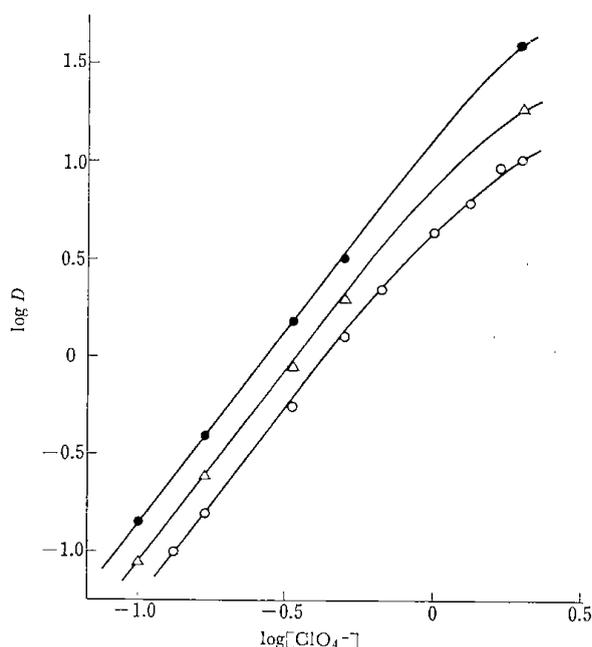


Fig. 7 Effect of perchlorate ion concentration on distribution ratio (D)

Calculated curve : —; Observed point : ○, △, ●; ○ at 25°C; △ at 20°C; ● at 15°C

Table I Dependence of the equilibrium constants on temperature

Temperature (°C)	log K_P	log K_I	log K_C
25	1.28	-0.526	5.37
20	1.59	-0.642	5.51
15	1.91	-0.761	6.75

4.1.2 過塩素酸イオン濃度がかなり高いとき チオ尿素濃度が低ければ (7) 式は

$$\log D = \log K_P \cdot K_I \cdot K_C [\text{ClO}_4^-]^2 + m \log [\text{tu}] \quad \dots\dots\dots (11)$$

となり、チオ尿素濃度が高くなれば (9) 式の成立が期待される。

(6)

さきと同様にして Fig. 4 のグラフから $\log[tu] \sim \log D$ の関係のグラフを求めた (Fig. 8). Fig. 8 においてチオ尿素の高濃度のところで (9) 式が成立していることがわかる. しかし低濃度のところでは, ほぼこう配 4 の直線を示すが少し直線からはずれる. このことは, この濃度範囲においてもなお (11) 式が厳密には成立せず (7) 式に従うことを示している. そこで $m=4$ として, 低濃度の範囲に (7) 式を適用し, すでに求めた K_P, K_I の値を代入して各実測点における K_C の値を求めた. こう

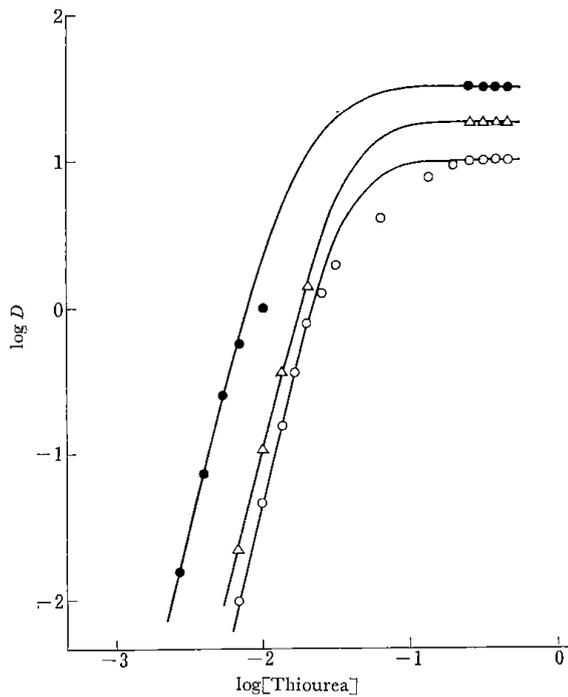


Fig. 8 Effect of thiourea concentration on distribution ratio (D)

Calculated curve: —; Observed point: Δ, \circ, \bullet ;
 \circ at 25°C; Δ at 20°C; \bullet at 15°C

して得られた K_C の値の平均値を Table I に示す. また, この K_C を用いて (7) 式から計算した $\log[tu] \sim \log D$ のグラフを Fig. 8 に実線で示す. Fig. 8 から明らかなように実測値と計算から求めたグラフはチオ尿素濃度の低いところと高いところでよい一致を示すが, その中間の濃度範囲で差が見られる. このような差は, この中間濃度範囲において, $Te tu^{2+}, Te tu_2^{2+}, Te tu_3^{2+}$ のような化学種も共存しているのに, これらの錯体の存在を無視して計算したためであると考えられる.

4.2 平衡定数の温度変化

4.1 で求めた各温度における平衡定数を, 絶対温度の逆数に対する関係として見たのが Fig. 9 である.

15°C における K_C の値以外はよい直線性を示した. このグラフから各平衡反応におけるギブスの自由エネ

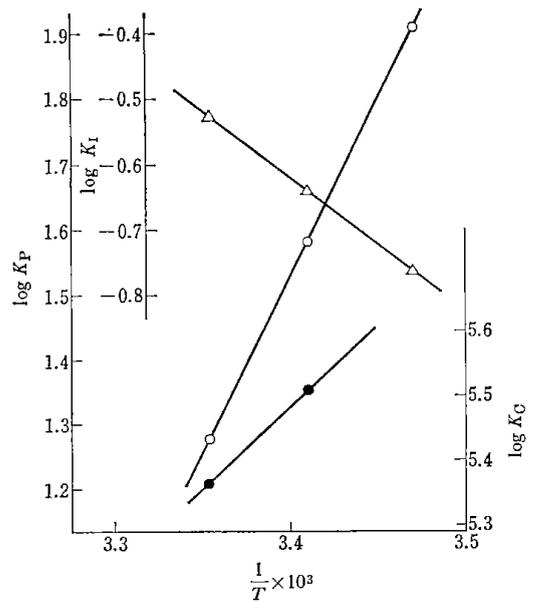


Fig. 9 Relationship between temperature and the equilibrium constants

\circ $\log K_P$; Δ $\log K_I$; \bullet $\log K_C$

Table II Thermodynamical values for equilibrium reactions

Reaction	Temperature (°C)	ΔG (kcal/mol)	ΔH (kcal/mol)	ΔS^{25} (e. u.)
Extraction	25	-1.74	-5.46	-12.5
	20	-2.13		
	15	-2.52		
Ion association	25	0.718	2.03	4.39
	20	0.861		
	15	1.00		
Complex formation	25	-7.32	-2.51	16.1
	20	-7.39		
	15	-8.91		

ΔS^{25} denotes the value at 25°C

ルギー変化 ΔG , 積分エンタルピー変化 ΔH およびエントロピー変化 ΔS を求めた. 結果を Table II に示す.

5 結 論

酸性溶液中の 4 価テルルにチオ尿素を加えると黄色の可溶性錯体が形成される. この錯体は塩酸酸性溶液中で過塩素酸イオンとイオン会合し, MIBK に抽出される. 抽出されたテルル錯体は波長 332 m μ に吸収極大を持つ. 過塩素酸イオン濃度およびチオ尿素濃度の分配比に及ぼす影響から抽出化学種が $Te(thiourea)_4(ClO_4)_2$ であることを決定し, またテルル-チオ尿素錯体の生成定数およびこの錯体と過塩素酸イオンとのイオン会合定数, さらに抽出化学種の MIBK への分配係数を求めた.

過塩素酸イオンの錯体へのイオン会合数が 2 であったことは, 従来 4 価のテルルはチオ尿素により 2 価に還元されるといわれていたことを裏づけるものであり,

Tarayan ら⁵⁾の結果とも一致する。しかし、配位しているチオ尿素の数については、かれらは2と報告しているが、著者らの得た値は4であった。かれらの得た錯体の水溶液中での吸収スペクトルは波長 300~325 m μ にわたって広い吸収を示すとされているが、著者らの得た錯体のそれは波長 303 m μ に吸収極大を持つかなり鋭い吸収スペクトルであり、異なる錯体と考えられる。結晶で $\text{Te}(\text{thiourea})_4(\text{Cl})_2$ という錯塩が知られている⁶⁾ことから、溶液中でチオ尿素が4分子配位した錯体が存在したとしてもふしぎではない。

また、各平衡定数の温度変化から、分配平衡、イオン会合反応および錯生成反応に伴う自由エネルギー変化、積分エンタルピー変化およびエントロピー変化を求めた。

一方、最適抽出条件下において、検量線はテルルの濃度が $4.7 \times 10^{-5} M$ まできわめてよい直線性を示し、約 $6 \times 10^{-5} M$ までにわたってほぼ直線性を示し、分配比および分子吸光係数がそれぞれ 33.3 (15°C) および 1.75×10^4 であった。またテルル-チオ尿素錯体は水溶液中で波長 303 m μ に吸収極大をもつが、この波長でのから試験液の吸収もきわめて大きい。それに対して MIBK 相中における錯体は 332 m μ に吸収極大をもち、その波長でのから試験液の吸収はそれほど大きくない。これらのことから、この溶媒抽出法がテルルの分離および定量の手段としてじゅうぶん利用できるものと思われる。

さらに分配比の温度依存性が大きいことは、低温で抽出することにより抽出率の改善を予想させるものである。

これらのことについては他の金属錯体についての研究をまってさらに検討したい。

この研究の研究費の一部は文部省科学研究費によるものである。

文 献

- 1) W. Nielsch, G. Böltz : *Z. Metallk.*, **45**, 300 (1954).
- 2) W. Nielsch : *Z. anal. Chem.*, **144**, 191 (1955).
- 3) W. Nielsch, L. Giefer : *ibid.*, **145**, 347 (1955).
- 4) A. I. Busev, I. K. Guseinov, S. I. Bagbanly : *Uch. Zap., Azerb. Gos. Zh., Ser. Khim. Nauch.*, **1967**, (1), 26; *Chem. Abstr.*, **69**, 24310 (1968).
- 5) V. M. Tarayan, A. A. Sarkiyan : *Zh. Neorgn. Khim.*, **10**, 2684 (1965).
- 6) P. J. Hendra, Z. Jović : *J. Chem. Soc.*, **A1967**, 735.

☆

Extraction of tellurium-thiourea complex with methyl iso-butyl ketone. Kenjiro HAYASHI*, Yoshiaki SASAKI, Daisuke ARAKI and Saburo ITO** (*Faculty of Literature and Science, Yamaguchi University, Yamaguchi-shi; **Government Industrial Development Laboratory, Hokkaido, Sapporo-shi)

Tellurium(IV) forms a yellow complex with thiourea in an acidic solution which may be utilized for the determination of tellurium. It was found that the complex could be extracted with methyl iso-butyl ketone (MIBK) in the presence of perchlorate ion. The extract had an absorption maximum at 332 m μ (Fig. 1). The extraction ratio of this complex was affected by various conditions, namely, concentrations of acid, thiourea and perchlorate ion, and temperature (Figs. 2, 3, 4 and 9). It was considered from these results that the chemical species extracted in MIBK was $\text{Te}(\text{tu})_4(\text{ClO}_4)_2$, where tu denotes thiourea. Distribution coefficient (K_D) and association constant (K_I) of this species were obtained from equations (8) and (9) and Fig. 3. Overall formation constant (K_C) of the complex was obtained from the above-mentioned K_D and K_I , equation (7) and Fig. 4 (Figs. 7 and 8, and Table I). Beer's law was obeyed up to $4.7 \times 10^{-5} M$ of tellurium in the aqueous phase at constant temperature, and the molar extinction coefficient at the absorption peak was 1.75×10^4 . Thermodynamic properties obtained from Table I are given in Table II.

(Received Mar. 31, 1970)

1.3 ピロリジンジチオカルバミン酸を用いる 4 価テルルの 紫外吸光光度定量

林 謙次郎， 佐々木義明， 中西三千男*， 伊藤 三郎**

(1970 年 5 月 25 日受理)

ピロリジンジチオカルバミン酸は 4 価テルルと難溶性の沈殿を生成する。この沈殿は MIBK その他の有機溶媒に溶けるが、不安定で、退色がはなはだしく、抽出、吸光光度法に利用することはできない。しかし、トリトン X-100 のような界面活性剤の存在するところでは可溶性の紫外部に吸収をもつ黄色錯体が生成し、その呈色はきわめて安定であり、これを 4 価テルルの吸光光度定量法に利用できることを確かめた。試薬ブランクの吸光度の小さな $300\text{ m}\mu$ の見かけのモル吸光係数はトリトン X-100 が $4.2 \times 10^{-2}\%$ のとき 5.31×10^4 であった。鉄の妨害は、鉄-クペロン錯体として除去することにより、また、ニッケル、亜鉛、カドミウム、銅の妨害はテルルを MIBK により抽出分離することにより除くことができた。

1 緒 言

ピロリジンジチオカルバミン酸は、すでに広く利用されているジエチルジチオカルバミン酸とよく似た化学的性質を示し、また、熱や溶液の酸性度に対する安定性は後者に比べて著しく高いとされている^{1)~3)}。4 価テルルはピロリジンジチオカルバミン酸と pH 2~6 の範囲で黄色沈殿を生成することやこの沈殿がある種の有機溶媒に可溶であり、したがって 4 価テルルの定量的抽出が可能であることが知られている⁴⁾⁵⁾。有機溶媒に抽出されたテルルが原子吸光分光光度法によって定量された報告はあるが⁵⁾、吸光光度法による方法は報告されていない。しかもこのテルル-ピロリジンジチオカルバミン酸錯体の組成その他の諸性質についての報告はあまりない。pH 4~6 の水溶液から沈殿したこの錯体の黄色沈殿はメチルイソブチルケトンなどで容易に抽出できるが、有機相中でのこの錯体の呈色は不安定で、抽出初期には黄色を呈しているが、室温での退色が著しく、吸光光度法には利用できそうにない。著者らは、4 価テルル-ピロリジンジチオカルバミン酸錯体の諸性質を知ることを目的としながらも、この難溶性錯体がある種の界面活性剤の共存で水溶液中で可溶化する現象を認めたので、まず、これを利用する 4 価テルルの吸光光度法による定量について検討した。

* 山口大学文理学部：山口市吉田

** 北海道工業開発試験所：札幌市東月寒

2 試薬および装置

2.1 試 薬

テルル溶液：金属テルルを硝酸と塩酸の混酸で加熱溶解し、水浴上で蒸発乾固する。これに濃塩酸を加えて再度蒸発乾固する。この操作を 3 度くりかえしたのち 3N 塩酸酸性溶液とした。濃度は塩化第一スズを用いる還元重量法により規定した ($8.85 \times 10^{-2}M$)。この貯蔵液を適当に希釈して用いた。その際、塩酸は 0.5N になるようにした。

ピロリジンジチオカルバミン酸アンモニウム溶液：和光純薬製ピロリジンジチオカルバミン酸アンモニウム (以下 PDTC と略記) をそのままひょう量し、 $6.1 \times 10^{-2}M$ の水溶液とした。使用時これを蒸留水で 10 倍に希釈して用いた。溶液は冷蔵庫中に保存した。

トリトン X-100 溶液：界面活性剤として片山化学製トリトン X-100 (アルキルアリルポリエーテルアルコール) をそのまま蒸留水で適当に希釈して用いた。

その他の試薬はすべて特級品をそのまま用いた。

2.2 装 置

試薬および錯体の吸光度測定には日立製 139 形分光光度計および 1cm 石英製セルを用いた。また溶液の pH 測定には東亜電波製 HM-5A 形ガラス電極 pH メーターを用いた。

3 実験および結果

3.1 錯体の吸収スペクトル

$1.77 \times 10^{-4}M$ テルル溶液 1ml に 2.2N 塩酸 2ml

を加えたのち蒸留水を約 10 ml 加える. トリトン X-100 の 0.83% (v/v) 溶液 1 ml を加えてよくかき混ぜたのち, $6.1 \times 10^{-3} M$ PDTC 溶液 1 ml 加える. 約 3N のアンモニア溶液で pH メーターを使用しながら pH を調節する. 最後にメスシリンダーを用いて全容が 20 ml になるように蒸留水を加える. このときの溶液の pH をふたたび測定する. 最終 pH を 0.9 または 1.2 に保ったときの吸収スペクトルを Fig. 1 に示す. また, それぞれが約 3.4M であるような酢酸-酢酸アンモニウムの緩衝溶液を 2 ml 加えて, さきと同様にアンモニア溶液または塩酸溶液で最終 pH を 3.7 および 5.7 にしたときの結果を Fig. 2 に示す.

Fig. 1 に見られるように, 290 m μ より短波長側では

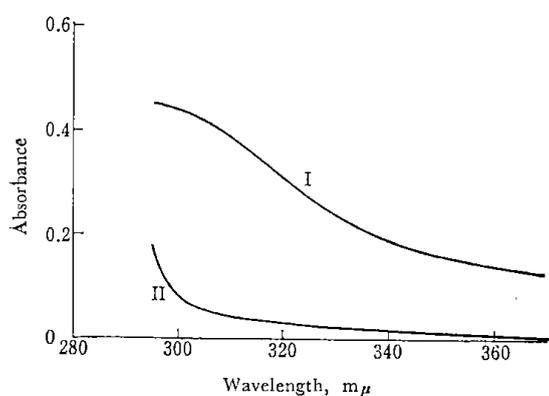


Fig. 1 Absorption spectra of Te-PDTC complex and reagent blank in acidic solution

I: Complex (Ref.: Reagent blank); II: Reagent blank (Ref.: Water); [Te]: $8.8 \times 10^{-6} M$; [PDTC]: $3 \times 10^{-4} M$; [Triton X-100]: $4.17 \times 10^{-2} \%$ (v/v); pH: 0.9 and 1.2

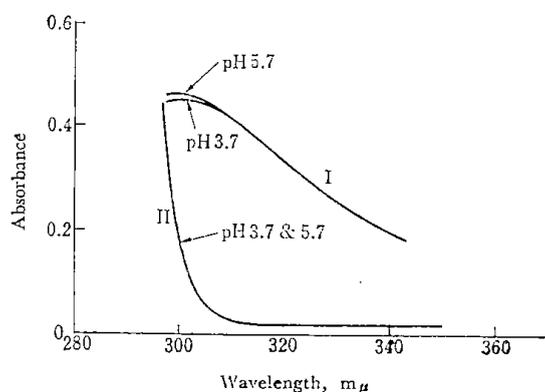


Fig. 2 Absorption spectra of Te-PDTC complex and reagent blank in acetate buffer solution

I: Complex (Ref.: Reagent blank); II: Reagent blank (Ref.: Water)

トリトン X-100 などによる試薬ブランクの光吸収が著しくなるため, 錯体に基づく明確な吸収スペクトルを求めることはできなかった. しかし, 250 m μ 付近では試薬ブランクの吸光度が減少するため, 253 m μ 付近に吸収極大が存在することが確かめられた (S/N=2 の条件で). ただし, この波長での錯体および試薬ブランクの吸光度が pH その他の原因でかなりの差が生じ, 再現性に乏しいため, 定量分析に利用するのは不適當である. Fig. 2 の場合は Fig. 1 とやや異なる吸収スペクトルを与えるが, いずれの場合においても, 300 m μ より長波長側では試薬ブランクの吸光度が小さく, pH の多少の変化によっても錯体および試薬ブランクの吸光度に差がないため, 以後の実験においては 300 m μ または 310 m μ の波長を選定した.

3.2 界面活性剤濃度の吸光度に及ぼす影響

トリトン X-100 の濃度 (容量パーセント) を変えた場合の吸光度の時間変化を調べた結果を Fig. 3 に示す. 界面活性剤濃度が 0.1~0.2% 付近で吸光度は最大になるように思われるが, そのようなところでは界面活性剤濃度の影響も多少受ける. 以後の実験では, 界面活性剤濃度の影響があまりない $4.17 \times 10^{-2} \%$ の濃度を選んだ.

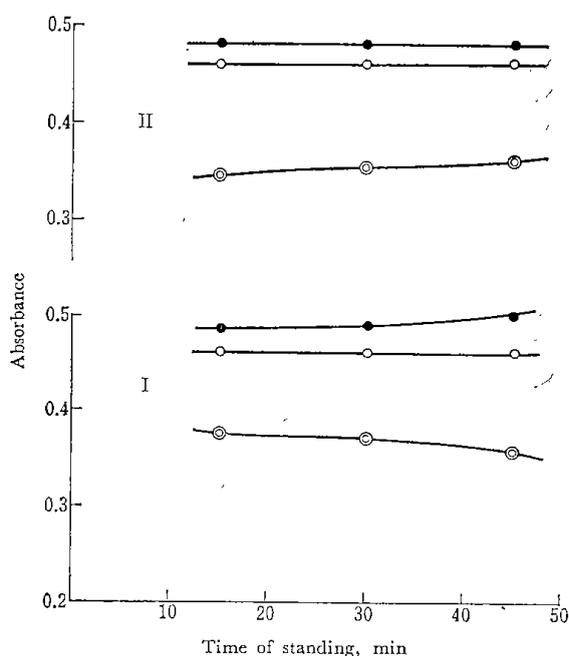


Fig. 3 Effect of standing time on absorbance at 300 m μ

I: pH 1.0; II: pH 4.7 (acetate buffer solution); Concentration of Triton X-100 (v/v): \circ — 0.625%, \bullet — 0.125%, \circ — $6.25 \times 10^{-2} \%$, $4.17 \times 10^{-2} \%$ and $2.1 \times 10^{-2} \%$

(10)

3.3 発色操作ならびに検量線

テルル溶液を 2 ml 中 6.78~67.8 μg になるよう段階的にとり, これに 2.2*N* 塩酸 2 ml を加えたのち水約 10 ml を加える. 0.83% トリトン X-100 溶液をホールピペットで 1 ml 加えてよく振り混ぜる. ついで $6.1 \times 10^{-3} M$ PDTC 溶液 1 ml 加えて発色させる. pH メーターを用いて約 3*N* アンモニア水で pH 0.95 ぐらいに調節したのち, メスシリンダーを用いて水で全容を 20 ml にする. このような操作で溶液の最終 pH を 1.05 ± 0.05 にするのは容易である. このようにして得られた溶液の吸光度を 300 $m\mu$ または 310 $m\mu$ で測り, 作成した検量線を Fig. 4 に示す. よい直線関係が得られ, 見かけのモル吸光係数は 300 $m\mu$ で 5.31×10^4 , 310 $m\mu$ で 4.85×10^4 , 感度はそれぞれ 0.0024, 0.0026 $\mu\text{g Te/cm}^2$ であった.

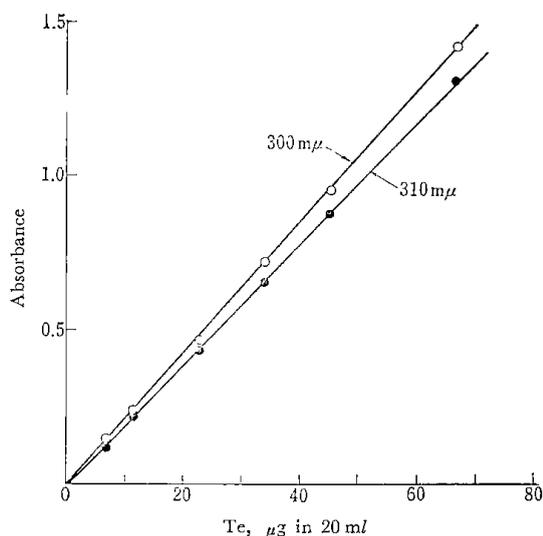


Fig. 4 Calibration curves at pH 1.05 ± 0.05

[PDTC] : $3 \times 10^{-4} M$; [Triton X-100] : 0.041%;
Reference : Reagent blank

また, 上記のようにしてテルル-PDTC の発色後 3.4 *M* 酢酸-酢酸アンモニウム緩衝溶液 2 ml を加え, アンモニア水で pH 4.7 に調節したのち 20 ml にして作成した場合の検量線もよい直線関係が得られる. また, 得られるモル吸光係数はさきの場合と大差なかった.

Fig. 3 に示したようにトリトン X-100 の濃度が 0.1~0.2% 程度で吸光度は最大になるが, この場合には Fig. 5 に示すように pH 1.0 にしたとき, ベールの法則からかなりのずれがある. しかし, pH 4.7 にした場合はよい直線関係が得られる.

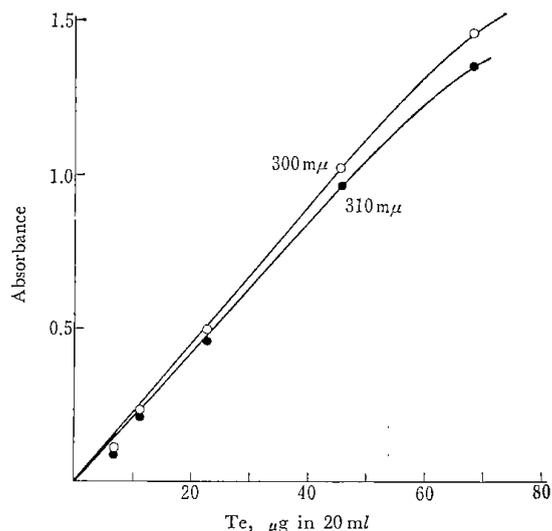


Fig. 5 Calibration curves

Triton X-100 : 0.125%; pH 1.05 ± 0.05 ; PDTC : $6.1 \times 10^{-3} M$

3.4 共存イオンの影響

テルル 22.6 μg をビーカーにとり, これに 2.2*N* 塩酸 2 ml を加える. さらに各種濃度のイオンを加えてかき混ぜる. 以下 3.3 の操作に従って発色を行ない, 300 $m\mu$ または 310 $m\mu$ での吸光度を測り, 各種イオンの影響を調べた結果の一部を Table I に示す. Table I にあげた塩類はおもに PDTC と反応しないかまたは有色の沈殿を生成しないものである. Table I からわかるように, 酢酸-酢酸アンモニウム緩衝溶液を加えた場合 (pH 4.7) のほうが, 溶液の吸光度に対して共存塩の影響がやや大きい.

有色沈殿を生成するようなものは当然妨害が予想され, その場合はあらかじめ分離の必要がある. たとえば鉄イオンは PDTC と黒色の沈殿を生成するため, 微量の共存も許容できない. したがって, 共存する鉄はあらかじめなんらかの方法で除去する必要がある. その方法としてクペロンによる抽出分離法について検討した. 約 1.2*N* 塩酸酸性にした試料溶液を分液漏斗にとり, 一方 1.2*N* 塩酸溶液中 (0.6 g/20 ml) のクペロンをクロロホルム 20 ml で抽出し, 分離したクロロホルム相を脱脂綿で脱水してさきの分液漏斗に加えて 5 分間振とうする. 有機相を捨てたのち, ふたたびクペロン含有クロロホルム溶液を加えて鉄を抽出する. この操作を鉄-クペロン錯体による呈色が有機相で認められなくなるまでくりかえす. 2~3 回ぐらいの操作でじゅうぶんである. 6*N* 塩酸 3 ml を加えたのちクロロホルムを用いて, 有機相が無色になるまで水相を洗浄する. 有機相を分離後, 水相

Table I Effect of diverse ions on absorbance at 300 m μ

Ion	Added as	Amount of ion added	Absorbance at 300 m μ		
			Final pH 1.05 \pm 0.05	4.7	
—	—	—	0.46	0.45	
Cl ⁻	HCl	{ 0.49 g	0.47	0.45	
		{ 0.97	0.46		
		{ 1.95	0.46		
SO ₄ ²⁻	H ₂ SO ₄	{ 0.42	0.46	0.45 ₅	
		{ 1.06	0.46	0.45 ₂	
		{ 2.12	0.45 ₅		
Na ⁺	NaCl	{ 0.138	0.47 ₅	0.44 ₅	
		{ 0.246	0.47		
		{ 0.345	0.47		
K ⁺	KCl	{ 0.234	0.47	0.45	
		{ 0.352	0.46		
		{ 0.587	0.46		
Ca ²⁺	CaCl ₂ ·2H ₂ O	{ 0.041	0.46	0.47	
		{ 0.201	0.47		
		{ 0.41	0.47		
Mg ²⁺	MgCl ₂ ·6H ₂ O	{ 0.024	0.46	0.45 ₅	
		{ 0.121	0.47		
		{ 0.243	0.47 ₅		
PO ₄ ³⁻	KH ₂ PO ₄	{ 0.095	0.46	0.44 ₅	
		{ 0.475	0.43		
		{ 0.949	0.42 ₅		
Al ³⁺	(NH ₄) ₂ SO ₄ Al ₂ (SO ₄) ₃ ·24H ₂ O	{ 0.3 mg	0.46	0.42	
		{ 1.5	0.46		
		{ 3.0	0.40		
NO ₃ ⁻	NH ₄ NO ₃	{ 0.62	0.45	0.52	
		{ 1.24	0.47 ₅		
		{ 3.1	0.50 ₂		
Mn ²⁺	MnCl ₂ ·4H ₂ O	{ 0.0056	0.42	0.46	
		{ 0.13			0.46 ₃
		{ 0.32			0.46 ₈
Zn ²⁺	ZnCl ₂	{ 17 μ S	0.45	0.46	
		{ 35	0.46		
		{ 52	0.46		
Cd ²⁺	CdCl ₂ ·2½H ₂ O	{ 1.1	0.47	0.43 ₅	
		{ 2.3	0.48		
		{ 3.4	0.50		
Se ⁴⁺	SeO ₂ in HCl	{ 0.36	0.46	0.46	
		{ 0.72	0.47		
		{ 1.22	0.49		
As ³⁺	As ₂ O ₃ in HCl	{ 3.7	0.46 ₅	0.44	
		{ 7.5	0.57		

Te : 22.6 μ g in 20 ml

および洗液を水浴上で蒸発乾固する。2.2N 塩酸 2 ml で残さを溶解後前述の方法に従って呈色操作をし (pH 1.05) 300 m μ でその吸光度を測定した結果を Table II に示す。本法により、鉄中のテルルの定量が可能である

Table II Separation of tellurium from iron (III)

Fe ³⁺ (mg)	Absorbance at 300 m μ
0	0.46
5.58	{ 0.45 ₅
	{ 0.46
	{ 0.46
11.17	{ 0.46
	{ 0.46
	{ 0.46
27.92	{ 0.45
	{ 0.46
55.8	{ 0.46
	{ 0.47

Te : 22.6 μ g in 20 ml

ことを確かめた。

さらに、鉄イオンのほかに数種の金属イオンがかなり多量に共存する場合についても検討した。操作法は Fig. 6 に従った。得られた結果は Table III に示すとおりで、満足すべきものであった。

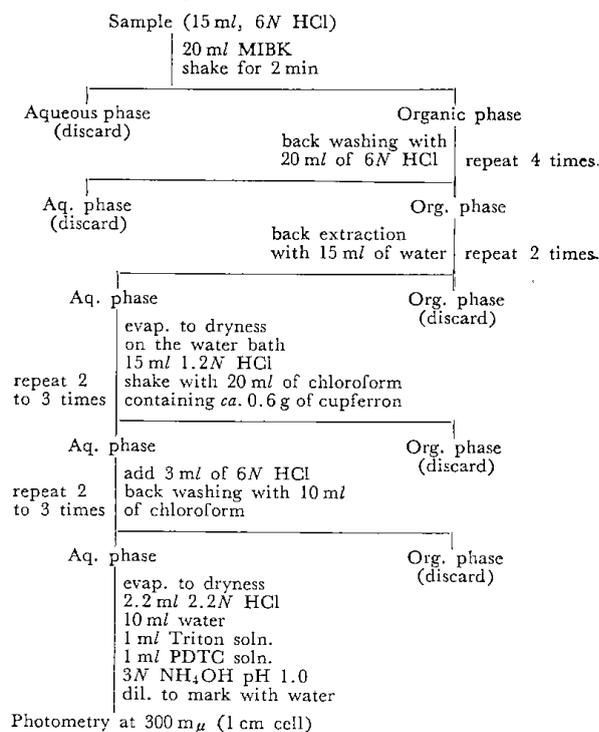


Fig. 6 Scheme of the separation procedure of tellurium from iron, nickel, zinc, cadmium and copper

Table III Determination of tellurium in synthetic sample containing iron, nickel, zinc, cadmium and copper

Amount of ion added (mg)	Tellurium	
	Taken (μ g)	Found (μ g)
Fe ³⁺ 55.9	22.6	22.6
Ni ²⁺ 58.7		22.6
Zn ²⁺ 64.5		22.3
Cd ²⁺ 56.2		22.1
Cu ²⁺ 63.2		22.1
	4.5	21.8
		4.5
		4.4
		4.4
		4.3

本法によりビスマスやコバルトのイオン⁶⁾、マンガンイオン、リン酸、硝酸の各イオンなどの妨害は容易に除きうるであろうが、セレンやヒ素の妨害を除去すること

は困難と思われる。このことに関しては別に検討する予定である。

4 検 討

トリトン X-100 の存在でテルル-PDTC 錯体が可溶化する原因として二つのことが考えられる。一つは界面活性剤の共存で、生成した錯体の沈殿粒子がきわめて微細になり、見かけ上均一溶液に見えるということであり、他は界面活性剤が水溶液中でミセルを形成し、そのミセルの中に錯体が溶解することである。かなり広い濃度範囲にわたってベールの法則が成立することや、発色操作の際の容積を多少変えても最終容積を一定にすればその吸光度が変わらないこと、テルル-PDTC 錯体がトリトン X-100 に容易に溶解し、見かけ上本実験で得られたと同様の呈色を示すことなどから、この錯体の可溶化現象は、水中で生成したトリトン X-100 のミセルへの溶解として理解すべきであろう。

テルルの酸化状態を6価、4価および2価の状態にして PDTC との反応を検討した。

6価テルルとは見かけ上まったく反応を示さないこと、また、3・3の操作に従った場合、Table III に示すように、4価テルルの定量に妨害を与えないことなどから、6価テルルは PDTC と錯体を生成しないといえよう。

Table IV Effect of hexavalent tellurium on absorbance at 300 m μ

Te ⁶⁺ (mg)	Absorbance
—	0.46
25.5	0.46
127	0.47
255	0.47 ₆

Te⁴⁺: 22.6 μ g in 20 ml; Final pH: 1.05 \pm 0.05

黄色錯体中でのテルルの酸化状態が2価に還元されていることも考えられるので、Na₂TeS₄O₆を合成して⁷比較した。2価テルルも PDTC と反応して水中で沈殿を生成し、この沈殿がメチルイソブチルケトン (MIBK) に溶解するが、その沈殿の色や MIBK への抽出の様相には外見上かなりの差が認められる。

明確な結論は今後の研究を待たなければならないが、4価テルルは PDTC により2価に還元されることはないものと推定される。

本吸光度法はかなり高い感度をもつが、選択性が劣り共存物質の妨害を受けやすい。しかし、適当な分離法を併用すればかなりの応用面が期待できる。

文 献

- 1) K. Gleu, R. Schwab : *Angew. Chem.*, **62A**, 320 (1950).
- 2) H. Malissa, E. Schöffmann : *Mikrochim. Acta*, **1955**, 187.
- 3) 進藤英二, 森藤 守 : 化学の領域, **21**, 206 (1967).
- 4) C. E. Mulford : *Atomic Absorption Newsletter*, **5**, 88 (1966); *Chem. Abstr.*, **65**, 19291 (1966).
- 5) J. Y. L. Wu, H. A. Droll, P. F. Lott : *Atomic Absorption Newsletter*, **7**, 90 (1968); *Chem. Abstr.*, **70**, 43819 (1969).
- 6) 伊藤三郎, 林謙次郎, 太泰康光 : 本誌, **12**, 257 (1963).
- 7) J. C. Bailar, Jr. : "Inorganic Syntheses", Vol. IV, p. 88 (1953), (McGraw-Hill Book Co., Inc., New York).

☆

Ultraviolet spectrophotometric determination of tellurium (IV) with pyrrolidinedicarbodithioic acid. Kenjiro HAYASHI, Yoshiaki SASAKI, Michio NAKANISHI* and Saburo ITO** (*Faculty of Literature and Science, Yamaguchi University, Yamaguchi-shi; **Government Industrial Development Laboratory, Hokkaido, Sapporo-shi)

Pyrrolidinedicarbodithioic acid (PDTC) forms a sparingly soluble precipitate with quadrivalent tellurium. This precipitate dissolves in methyl iso-butyl ketone (MIBK) and other organic solvents. The complex in organic solvent is unstable, and the fading occurs rapidly. However, tellurium (IV) reacts with PDTC to form a yellow water-soluble complex in the presence of surface active agent such as Triton X-100 (alkylaryl polyether alcohol). It is assumed that the solubilization of the complex is caused by the resolution of it into micelles formed in water, because the sparingly soluble precipitate dissolves easily in pure Triton X-100 and its solution gives a similar coloration. The water-soluble complex was stable and Beer's law held for 5 to 70 μ g of tellurium in 20 ml of the aqueous solution containing 1 ml of 0.83 % Triton X-100 solution and 1 ml of 6.1 \times 10⁻³ M PDTC solution at pH 1.0 or 4.7. The apparent molar extinction coefficients at 300 m μ and 310 m μ were 5.31 \times 10⁴ and 4.86 \times 10⁴, respectively.

The interference from iron was removed by extracting iron as the cupferrate complex and that from nickel, zinc, cadmium and copper was avoided by extracting tellurium with MIBK.

(Received May 25, 1970)

1.4 ニッケル(II)-6-(2-チアゾリルアゾ)ナフトール キレート の 溶 媒 抽 出 速 度

(1972年11月8日受理)

伊藤三郎・原口謙策・山田勝利・中川孝一*

6-(2-チアゾリルアゾ)ナフトール (TAN) のクロロホルム溶液を用いる水相からのニッケル(II)の溶媒抽出機構を pH 範囲 5.8~7.1, およびイオン強度 $\mu=0.1$ において調べた。

ふりまぜ速度 330 strokes/min 以上では化学反応律速となり, ニッケル(II), TAN, 水素イオン濃度について1および-1であり, 水相中におけるニッケルと TAN の1:1キレート生成反応が律速段階であった。この反応の速度定数は 298°K において $2.5 \times 10^6 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ であり, さらにこの速度定数の温度変化から活性化パラメーターとして, $E_a=13 \text{ kcal/mol}$, $\Delta H^\ddagger=12.4 \text{ kcal/mol}$, $\Delta F^\ddagger=8.5 \text{ kcal/mol}$, $\Delta S^\ddagger=13.0 \text{ e. u.}$ の値が得られた。

従来報告されているニッケル(II)の1:1錯体生成反応速度に比して, ニッケル-TAN 系の大きな生成速度についてニッケルと TAN の外圏錯体のニッケルに配位している水の脱離が律速するというモデルから検討を加えた。

なお, pH 緩衝剤として水相に加えたリン酸イオンの抽出速度に対する影響を明らかにしたが, 緩衝剤濃度と抽出速度の関係から外挿法によりこの影響を除いた。

1 緒 言

水相中の金属イオンを, キレート試薬を含む有機溶媒を用いて抽出するさいの律速反応については, すでにいくつかの研究が報告されごく少数の例外を除いて, 水相中における1:1キレートの生成反応であると報告されている。たとえば, Freiser らはジチゾン, およびその誘導体を用いてコバルト(II), ニッケル(II), および亜鉛(II)を抽出するさいの機構を調べ, 亜鉛と2-ナフチルチオカルバゾンの場合に1:2キレート生成反応が律速する例を除いて, 1:1キレート生成反応が律速し, ニッケル(II)については, その速度定数は温度 25°C において $10^8 \sim 10^6 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ であると報告している¹⁾²⁾。

一方, 錯体生成反応に関しては金属イオンからの水和水分子の脱離反応が律速段階であり, また, この反応以前に金属イオンと配位子の外圏錯体の生成反応が存在することがよく知られている³⁾⁴⁾。溶媒抽出機構の研究においても, 1:1キレート生成反応の速度定数が水と金属イオンからの配位水分子の解離速度 k_{H_2O} と一致する場合が多いことから, 真の律速段階は配位水分子の解離反応であること, また, この解離反応以前には金属イオンと配位子との外圏錯体の生成平衡が存在することも報告されている³⁾。

- * 工業技術院 北海道工業開発試験所, 札幌市豊平区東月寒
- 1) B. E. McLellan, H. Freiser, *Anal. Chem.*, **36**, 2263(1964).
 - 2) Joon S. Oh, H. Freiser, *ibid.*, **39**, 295(1967).
 - 3) M. Eigen, R. W. Wilkins in "Mechanisms of Inorganic Reaction." *Advances in Chemistry Series*, No. 49, American Chemical Society, Washington, D. C., 1955.
 - 4) N. Sutin, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **17**, 119(1966).

本報では, ジチゾンにくらべて速い抽出速度をもつが従来研究例の少ない6-(2-チアゾリルアゾ)ナフトール(以下 TAN と略記する)のクロロホルム溶液を用いるニッケル(II)の抽出機構を明らかにし, さらに各種温度における律速反応の速度定数を求めようと試みた。なお, 水相の水素イオン濃度を一定にたもつために用いる緩衝剤の抽出速度に対する影響についてはあまり検討されていなかったが, この影響についても検討を加えた。また, TAN の酸解離定数 K_a , および水とクロロホルム相間の分配係数 K_{DR} の測定も行なったので報告する。

2 試薬および装置

2.1 試 薬

ニッケル(II)原液は特級硝酸ニッケルを水に溶解し, 濃度は EDTA 滴定法で標定した。この原液は使用する時に $5.0 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$ になるよう希釈して用いた。

TAN のクロロホルム溶液は同仁薬化製高純度 TAN (純度 99% 以上) をさらにエタノール中で再結晶し, 使用直前に蒸留精製したクロロホルムに溶解して用いた。濃度は $2.5 \times 10^{-3} \sim 7.5 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ とした。

その他, イオン強度を調節するために用いた過塩素酸ナトリウム, pH 緩衝剤として用いたリン酸二水素カリウム, およびリン酸一水素ナトリウムは特級品, あるいは特級品を再結晶法で精製して用いた。

2.2 装 置

抽出操作は 100 ml の外筒つき分液漏斗とイワキ KM 式シェーカーを用いて行ない, ふりまぜ数はマイクロスイッチとマグネ

(14)

チックカウンターでかぞえた。温度はエコーハーケ NBs 型恒温水槽を用いて分液漏斗の外筒に一定温度の水を循環させ、目的温度 $\pm 0.05^\circ\text{C}$ にたもった。吸光度の測定には日立製 139 型分光光度計、pH の測定にはベックマンエキスパンドマチック SS-2 型を用いた。

3 実験方法

3.1 抽出法による TAN の酸解離定数、および分配係数の測定
水溶液相中の配位子濃度 (解離 TAN イオン) を知るために TAN の酸解離定数 K_a と水-クロロホルム相間の分配係数 K_{DR} を溶媒抽出法で求めた。すなわち、この二つの平衡定数と水-クロロホルム相間の分配比 D の間には次式の関係がある。いろいろの水素イオン濃度の水溶液 (イオン強度 $\mu=0.1$) と TAN のクロロホルム溶液をふりまぜ、両相を遠心分離したのち、水相を分取し pH を 13.5 に調節したのち、535 nm における TAN の吸光度を測定して水相の TAN 濃度を求めた。

$$D = \frac{K_{DR}[\text{H}^+]}{K_a + [\text{H}^+]} \quad (1)$$

クロロホルム相の TAN 濃度は得られた水相の濃度と初濃度との収支から求め、この両者から各 pH における TAN の分配比 D を求めた。得られた分配比 D の逆数を $1/[\text{H}^+]$ に対してプロットし、水素イオン濃度の大きい範囲で分配比が $1/[\text{H}^+]$ に無関係で一定となる部分から K_{DR} の値を求め、さらに水素イオン濃度の小さい範囲の直線の勾配から K_a/K_{DR} の値を求め、両者から酸解離定数 K_a を求めた⁵⁾。

3.2 抽出速度の測定

ニッケル (II) の濃度 $5.0 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$ 、リン酸塩緩衝剤濃度 $1 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ 、イオン強度 $\mu=0.1$ の水溶液 50 ml を分液漏斗に取り、 $1 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ の TAN のクロロホルム溶液 10 ml を加え、一定温度でふりまぜる。両相を分離しクロロホルム相について 595 nm における吸光度を測定し、あらかじめ求めた検量線から抽出されたニッケル (II) の量を求めた。水相のニッケル (II) 濃度は抽出された量と初濃度との収支から求めた。なお、図 2 に示すようにこの方法ではふりまぜる前に抽出されるニッケル (II) は無視し得る。

4 実験結果

4.1 TAN の分配係数、および酸解離定数

3.1 の実験は 288, 293, 303, および 308 K の各温度で行ない、得られた K_{DR} と K_a の値を表 1 に示す。

TAN の酸解離定数にはすでに報告があるが、いずれも TAN の溶解度を高めるために水とアルコール、またはジオキサンとの混合溶媒を用いて吸光度法により測定したものであって表 1 の値との間には pK として 1 程度の相違が見られる⁶⁾⁷⁾。

4.2 抽出速度におよぼすふりまぜ速度の影響

抽出速度におよぼすシェーカーのふりまぜ速度の影響を調べた。抽出速度は 30 分ふりまぜたのちの有機相の 595 nm における吸光度で示した。抽出操作は 3.2 にしたがって pH 6.49、温度

5) G. K. Schweitzer, J. L. Mottern, *Anal. Chim. Acta*, 26, 120 (1962).

6) 中川元吉, 和田弘子, 日化, 83, 1185 (1962).

7) 川瀬 晃, 分析化学, 13, 553 (1964).

Table 1 Distribution coefficient and acid dissociation constant

Temperature ($^\circ\text{K}$)	$\log K_{DR}$	pK_a
288	3.98	10.24
293	3.85	10.33
298	3.64	10.51
303	3.54	10.61
308	3.45	10.58

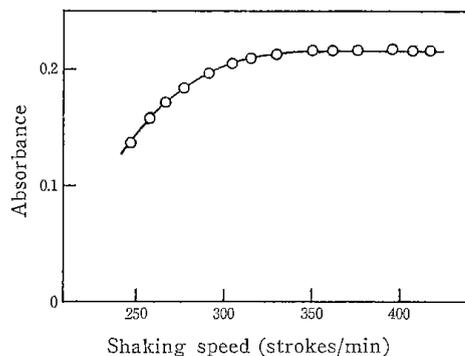


Fig. 1 Effect of shaking speed on absorbance of organic phase at 595 nm after 30 minutes shaking

$[\text{Ni}^{2+}]_{a,t=0} : 5.0 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$, $[\text{HR}]_0 : 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$, pH : 6.49, Temperature : 303 K

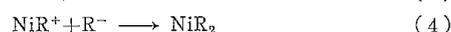
は 303 K で行なった。結果は図 1 に示す。

シェーカーのふりまぜ速度 330 回/分まではふりまぜ速度の増加とともに抽出速度も増加し、この範囲では 2 相間の物質移動が抽出速度に関与している。一方、ふりまぜ速度 330 回/分以上では抽出速度は一定となり、この範囲では化学反応律速と考えられる。

したがって以下の実験ではシェーカーのふりまぜ速度は 355 回/分で行なった。

4.3 律速反応

4.3.1 ニッケル (II) 濃度に関する反応次数: TAN のクロロホルム溶液を用いるニッケル (II) の溶媒抽出はいくつかの反応からなり立っているが、これらの反応のうちクロロホルム相から水相への TAN の分配、および水相からクロロホルム相へのニッケル (II) TAN キレート分配などの物質移動の過程は律速反応とはならない。したがって律速反応となり得るのは TAN の解離反応 ((2) 式) とキレート生成反応 ((3)~(4) 式) であるが、TAN の水相における解離反応はきわめて速い反応であるから、全反応を律速するのはニッケル (II) と TAN の 1:1 キレート生成反応 ((3) 式)、または 1:2 キレート生成反応 ((4) 式) のいずれかであると考えられる。



そこで律速反応を明らかにするためにまずニッケル (II) に関する反応次数を調べた。操作は 3.2 にしたがって、pH=7.12、TAN 濃度 $1.3 \times 10^{-4} \sim 2.5 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ 、温度 298 K で行なった。結果は図 2 に示すようにいずれの TAN 濃度の場合も $\log [\text{Ni}^{2+}]_{a,t=0}/[\text{Ni}^{2+}]_{a,t}$ は時間 t に対して直線関係を与え、ニッケル

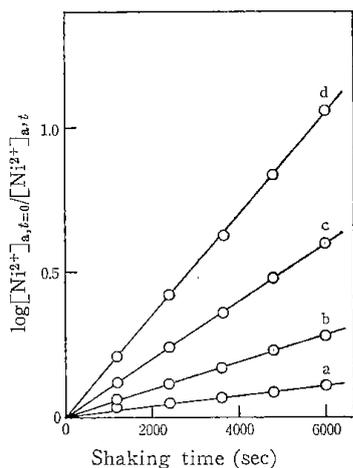


Fig. 2 Rate of extraction of nickel (II) ion using chloroform solution of TAN

$[\text{Ni}^{2+}]_{a,t=0} : 5.0 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$
 $[\text{HR}]_0 (\text{mol/l})$ —
 a : 5.0×10^{-4} , b : 1.0×10^{-3} , c : 1.7×10^{-3} ,
 d : 2.5×10^{-3}
 pH : 7.12, Temperature : 298°K

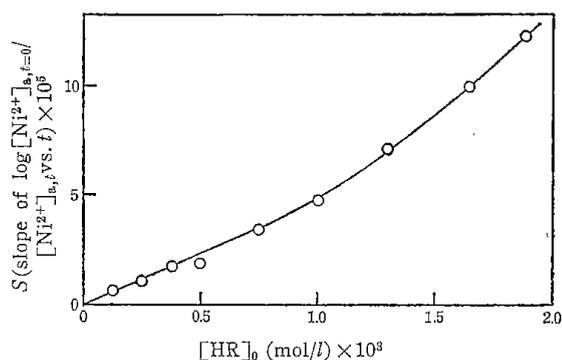


Fig. 3 Rate of extraction as a function of concentration of TAN

$[\text{Ni}^{2+}]_{a,t=0} : 5.0 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$
 pH : 7.12, Temperature : 298°K

ル (II) の濃度に関する次数は +1 であった。

4.3.2 TAN 濃度に関する次数：図2の結果を用い、それぞれの直線の勾配 S を TAN 濃度に対してプロットして図3の結果を得た。さらにこの結果をもとに対数法で次数を求めたところ、TAN 濃度が 10^{-3} mol/l 以下の低濃度範囲では1次、高濃度範囲では1.3次であった。

4.3.3 緩衝剤の影響：pH とイオン強度をそれぞれ 7.02, および 0.1 に一定とし、リン酸塩緩衝剤濃度のみを $5 \times 10^{-3} \sim 4 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ の間に変化させた実験を行ない、時間 t に対し $\log [\text{Ni}^{2+}]_{a,t=0} / [\text{Ni}^{2+}]_{a,t}$ をプロットしたグラフの直線の勾配 S と緩衝剤濃度との関係を求めた。得られた結果は図4で緩衝剤が速度に対し負の影響を与えていることがわかった。

図4の直線をリン酸塩緩衝剤濃度を0に外挿した切片から S の値を求めることにより、この影響を除くことができる。

4.3.4 水素イオン濃度に関する次数：4.3.3の実験を pH 6.6, および 6.8 で行ない、リン酸塩緩衝剤濃度を0に外挿した切片か

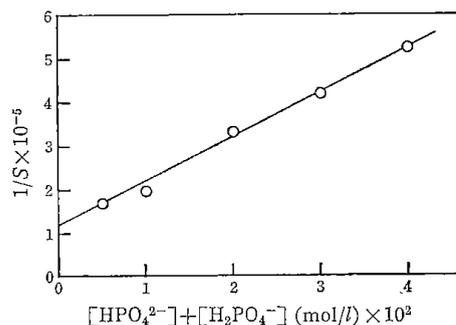


Fig. 4 Effect of buffer on the rate of extraction

$[\text{Ni}^{2+}]_{a,t=0} : 5.0 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$
 $[\text{HR}]_0 : 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$
 pH : 7.02, Temperature : 298°K

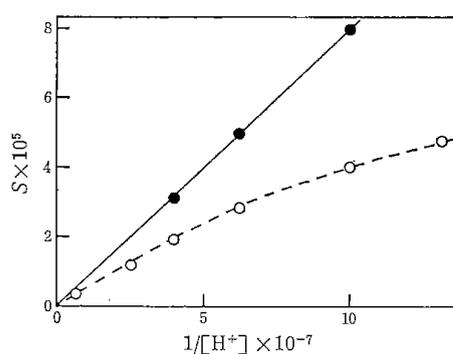


Fig. 5 Rate of extraction as a function of $[\text{H}^+]$

$[\text{Ni}^{2+}]_{a,t=0} : 5.0 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$
 $[\text{HR}]_0 : 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$
 Temperature : 298°K
 —●— : $[\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 0$
 --○-- : $[\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$

ら S の値を求め、この値を $1/[\text{H}^+]$ に対してプロットして図5の結果を得た。また、リン酸塩緩衝剤濃度を $1 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ で抽出速度の測定をし、得られた結果を図5に破線で示した。リン酸塩緩衝剤が無視できない影響をもっていることが明らかとなった。水素イオン濃度に関する次数は図5中の実線が原点を通る直線であることから -1.0 次である。

4.3.5 律速反応と速度定数：TAN 濃度が 10^{-3} mol/l 以下の条件ではニッケル (II), TAN, および水素イオンについて1次、あるいは -1 次の反応次数であるから、律速反応は (3) 式に示す 1:1 キレート生成反応である。したがって速度式は (5) 式で示され、さらに積分して (6) 式が得られる。

$$-\frac{d[\text{Ni}^{2+}]_a}{dt} = k[\text{Ni}^{2+}]_a[\text{R}^-]_a = k \frac{K_a [\text{Ni}^{2+}]_a [\text{HR}]_0}{K_{\text{DR}} [\text{H}^+]} \quad (5)$$

$$2.303 \frac{1}{t} \cdot \log \frac{a}{a-x} = k \frac{K_a [\text{HR}]_0}{K_{\text{DR}} [\text{H}^+]} \quad (6)$$

a : ニッケル (II) の初濃度

x : 時間 t におけるニッケル (II) の濃度

図5の実線の勾配は (6) 式から $k \cdot K_a [\text{HR}]_0 / 2.303 K_{\text{DR}}$ であるから、4.1 で求めた K_a , および K_{DR} の値から速度定数 k の値を求めた。得られた k は $2.5 \times 10^6 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ であった。

Table 2 Thermodynamic data

E_a : 13.0 kcal/mol
 ΔH^\ddagger : 12.4 kcal/mol
 ΔF^\ddagger : 8.5 kcal/mol
 ΔS^\ddagger : 13.0 e. u.

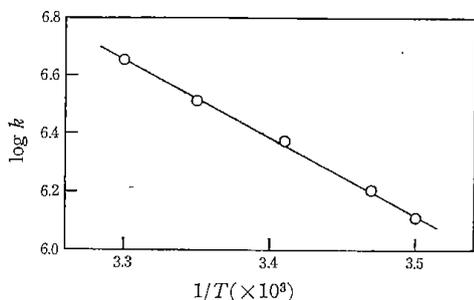


Fig. 6 Arrhenius plot

4.4 活性化パラメーター

速度定数 k を 286~303°K の間で求め、その温度依存性を調べた。結果は図 6 に示すように、 k は $1/T$ に対しよい直線性を示した。

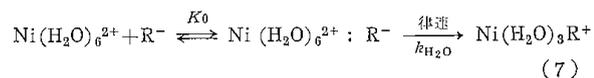
この結果をもとに Arrhenius の活性化エネルギー E_a 、活性化エンタルピー ΔH^\ddagger 、活性化自由エネルギー ΔF^\ddagger 、および活性化エントロピー ΔS^\ddagger を求め表 2 に示す。

5 結果の考察

5.1 反応機構

一般に金属錯体生成反応は錯体を形成しようとする配位子と金属イオンに配位している水分子との交換反応以前にこの水和金属イオンと配位子が外圏錯体を生成する反応が存在する可能性があることが知られている。Eigen⁹⁾ らはニッケル(II) 錯体生成反応は配位水分子の解離反応が律速するが、この律速反応以前に水和金属イオンと配位子の外圏錯体生成反応をともなっていて、1:1 錯体生成反応の速度定数が金属イオンからの配位水分子の解離反応速度 $k_{H_2O} = 3 \times 10^4$ ⁹⁾ よりも大きい場合があることを報告している。

ニッケル(II) と TAN の 1:1 生成反応の速度定数は k_{H_2O} に比してきわめて大きいので、(7) 式に示すように真の律速段階はニッケルイオンからの配位水分子の脱離反応であるが、それ以前に速度の速い中間体生成反応をともなつた、いわゆる Eigen 機構で進行するものと考えられる。したがって、測定した速度定数 k は (8) 式の内容をもつことになり、見かけ上大きな速度定数を与えているものと思われる。



$$k = K_0 \cdot k_{H_2O} \quad (8)$$

水分子の解離速度は外圏錯体の生成によって変化しないものとする、生成定数 K_0 は 8×10 となり、(9)~(11) 式から得られる +2 価イオンと -1 価イオンから成るイオン会合体の生成定数 $K_t = 2(\mu = 0.1)$ にくらべて非常に大きな値であり、単純なイオン会合体ではないことが明らかである。これはニッケル(II)

8) R. E. Connik, D. Fiat, *J. Chem. Phys.*, **44**, 4103(1966).

イオンが軌道によって TAN と π 結合し、イオン会合体にくらべて生成定数が増大したものと考えられるが、この点については TAN の類似化合物を用いた場合のニッケル錯体の生成速度とそれら配位子の Hammett の σ 値との関連について今後さらに検討が必要であると考えられる。

$$K_t = \frac{4\pi Na^3}{3000} \cdot \exp(-U(a)/kT) \quad (9)$$

$$U(a) = -\frac{z_1 z_2 e^2}{aD} - \frac{z_1 z_2 e^2 \kappa}{D(1 + \kappa a)} \quad (10)$$

$$\kappa^2 = \frac{8\pi N e^2 \mu}{1000 D k T} \quad (11)$$

ここで、 N : Avogadro 数、 a : イオン間距離、 k : Boltzmann 定数、 e : 電子の電荷、 D : 誘電率、 μ : イオン強度、 T : 絶対温度、 z_1, z_2 : 両イオンの電荷である。

このように 1:1 キレート生成反応の速度定数が k_{H_2O} より大きい例は、ジチゾン誘導体を用いるニッケル(II) イオンの溶媒抽出機構の研究においても見られ、di-*p*-methoxy-phenyl-thiocarbazon と di-*p*-iodophenyl-thiocarbazon の系がそれぞれ 7×10^4 、および $1.3 \times 10^6 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ であり、これらの反応はいずれも Eigen 機構で進行すること、速度定数は外圏錯体の生成定数と k_{H_2O} との合成値となっていることを Freiser らは報告している²⁾。

5.2 高 TAN 濃度範囲における反応

10^{-3} mol/l 以上の TAN 濃度では TAN 濃度に関する次数は 1.3 次であり、水素イオン濃度に関する次数にくらべて大きい値である。このような例は表 3 に示すようにニッケル(II)、コバルト(II)、および亜鉛(II) の di-aryl-thiocarbazon を用いる溶媒抽出の研究結果にも見られるが、明確な解釈はなされていない。

4.3.2 の実験結果に基づき TAN 濃度が 10^{-3} mol/l 以上の範囲における速度式を立てると (12) 式に示すように 2 項からなる式が得られる。

$$-\frac{d[Ni^{2+}]_a}{dt} = k[Ni^{2+}]_a[R^-]_a + k'[Ni^{2+}]_a[R^-]_a[HR]_0 \quad (12)$$

右辺第 2 項は生成した 1:1 錯体 $[Ni(H_2O)_5R^+]$ と解離していない TAN とが 1:2 錯体を生成する反応の速度が全反応速度に影響を与えていることを示している。これはニッケルイオンが 1:1 錯体を形成するとトランス効果により残っている配位水分子を解離しやすくなっているが、この反応は +1 価の 1:1 錯体

Table 3 Reaction order for metal complexes

Metal	Reagent	Reaction order in	
		$[HR]_0$	$[H^+]$
Nickel(II)	Dithizone ^{a)}	1.10	-0.82
"	Di- <i>p</i> -naphthyl-thiocarbazon ^{a)}	1.35	-0.78
"	TAN	1.30	-1.0
Zinc(II)	Di- <i>p</i> -naphthyl-thiocarbazon ^{a)}	1.30	-1.13
"	Di- <i>p</i> -methoxy-phenyl-thiocarbazon ^{b)}	1.20	-1.0
"	Di- <i>m</i> -trifluoro-methyl-phenyl-thiocarbazon ^{b)}	1.20	-1.0

a) Ref: 1). b) Ref: 2).

Table 4 Formation constant K_c of the nickel (II) phosphate complex

pH	$K_c = \frac{[\text{NiHPO}_4]}{[\text{Ni}^{2+}][\text{HPO}_4^{2-}]}$
6.41	2.68×10^2
6.56	1.34×10^3
6.81	2.16×10^2
Average	2.10×10^2

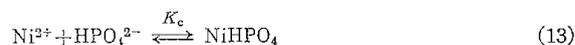
と電気的中性の配位子の反応であるから、1:1 錯体生成反応に比べて小さい速度定数しかもたない反応であり、したがって TAN 濃度が高くなり 1:1 錯体の生成量が多くなるにつれて、この 1:2 錯体生成反応が律速段階となってくるためと考えられる。

5.3 緩衝剤の影響について

金属イオンの溶媒抽出速度に対する緩衝剤の影響についてはあまり検討されていなかった。

本報ではリン酸塩緩衝剤が速度に対して影響していることを明らかにしたが、この影響は水溶液相におけるニッケル (II) とリ

ン酸塩緩衝剤との錯体生成によるニッケル (II) の減少に基づくものと考えられる。図 5 は pH が高いほどリン酸塩緩衝剤の影響が大きいことを示し、さらに図 4 において $1/S$ と緩衝剤濃度の関係が直線であることから、この錯体生成反応は (13) 式に示すようにニッケル (II) とリン酸一水素イオンの 1:1 錯体の生成反応であると考えられる。これらの関係を考慮すると、リン酸塩緩衝剤の存在下における速度式としては (14) 式が得られる。



$$-\frac{d[\text{Ni}^{2+}]_a}{dt} = k \cdot \frac{K_a[\text{Ni}^{2+}]_a[\text{HR}]_0}{K_{DR}[\text{H}^+]} \cdot \frac{1}{1 + K_c[\text{HPO}_4^{2-}]} \quad (14)$$

リン酸二水素イオンの酸解離定数 (pK_a) を 6.83 とし、各 pH におけるリン酸一水素イオンの濃度を求めることにより錯体生成定数 K_c を算出することができる。得られた値は表 4 に示すが平均値は 2.1×10^2 であった。この値は錯体生成定数としては小さいが、(9)~(11) 式から得られる +2 価イオンと -2 価イオンのイオン会合定数 $K_0=14$ よりは大きく単純なイオン会合体ではないことを示している。

Kinetics and Mechanism of Extraction of Nickel(II) with 6-(2-Thiazolylazo)naphthol

Saburo Iro, Kensaku HARAGUCHI, Katsutoshi YAMADA
and Koichi NAKAGAWA

Government Industrial Development Laboratory, Hokkaido ;
Higashi-Tsukisamu, Toyohira-ku, Sapporo, Japan

The kinetics of extraction of nickel(II) from aqueous solution, using chloroform solution of 6-(2-thiazolylazo)naphthol(TAN), was studied spectrophotometrically in the pH range 5.8~7.1 and at an ionic strength $\mu=0.1$.

In a sufficiently high shaking speed region, the extraction was controlled by a chemical reaction in the aqueous phase. The reaction was of first-order with respect to nickel(II), first-order with respect to TAN and inversely, first-order with respect to hydrogen ion, which indicated that the formation of 1:1 chelate in aqueous phase was the rate-determining step. The rate constant of this reaction was found to be $2.5 \times 10^6 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ at 298°K.

The higher rate of the nickel (II)-TAN complexation reaction than that of the reaction in similar nickel(II) systems, already reported, was discussed in terms of a model in which the loss of the first water molecule, coordinated to nickel in the outer-sphere complex, was the rate-determining step. The influence of phosphate ion, added to the aqueous phase as a buffer agent, on the rate of extraction was expelled.

The temperature dependence on the formation rate of the 1:1 chelate was determined and thermodynamic data have been calculated. These values are E_a : 13.0 kcal/mol, ΔH^\ddagger : 12.4 kcal/mol, ΔF^\ddagger : 8.5 kcal/mol and ΔS^\ddagger : 13.0 e.u.

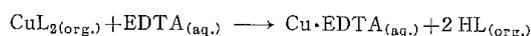
1.5 ビス(2-メチル-8-キノリノラト)銅(II)錯体とエチレンジアミン四酢酸イオンとの配位子置換反応

(1972年5月29日受理)

原口謙策・伊藤三郎*

溶媒抽出法を多座配位子を含む電荷をもたない金属錯体の配位子置換反応の速度論的研究に応用した。

ビス(2-メチル-8-キノリノラト)銅(II)錯体(CuL₂)のクロロホルム溶液とエチレンジアミン四酢酸(EDTA)の水溶液とをふりまぜ、有機相の400 nmにおける吸光度の時間変化を測定することにより逆抽出の速度を追跡し、CuL₂とEDTAとの配位子置換反応を速度論的に検討し、反応経路および律速過程の速度定数を明らかにした。全反応は次式であらわされる。



ふりまぜ速度 340 strokes/min 以上では化学反応が律速し、pH 6.2~7.6 の範囲では CuL₂ と EDTA との直接反応による経路と、水素イオンの関与による CuL₂ の解離を含む経路が併発して進行し、速度式は次式であらわされる。

$$-\frac{d[\text{CuL}_2]}{dt} = \{k_H[\text{H}^+] + k_{\text{H}_2\text{Y}}[\text{H}_2\text{Y}^{2-}] + k_{\text{HY}}[\text{HY}^{\ominus}]\}[\text{CuL}_2]$$

25°C, イオン強度 0.1 における速度定数 k_H , $k_{\text{H}_2\text{Y}}$, k_{HY} はそれぞれ 1.1×10^4 , 4.6×10^{-2} , $3.8 \times 10^{-2} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ であった。

1 緒言

水溶液中の金属錯体と他の配位子との間の配位子置換反応に関する研究はすでに多数行なわれ、その反応機構および律速過程の速度定数などが報告されているが、電荷をもたない錯体の配位子置換反応の解析は錯体の水に対する溶解度が一般に小さいため、通常的手法での研究例は少ない。

本研究は有機溶媒中の電荷をもたない錯体を水溶性の錯体を形成する配位子の水溶液とふりまぜ、有機相から水相への金属の逆抽出の速度を分光光度法によって測定し、電荷をもたない錯体の配位子置換反応の機構を解明し、さらに律速過程の速度定数を求めようと試みたものである。

本報では、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)銅(II)錯体(以下 CuL₂ と略記する)のクロロホルム溶液からエチレンジアミン四酢酸(以下 EDTA, H₄Y と略記する)の水溶液に銅(II)を逆抽出する速度を測定することにより、CuL₂ と EDTA との配位子置換反応の機構を解析した結果を報告する。

2 実験

2.1 試薬

2-メチル-8-ヒドロキシキノリン(以下 HL と略記する)は特級品を蒸留精製したクロロホルム溶液から再結晶を3回くり返して精製した。

EDTA は二ナトリウム塩特級品を水溶液から再結晶を3回くり返したものをういて原液を調整した。その濃度は金属カドミウム(99.999%)を希硝酸に溶解して調製した標準カドミウムを用いて BT 指示薬によるキレート滴定法¹⁾で決定した。

銅(II)溶液は硝酸銅(II)三水塩特級品を水に溶解し、PAN を指示薬として EDTA によるキレート滴定法²⁾で濃度を決定した。

緩衝溶液に用いたリン酸二水素カリウム、リン酸一水素二ナトリウム、およびイオン強度調整のために用いた過塩素酸ナトリウムはそれぞれ特級品の水溶液から再結晶して精製した。

有機相の脱水に用いた無水硫酸ナトリウムは特級品を乾燥しただけである。

クロロホルムは特級品を蒸留し、水はイオン交換樹脂を通したものをさらに石英製二段蒸留装置で蒸留することにより、それぞれ精製して用いた。

2.2 装置および実験操作

反応容器として 100 ml の外筒つき分液漏斗を用いた。温度は Eko Haake NBS 型恒温水循環装置から分液漏斗の外筒に、25 ± 0.05°C の水を循環させて一定にたもった。ふりまぜ操作は分液漏斗5本掛けのイワキ KM 式万能シェーカーで行なった。ふりまぜ速度はマイクロスイッチとマグネチックカウンターを用いて測定した。吸光度の測定には日立 139 型分光光度計に光路長 2 cm のガラス製セルを使用し、pH の測定には Beckman Ex-pandomatic SS 2 型 pH メーターを使用した。

逆抽出速度の測定は分液漏斗5本を用い、一定時間ごとに1本ずつ有機相の CuL₂ の濃度の時間変化を求めて行なった。CuL₂ のクロロホルム溶液 20 ml と所定濃度の EDTA 水溶液 20 ml とを一定時間ふりまぜたのち、2分間静置して二相を分離し、有機相をピーカーにとり、無水硫酸ナトリウム 1.0 g を加え、さらに脱水したものの 400 nm における吸光度を測定して有機相の

1) 上野景平, “キレート滴定法”(第9版), 南江堂(1962) p. 238.

2) 上野景平, “キレート滴定法”(第9版), 南江堂(1962) p. 253.

* 工業技術院北海道工業開発試験所, 札幌市豊平区東月寒

CuL₂ の濃度を調べた。無水硫酸ナトリウムを用いることによる吸光度の変化はないことをあらかじめ確認した。

CuL₂ のクロロホルム溶液は銅(II)水溶液と HL のクロロホルム溶液とを pH 6 で 20 分間ふりまぜて銅(II)を抽出したものをを用いた。その濃度は 2.13×10^{-5} mol/l, 金属と結合していない遊離の HL の濃度は 5.04×10^{-4} mol/l である。

EDTA の水溶液は、 2.0×10^{-2} mol/l のリン酸塩緩衝溶液で pH を規定し、イオン強度は過塩素酸ナトリウムを加えて 0.1 とするようにした。

3 結果および考察

3.1 逆抽出速度におよぼすふりまぜ速度の影響

逆抽出速度の測定に要する時間範囲では、ふりまぜ操作を行わないかぎり、銅(II)は水相に逆抽出されないことを確認した。

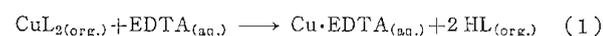
逆抽出速度におよぼすふりまぜ速度の影響を調べるため、ふりまぜ速度を変化させ、10 分間ふりまぜたのちの有機相の 400 nm における吸光度を測定した結果を図 1 に示す。ふりまぜ速度 340 strokes/min まではふりまぜ速度の増加とともに吸光度が減少し、銅(II)の逆抽出速度が増加することを示すが、340 strokes/min 以上のふりまぜではふりまぜ速度に関係なく吸光度が一定となり、逆抽出速度はふりまぜ速度の影響を受けないことを示す。

Honaker および Freiser³⁾ が亜鉛(II)-ジチゼン錯体の溶媒抽出速度の研究で指摘したように、この場合もふりまぜ速度の影響を受けない 340 strokes/min 以上の範囲では逆抽出速度は化学反応のみが律速し、一方、340 strokes/min 以下のふりまぜでは、二相間の物質移動過程が逆抽出速度に影響をおよぼすものと考えられる。

したがって、以下の実験ではふりまぜ速度の影響のない 357 strokes/min で逆抽出操作を行なった。

3.2 反応経路と速度定数

本実験の全反応はつぎのように書くことができる。



反応速度の測定はすべて pH 6.2~7.6 の範囲で有機相の CuL₂ に対して水相の EDTA が大過剰に存在する条件下で行なったので、CuL₂ と EDTA との配位子置換反応は CuL₂ に関する擬一

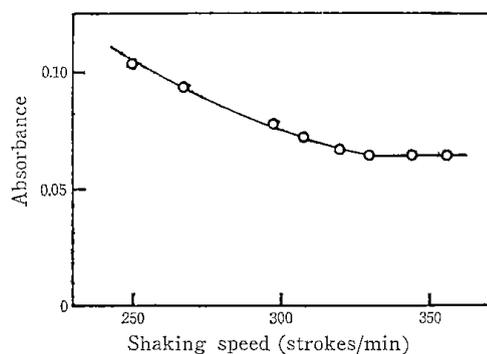


Fig. 1 Effect of shaking speed on absorbance of organic phase at 400 nm after 10 min shaking

[CuL₂]_{org.}: 2.13×10^{-5} mol/l, [HL]_{org.}: 5.04×10^{-4} mol/l, [EDTA]_{aq.}: 2.03×10^{-2} mol/l, pH: 6.54, 25°C, $\mu=0.1$

3) C. B. Honaker, H. Freiser, *J. Phys. Chem.*, 66, 127 (1962).

次反応として取り扱うことができる。行なったすべての実験に対して、 $\ln(A_0/A_t)$ を時間 (t) に対してプロットしたものは原点を通る直線を与える。ここで A_0 , A_t はそれぞれふりまぜ時間 0 および (t) の場合の有機相の 400 nm における吸光度で、(A_0/A_t) の値は有機相の CuL₂ の初濃度と時間 (t) 後の濃度との比に等しく、また両相間の CuL₂ の分配係数 K_D は濃度に関係なく一定であるから、この (A_0/A_t) の値は水相における初濃度と時間 (t) 後の濃度との比とも等しい。したがって、この直線の勾配を k_{obs} とすると k_{obs} は CuL₂ と EDTA との配位子置換反応の擬一次反応速度定数とみなすことができる。種々の条件で得た k_{obs} の値を表 1 に示す。

さらに、他の条件を一定にたもてば、図 2 に示すように有機相の遊離の HL の濃度を変化させても k_{obs} は実験誤差の範囲内で一定の値を与える。この事実は本実験条件下では、(1)式に示す反応の逆反応の速度は正反応の速度にくらべ無視し得るほど小さいことを意味する。

図 3 に k_{obs} におよぼす緩衝剤の影響について調べた結果を示す。pH など他の条件を一定にたもち、緩衝剤濃度 ($[\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}]$) を変化させても、 k_{obs} の値は実験誤差の範囲内で一定値を示し、緩衝剤は反応速度に影響を与えない。

Table 1 Observed rate constants at various conditions

Run No.	[H ⁺] (mol/l) $\times 10^3$	[EDTA] (mol/l) $\times 10^3$	k_{obs} (sec ⁻¹) $\times 10^4$
1	2.82	2.03	4.12
2		5.07	5.75
3		10.1	8.12
4	5.01	2.03	6.82
5		5.07	8.12
6		10.1	9.95
7	9.78	2.03	12.0
8		5.07	12.9
9		10.1	14.8
10	15.8	2.03	18.2
11		5.07	19.8
12		10.1	21.3
13	36.3	2.03	40.3
14		5.07	41.5
15		10.1	43.6
16	51.3	2.03	42.0
17		5.07	43.2
18		7.61	44.

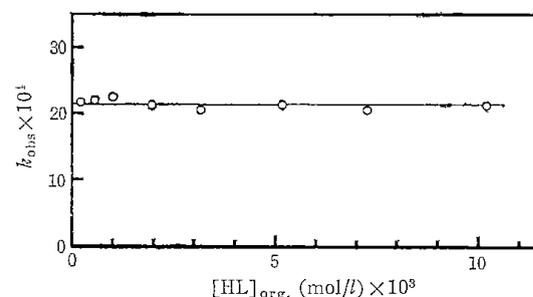
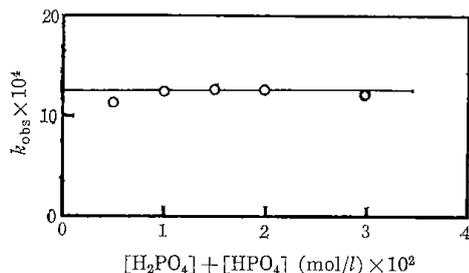


Fig. 2 k_{obs} as a function of HL concentration in organic phase

[CuL₂]_{org.}: 2.13×10^{-5} mol/l, [EDTA]_{aq.}: 10.1×10^{-2} mol/l, pH: 6.80, 25°C, $\mu=0.1$

(20)

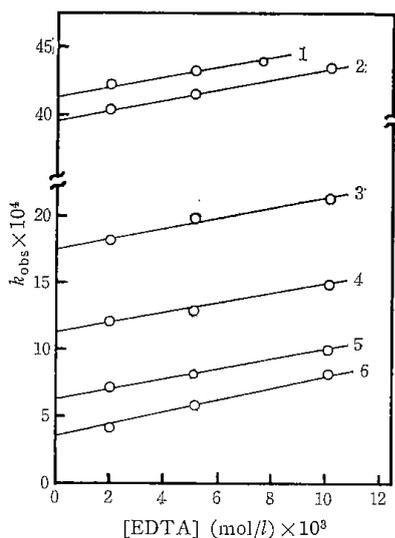
Fig. 3 k_{obs} as a function of buffer concentration

$[CuL_2]_{org.} : 2.13 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$, $[HL]_{org.} : 5.04 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$,
 $[EDTA]_{aq.} : 2.03 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$, pH : 6.96, 25°C, $\mu = 0.1$

つぎに、擬一次速度定数 k_{obs} の EDTA の全濃度 $[Y]_T$ および水素イオン濃度 $[H^+]$ 依存性について調べた結果を図4に示す。いずれの場合も切片をもつ直線を与え、(2)式の関係が成立することを示す。ここで i は切片の大きさである。

$$k_{obs} = k_{YT}[Y]_T + i \quad (2)$$

表2に i と k_{YT} の値を示す。 i および k_{YT} も pH 依存性がある。図5に i と $[H^+]$ の関係を示すが、原点を通る直線を与え、 $i = k_H[H^+]$ であることを示す。 k_H は図4の直線の勾配の値

Fig. 4 k_{obs} as a function of EDTA concentration in aqueous phase at various pH

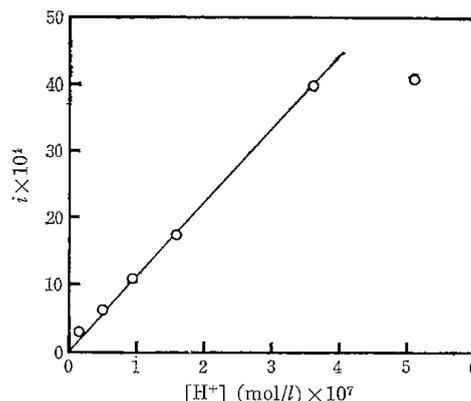
$[CuL_2]_{org.} : 2.13 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$, $[HL]_{org.} : 5.04 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$,
 25°C, $\mu = 0.1$

pH—

1 : 6.29, 2 : 6.44, 3 : 6.80, 4 : 7.01, 5 : 7.30, 6 : 7.55

Table 2 k_{YT} and intercept (i) values at various pH obtained from Fig. 4

pH	Intercept $\times 10^4$	$k_{YT} \times 10^2$
7.55	3.86	3.84
7.30	6.11	3.79
7.10	11.3	3.50
6.80	17.5	3.91
6.44	39.6	4.01
6.29	41.0	4.13

Fig. 5 Value of the intercept (i) obtained from Fig. 4 as a function of H^+ concentration

で、 $k_H = 1.1 \times 10^4 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ を与える。したがって擬一次速度定数 k_{obs} は EDTA の全濃度に関して一次の項と水素イオン濃度に関して一次の項からなり立ち、配位子置換反応はつぎの二つの反応経路を経て進行すると結論される。すなわち、有機相から水相に分配した CuL_2 が、(i) EDTA に直接攻撃される経路と、(ii) 水素イオンの関与によって解離したのち EDTA によって攻撃される経路の二つである。それぞれの経路の速度定数が k_{YT} と k_H である。 k_{YT} の値は pH の低下とともに増大するが、これは EDTA の存在種 (H_4Y , H_3Y^- , H_2Y^{2-} , HY^{3-} , Y^{4-}) の存在比が pH によって変化し、それらが、それぞれ違った速度定数で CuL_2 と反応するためと考えられる。本実験条件下では EDTA の酸解離定数⁴⁾から、存在種は H_2Y^{2-} と HY^{3-} が大部分で、他の化学種はこれにくらべ無視できるほど少ない。したがって $k_{YT} \cdot [Y]_T$ 項は、さらに(3)式のように分割できる。ここで k_{H_2Y} 、 k_{HY} はそれぞれ H_2Y^{2-} および HY^{3-} の CuL_2 に対する直接攻撃の速度定数である。

$$k_{YT}[Y]_T = k_{H_2Y}[H_2Y^{2-}] + k_{HY}[HY^{3-}] \quad (3)$$

EDTA の第三酸解離定数を K_3 とすると $[H_2Y^{2-}]$ と $[HY^{3-}]$ とは(4)式の関係があるから、(3)式と(4)式から(5)が導びかれる。

$$[H_2Y] \cdot K_3 = [H^+] \cdot [HY] \quad (4)$$

$$k_{YT} \left\{ \frac{[H^+]}{K_3} + 1 \right\} = \frac{[H^+]}{K_3} \cdot k_{H_2Y} + k_{HY} \quad (5)$$

図6に、 $k_{YT} \{ [H^+]/K_3 + 1 \}$ の値を $[H^+]/K_3$ に対してプロットした結果を示す。直線が得られ、その勾配、切片の値はそれぞれ k_{H_2Y} および k_{HY} を与える。求められた k_{H_2Y} 、 k_{HY} の値はそれぞれ 4.6×10^{-2} および $3.8 \times 10^{-2} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ である。

以上の実験結果から全反応速度式は(6)式であらわされ、図7に模式化されるように三つの反応経路を経て配位子置換反応が進行すると結論される。

$$\frac{d[CuL_2]}{dt} = \{ 1.1 \times 10^4 [H^+] + 4.6 \times 10^{-2} [H_2Y^{2-}] + 3.8 \times 10^{-2} [HY^{3-}] \} [CuL_2] \quad (6)$$

4) R. Skochdopole, S. Chaberek, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **11**, 222(1959).

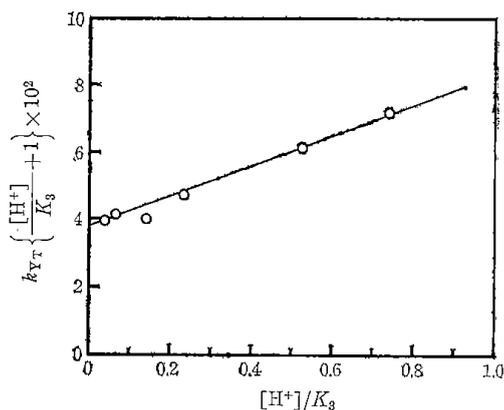


Fig. 6 Plot of $k_{Y_T} \left\{ \frac{[H^+]}{K_3} + 1 \right\} \times 10^2$ against $[H^+]/K_3$ for the ligand substitution reaction of CuL_2 with EDTA at 25°C

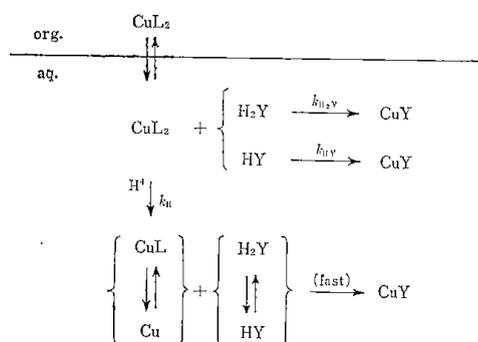


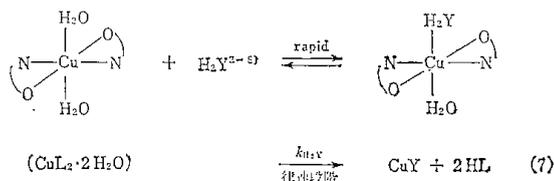
Fig. 7 Proposed reaction scheme for the ligand substitution reaction of CuL_2 with EDTA

反応生成物である銅(II)-EDTA 錯体は、その生成定数⁹⁾から考えて、 CuY^{2-} が大部分を占め、 $CuHY^-$ や $CuY(OH)^-$ などはほとんど存在しないことから図7の模式図中の反応経路以外の経路は無視できる。

CuL_2 と EDTA (H_2Y^{2-} , HY^{3-}) との直接反応の経路は(7)式に示す反応中間体を経て進行するものと仮定した。

水溶液から沈殿させた8-キノリノラト銅(II)錯体についてのKruhおよびDwiggins⁶⁾によるX線結晶解析の結果から類推されるように、 CuL_2 もまた水溶液中ではひずんだ八面体構造をもち、ひずみのため伸びたz軸方向に二つの水分子を配位しているものと考えられ、一般的にこの銅(II)-水分子結合は容易に置換されるだろう⁷⁾から(7)式は妥当と考えられる。

銅(II)錯体の配位子置換反応の反応機構の考察において、同様



5) T. B. Bhat, M. Krishnamurthy, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 25, 1147(1963).

6) R. Kruh, C. W. Dwiggins, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 806(1955).

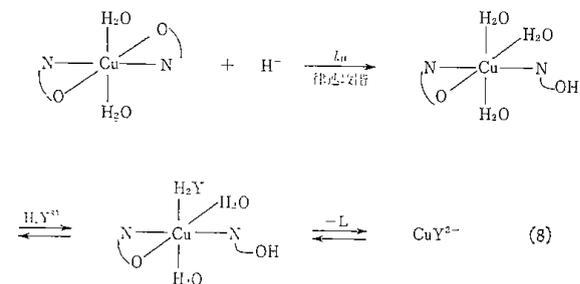
の混合配位子錯体の生成の仮定は、Rogers, Aikens および Reilley⁹⁾ の EDTA と ErioR¹⁰⁾ との間の銅(II)イオン交換反応、Funahashi, Yamada および Tanaka¹¹⁾ の銅(II)-EGTA 錯体¹²⁾ と PAR¹³⁾ との配位子置換反応などで行なわれている。

Pearson と Lainier¹⁴⁾ は水溶液中の銅(II)-グリシン錯体の生成速度を NMR を用いて測定し、1:2 錯体に3番目のグリシンが付加し、1:3 錯体が生成する過程の中間体として(9)式に示される中間体と同様の構造の中間体を提出している。またこの中間体の生成は平衡反応と述べている。最近、Makinen, Pearlmutter および Stuehr¹⁵⁾ は銅(II)-β-アラニン錯体の生成について同様の機構を提出している。

本研究で得られた k_{H_2Y} , k_{HY} の値は Carr, Torrance, Crutz および Reilley¹⁶⁾ によって報告されている銅(II)-PDTA¹⁷⁾ 錯体と EDTA との配位子置換反応の速度定数 $k_{H_2Y} = 1.5 \times 10^{-2} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ とほぼ同じ大きさだが、銅(II)-ErioR 錯体と EDTA との置換反応⁹⁾ の場合 ($k_{H_2Y} = 7 \times 10^1 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$, $k_{HY} = 1.5 \times 10^2 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$) あるいはその逆反応の場合 ($k_{H_2Z} = 2 \times 10^1 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$, $k_{HZ} = 2.1 \times 10^1 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$) とくらべると小さな値である。

水素イオンの攻撃による CuL_2 の解離反応を律速とする経路では(8)式に示すように、水素イオンの攻撃によって CuL_2 のキレート環の一つが開裂した中間体を経て進行するであろう。

銅(II)錯体の配位子置換反応において同様な水素イオンの関与する解離過程の含まれる例としては、銅(II)~ErioR~EDTA 系⁹⁾があり、25°C, イオン強度 $\mu = 0.1$ における速度定数として 1.6



7) F. Basolo, R. G. Pearson "Mechanisms of Inorganic Reactions", 2nd edition, John Wiley and Sons, Inc., New York (1967) p. 421.

8) (7)式は H_2Y^{2-} の場合を示したが、 HY^{3-} の場合も同様に考えられるであろう。

9) D. W. Rogers, D. A. Aikens, C. N. Reilley, *J. Phys. Chem.*, 66, 1582(1962).

10) 1-(2-Hydroxy-1-naphthylazo)-2-naphthol-4-sulfonic acid.

11) S. Funahashi, S. Yamada, M. Tanaka, *Inorg. Chem.*, 10, 257(1971).

12) (Ethylene glycol) bis(2-aminoethylether)-N, N', N'', N'-tetraacetic acid.

13) 4-(2-Pyridylazo)resorcinol.

14) R. G. Pearson, R. Lainer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 765 (1964).

15) W. B. Makinen, A. F. Pearlmutter, J. E. Stuehr, *ibid.*, 91, 4083(1969).

16) J. D. Carr, K. Torrance, C. J. Crutz, C. N. Reilley, *Anal. Chem.*, 39, 1538(1967).

17) Propylenediamine-N, N', N'', N'-tetraacetic acid.

$\times 10^4 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ を与えているが、本研究で得られた値と直接比較することはできないであろう。

他の金属イオンの錯体の水素イオンの関与する解離過程としては、たとえば、Fe(III)-EDTA¹⁸⁾、Ni(II)-EDTA¹⁹⁾、Pb(II)-EDTA²⁰⁾²¹⁾、Pb(II)-CyDTA²²⁾、Pb(II)-PDTA¹⁶⁾ など多数の報告がみられる。

- 18) S. Jones, F. A. Long, *J. Phys. Chem.*, **56**, 25(1952).
 19) C. M. Cook, Jr., F. A. Long, *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 33(1958).
 20) K. Bril, S. Bril, P. Krumholz, *J. Phys. Chem.*, **59**, 596(1955).
 21) N. Tanaka, H. Ogino, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **36**, 175(1963).
 22) D. W. Margerum, P. J. Menardi, D. L. Janes, *Inorg. Chem.*, **6**, 283(1967).

4 結 論

CuL₂ 錯体をクロロホルム溶液から EDTA の水溶液に逆抽出する速度を測定することによって、CuL₂ と EDTA との配位子置換反応の機構およびそれぞれの反応径路の速度定数を明らかにできた。

ふりまぜ速度 340 strokes/min 以上の範囲では化学反応が律速し、図 7 に示す 3 つの反応径路が併発して進行する。25°C、イオン強度 0.1 での速度定数として $k_{\text{H}_2\text{Y}} = 4.6 \times 10^{-2} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ 、 $k_{\text{HY}^-} = 3.8 \times 10^{-2} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ および $k_{\text{H}} = 1.1 \times 10^4 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ を得た。

CuL₂ のような電荷をもたない水に難溶な錯体の配位子置換反応の機構の解析には本研究で行なったように、溶媒抽出法は有効な手段である。

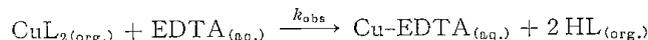
(1970 年 11 月、第 20 回錯塩化学討論会(一部)発表)

Kinetics of Ligand Substitution Reaction of Bis(2-methyl-8-quinolinolato)copper(II) with Ethylenediaminetetraacetate Ion

Kensaku HARAGUCHI and Saburo ITO

Government Industrial Development Laboratory, Hokkaido ;
 Higashi-Tsukisamu, Toyohira-ku, Sapporo-shi, Japan

Solvent extraction technique was utilized to study the ligand substitution reaction kinetics of bis(2-methyl-8-quinolinolato)copper(II) (CuL₂) with ethylenediaminetetraacetate ion (EDTA). The reaction is described as follows:



The rate of back extraction of the CuL₂ complex from chloroform layer to the aqueous layer by EDTA was determined spectrophotometrically measuring absorption band of the CuL₂ complex in the organic phase at 400 nm. The rate of back extraction increases quite rapidly by the elevation of shaking speed, and reaches constant value at and above the shaking speed of 340 strokes per minute. Within this "plateau" region, the observed rate of back extraction was considered to be equal to the rate of chemical reaction in the aqueous phase. The pH and EDTA concentration dependences of the pseudo first order rate constant, k_{obs} , were analyzed over a pH range from 6.2 to 7.6 at 25°C and ionic strength of 0.1.

The initial rate of the reaction can be expressed by the following equation:

$$-\frac{d[\text{CuL}_2]}{dt} = \{k_{\text{H}}[\text{H}^+] + k_{\text{H}_2\text{Y}}[\text{H}_2\text{Y}^{2-}] + k_{\text{HY}^-}[\text{HY}^{3-}]\} [\text{CuL}_2]$$

The estimated rate constants, k_{H} , $k_{\text{H}_2\text{Y}}$ and k_{HY^-} are 1.1×10^4 , 4.6×10^{-2} and $3.8 \times 10^{-2} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$, respectively.

第2章 クロマトグラフィーによる 分離分析法の研究

2.1 ま え お き

最近の液体クロマトグラフィーの急速な進歩に象徴されるように、粒子の形状、寸法、細孔径および細孔分布ならびに表面特性などが良く制御された多孔性物質の開発に伴って、物質の分離分析技術は飛躍的に進展する。当所の分離分析グループもこの困難かつ忍耐力を要するが、それだけやりがいのある多孔性物質の表面特性制御技術とその応用開発を長期的な目標として、今期は赤外分光法および核磁気共鳴法および表面構造に関する基礎研究を実施するとともに、固相吸着を利用する実用的なガス分析法の開発研究を実施し成果をあげている。これらの研究は何れも昭和48年度から開始した重水素濃縮用新拡散膜の開発に関する原子力平和利用特別研究の基礎的知見を与えるものである。これら研究と平行して、環境汚染対策上の社会的ニーズに答えるため1ppb オーダーの極微量メチル水銀を確認できる分析法を開発すべく研究を実施し成果を得た。以下その概略を紹介する。

2.2はクロマトグラフィーに使用される代表的な分離剤であるシリカゲルの吸着特性に関する赤外分光法による研究成果である。シリカゲルの表面には水酸基が存在し、これがシリカゲルの吸着性を支配する重要な官能基であることは色々の実験から知られているが、その存在を確認するには赤外分光法が最も直接的である。本研究はこの表面Si-OH基の赤外スペクトルの帰属に関するものであり、シリカゲルと H_2^{16}O 、 D_2^{16}O 、 H_2^{18}O を反応させて、-OH基を重水素化ならびに重酸素化して波長シフトを測定することにより、 950cm^{-1} に出現する吸収帯が表面Si-OH基のSi-O伸縮振動によるものであることを初めて明らかにしたものである。本研究により以後のシリカゲルあるいは多孔性ガラスの赤外スペクトルの解釈は極めて明快となった。

2.3および2.4は水中極微量不純物の同時定量法に関するものである。半導体用シリコンの製造、水素蒸留あるいは接触水素化反応を利用する近代工業において水中0.1~数ppmの不純物が問題となることは知られているが、これらを同時分析する方法は未だ存在しなかった。本研究は2.5に述べる水素同位体分析法に関する研究の過程でたまたまヒントが得られて実施したものであるが、従来法と異なり、カラムを冷却して水中の不純物を濃縮した後、そのカラムを昇温して試料ガス自身で不純物を展開、分離、検出する“濃縮ガスクロマトグラフィ”と言う新しい開発したものである。この方法により1ppm以下の酸素、窒素、メタン、一酸化炭素、水および二酸化炭素を同時定量できる。この手法は高温ガス炉などに使用されるヘリウム中不純物の分析にも適用できる。

2.5はガスクロマトグラフィーによる重水素分析法に関する理論と実験による研究成果である。モレキュラシーブカラムを分離カラムとし液体窒素温度でHDとD₂を分析しようとする時、ヘリウムをキャリアガスとすると、試料ガスは注入後数時間たっても流出しない。しかしキャリアガスを軽水素に代えるとHDとD₂が良く分離し、しかも数分間で流出する。本研究ではこの著しい水素キャリア効果を定量的に確めるため、アンモニア処理により吸着能が制御された一連のモレキュラシーブカラムを作成してキャリアガスの効果を確めるとともに、クロマトグラフィーの基礎理論を展開して、結果を定量的に説明した。本研究を基として現状においては最も迅速かつ信頼度の高い重水素分析法が開発され口頭発表されたが、これについては他日紹介したい。

2.6は、このような本グループの研究成果を含めて、固相吸着を利用するガス分析法の最近の進歩を概説した総説論文である。

2.7はガスクロマトグラフ(GC)と質量分析計(MS)を直結したGC-MS装置を用いて、極微量塩化メチル水銀を確実に同定できる方法に関するものである。方法はこれまでの溶媒抽出法に加えて、塩化メチル水銀ベンゼン溶液に約70℃の熱風を吹きつけて、ベンゼンを蒸発、試料を濃縮する実用的な試料濃縮法が骨子である。この濃縮試料をGC-MS装置に注入し、質量スペクトルを測定することにより、1ppbオーダーの極微量塩化メチル水銀の存否を断定できる。本法はメチル水銀による環境汚染が重大化する以前にその進行を確実に把握する上で役立つであろう。

(佐藤 俊夫)

昭和45年以前に発表された分離分析法に関する論文

- 1) 佐藤, 神力, 三上, 分析化学, **14**, 223 (1965)
- 2) 佐藤, 高橋, 大越, 同 誌, **16**, 309 (1967)
- 3) 佐藤, 三上, 工 化 誌, **68**, 1401 (1965)

2·2 Infrared Absorption Spectra of Silica Gel - H_2^{16}O , D_2^{16}O , and H_2^{18}O Systems

Masao HINO and Toshio SATO

Government Industrial Development Laboratory, Hokkaido, Higashi-Tsukisamu, Sapporo

(Received July 4, 1970)

Infrared absorption spectra of the systems of silica gel - H_2^{16}O , D_2^{16}O , H_2^{18}O , and some organic vapors were measured in order to assign the bands sensitive to adsorption at 870 and around 950 cm^{-1} . Deuteration of silica gel caused the absorption decrease at 870 cm^{-1} and the appearance of a band at 620 cm^{-1} . The band around 950 cm^{-1} appearing by adsorption not only of water but also of organic vapors showed no shift on deuteration, but shifted toward low frequency side by 25 cm^{-1} on the substitution of ^{16}O of surface silanol groups with ^{18}O . From these facts the bands at 870, 620 and 950 cm^{-1} were assigned to Si-OH bending, Si-OD bending and Si-O stretching vibrations of surface silanol groups, respectively. The oxygen atom of silanol groups of silica gel was found to exchange with that of adsorbed water molecules even at room temperature for a sample treated at temperature below 300°C. On the other hand, higher reaction temperature of ca. 200°C was necessary for a sample calcined at 800°C. Mechanism of the oxygen atom exchange reaction was discussed.

A number of investigations have been carried out to elucidate the structure and properties of silica gel surface by use of infrared spectroscopy.¹⁻³⁾ They were concentrated on measurement of the OH stretching band between 4000 and 2500 cm^{-1} . However, there are very few investigations in other spectrum regions.

Beutelspacher⁴⁾ first pointed out that a wet silica gel had a 950 cm^{-1} band, which vanished by heat treatment at 1000°C. Soda⁵⁾ also found a 950 cm^{-1} absorption band sensitive to desiccation for a finely ground quartz powder sample. He assumed that it was due to the bending vibration of Si-OH groups on the surface of the particles. On the other hand, Benesi and Jones⁶⁾ assigned this bending vibration to the band at 870 cm^{-1} , from the fact that it disappeared on deuteration.

The purpose of the present work is to establish the assignment of these two bands more directly by measuring the isotopic shift in wider frequency region when H and ^{16}O atoms of silica gel are substituted with D and ^{18}O atoms, respectively, and also by measuring the adsorption effects of various vapors on the surface. The reactivity of the silica gel surface was also studied through the exchange reaction of water with surface silanol groups.

Experimental

Materials. Silica gel for chromatography (Kanto Chemical Co., Inc.) made from sodium silicate and sulfuric acid was ground in an agate mortar and then suspended in deionized water to get a very fine powder sample. The surface area of this material was 450 m^2/g , independent of the heat treatment at temperature lower than 600°C. D_2^{16}O (Showa Denko Co., Ltd.) of 99.75 atom % in purity and H_2^{18}O (Yeda R.

& D., Co. Ltd.) of 97.9 atom % were used. Methanol, diethyl ether, acetone, and carbon disulfide, all of guaranteed reagent grade, were dried, distilled and degassed before the adsorption experiment. Pure hydrogen sulfide (Takachiho Chemical Industrial Co.) was used without further purification.

Apparatus and Procedure. A JASCO Model 402-G double beam infrared spectrometer was used for recording the spectra in the wave number region between 4000 and 430 cm^{-1} . An all metal *in situ* cell used for measurement at room temperature is shown in Fig. 1. Another infrared cell with liquid nitrogen cooling system was also constructed by modifying the cell in Fig. 1 for measuring the adsorption of organic

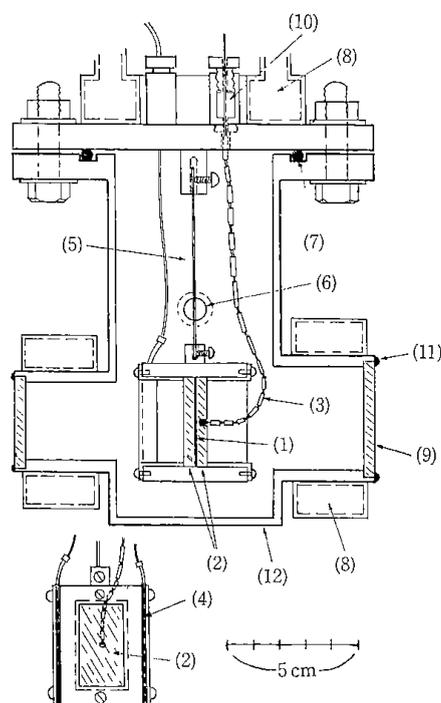


Fig. 1. All metal *in situ* cell.

- 1, adsorbent sample; 2, KBr plate; 3, thermocouple;
- 4, nichrome wire heater; 5, nichrome wire hanger;
- 6, evacuation outlet; 7, O-ring seal; 8, water jacket;
- 9, KBr window; 10, silicone rubber packing;
- 11, elastic epoxide resin seal; 12, chromium plated steel

1) M. L. Hair, "Infrared Spectroscopy in Surface Chemistry," Marcel Dekker, Inc., New York (1967), p. 79.

2) M. R. Basila, "Applied Spectroscopy Reviews," Vol. 1, Marcel Dekker, Inc., New York (1968), p. 296.

3) A. V. Kiselev and V. I. Lygin, *Russian Chem. Rev.*, **31**, 175 (1962).

4) H. Beutelspacher, VI Congress International de la Science du sol, Vol. B 329 (1956).

5) R. Soda, *This Bulletin*, **34**, 1491 (1961).

6) H. A. Benesi and A. C. Jones, *J. Phys. Chem.*, **63**, 179 (1959).

vapors and hydrogen sulfide at lower temperature down to -130°C .

A sandwich method was used for sample preparation; 6 to 20 mg of silical gel powder dispersed in a few drops of methanol was spread on the transparent KBr plate of $34\text{ mm} \times 12\text{ mm} \times 4\text{ mm}$. After the methanol was evaporated, the silica powder on the plate was made even with a spatula and sandwiched by facing another KBr plate on the sample. As far as infrared spectrometer was used as a monitor, the silica gel was found not to react with methanol during the course of preparation. A vacuum reference cell was set in the light path of the reference side to eliminate the background effect of the spectra. To prepare a sufficiently deuterated silica gel sample, the sample was exposed to D_2^{16}O vapor at 10 mmHg for 30 min and then evacuated, both at room temperature. The procedure was repeated six times.^{6,7)}

Results

1. Silica Gel - H_2^{16}O System. Measurement of the spectra was carried out on the silica gel sample after evacuation at various temperatures and also on successive exposure to water vapor at room temperature. As shown in Fig. 2, evacuation at room temperature gave marked decrease of the OH stretching band at 3400 cm^{-1} and the HOH bending band at 1630 cm^{-1} , which were attributed to the hydrogen-bonded hydroxyl groups and physically adsorbed water molecules, respectively. A simultaneous decrease of the absorption at 950 cm^{-1} was observed, while the absorption at 870 cm^{-1} increased in intensity and a sharp OH stretching band at 3748 cm^{-1} due to the "free" silanol groups appeared. Evacuation at elevated temperatures, as represented by Curves 4 and 6 in Fig. 2, produced a similar but stronger effect in the spectral changes, although the band at 870 cm^{-1} exceptionally decreased

in intensity. Admission of water vapor on these evacuated surfaces produced the reverse effect on the spectral changes (Curves 3, 5, and 7). However, these five absorptions were completely restored only when the sample was evacuated at room temperature (Curve 3). A small band shift from 950 to 960 cm^{-1} was observed, when the sample was evacuated at 200 and 300°C and then rehydrated at room temperature.

Organic vapors and hydrogen sulfide, which have no absorption around 960 cm^{-1} , were then admitted at low temperatures onto the silica gel samples evacuated at 200°C . In each case, as seen in Table 1, bands were found to come out around 960 cm^{-1} and in the wave number region from 3680 to 3300 cm^{-1} , the peak positions depending on the kind and the amount of adsorbate.

2. Silica Gel - D_2^{16}O System. Appearance of a strong ^{16}OD stretching band at 2480 cm^{-1} together with the disappearance of the bands of ^{16}OH at 3400 and 1630 cm^{-1} after deuteration confirmed that the deuteration of the present silica gel sample was completed.^{6,7)} It should be emphasized that this treatment induced no spectral change at the 950 cm^{-1} band and

TABLE 1. PEAK POSITION OF THE BANDS PRODUCED BY ADSORPTION OF ORGANIC VAPORS

Adsorbate	OH stretching band of the surface silanol groups (cm^{-1})	The band around 960 cm^{-1} (cm^{-1})
CS_2	3680	970
H_2S	3460	914
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	3300	937
$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	3300	945
CH_3OH	a)	955

a) Not distinguishable from the OH stretching band of CH_3OH .

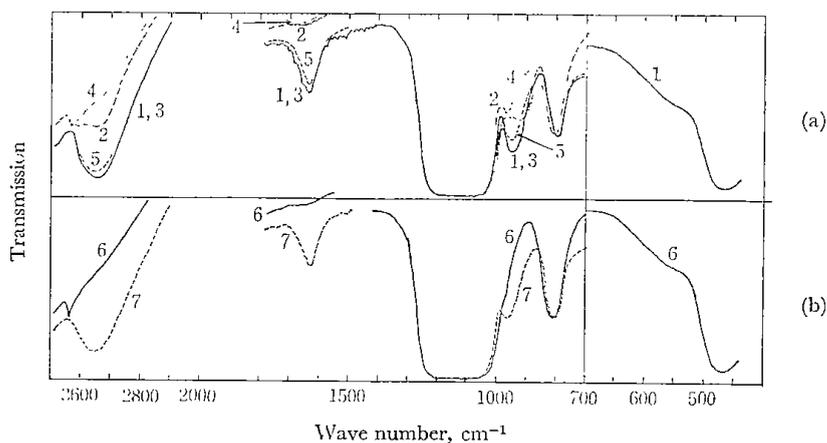


Fig. 2. Spectra of silica gel - H_2^{16}O system.

- a) 1—, before evacuation; 2-·-·-, evacuated at room temperature for 26 hr; 3—, 5-·-·-, exposed to H_2^{16}O at 12 mmHg; 4·-·-·-, evacuated at 200°C for 5 hr
 b) 6—, evacuated at 300°C for 5 hr; 7-·-·-, exposed to H_2^{16}O at 12 mmHg

Experiments were carried out in the order from 1 to 7. The spectra of lower wave number than 1400 cm^{-1} were recorded after the background was adjusted to a constant level at 1400 cm^{-1} .

7) V. Ya. Davydov, A. V. Kiselev, and L. T. Zhuravlev, *Trans. Faraday Soc.*, **60**, 2254 (1964).

also much decrease of the absorption at 870 cm^{-1} . On evacuation of the sample at elevated temperatures, the band intensity at 950 cm^{-1} decreased and a new band grew up at 620 cm^{-1} (Curve 3 in Fig. 3). Introduction of D_2^{16}O vapor to this evacuated sample gave a reverse spectral change, although the band at 950 cm^{-1} finally settled down to 960 cm^{-1} as in the case of silica gel- H_2^{16}O system. The original spectra illustrated in Fig. 2 were restored by treating the deuterated sample with light water vapor.

3. Silica Gel- H_2^{18}O System. A preliminary experiment showed that the introduction of H_2^{18}O to a silica gel sample evacuated at 300°C for several hours gave small but definite isotopic shifts at the 3750 and 950 cm^{-1} bands, but not at any other bands. Evacuation and introduction of H_2^{18}O were then repeated in the order from Curve 1 to Curve 12 in Fig. 4 in order to observe more precise spectral changes with time. As illustrated by Curve 3 of Fig. 4 (b), the band at 960 cm^{-1} was produced immediately after the introduction of H_2^{18}O at room temperature. This band, however, shifted to the lower wave number side with time and reached almost a steady value of 935 cm^{-1} after about 70 min. Successive treatment with H_2^{18}O at 100°C gave more shifts, as seen in Curve 11. In a quite similar way, a new band around 3740 cm^{-1} grew up in accordance with the decrease of the OH stretching band at 3748 cm^{-1} with time and reached a steady state after 70 min (Curves 8 and 10, Fig. 4(a)). Treatment with H_2^{18}O at 100°C gave a more distinct spectral change, as seen in Curve 12.

The exchange reaction with H_2^{18}O was also conducted on a silica gel sample preliminarily calcined at 800°C for 30 hr, which gave very sharp free OH absorption on account of almost complete lack of background due to the broad hydrogen-bonded OH absorption around 3600 cm^{-1} . After the sample was evacuated at room temperature, it was exposed in H_2^{18}O vapor at room temperature. As seen in Fig. 5(a), the free ^{16}OH absorption at 3751 cm^{-1} decreased very

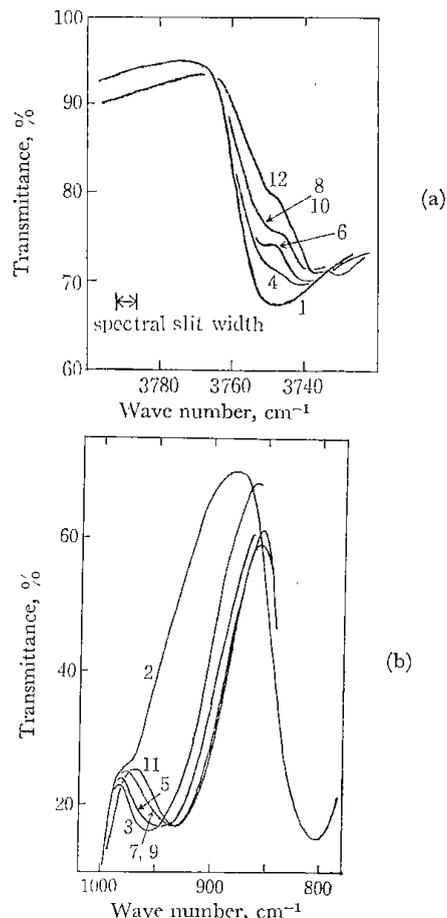


Fig. 4. Spectra of silica gel- H_2^{18}O system. 1, evacuated; 2, evacuated at 200°C ; 3, exposed to H_2^{18}O vapor for 6 min; 4, evacuated; 5, exposed to H_2^{18}O vapor for 25 min; 6, evacuated; 7, exposed to H_2^{18}O vapor for 40 min; 8, evacuated; 9, exposed to H_2^{18}O vapor for 100 min; 10, evacuated; 11, exposed to H_2^{18}O vapor at 100°C for 1 hr and cooled to room temperature in the vapor atmosphere; 12, evacuated.

Evacuation was conducted at room temperature for 5 hr and H_2^{18}O vapor of 10 mmHg was introduced also at room temperature unless otherwise described.

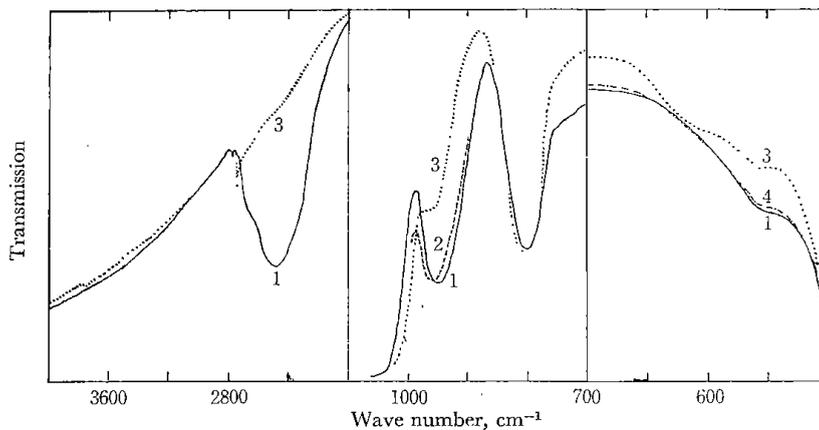


Fig. 3. Evacuation effect of a deuterated silica gel sample.

1—, on exposure to D_2^{16}O at 5 mmHg; 2—, on exposure to D_2^{16}O at 9 mmHg after being evacuated at 200°C for 5 hr; 3····, after being evacuated at 300°C for 5 hr; 4- - - -, on exposure to D_2^{16}O at 12 mmHg after the 300°C evacuation

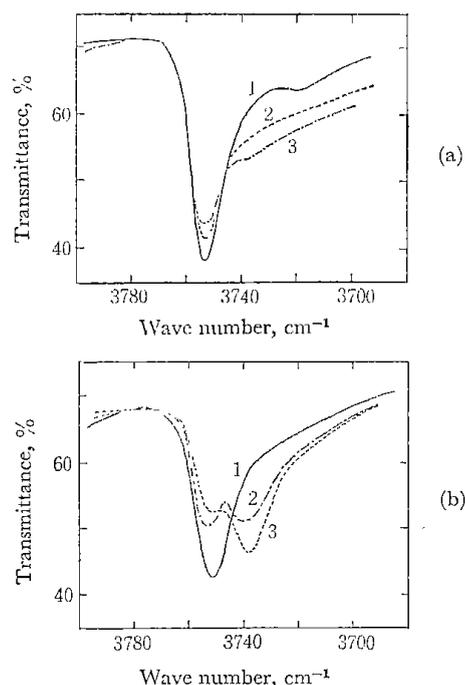


Fig. 5. Spectral changes in free OH stretching band of silica gel calcined at 800°C on exposure to $H_2^{18}O$ vapor at room temperature (a) and at higher temperatures (b).

a) before exposure (1), exposed to $H_2^{18}O$ vapor for 25 min (1), 2 hr more (2), 15 hr more (3), and 15 hr more (3).

Each spectrum was recorded after evacuation at room temperature.

b) before exposure (evacuated at room temperature) (1), exposed to $H_2^{18}O$ vapor at 200°C for 20 hr and evacuated at room temperature (2), exposed at 260°C for 8 hr and evacuated at the same temperature (3).

slowly in intensity and reached a steady state after 17 hr. A very small ^{18}OH absorption at 3737 cm^{-1} was observed. The result confirmed that the oxygen of the surface silanol groups was only partially exchanged by oxygen of $H_2^{18}O$ in adsorbed state at room temperature. Figure 5(b) shows the result on the same sample exposed in $H_2^{18}O$ vapor at 200 and 260°C and then evacuated. It turned out that the higher the temperature treatment with $H_2^{18}O$ the more promoted the oxygen exchange reaction.

Discussion

1. *Assignment of the Bands at 960 and 870 cm^{-1} .* The band at 870 cm^{-1} can definitely be attributed to the bending vibration of free Si-O-H groups on the surface, because the band increased in intensity on evacuation, at least at room temperature, and shifted to the position of 620 cm^{-1} on deuteration, its frequency being almost consistent with that calculated under the assumption that the band at 870 cm^{-1} was associated with Si-O-H bending vibration and that this can be treated by a simple harmonic oscillator model (Table 2).

The band at 960 cm^{-1} is conclusively assigned to the Si-O stretching vibration in surface silanol groups because of the following evidences. 1) No hydrogen isotopic effect was observed for this band. 2) The free OH stretching band and this band shifted quite simultaneously during the course of oxygen exchange reaction. 3) The observed values of the oxygen isotopic shift for these two bands were in harmony with those calculated according to a simple harmonic oscillator model, as illustrated in Table 2.

TABLE 2. SUMMARY OF THE INFRARED ABSORPTION BANDS OF SILICA GEL-WATER SYSTEM

Silica gel- $H_2^{16}O$ system (cm^{-1})	Silica gel- $D_2^{16}O$ system (cm^{-1})		Silica gel- $H_2^{18}O$ system (cm^{-1})		Assignment
	Obsd	Obsd	Calcd	Obsd	
* a) 3748	2755	2728	3740	3735	OH (or OD) stretching of free silanol groups
* b) 3751	—	—	3737	3737	
* 3400	2500	2474	**3400	3389	OH (or OD) stretching of water and hydrogen bonded silanol groups
* —	2780	—	—	—	OD asymmetric stretching of D_2O vapor
1870	1870	—	1870	—	Skeletal Si-O combination ^{e)}
1640	1640	—	1640	—	Skeletal Si-O overtone ^{e)}
* 1630	—	—	1630	—	HOH deformation of water
—	1440	—	—	—	HOD deformation ^{e)}
1050	1050	—	1050	—	Skeletal Si-O stretching ^{e,d)}
~1200	~1200	—	~1200	—	
* 950	950	—	935	916	Si-O stretching of silanol groups
~960	~960	—	—	~925	
* 870	620	633	870	—	Si-OH (or Si-OD) bending
805	805	—	805	—	Skeletal Si-O stretching ^{e,d)}
560	560	—	560	—	Unknown, some skeletal vibration?
470	470	—	470	—	Skeletal Si-O ^{d)}

a) For silica gel without heat-treatment.

b) For silica gel calcined at 800°C.

c) Ref. 6.

d) Ref. 5.

* Adsorption sensitive bands. **The band was so broad that an accurate determination of the small isotope shift was impossible.

It should be pointed out, however, that no shift of the band at 960 cm^{-1} was observed immediately after the introduction of H_2^{18}O on a silica gel sample. In other words, the band at 960 cm^{-1} was produced by rapid adsorption of H_2^{18}O on the surface as in the case of H_2^{16}O -silica gel system and then shifted gradually with the progress of the exchange reaction. The band is thus expected to be induced indirectly by the hydrogen bond formation of Si-OH with adsorbed water. This explanation was supported by the fact that the band around 960 cm^{-1} was produced by the introduction of various organic vapors which formed more or less hydrogen bonding with silanol groups. Such a stretching vibration sensitive to hydrogen bonding is not so strange; it is known that Si-O stretching vibration in silanol compounds⁸⁾ as well as C-O stretching vibration in alcohols⁹⁾ have a big dilution effect in nonpolar solvents.

We can safely rule out the possibility that the two bands at 960 and 870 cm^{-1} are associated with the overtone and combination of Si-O skeletal vibration, judging from their position and sensitivity to adsorption.

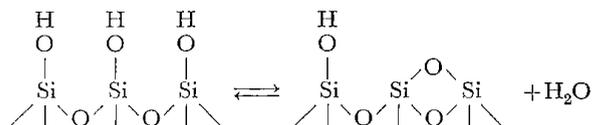
2. *Reactivity of Silica Gel Surface.* Mills and Hindin¹⁰⁾ have concluded indirectly from mass spectrometric analysis that the oxygen exchange reaction

8) K. Licht and H. Kriegsmann, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **323**, 190, 239 (1963).

9) G. C. Pimentel and A. L. McClellan, "The Hydrogen Bond," W. H. Freeman & Company, San Francisco & London (1960), p. 140.

10) G. A. Mills and S. G. Hindin, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 5549 (1950).

between surface silanol groups of silica gel and water takes place at a temperature above 100°C . The present work confirmed directly that the reaction proceeded considerably, but not completely, at room temperature on a silica gel treated at a low temperature below 300°C . Such a silica gel is readily dehydrated and rehydrated. The result can be explained as a consequence of the repetition of these two reactions according to the following scheme hitherto accepted¹⁾



viz., the production of strained siloxan type species and some free OH groups from the clusters of OH groups adjacent to each other and the reverse reaction. Incomplete exchange of oxygen in the present case would be due to the presence of some genuinely free silanol groups, predominant for the silica gel treated at such a high temperature as 800°C .

[the Bulletin of the Chemical
Society of Japan, **44**, pp. 33-37 (1971)]

2・3 微分濃縮型ガスクロマトグラフィによる 高純度水素中の酸素と窒素の定量

佐藤俊夫*, 大越純雄*, 高橋富樹*

1. はじめに

シリコン、ジャーマニウムと云った半導体の製造では、水素中0.1ppmの酸素や数ppmの窒素が問題となる。また各種の接触水素添加反応では、極微量の一酸化炭素やいおう化合物などが触媒毒として作用する。したがって、このような反応工程を含む近代工業の高度化にともなって、水素の純度はますますきびしく規制されなければならない。そのためには迅速かつ高感度で、しかも信頼度の高いガス分析法が要求される。このような背景もあって、一方においては各種のガスクロマトグラフ用高感度検出器が開発されつつあるが、高感度になればなるほど当然検出器を含む装置の安定性がきびしくなり、またカラム効率を考慮すると、試料注入量を増して検出感度を上げることにも限界がある。さらに試料ガスのサンプリングあるいは注

入の時の微量空気の混入など問題はますます困難となる。したがって例え分析結果が得られても十分検討しなければ、すぐには結果を信用できない。他方、特に高感度の検出器を用いなくても不純物を濃縮して分析する従来法がある。この方法では検量線を容易に作製できるなどの利点があるが、他方、真空装置を用いて予備排気、不純物濃縮、水素ガス排気、不純物のガス化、キャリアーガスへの流路切替えなどかなり複雑な機械的操作が必要である。

本法は試料ガス自身を展開ガスとして用いるとともに、濃縮と分離を兼ねたカラムを分析系に直結することを特徴とする新しいガスクロマトグラフィである。本法によれば後述のようにカラム温度の上げ下げだけで分析が可能であり、したがって上述のような従来法の欠点は本格的に改善される。このような方法を初めて考案し高温ガス型原子炉におけるヘリウム中の不純物の分析に適用したGray¹⁾らに従って本法を微分濃縮型ガスクロマトグラフィ (Differential Concentration

* 工業技術院北海道工業開発試験所
札幌市東月寒41の2

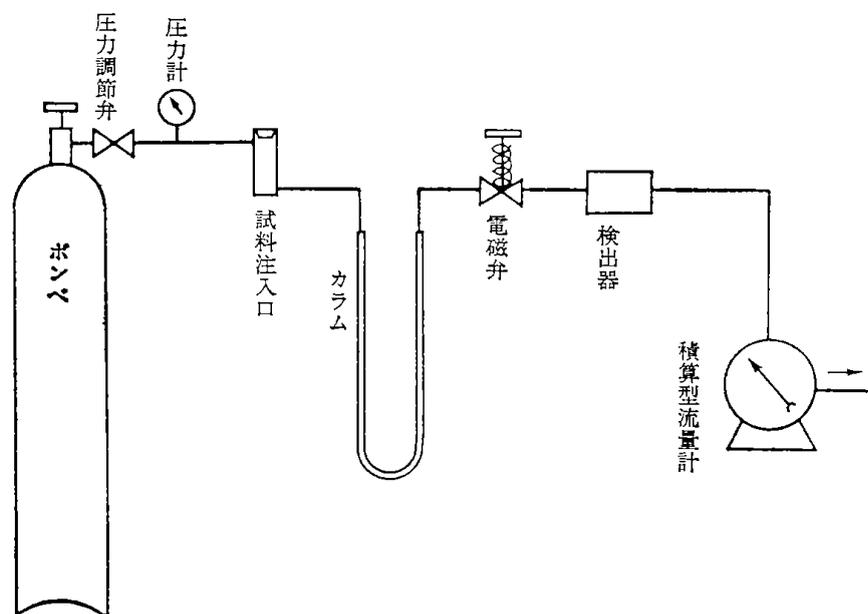


図1 装置略図

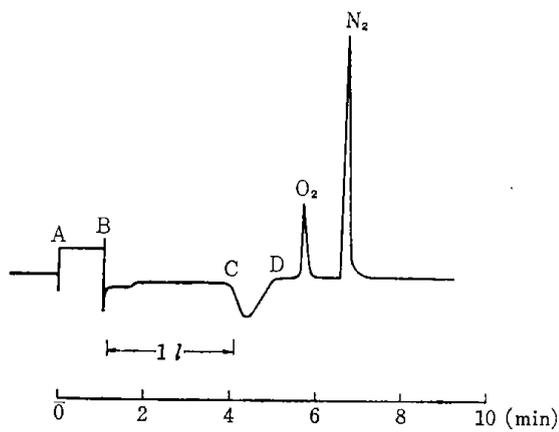


図2 ガスクロマトグラム

Gas Chromatography) と呼ぶことにする。本報告では水素中の微量酸素および窒素の分析法に限定して述べる。しかし本法を改良することにより、CO, CH₄, CO₂ および H₂O の分析も可能となり²⁾, さらに H₂S および SO₂ も分析できる見通しを得た³⁾。したがって水銀蒸気および全炭化水素を除き、JIS の対象となっているすべての水素中不純物の同時定量が可能である。

2. 実験方法

2-1 装置

装置の略図を図1に示す。図のポンペ入り高純度水素は試料ガスであるが、展開ガスを兼ねている。この外カラムによる不純物捕集効率を検討するために、パラジウム盲管電極を使用する米国ミルトン・ロイ社製水電解式純水素発生器から得られる超高純度加圧水素も使用した。試料注入口はもっぱら検量線作製のための標準ガス(既知量空気)用である。濃縮分離カラムとしてはモレキュラシーブ13X, 50cm×4mm, 60~80メッシュを用い、あらかじめ水素中250°Cで活性化した^{**}。図の電磁べんはカラムを液体窒素で急冷するとき、カラム内モレキュラシーブに水素が多量に吸着して減圧となり、外気が逆流するので、その逆流を防止するためのものである。検出器としては島津GC-1B

^{**}活性化後分析に先立って試料注入口から空気 1ml を数回室温のカラムに注入した。これは一回目の空気注入では酸素はほとんど検出されず、カラムによって消費されることが分かったからである。これは、おそらく水素気流中で活性化したため、ステンレス鋼管表面も活性化あるいは還元されたためと推察される。この空気処理でカラムは全く定常的な性能を示すようになる。

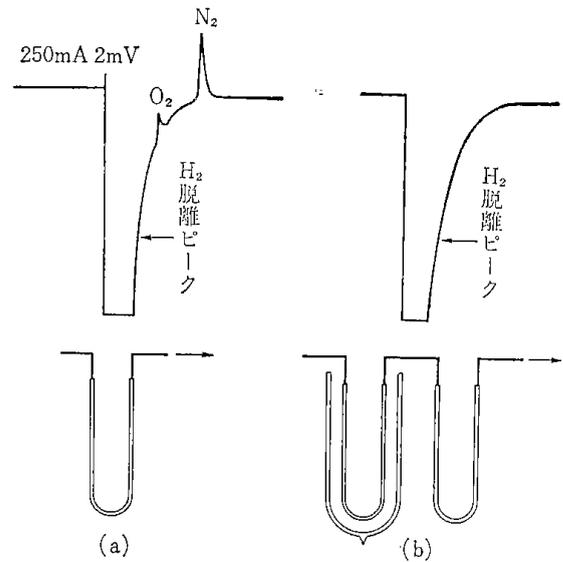


図3 捕集効率の検討

型熱伝導度セル(最高セル電流約300mA)を用い、最高感度2mVの記録計でクロマトグラムを記録した。積算型流量計は水素濃縮量測定用のものであり、あらかじめ石けん膜流量計で較正した。なおカラムおよび配管はすべてステンレス鋼製であり、その接続部の微少の漏れは溶接などにより完全に防止した。

2-2 分析操作

まず、あらかじめ分析装置内を約200ml/minの一定流速の試料水素ガスで十分置換した後、電磁べんを閉じ液体窒素でカラムを急冷する(図2のA点)。次にカラム内圧が大気圧になった時点^{***}(図2のB点)で電磁べんを開き積算型流量計で水素量を監視する。水素流速はこのカラム冷却により330ml/minでいどに増加する。通過した水素量を流量計で正確に読み取ると同時に、魔法びんをカラムから取りはずし、カラムを液体窒素温度から室温まで自然に昇温させる(図2のC点)。そうするとカラム内吸着水素が急激に脱離して圧力変動が生じ(図2のD点)、その後O₂とN₂が完全に分離したガスクロマトグラムのピークとして現われる。

3. 結果

3-1 捕集効率

濃縮を行なう場合に問題となるカラムによる不純物

^{***}予備実験により決定した。すなわち電磁べんの後に石けん膜流量計を接続し、カラム冷却後石けん膜が前進を開始するまでの時間を正確に測定した。

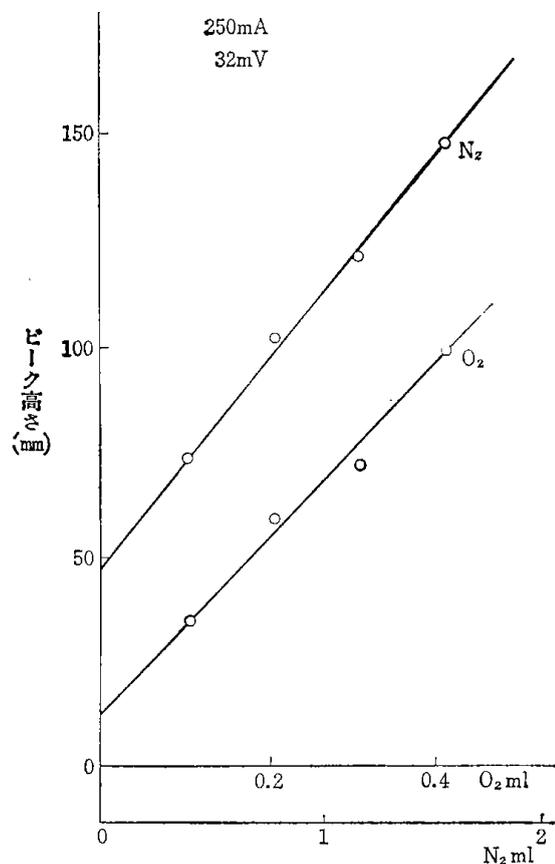


図4 検量線

捕集効率を次のような方法で検討した。図3の(a)は前述のカラムで、超高純度水素1ℓを濃縮した後に得られたクロマトグラムであり、極微量の酸素(推定約1ppm)および窒素(約6ppm)が検出できることが分かった。図3の(b)は(a)図のカラムにもう一本同じ寸法のモレキュラーシーブ13Xカラムを直列に接続し、まず前のカラムを液体窒素に冷却しておき、続いて後のカラムも液体窒素に冷却し1ℓの超高純度水素を通過させた後、後のカラムを室温まで昇温させることにより得られたクロマトグラムであり、酸素および窒素は全く検出されないことが確認された。これらの結果は前のカラムでppmオーダーの不純物も完全に捕集されたことを示すものであり、カラムによる捕集効率に問題のないことが分かった。

3-2 検量線の作成

さしあたり純度99.9ないし99.99%の水素中酸素と窒素を分析する目的で、濃縮カラムを液体窒素温度に

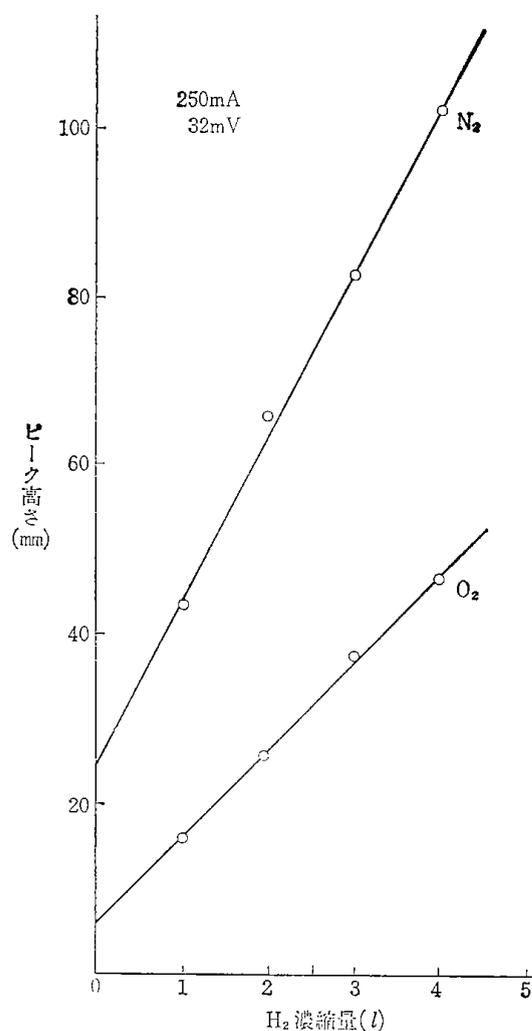


図5 不純物濃縮曲線

冷却した後、試料注入口から0.5~2mlの空気をシリンジで注入し、前述と同じ操作でクロマトグラムを求め、酸素および窒素のピークの高さと注入量の関係を探った。結果を図4に示す。検量線はO点を通らない直線となる。O点を通らない理由は図2に見られるように、カラムを冷却したためカラム内圧力が減圧となっているA、B間ですでに不純物の濃縮が始まっているためである。この間の不純物量を直接測定することは困難であるが、カラム冷却の操作と電磁弁を閉じてから開くまでの時間を一定にすることにより制御できるので、再現性のある検量線を求めることができる。

3-3 分析例

市販のボンベ入り高純度水素ガスの分析の一例について述べる。図5に不純物濃縮曲線を示す。縦軸は不純物である酸素と窒素のピーク高さで、横軸は流量計で測定した水素濃縮量である。この両者の関係は検量

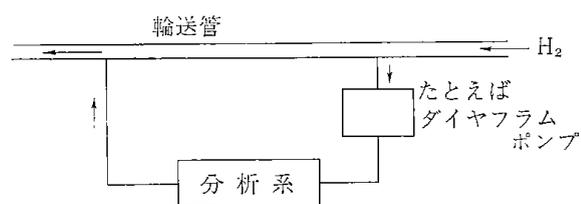


図6 プロセス用分析系の概念

線の場合と同様O点を通らない直線関係となる。O点を通らない理由は検量線の項で述べたのと同一である。しかし、この濃度曲線と検量線の勾配から不純物濃度を求めることができる。本例ではO₂として、0.0052%、N₂として0.030%であり、three nineの水素であることが分かった。

4. 考察

本報では主として微分濃縮型ガスクロマトグラフィの原理を中心に述べた。本報に見られる二つの欠点、すなわち電磁べんを用いるわずらわしさとO点を通らない検量線と濃縮曲線の問題は本質的なものではない。組合わせカラムを導入することにより解決できる²⁾。不純物検出感度はカラム条件を固定した場合、濃縮量と検出器の感度に依存する。図3の結果から判

断すると、濃縮量を一桁増せば、純度 six nine 水素中の不純物の定量も可能であろう。本法の適用は現在のところ、ヘリウムおよび水素の分析に限定されているが、たとえば大気中のいおう化合物、窒素酸化物の同時定量への適用なども検討してみる価値は十分ある。

本法は、試料が比較的多量に必要であるという欠点はあるが、試料を全く系外に採りだすことなく分析できる点で特徴がある。したがってたとえば図6のように水素の製造、または精製工程用のプロセスガスクロマトグラフィとして応用することは比較的容易と考えられる。すなわち水素輸送管のバイパスに分析系を組み込み、分析後はそのまま不純物を輸送管に還元する方式である。

(1971年2月、日本分析化学会北海道支部主催1971年冬季研究発表会において発表)

文 献

- 1) P.S. Gray, D.R. Owens and L.O. Green, O.E. C.D. High Temp. Reactor Project, D.P. Report 433, (1966), Atomic Energy Establishment, Winfrith, Dorchester, Dorset, England.
- 2) 佐藤, 大越, 高橋, 日化第24年会(1971)において発表 講演番号1237
- 3) 佐藤, 大越, 高橋, 未発表

2・4 示差濃縮ガスクロマトグラフィによる 高純度水素中不純物の同時定量法

Simultaneous Determination of Low Levels of Impurities in
Hydrogen by Differential Concentration Gas Chromatography

By Sumio Ohkoshi, Tomiki Takahashi, and Toshio Sato

大 越 純 雄*
高 橋 富 樹*
佐 藤 俊 夫*

1. はじめに

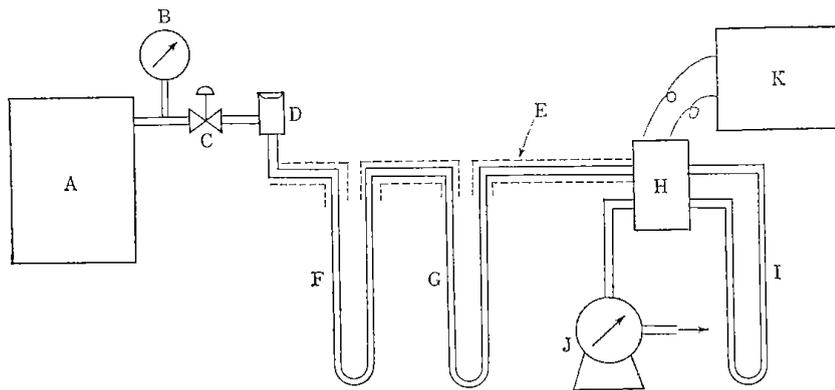
塩化物,あるいは酸化物還元法による半導体用シリコン, ジャーマニウムの製造では, 水素中 0.1 ppm の酸素, 数 ppm の水分および窒素が問題となる。また重水濃縮を目的とする極低温における水素蒸留法では, ヘリウムを除く全ての不純物量が 0.1 ppm 以下でなければならない。さらに化学工業で使用される多くの水素化用金属触媒に対して, 水素中の微量の一酸化炭素やいおう化合物が触媒毒として作用することは良く知られている。したがってこのような近代工業における技術の進歩にともなって, 水素の純度はますます問題となり, 高純度水素の工業規模の生産技術とともに高度の分析技術の開発が強く要望されている。このため, 従来の古典的なガス吸収法, 燃焼法, 重量法といった化学的な方法に代り, ガスクロマトグラフィ, 赤外線ガス分析法, 電量滴定法など機器分析法が開発され利用されている²⁾。しかし, ガスクロマトグラフィを除いては, 単一不純ガスの分析を目的としたものが多く, 不純ガスの種類に応じて装置台数をふやす必要があり高価となる。この点ガスクロマトグラフは価格も比較的安く, 迅速であり, 複数以上の不純ガスを容易に分析できるなど優れた性能を持つが, 現在の熱伝導度型検出器 (TCD) の無機ガス検出感度は低く, three nine 以上の高純度水素中不純ガスの定量には不適當である。

我々はこのような問題を解決して, 超高純度水素中不純物の同時定量法を確立するために, 不純物濃縮法に注目した。しかし, 従来の濃縮法は真空系を用い, 予備排気, 不純物濃縮, 水素ガス排気, 不純物のガス化, キャ

リヤーガスへの流路切替えなど複雑な機械的操作が必要であり, また真空もれなどにも極度の注意を配る必要がある。

本法はガスクロマトグラフィの一種であるが, 従来法と明確に異なる点は, カラムを冷却して試料ガス中の不純物を数千倍濃縮した後, カラムを昇温して脱離する不純物を試料ガス自身で展開することにある。この方法における機械的な操作は, カラム温度の上げ下げだけであり, しかも通常の TCD により ppm オーダの水素中不純物も十分同時定量できる。したがって, 特殊な無機ガス用高感度検出器は必要なく, 従来における複雑な濃縮操作も必要ない。しかも, 従来法に比し試料ガス採取と分析系への導入時における微量空気と水分の混入の恐れが少なく, また検量線の作成も容易であるので, 分析結果の信頼度は極めて高い。この方法は我々が独自で開発したが, 最近 O. E. C. D. (経済協力開発機構) から公開された Gray らの分析法³⁾ (ヘリウム中微量不純物の定量法) と原理的には同じであるので, Gray らの命名に従い示差濃縮ガスクロマトグラフィ** (Differential Concentration Gas Chromatography) と呼ぶことにした。本法による水素中の酸素と窒素の同時定量法についてはすでに報告した⁴⁾。しかし, この場合には, モレキュラシーブ単一カラムの温度の上げ下げだけで濃縮と分離を行なったため, 冷却時に多量の水素が吸着しカラム内が一時減圧状態になり, 外気を吸込む恐れがあった。また, 検量線が 0 点を通らないなどの不都合もあった。本研究はこれらの欠点を改良するとともに, O₂, N₂, CO, CH₄, CO₂, H₂O, SO₂, H₂S など水銀蒸気およ

** 本法を初め微分濃縮ガスクロマトグラフィと訳したが, 上記名の方が適當と判断した。



A: エルハイゼン水素発生装置, B: ゲージ, C: 調圧ベン, D: 試料注入機構,
E: リボンヒータ, F: 第1カラム (ステンレス製空カラム $2\text{ mm}\phi \times 50\text{ cm}$), G:
第2カラム (ポラパック Q, $80\sim 100$ メッシュ, $1.8\text{ mm}\phi \times 50\text{ cm}$), H: TCD,
I: 第3カラム (モレキュラシーブ13X, $60\sim 80$ メッシュ, $4\text{ mm}\phi \times 1.5\text{ m}$), J: 湿
式流量計, K: 記録計 (最高感度 2 mV)

図1 装置略図 (中間セル方式)

び全炭化水素を除き, JIS の対象とする全ての水素中微量不純物の同時定量を確立する目的で実施され成果を得たので報告する。

2. O_2 , N_2 , CH_4 , CO , CO_2 および H_2O の同時定量

2.1 装置

O_2 , N_2 , CH_4 および CO はモレキュラシーブカラムによってこの順序で分離され同時定量できる。しかし, CO_2 および H_2O をも含めて分離できる単一カラムは今のところ存在しない。したがって, このようなガスの同時分析には組合せカラムが必要となる。カラムと検出器の組合せにもいくつか考えられる。この場合はいわゆる中間セル方式を採用した。装置の略図を図1に示す。(A) はパラジウム盲管電極を使用する米国ミルトン・ロイ社製水電解式水素発生装置“エルハイゼン”(図2参照)で 150 ml/min までの能力がある。パラジウム盲管は水素のみを透過するので, 原理的には分析不能と考えられるほど純度の高い加圧水素が本装置から発生する。しかし, 実際には後述のように不純物が含まれている。これが試料でもあり展開ガスでもある。(D)の試料注入機構は標準ガスを注入するためのものである。配管およびカラムは全てステンレス鋼である。(H)は島津 GC-1B 型用 TCD で 250 mA , 110°C の条件で使用した。(K)は最高 2 mV の記録計である。(J)の湿式ガス流量計は濃縮に使用した水素の積算量を測定するためのものである。なお, 配管部は全てリボンヒータにより約 110°C に加熱し, 不純物の凝縮を防いでいる。

2.2 操作

まず空のカラム(F)とポラパック Qカラム(G)を電気炉で 90°C に, またモレキュラシーブ13Xカラム(I)を室温に保ち, 約 100 ml/min の一定流速の水素で流路を十分置換する。次にカラム(F)を液体窒素につけて CO_2 と H_2O を凝縮濃縮する。続いてカラム(G)を同じく液体窒素につけて酸素, 窒素などの低沸点ガスを吸着濃縮する。この状態で $10\sim 30$ 分間ほど通気した後, まずカラム(G)を電気炉に入れて 90°C に戻し, 脱離する低沸点ガスをカラム(I)で分離し, TCDの二次側で検出, 記録する。次いでカラム(F)を同じく 90°C に戻して今度はカラム(G)で CO_2 と H_2O

を分離し, TCD の一次側で検出, 記録する。 CO_2 と H_2O はカラム(I)に吸着されて溶出しない。あらかじめ求めた検量線によって不純物量を求め, 濃縮に使用した水素量で割り, 不純物濃度を算出する。

2.3 試薬

ポラパック Q (米国 Waters Associates Inc. 製) は 250°C で一晩ヘリウム気流中で活性化したものをカラムに充てんして用いた。モレキュラシーブ13Xはカラムに入れ水素気流中 300°C 約3時間活性化し, そのまま使用した。標準ガスとしては全て高千穂化学工業(株)製の純ガスをそのままか, または混合して用いた。

2.4 実験結果

2.4.1 カラムの分離能

標準混合ガスのクロマトグラフを図3に示す。操作の項で述べたように, まずカラム(F) (第1カラムと名付ける), ついでカラム(G) (第2カラムと名づける) を冷却し, 標準ガスを注入して分析した。図から各ガスが完全分離

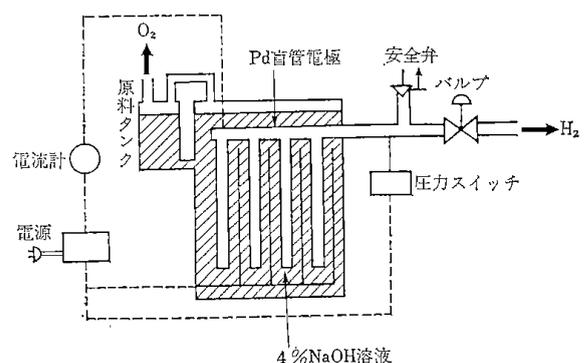


図2 超高純度水素発生装置

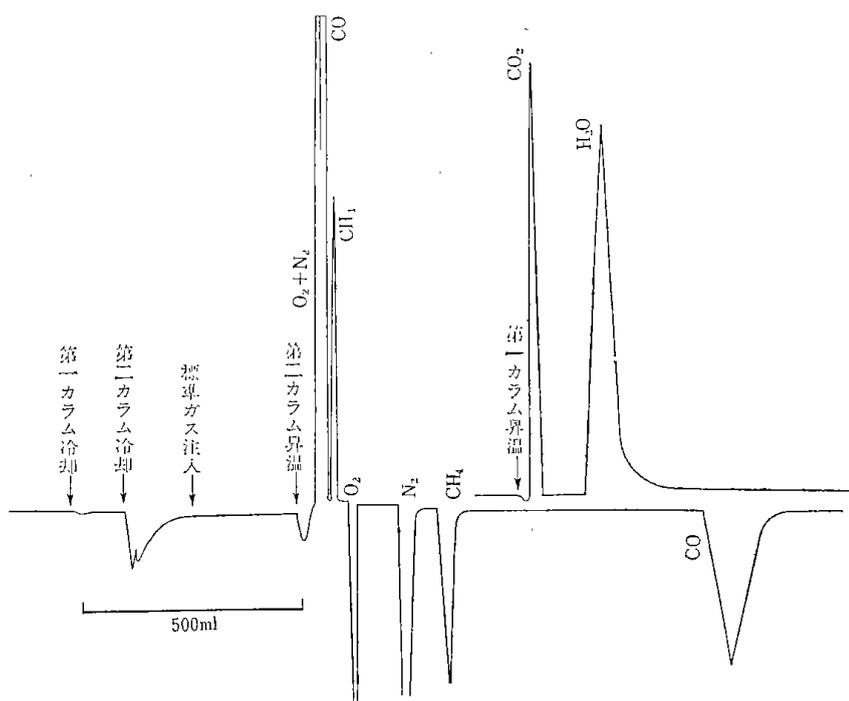


図3 標準ガスのクロマトグラム

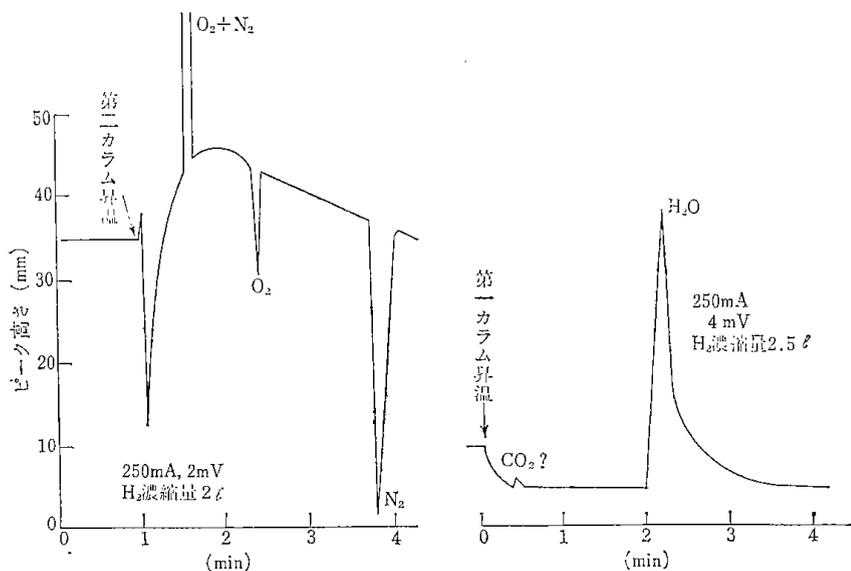


図4 不純物のクロマトグラム

していることがわかる。また、カラム冷却時における圧力変動にともなう基線ずれは前報⁴⁾のモレキュラーシーブカラム冷却時に比しはるかに小さい。これは液体窒素温度におけるポラパックQの水素吸着能がモレキュラーシーブよりはるかに小さいためであり、冷却にともなうカラム内減圧の恐れは全くなかった。

2.4.2 捕集効率

濃縮を行なう場合問題となる第1および第2カラムによる不純物の捕集効率を前報⁴⁾のと同様の方法で検討し

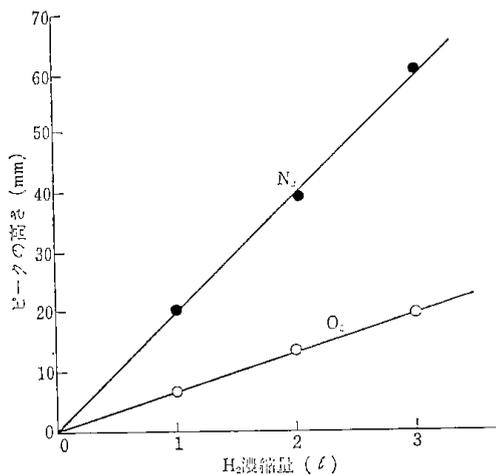
た。すなわち、まず第1カラムによる捕集効率を確かめるため、図1の第1および第2カラムの中間に、第1カラムと同じ寸法の空カラムを接続した。これら3本のカラムをまず90°Cに保って、エルハイゼン水素発生装置からの水素で十分置換した後、まず第1カラムをついで後のカラムを液体窒素温度に冷却した。この状態で水素を数l流し続けた。次に後の空カラムを、次いで第1カラムを昇温させ、不純物のピークが検出されるかどうかを確かめた。その結果、後の空カラムを昇温しても不純物ピークは全く検出されず、第1カラム昇温時にH₂Oのピークが検出された。後述の分析結果によれば、本水素中の水蒸気濃度は10 ppmの桁であり、したがって、第1カラムによる少なくともこの桁の濃度のH₂Oの捕集効率は完全であり、問題のないことがわかった。これと全く同様、第2カラムの後にこれと同寸法のポラパックQカラムを接続して、第2カラムによる低沸点不純ガスの捕集効率を求めた。その結果第2カラムによるN₂とO₂の捕集効率は完全であり、少なくともN₂ 1 ppm, O₂ 0.1 ppmの桁では問題のないことがわかった。これらH₂O, N₂およびO₂以外の不純物については検討しなかった。また、さらに低濃度の不純物捕集効率についても検討しなかったが、その理論限界は凝縮法では不純物のその

温度における蒸気圧により、また吸着法ではその吸着平衡圧により決まることは明らかであり、熱力学に基づくGrayの算定によると液体窒素温度において10⁻³ ppmのCO₂は95%以上の効率で凝縮捕集が可能であり、CO₂より蒸気圧の低いH₂Oはさらに低濃度でも捕集が可能と考えられる。

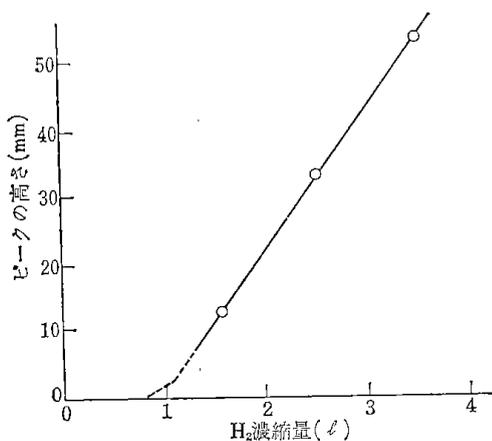
2.4.3 超高純度水素の分析

前述のようにエルハイゼン水素発生装置より発生する超高純度水素中の不純物を本法で分析した。図4は低沸

点ガスの濃縮に試料 2 l, 凝縮ガスの分析に 2.5 l を使用した場合のクロマトグラフである。保持時間から不純物としては O_2 , N_2 および H_2O のあることが確認された。図の基線ずれは、昇温時の圧力変動によるものであり、この場合図 3 のに比し感度を上げて測定したため拡大されているが、ピークが鋭いので定量をさまたげない。図 5 および図 6 には水素濃縮量とピーク高さとの関係を示した。 O_2 および N_2 については O 点を通る良い直線関係が得られた。水蒸気の場合 O 点を通らないが、これはピークがややテーリングしているためである。しかし、これらの直線関係は不純物が定常的に発生していることを示すものであり、これは配管内壁などに吸着残留していた不純物によるものでなく、また、流路は全て加圧状態にあるので、外気の混入によることも考えられない。水素源自身によるものと判断される。恐らく図 2 に示したパラジウム盲管電極のピンホールによるものである



セル電流 250 mA, 記録計 2 mV
図 5 酸素および窒素濃縮曲線

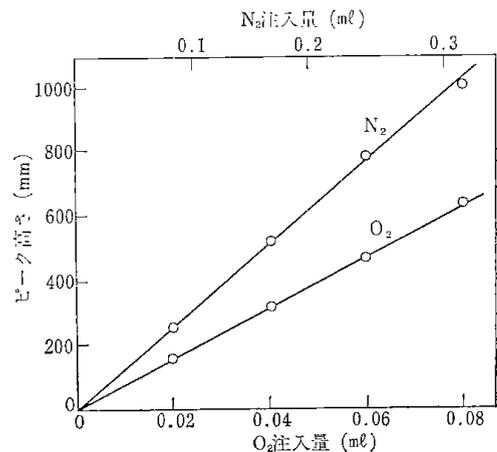


セル電流 250 mA, 記録計 4 mV
図 6 H_2O 濃縮曲線

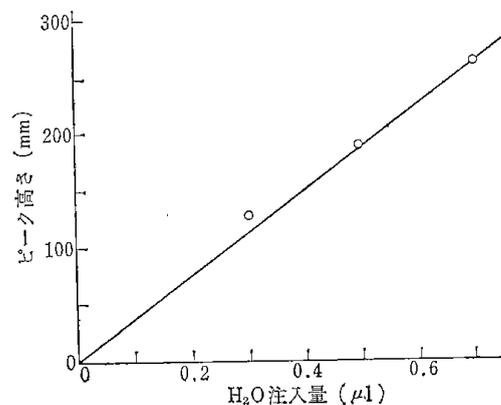
う。

図 7 および図 8 に空気および水を注入して求めた絶対検量線を示す。前報³⁾ のと異なり、ピークの高さと試料の量の間には O 点を通る良い直線関係が成立する。これはやはりモレキュラーシーブとポラパック Q の低温における水素吸着能の差異によることは明らかである。この直線の勾配からモル感度を求めて不純物を定着した。その結果、 O_2 0.87, N_2 6.0, H_2O 34 ppm となり、Seven nine 以上の純水素であるとの期待に反し、水については four nine, N_2 が five nine, O_2 が Six nine であることがわかった。しかし、本実験から、濃縮量を増すことにより、Seven nine の超高純度水素の分析も困難でないことが示唆された。

しかし、本法にはなお改良すべき点がある。それは分析を繰返しているうちに、図 3 に示した下向きの O_2 ピークが上向きの CH_4 ピークと重なり、ついには分析不能に落入ることである。これは中間セル方式の一つの大きな欠点であり、更に、 SO_2 , H_2S などの不純物をも



セル電流 250 mA, 記録計 2 mV
図 7 酸素および窒素の検量線



セル電流 250 mA, 記録計 4 mV
図 8 H_2O 検量線

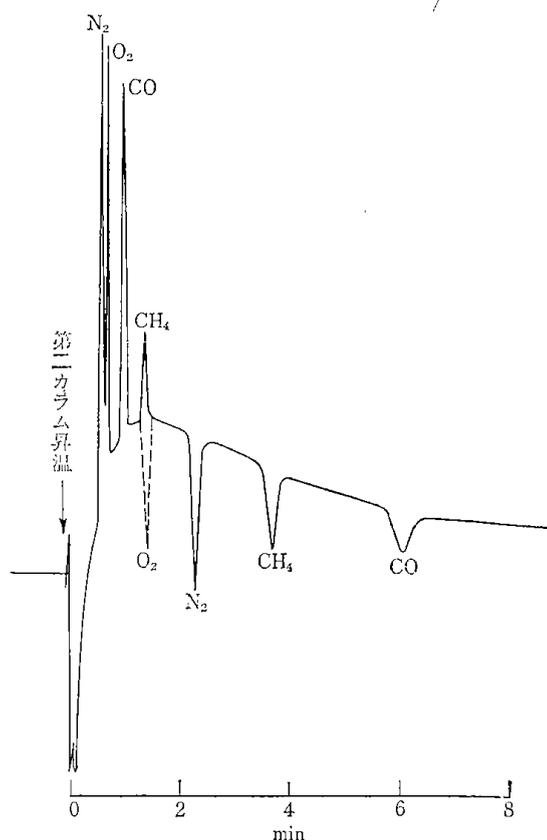


図9 低沸点混合ガスのクロマトグラム

含めて同時分析しようとするや次章で述べるような困難にぶつかる。

3. SO₂, H₂S を含む場合の同時定量

3.1 中間セル方式による分析

図1に示したのと全く同一方式でただ SO₂, H₂S をも分離するためにポラパック Qカラムの長さを倍の 1 m とし、電気炉温度を 110°C として分析を試みた。ここで電気炉温度を 110°C とした理由は、カラムが長くなったため、90°C では水のテーリングがひどくなることと、150°C 程度の高温では O₂ がカラム内壁と反応して流出しなくなることによる。110°C では問題はない。

操作も前章のと全く同じであるが、第1カラムで SO₂ と H₂S をも捕集しようとするものである。図9に第2カラムを昇温させた時の低沸点混合ガスのクロマトグラムを示す。図に見るように、N₂, CH₄, CO は分離するが、第3カラムで分離された O₂ ピークと第2カラムで分離された逆向きの CH₄ ピークが重なってしまう。これは、i) ポラパックカラムを前章のより長くしたため、このカラムでの CH₄ の流出が遅れたためと、ii) これらガスの分離がポラパック Qカラムでは N₂, O₂, CO, CH₄ の順であるのに対し、モレキュラシブでは O₂,

N₂, CH₄, CO の順であるため、両カラムを通過する O₂ の流出がデリケートに変化したためである。これを避けるために、ポラパック Qカラムをさらに長くしたり、ガラスカラムに代えて昇温速度を変えたりしたが、結果は好ましくなかった。

次に、第1カラムを昇温させた場合の結果を図10に示す。CO₂, H₂S, SO₂, H₂O の順で分離することがわかる。ここで注目すべきことは、H₂O と SO₂ が十分分離したことで、90~110°C における通常の定温ガスクロマトグラフィでは、同じポラパック Qカラムを使用してもほとんど、H₂O と SO₂ は分離しない。したがって、この場合の SO₂ と H₂O の分離は昇温時に SO₂ が H₂O より早く気化したことによるものであり、充てんカラムの分離に試料の沸点効果が加わることにより新しい分離法が開発できる場合のあることを示すものである。

以上、部分的な成功をおさめたものの、全体としては不十分であるので、中間セル方式に代り、検出器を二個直列に使用する方式を検討した。

3.2 検出器直列方式

3.2.1 装置

いくつかの予備実験の後、最終的に設定した装置の略図を図11に示す。ここに TCD-1 と TCD-2 は独立した二つの熱伝導度型検出器で、これらからの信号を最高

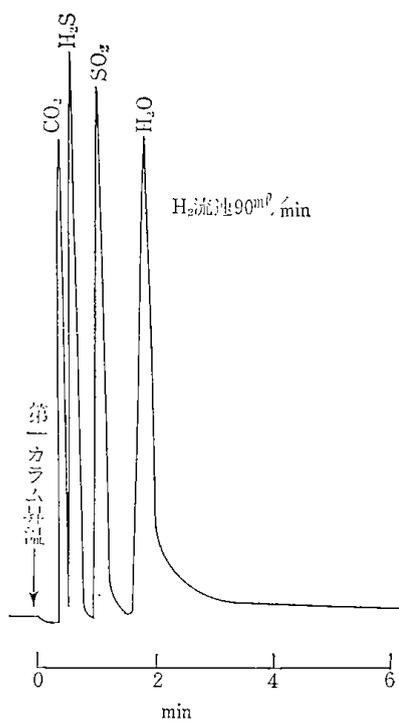
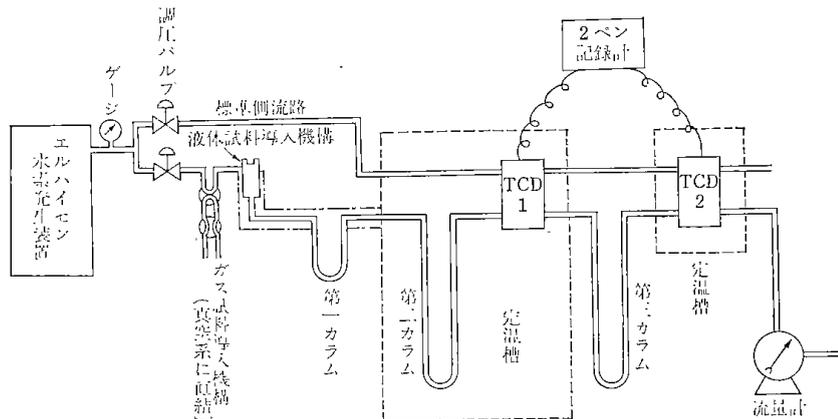
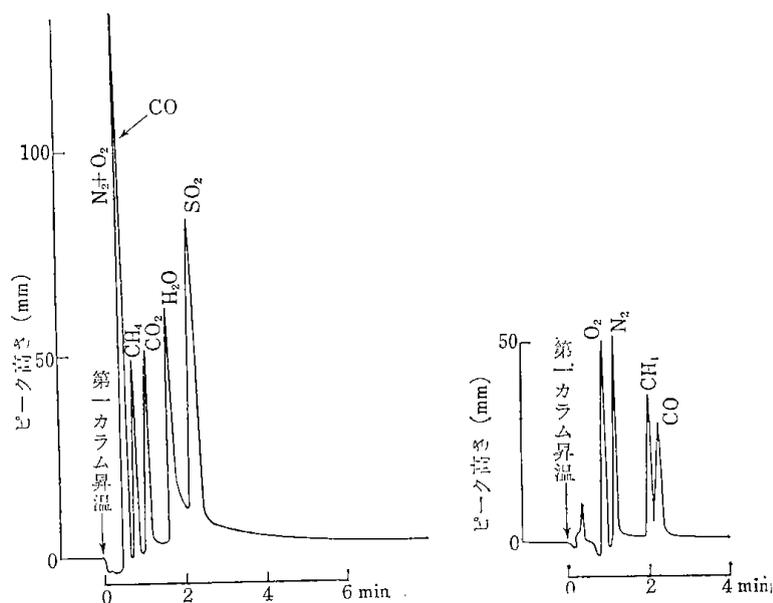


図10 凝縮混合ガスのクロマトグラム



第1カラム：ポラパック Q, 80~100 メッシュ, 2 mmφ×15 cm, 第2カラム：ポラパック Q, 80~100 メッシュ, 2 mmφ×1 m, 第3カラム：モレキュラシーブ 13 X カラム, 30~60 メッシュ, 4 mmφ×1.5 m

図11 装置の略図 (検出器直列方式)



H₂ 流速 130 ml/min, 記録計 2ペン式, 2 mV

図12 混合ガスのクロマトグラム

2 mV の 2 ペン記録計で同時記録した。第1カラムはこれまでの空カラムと異なり、ポラパック Q を充てんした長さ 15 cm の小カラムで、これで全ての不純物を吸着濃縮することとした。カラムが小さくなったので 110° ~ -195° C 間の温度の上げ下げに伴うクロマトグラムの基線ずれはさらに小さくなることが期待された。第2および第3カラムは前回と同じ寸法のものを使用した。第2カラムは 90° C の一定温度で使用した*。第3カラムのモ

* 3.1節の実験で 90° C では水のテーリングがひどかったが、今回はそうでもなかった。これはポラパックの活性化に問題があるものと判断されるが、これを十分制御することは困難である。したがって実験的に、90~110° C の範囲でカラム温度を調節する必要がある。

レキュラシーブ 13 X は前回と同じものを室温で使用した。また、前回はシリンジで気体試料を注入して検量線を求めたが、今回は真空装置に直結されたガス試料導入機構をつけ加え、低圧下で、より微量の標準純ガスあるいは混合ガスを導入できるようにした。なお、図11には示していないが、検量線作成時のみ水素発生装置の直後にモレキュラシーブ 13 X, 30~60 メッシュ, 4 mmφ×75 cm のプレカラムをとりつけ、-195° C に冷却し水素中の全不純物除去の目的に使用した。

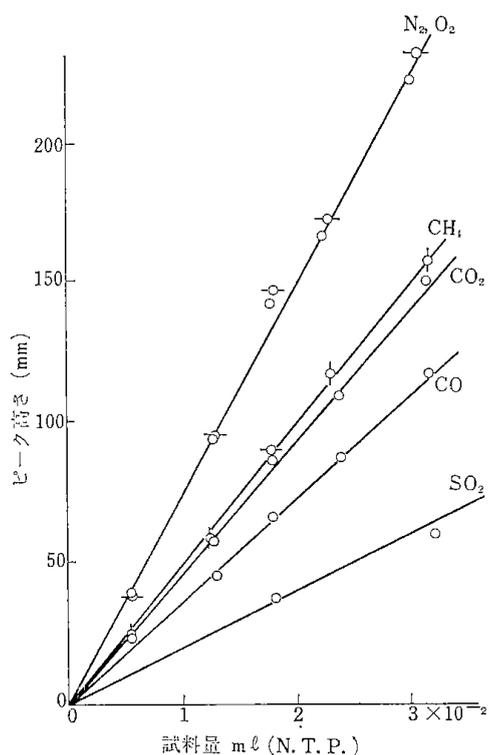
3.2.2 操作

まず 110° C にある第1カラムを -195° C に冷却して、不純物を吸着濃縮する。一定時間後これを再び 110° C の電気炉に入れて、全ての不純物を脱離させる。そして第2カラムで N₂+O₂, CO, CH₄, CO₂, H₂O, SO₂ 順で不純物を分離し、TCD-1 で検出し、CO₂, H₂O, SO₂ を定量する。この三つの不純物は第3カラムにより吸着除去され、残りの O₂, N₂, CH₄, CO はこの順序で分離され、TCD-2 で検出定量される。

3.2.3 カラムの分離能

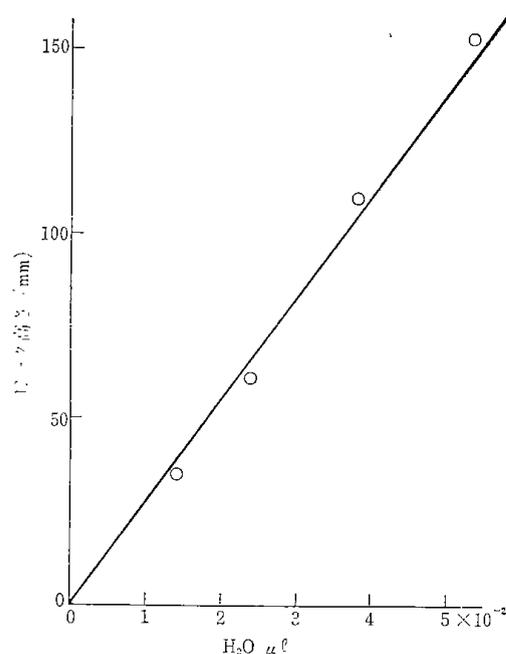
図12に混合ガスのクロマトグラムを示す。(a)は TCD-1 で、(b)は TCD-2 で検出し、2ペン記録計で同時記録したものである。最

高感度 2 mV で測定したにもかかわらず、予想通り昇温時の基線ずれは前回のよりはるかに小さい。(b)図において CH₄ と CO はほとんど分離され、定量上問題はないが、モレキュラシーブカラム単独の場合より分離が悪い。これはポラパックカラムでは、CO, CH₄ の順で流出したのに、モレキュラシーブカラム中で CH₄, CO の順に逆転したためである。(a)図には、H₂S のピークが示されていない。それは本法では残念ながら、H₂S のピークが水とほとんど重なり分離されなかったことと、このためか H₂S が分解し、基線ずれも大きくなり定量性が失われたことによる**。さらに使用後のカラムの内壁には黄緑色の粉末が付着し、ポラパック Q も変色している



セル電流 250 mA, 記録計 2 mV,
H₂ 流速 130 ml/min

図13 ガス試料の検量線



セル電流 250 mA, 記録計 2 mV,
H₂ 流速 130 ml/min

図14 水の検量線

ことが観察された。

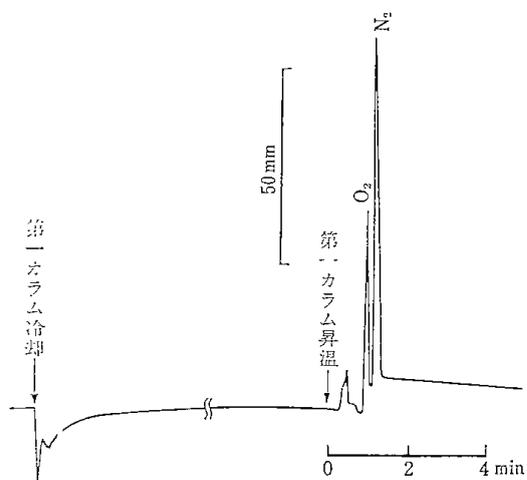
3.2.4 検量線

O₂, N₂, CH₄, CO, CO₂ の検量線の作成には、これらのガスをそれぞれ20.24, 19.92, 19.96, 19.98, 19.90%を含む混合ガスを真空操作で作製, 1.23 ml のガスピペットに導入した。SO₂ の場合はその単品を10~30 mm Hg の低下下で導入した。水の場合は、これを含水量が無視できることが確認されたn-プロピルアルコール (関東化学試薬一級) で100分の1 (容量比) に希釈し, 10 μl のマイクロシリンジで注入した。得られた検量線(図13および図14)は全てO点を通る良い線 (SO₂ については 6×10^{-2} ml まで測定してある) となり, しかも図7, 8との比較から明らかなように, 試料量は前回のものよりもはるかに小さく, 問題とする不純物量領域を十分カバーしているので, 前回の様にモル感度を仮定する必要はない。したがって, 本検量線で十分信頼できる不純物量を決定できる。なお前報でも触れたが, カラムの活性化後, あるいは一晚高純度水素を流していた場合には, 実験に先立って必ず空気 1 ml を数回カラムに注入

する必要がある。そうしないと, 不純物としての微量酸素の定量性が失われる。

3.2.5 超高純度水素中の不純物の定量

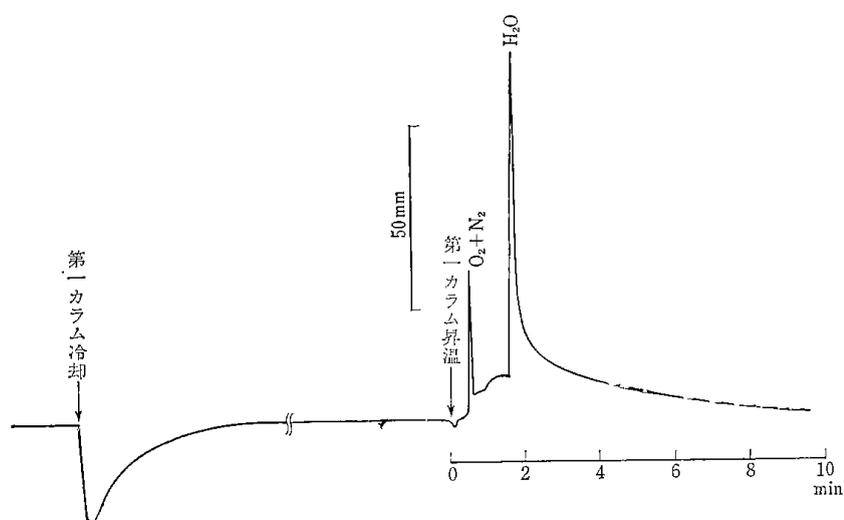
本検出器直列方式で再びエルハイゼン水素発生装置より発生する水素中の不純物を分析した。図15, 16に水素濃縮量がそれぞれ10 l と2 l の場合のクロマトグラムを示す。今回も水素濃縮量と不純物のピークの高さの間には良い直線関係があり, しかも, いずれもO点を通った。これらの結果から不純物濃度を算出すると, O₂



H₂ 濃縮量 10 l, H₂ 流速 130 ml/min,
記録計 2 mV, セル電流 250 mA

図15 超高純度水素の分析例 (O₂, N₂)

** H₂S 単独では定量性がある。また 中間セル方式の場合はこのような分解は認められなかった。これは, 中間セル方式では, 前述のように H₂S が早く蒸発し, 第2カラム内で H₂O と接触しなかったためと推定される。



H₂ 濃縮量 27, 以下図15に同じ
 図16 超高純度水素の分析例(水)

0.72, N₂ 1.30, H₂O 22.4 ppm であり, 中間セル方式による値 O₂ 0.87, N₂ 6.0, H₂O 34 ppm とオーダにおいて一致したが, 全般的に後者を下回り, 特に N₂ の減少がめだった。この原因は不明である。ただ前に仮定したように, パラジウム盲管電極のピンホールによるものとすれば, 図2に示したように本装置では電解液の多少, 追加などにより, これに溶解する酸素と窒素の比が変る可能性があるものでこれによるものかも知れぬ。

4. むすび

以上, 示差濃縮ガスクロマトグラフィによる水素中極微量不純物の同時定量法について, 現在までの成果の概要を報告した。本法はまだ開発してから日が浅く改良す

べき点はあるが, 現時点においても, H₂S の同時分析を除き, Six-nine までの純度の水素を分析できることがわかった。本研究から得られた一つの教訓は, 例えパラジウムのような膜を通したとしてもただちに水素が純粋と断定してはならないということであり, その不純物を同時分析することにより, 発生原因解明の手がかりが得られる可能性がある。こういう意味で同時分析法は重要であり, 今後は新しい分離カラムを用いることにより, 更に精細な分析法の確立をめざして研究を進める予定である。

(1971年4月の日本化学会第24年会における研究発表とその後の成果をとりまとめたものである)

引用文献

- 1) フィンケルシュテイン, “純粋物質を求めて 水から半導体まで”, 大竹訳, p.112 (1969), 東京図書(株)
- 2) 高圧ガス保安協会編, “高圧ガス工業技術” 改訂版, p.200 (1972), 共立出版(株); 岡, “工業ガス分析”, (1966), 共立出版(株)
- 3) P. S. Gray, D. R. Owens and L. O. Green, O. E. C. D. High Temp. Reactor Project, D. P. Report, 433 (1966), Atomic Energy Establishment, Winfrith, Darchester, Dorset, England.
- 4) 佐藤, 大越, 高橋, 分析機器, **9**, 465 (1971)

[高圧ガス, 9, p. 673~680(1973)]

2·5 EFFECT OF ADSORPTION OF CARRIER GAS IN GAS-SOLID CHROMATOGRAPHY

THEORY AND ITS APPLICATION TO THE SEPARATION OF HYDROGEN ISOTOPES

TOSHIO SATO, SUMIO OHKOSHI AND TOMIKI TAKAHASHI

Government Industrial Development Laboratory, Hokkaido, Higashi-Tsukisamu, Sapporo (Japan)

(Received November 1st, 1971)

SUMMARY

Analytical formulae to express the effect of adsorption of carrier gas in gas-solid chromatography have been derived from the theory of non-linear ideal chromatography and the Langmuir adsorption theory. They predict improvement of symmetry in peak shape, reduction in retention volume, independence of relative retention on the kind of carrier gas used, and the smaller dependence of retention volume on column temperature when an inert gas is replaced with an adsorptive gas as carrier. The formulae were satisfactorily applied to explain experimental results on the separation of hydrogen isotopes by a series of ammonia-treated molecular sieve 13X columns.

INTRODUCTION

The use of carbon dioxide¹, water vapor², ammonia³ and hydrogen⁴ as carrier gases for gas chromatography (GC) has been demonstrated, to shorten the elution time and improve the symmetry of the peak, leading to a more efficient separation of materials. OHKOSHI, one of the authors of this paper, has found that the use of hydrogen as a carrier gas has a remarkable effect on the GC separation of HD and D₂ by an activated molecular sieve column⁴: HD and D₂, which are not eluted in several hours when helium is used as carrier gas, are eluted within several minutes as fully separated symmetrical peaks with hydrogen carrier gas. In the present work, analytical formulae derived from the theory of chromatography and the Langmuir adsorption theory, gave a satisfactory explanation for the experimental results obtained, for the separation of hydrogen isotopes by a series of molecular sieve columns whose adsorption capacities for hydrogen were finely controlled by pretreatment with ammonia. Ammonia was chosen because the amount used can be readily determined by a conventional gas volumetric method and also it is less chemically reactive than water vapor with respect to the molecular sieve⁵, although both the vapors may be used for the present experiment.

General theory

The theory of non-linear ideal chromatography for a single solute i (refs. 6-8) gives the relation between the adjusted retention volume (retention volume minus hold-up volume) V_i (ml) and the amount of specific adsorption of the solute $f(p_i)$ (mmole/g),

(42)

$$V_i = m [\partial f(p_i) / \partial c_i]_T = m [\partial f(p_i) / \partial p_i]_T (\partial p_i / \partial c_i)_T \quad (1)$$

where m is the total weight (g) of an adsorbent in the column, T the column temperature ($^{\circ}\text{K}$) and p_i and c_i the equilibrium pressure and concentration of the solute in gas phase at column outlet (atm and mmole/ml), respectively.

If $f(p_i)$ can be assumed to be of the Langmuir type, we obtain

$$f^{\text{in}}(p_i) = v_m b_i p_i / (1 + b_i p_i) \quad (2)$$

for an inert carrier gas, and

$$f^{\text{ad}}(p_i) = v_m b_i p_i / (1 + b_i p_i + b_{\text{ad}} p_{\text{ad}}) \quad (3)$$

for an adsorptive carrier gas, where v_m is the monolayer adsorption amount of i assumed to be the same as that of the carrier gas⁹, and b the Langmuir constant. It should be pointed out that eqn. 3 is in a form for mixed solutes, but $f^{\text{ad}}(p_i)$ can be considered as a function of p_i only, since p_{ad} is kept at an almost constant value of 1 atm throughout the experiments.

Eqns. 1, 2 and 3 and the relation $p_i = c_i RT$ give

$$V_i^{\text{in}} = mRT v_m b_i / (1 + b_i p_i) \quad (4)$$

and

$$V_i^{\text{ad}} = mRT v_m b_i / (1 + b_i p_i + b_{\text{ad}} p_{\text{ad}}) \quad (5)$$

under the conditions that $b_i p_i / (1 + b_i p_i) \ll 1$ and $b_i p_i / (1 + b_i p_i + b_{\text{ad}} p_{\text{ad}}) \ll 1$, because of the small p_i value.

Now we apply the equations to the present system. In the present work, helium was used as an inert carrier gas, and light hydrogen as an adsorptive carrier gas. If the ammonia adsorption, as described later, simply gives rise to the decrease of the surface area available for hydrogen adsorption, we have

$$v_m = k v_{\text{NH}_3} (1 - \theta_{\text{NH}_3}) \quad (6)$$

where v_{NH_3} and θ_{NH_3} are the monolayer adsorption amount and the coverage of ammonia and k is a proportionality constant. From eqns. 4, 5 and 6 we obtain

$$V_i^{\text{He}} = k v_{\text{NH}_3} (1 - \theta_{\text{NH}_3}) mRT b_i / (1 + b_i p_i) \quad (7)$$

($i = \text{H}_2, \text{HD}$ or D_2)

and

$$V_i^{\text{H}_2} = k v_{\text{NH}_3} (1 - \theta_{\text{NH}_3}) mRT b_i / (1 + b_i p_i + b_{\text{H}_2} p_{\text{H}_2}) \quad (8)$$

($i = \text{HD}$ or D_2)

EXPERIMENTAL

Apparatus and gas chromatographic procedure

A conventional all glass apparatus with high vacuum line was used for measuring the adsorption isotherms of hydrogen isotopes on a commercial molecular sieve 13X at -195° and -183° , and also for treating a column with a known amount of ammonia. A Shimadzu Model 1B-2 gas chromatograph equipped with a thermal conductivity detector was used for recording gas chromatograms. The separatory

column (4 mm I.D. \times 40 cm) was the molecular sieve 13X (60–80 mesh) packed in U-glass tubing with a stop cock and a reflux cock, as shown in Fig. 1. After treatment with ammonia, the column was connected to the gas chromatograph with silicon rubber tubing, and air in part A (cf. Fig. 1) of the glass tubing was replaced by a carrier gas, before the gas was introduced into the column. Flow rates of helium and hydrogen carrier gas were kept at 200 and 100 ml/min, respectively, throughout the experiments. The difference between the pressures at inlet and outlet of the column was so small (not more than 5 cm Hg) that the pressure correction for the retention volume was neglected. A glass made gas sample injection device connected to the vacuum line was used to introduce a known amount of sample gas under reduced pressure into the column. p_t was calculated according to the method by CREMER AND HUBER¹⁰.

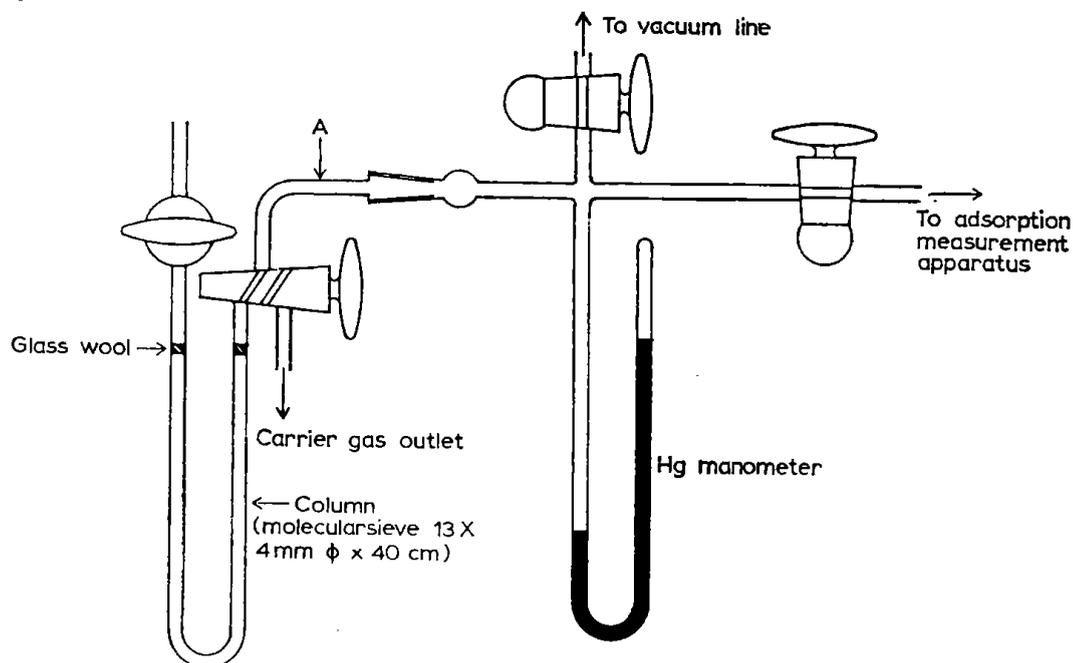


Fig. 1. Column preparation.

Materials

The helium carrier gas was purified by passing it through an activated carbon trap cooled at -195° . Pressurized ultra-pure dry hydrogen generated by "Elhygen" hydrogen generator with maximum capacity of 150 ml/min (Milton Roy Co., U.S.A.) was also used as a carrier gas. Deuterium of 99.9% purity (Showa Denko Co. Ltd.) was used without further purification. A mixture of H_2 , HD and D_2 gases was made by the reaction of H_2 and D_2 in the molar ratio 1 to 1.70 in the presence of a platinum net catalyst heated at $300^{\circ}C$, overnight in a side tube of a 3-l glass bulb. Its composition was determined by GC¹¹. Commercial ammonia from a cylinder was purified by bringing it into contact in the liquid state with sodium metal and then distilling it into an evacuated glass bulb. Nitrogen of 99.99% purity was used for the determination of surface area without further purification.

Preparation of the ammonia-treated column

The molecular sieve column was first activated at $300^{\circ}C$ in a stream of hydrogen for 1 h, connected to a high vacuum line and then evacuated (cf. Fig. 1). An amount

of ammonia corresponding to the nitrogen monolayer adsorption amount (179 ml (s.t.p.)/g) was then introduced to the column at room temperature. After the efficiency of the column had been tested at -195° and -183°C , it was again connected to the vacuum line, evacuated at dry ice temperature to remove adsorbed hydrogen and heated to a higher temperature to remove a known amount of ammonia. Repetition of this procedure enabled us to make a series of columns with different ammonia coverage.

Stringent precautions were taken to obtain a uniform coverage of ammonia throughout the column: *e.g.* after a definite amount of ammonia was introduced or removed, the column was immersed, for example, in hot water in a Dewar vessel whose temperature was adjusted so that an equilibrium pressure of ammonia of at least several centimeters was achieved. The column was then allowed to cool down in the Dewar vessel. The amount of ammonia remaining in gas phase in the column at room temperature was generally negligible except in the case of the preparation of some columns with high ammonia coverage. Such a column preparation enabled us to obtain quite reproducible data.

RESULTS AND DISCUSSION

Adsorption experiment

The adsorption of H_2 and D_2 at -195° and -183°C was measured on a molecular sieve 13X sample activated at 300°C and also on the sample which had first been modified by the ammonia treatment within a θ_{NH_3} range between 0.3 and 0.5, where θ_{NH_3} was temporarily defined as the ratio of the adsorption amount of ammonia to the monolayer adsorption amount of nitrogen. As seen in Fig. 2, Freundlich

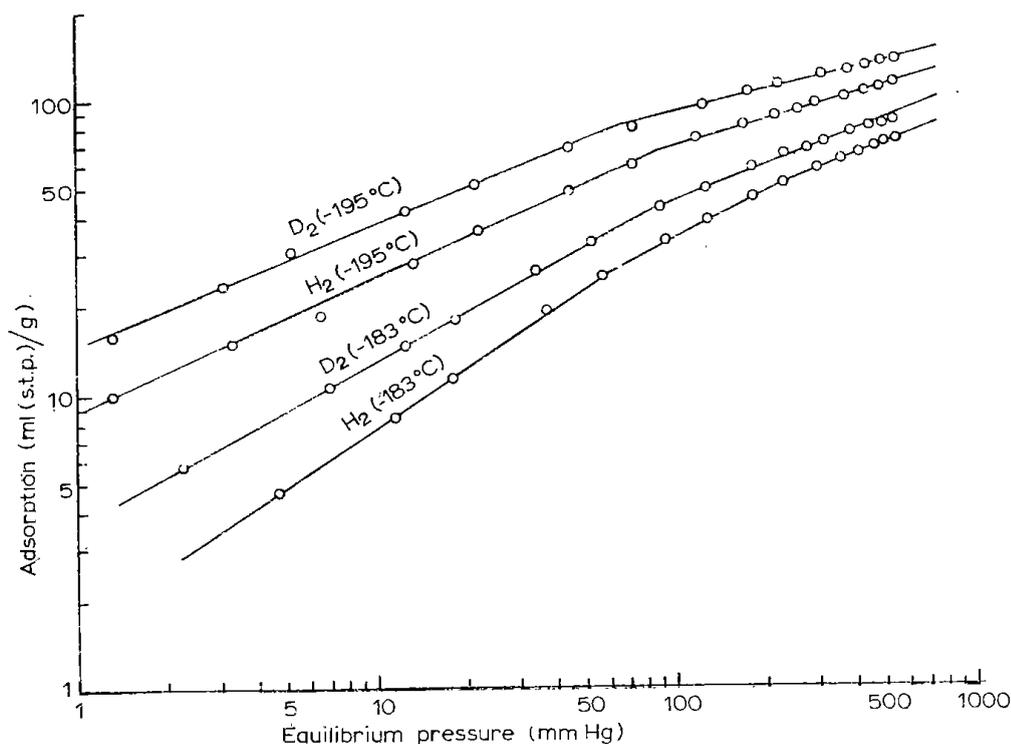


Fig. 2. Adsorption isotherms of H_2 and D_2 on an activated molecular sieve 13X at -183° and -195°C .

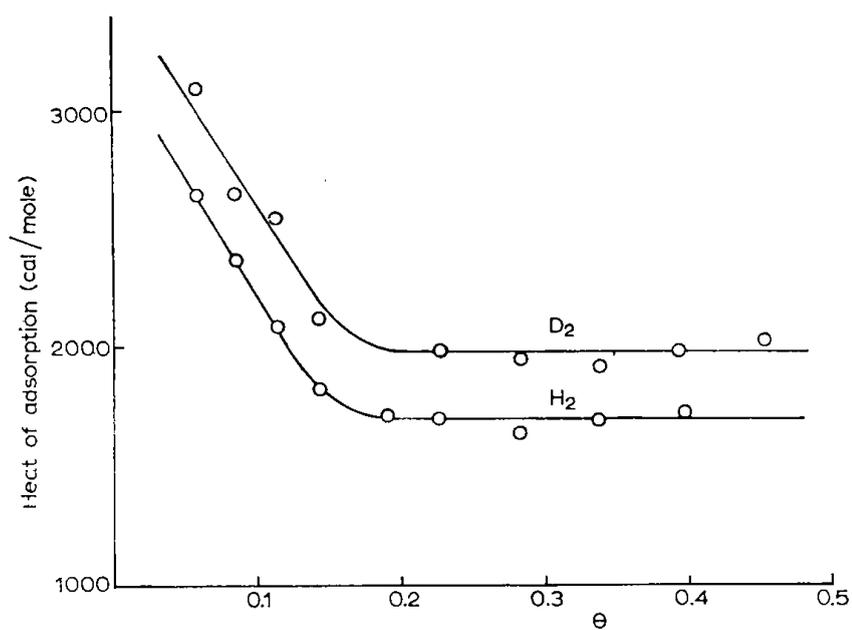


Fig. 3. Isothermic heat curves of H_2 and D_2 . Sample: the same as in Fig. 2.

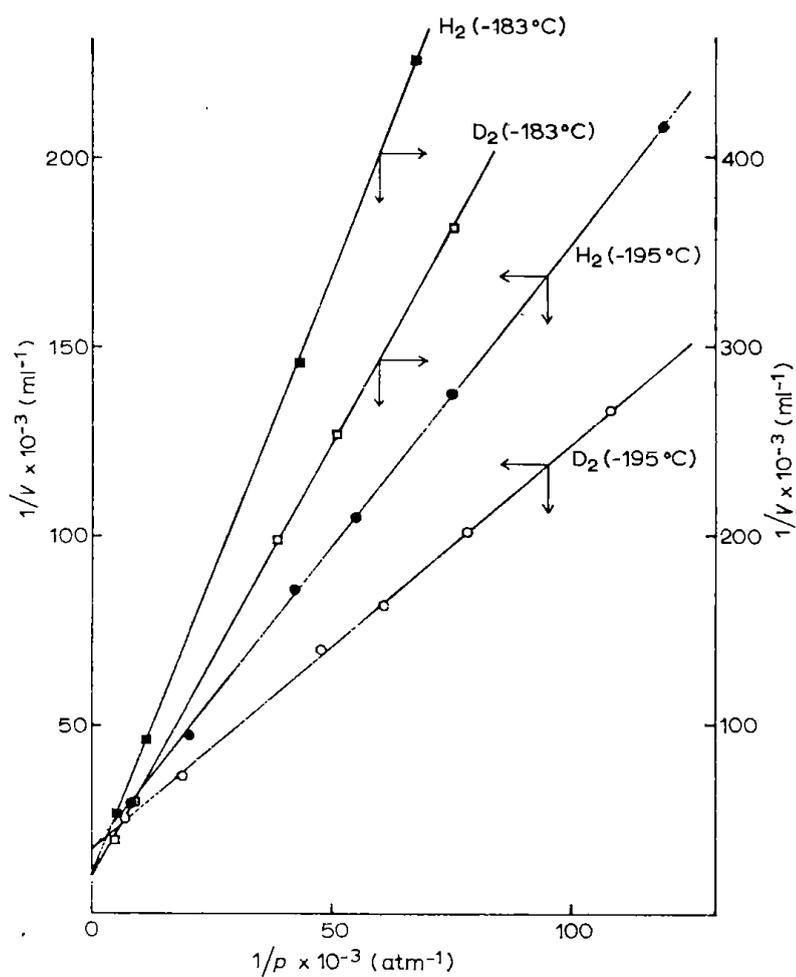


Fig. 4. The Langmuir plot for H_2 and D_2 adsorption on an ammonia-treated molecular sieve 13X sample at -183° and $-195^\circ C$. θ_{NH_3} : 0.497.

(46)

adsorption isotherms were obtained for the activated sample, isosteric heat of adsorption Q hence depending on θ_{H_2} and θ_{D_2} (see Fig. 3). In the case of a modified sample, typical Langmuir isotherms were observed, as shown in Fig. 4, giving a constant isosteric heat, as shown in Table I.

These facts show that the ammonia treatment produced a homogeneous surface from a heterogeneous one for hydrogen adsorption. It should be pointed out, however, that the heat of adsorption of the modified sample is smaller than that of

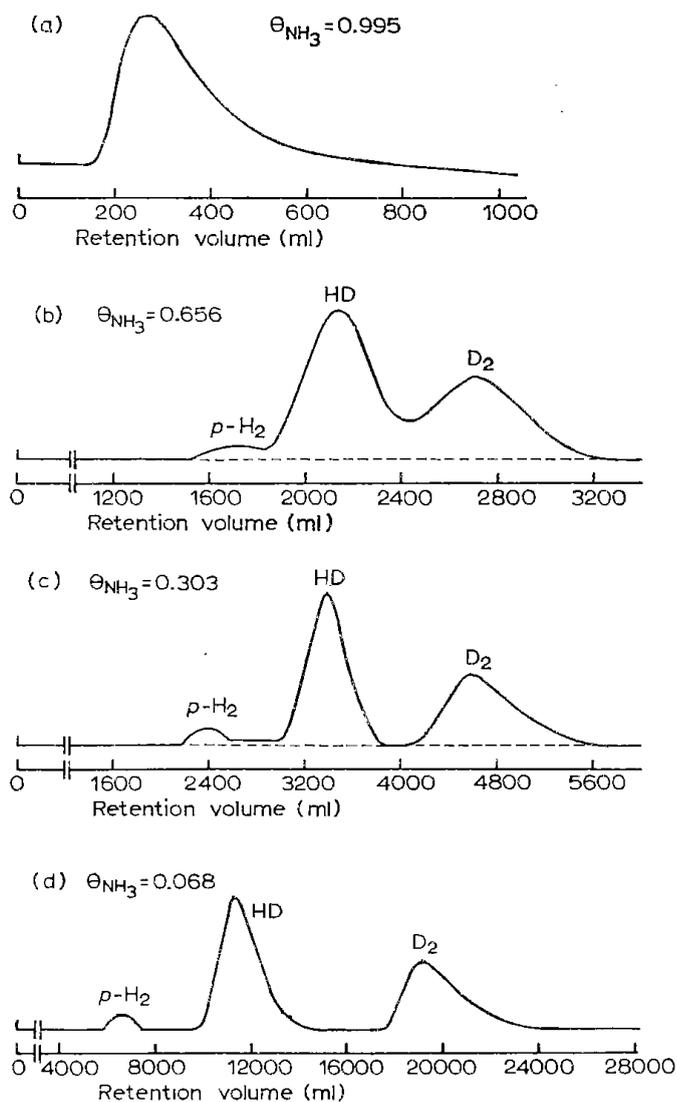


Fig. 5. Gas chromatograms of hydrogen isotopes with helium carrier gas. Helium flow rate: 200 ml/min. Column temperature: -195°C . Hold-up volume: 100 ml. $\text{H}_2:\text{HD}:\text{D}_2 = 14.8:44.4:40.8$. Sample size: (a) 0.149, (b) 0.238, (c) 0.577 and (d) 1.221 ml s.t.p.

TABLE I

HEAT OF ADSORPTION FOR AMMONIA-TREATED SAMPLE

Method	θ_{NH_3}	Q_{H_2} (cal)	Q_{D_2} (cal)	$Q_{\text{D}_2} - Q_{\text{H}_2}$ (cal)
Adsorption	0.497	-1010	-1450	-440
Gas chromatography.	0.3 ~ 1.0	-1030	-1580	-550

the activated sample within the whole range of the observed hydrogen coverage. This means that the ammonia adsorption exerts its effects not only by decreasing the surface area available for hydrogen adsorption, but also by modifying the quality of the adsorbent.

Gas chromatograms

Fig. 5 illustrates the chromatograms of H_2 , HD and D_2 mixtures as a function of θ_{NH_3} with helium as a carrier gas. As seen in Fig. 5(a) and Fig. 9, a sample pulse was poorly retained by the column, when θ_{NH_3} was almost equal to 1. As ammonia was removed, three peaks were developed, which were identified as *p*- H_2 , a mixture of HD and *o*- H_2 and D_2 by a comparison of the chromatograms with those of H_2 and D_2 alone (see Fig. 6). At a low ammonia coverage (less than 0.3), a plateau appeared between the *p*- H_2 and the *o*- H_2 peak. This was found to be due to a transient separation of *p*- H_2 produced by the catalytic conversion of *o*- H_2 over a paramagnetic impurity* in the molecular sieve during the course of the elution.

Fig. 7 illustrates the chromatograms with hydrogen as carrier gas. Peaks of HD and D_2 were quite symmetrical in shape. Partial separation of *o*- D_2 and *p*- D_2 was observed only for active columns.

Effect of sample size

Since $b_{H_2} \approx b_{D_2}$ and $p_{H_2} \gg p_{D_2}$ in eqn. 8, it may be expected that in practice $V_{D_2}^{H_2}$ does not depend on p_{D_2} , and hence does not depend on the sample size of D_2 . In such a case, the peak will be almost symmetrical in shape as expected from the theory of chromatography. On the other hand, $V_{D_2}^{He}$ directly depends on p_{D_2} , as

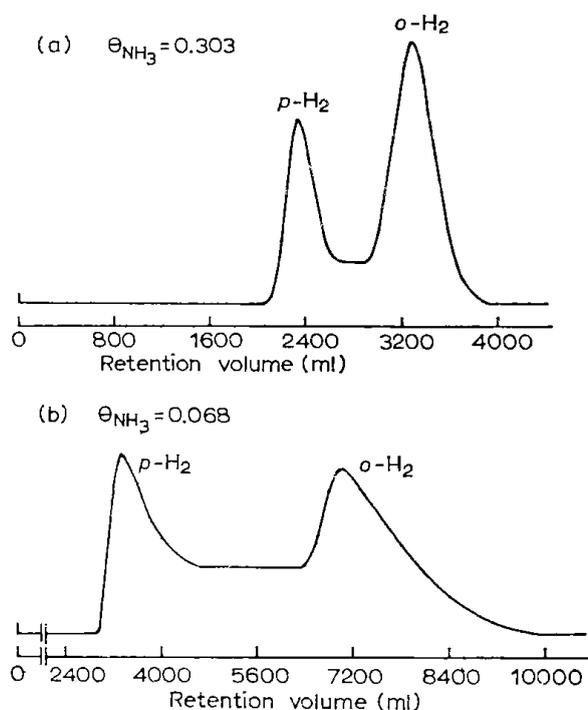


Fig. 6. Gas chromatograms of light hydrogen with helium carrier gas. Sample size: (a) 0.968 and (b) 2.243 ml s.t.p. Column conditions: the same as in Fig. 5.

* Iron as an impurity was detected by X-ray fluorescence analysis.

(48)

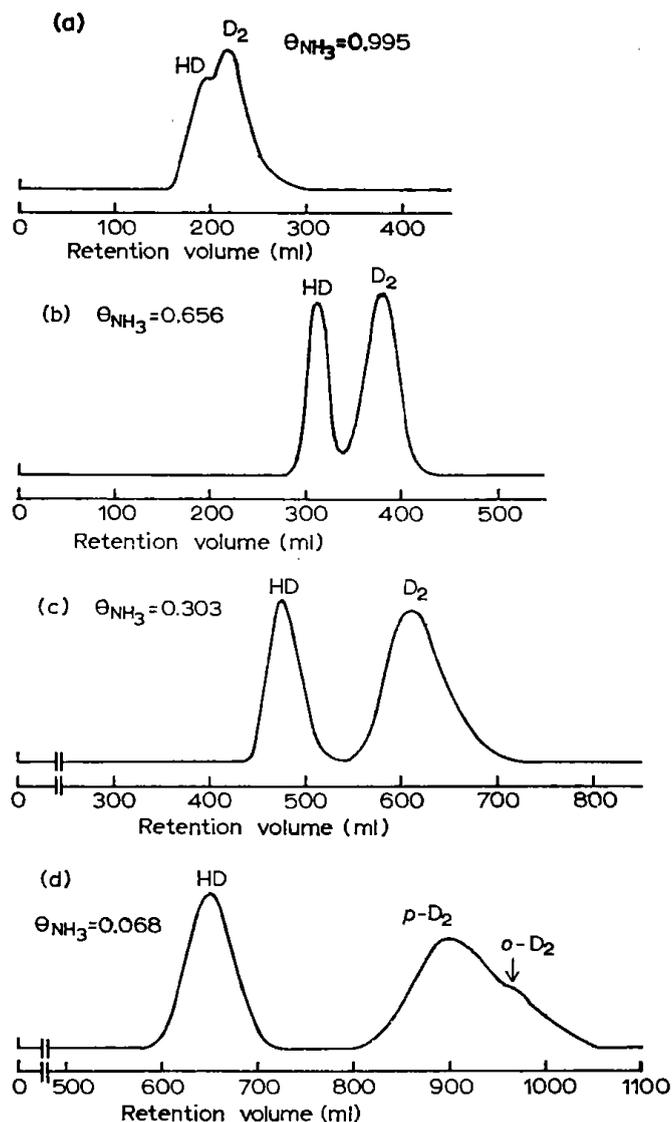


Fig. 7. Gas chromatograms of hydrogen isotopes with hydrogen carrier gas. Hydrogen flow rate: 100 ml/min. Sample size: (1) 0.149, (2) 0.238, (3) 0.492 and (4) 0.439 ml s.t.p. Other conditions: the same as in Fig. 5.

indicated by eqn. 7. The peak will thus be unsymmetric in shape as in a usual case of gas-solid chromatography (GSC). These predictions were confirmed experimentally at the column temperatures of -195° and -183°C . A typical example is shown in Fig. 8. It should be emphasized in this figure that with hydrogen as carrier gas the peaks are still symmetric in shape in spite of their having much higher p_i values than peaks obtained with helium.

The relation between $V_{0,i}$ and θ_{NH_3}

From eqns. 7 and 8, we obtain $V_{0,i}$, the adjusted retention volume of i at zero sample size (*i.e.* $p_i = 0$),

$$V_{0,i}^{\text{He}} = kv_{\text{NH}_3}(1 - \theta_{\text{NH}_3})mRTb_i \quad (9)$$

and

$$V_{0,i}^{\text{H}_2} = kv_{\text{NH}_3}(1 - \theta_{\text{NH}_3})mRTb_i / (1 + b_{\text{H}_2}p_{\text{H}_2}) \quad (10)$$

Hence

$$V_{0,i}^{\text{He}}/V_{0,i}^{\text{H}_2} = 1 + b_{\text{H}_2}p_{\text{H}_2} \quad (\text{II})$$

It will be thus expected that both $V_{0,i}^{\text{He}}$ and $V_{0,i}^{\text{H}_2}$ decrease linearly with the increase of θ_{NH_3} under given column conditions. Furthermore, since $b_{\text{H}_2} > 0$ and $p_{\text{H}_2} = \text{constant} = 1 \text{ atm}$, eqn. II suggests that $V_{0,i}^{\text{He}}$ is essentially bigger than $V_{0,i}^{\text{H}_2}$, their ratio being independent of the ammonia treatment, and that the Langmuir constant for

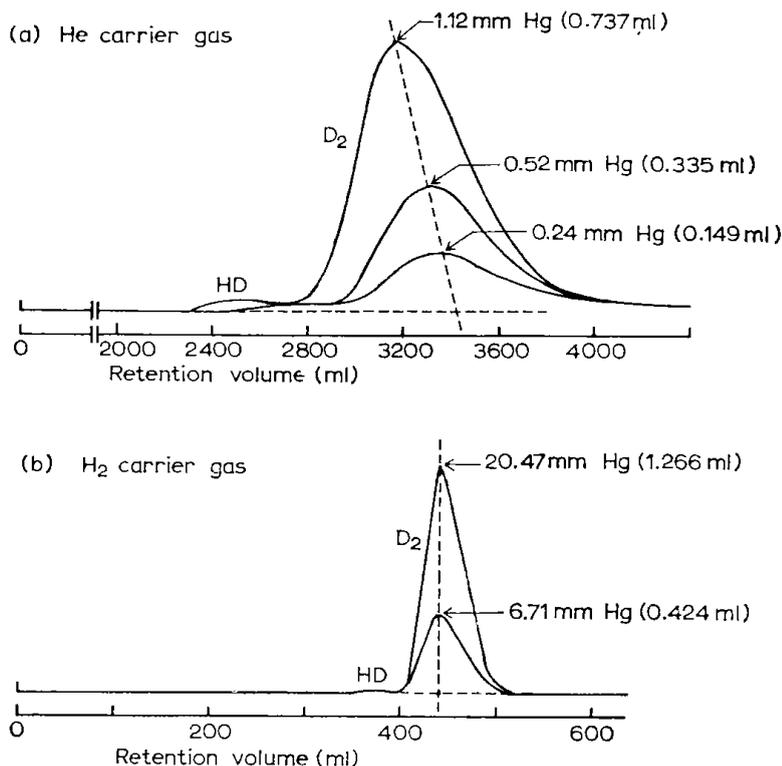


Fig. 8. Effect of sample size on the retention volume and the peak shape. Column temperature: -195°C . θ_{NH_3} : 0.540. Sample gas: D_2 .

hydrogen as carrier gas can be determined from the data on the retention volume. The experimental results for D_2 at the column temperature of -195°C are shown in Fig. 9 and Table II. V_{0,D_2} values were determined by a linear extrapolation illustrated in Fig. 8. The linear relation between V_{0,D_2} and θ_{NH_3} was strictly observed within a θ_{NH_3} range between 0.3 and 1.0 and the calculated value of b_{H_2} was in good agreement with that from the adsorption data, as seen in Table II.

The separation factor of hydrogen isotopes

One of the most important parameters associated with separation of materials is the separation factor, which is defined for two solutes i and j as

$$\alpha_{ij} = (c_i^s/c_i^g)/(c_j^s/c_j^g) = [f(p_i)/p_i]/[f(p_j)/p_j] \quad (\text{I2})$$

where s and g refer to the surface and the gas phase, respectively. Eqns. 2, 3, 9, 10 and 12 can be combined to give the separation factor at zero sample size

$$\alpha_{0,ij} = V_{0,i}^{\text{He}}/V_{0,j}^{\text{He}} = V_{0,i}^{\text{H}_2}/V_{0,j}^{\text{H}_2} = b_i/b_j = f(T) \neq f(\theta_{\text{NH}_3}) \quad (\text{I3})$$

That is to say, $\alpha_{o,ij}$ is simply equal to the relative retention of i to j and it depends on the column temperature, but not on the ammonia coverage. It should be specially emphasized that $\alpha_{o,ij}$ does not depend on the type of carrier gas used, which means that the elution time can be shortened by use of an adsorptive carrier gas without any detrimental effect on the relative retention, as long as the surface of the separatory column is homogeneous with respect to the adsorption. The experimental results for the D_2 - H_2 system confirmed this prediction within a θ_{NH_3} range between 0.3 and 1.0, as shown in Fig. 10. For the D_2 - p - H_2 system, however, the separation factor was unexpectedly dependent on θ_{NH_3} within its whole range. This was found to be due to the catalytic conversion described previously.

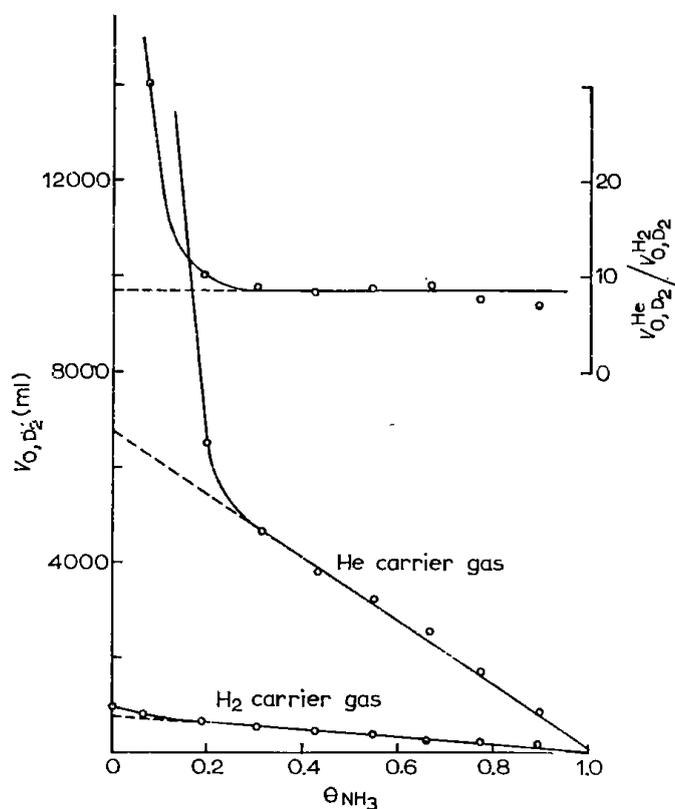


Fig. 9. Relation between θ_{NH_3} and V_{o,D_2} and also between θ_{NH_3} and the ratio of V_{o,D_2}^{He} to $V_{o,D_2}^{H_2}$. Column temperature: $-195^\circ C$.

TABLE II

THE LANGMUIR CONSTANTS OF HYDROGEN ISOTOPES

Method	θ_{NH_3}	$b_{H_2} (atm^{-1})$		$b_{D_2} (atm^{-1})$	
		$-195^\circ C$	$-183^\circ C$	$-195^\circ C$	$-183^\circ C$
Adsorption	0.300	7.48	2.87	—	3.31
	0.497	7.14	2.87	11.35	2.61
	Mean	7.31	2.87	11.35	2.96
Gas chromatography	0.3 ~ 1.0	7.32	2.50	—	—

Temperature dependence of retention volume

Differentiating eqn. 9 with respect to $1/T$, we obtain,

$$d \ln V_{0,i}^{\text{He}} / d(1/T) = -(Q_i + RT)/R$$

Since $Q_{\text{D}_2} \approx 1500$ cal/mole and $RT \approx 180$ cal/mole at -195°C , we obtain an approximation to the Clausius-Clapeyron equation

$$d \ln V_{0,\text{D}_2}^{\text{He}} / d(1/T) \approx -Q_{\text{D}_2}/R \quad (14)$$

Similarly, from eqn. 10, we obtain

$$d \ln V_{0,\text{D}_2}^{\text{H}_2} / d(1/T) \approx -(Q_{\text{D}_2} - Q_{\text{H}_2})/R \quad (15)$$

by assuming that $Q_{\text{D}_2} - Q_{\text{H}_2} \gg RT$ and $b_{\text{H}_2} p_{\text{H}_2} \gg 1$.

Thus it can be safely stated that the temperature dependence of the retention volume with helium carrier gas is essentially bigger than that with hydrogen carrier

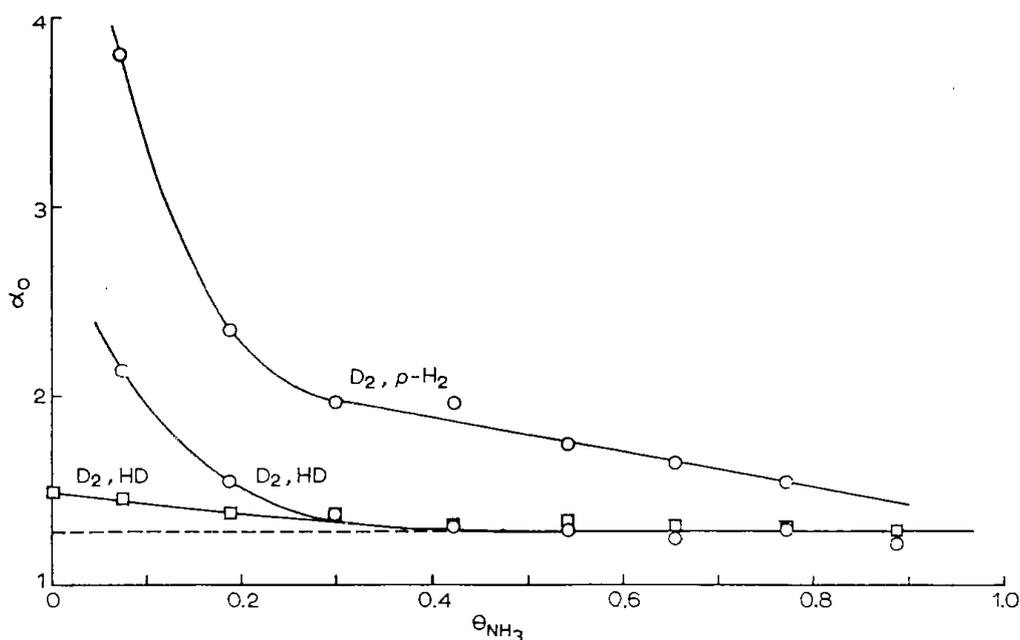


Fig. 10. Relation between α_0 and θ_{NH_3} . \circ , helium carrier gas; \square , hydrogen carrier gas. Column temperature: -195°C .

gas, because Q_{D_2} is always bigger than $Q_{\text{D}_2} - Q_{\text{H}_2}$. Experimental results showed that when the column was cooled down from -183° to -195°C , the retention volume, within a θ_{NH_3} range between 0.3 and 1.0, increased 3.7 times for helium carrier gas, but only 1.4 times for hydrogen carrier gas. Approximate isosteric heat of adsorption, estimated by eqns. 14 and 15, was in good agreement with that obtained from the adsorption data, as seen in Table I.

Results in low θ_{NH_3} region

The chromatographic behavior in the region of θ_{NH_3} less than 0.3 is considerably different from that described before, as seen in Figs. 9 and 10: in the case of helium carrier gas, the retention volume depends markedly on θ_{NH_3} and on sample size (*cf.* Figs. 5(d) and 6(b)) and the separation factor at zero sample size is not con-

stant. Furthermore, there is bad tailing of peaks in the chromatogram. These experimental facts cannot be explained by the present theory. That is to say, the surface is strongly heterogeneous with respect to the adsorption. This conclusion is consistent with that from the adsorption experiment. In the case of hydrogen carrier gas, however, the characteristics of the chromatograms do not deviate so much from the theoretical predictions. All these facts suggest that hydrogen carrier gas itself blocks adsorption sites which are too strong and thus unsuitable for the elution chromatography. This is another important effect of hydrogen carrier gas for the present system.

REFERENCES

- 1 A. KARMEN, I. McCAFFREY AND R. L. BOWMAN, *Nature*, 193 (1962) 575.
- 2 A. NONAKA, *Jap. Anal.*, 17 (1968) 91, 944.
- 3 E. L. ILKOVA AND E. A. MISTRYUKOV, *J. Chromatogr.*, 54 (1971) 422.
- 4 S. OHKOSHI, Y. FUJITA AND T. KWAN, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 31 (1958) 770.
- 5 R. M. BARRER AND R. M. GIBBONS, *Trans. Farad. Soc.*, 59 (1963) 2569.
- 6 A. I. M. KEULEMANS, *Gas Chromatography*, Reinhold, New York, 1959, p. 109.
- 8 J. N. WILSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 62 (1940) 1583.
- 8 D. DEVAULT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 65 (1943) 532.
- 9 D. M. YOUNG AND A. D. CROWELL, *Physical Adsorption of Gases*, Butterworth, London, 1962.
- 10 E. CREMER AND H. HUBER, *Angew. Chem.*, 43 (1961) 461.
- 11 S. OHKOSHI, S. TENMA, Y. FUJITA AND T. KWAN, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 31 (1958) 772.

{ *J. Chromatogr.*, 65 (1972) 413-424 }

2・6 固相吸着を利用するガス分析法

佐藤 俊夫*

2・6・1 まえがき

冷蔵庫の脱臭剤、たばこのフィルター、それに最近では浄水剤としても活用されている活性炭、菓子や焼きのりの入れものに乾燥剤として紙袋に入れてあるシリカゲルなど日常生活のなかにもいろいろ吸着剤が利用されているが、これはこれら吸着剤といわれるものが比較的小量で大量の臭気や水分を吸収固定する能力を利用したものである。このような吸着剤が分離分析にも広く利用されているのは周知のとおりであり、液相クロマトグラフィーにおける活性アルミナやシリカゲルはそのよい例である。しかしこれらについては、すでに本特集でそれぞれの専門家により解説されているので、本稿ではガス分析を目的とする吸着剤による気体の分離と濃縮に限って話を進める。

2・6・2 ガス吸着

(1) 吸着等温線 気体の吸着量は通常気体の容積を一定に保って圧変化を測定するか(定容法)、一定圧下で容積変化を測定する(定圧法)ことにより求めることができる。図1にはこれらいずれの測定も可能な吸着測定装置を示した。測定法の詳細は省略するが、ガス吸着とはどんなものかを理解するための1例を示す。0.5g程度の市販モレキュラシーブを試料室にとり、その上部にガラスウールを詰めてから400°C前後で真空加熱する。急熱すると、試料がおどりがり気体が発生していることがわかる。数時間後に試料を放冷して室温になってからC₂を閉じ、⑥のガスピペットに10ml S.T.P.程度の二酸化炭素をとり、C₄を閉じ、C₃を開いて二酸化炭素を試料と接触させる。そうするとガス圧はどんどん減少し、ついには⑤のマノメーターでは読み取れないほどになる。すなわち二酸化炭素はほとんど残りなく吸

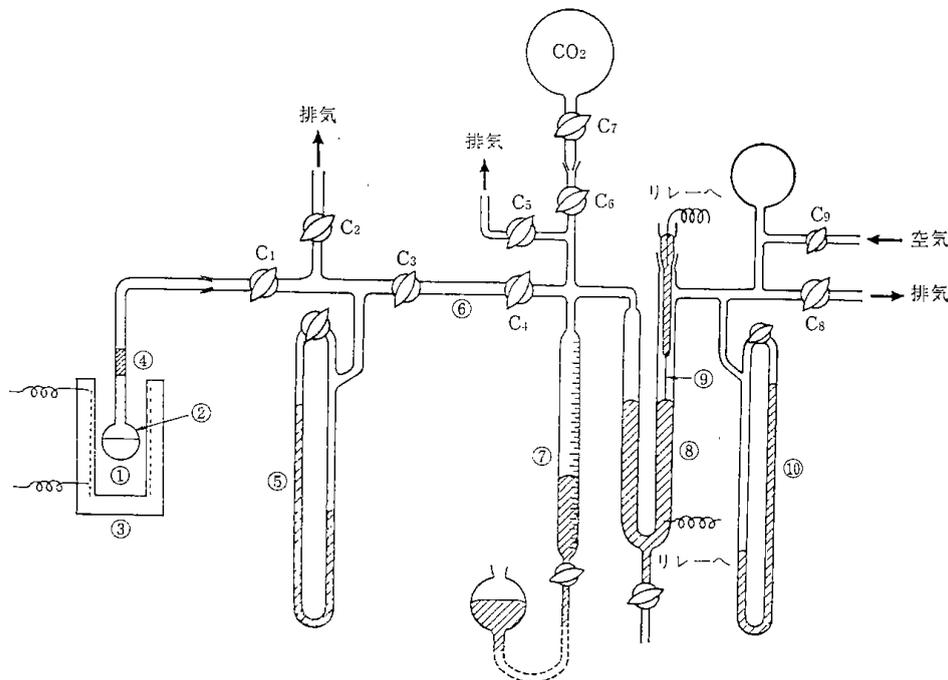


図1 ガス吸着測定装置の1例

① 試料; ② 試料室; ③ 電気炉; ④ ガラスウール; ⑤ 平衡圧測定用マノメーター; ⑥ ガスピペット; ⑦ ガスピュレット; ⑧ ゼロマノメーター; ⑨ レベル横出器(白金針); ⑩ 圧力設定用マノメーター; C₁~C₉ ストップコック;
(注) 試料室から C₃ までの容積はあらかじめヘリウムで測定しておく。

* 北海道工業開発試験所: 北海道札幌市豊平区東月寒 41-2

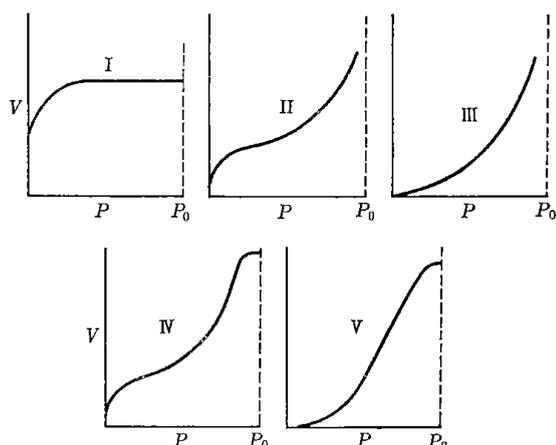


図 2 物理吸着の五つの型
 V : 吸着量; P : 平衡圧; P_0 : 飽和蒸気圧

われたことがわかる。この時試料室は手が触れられないほど熱い。吸着による発熱である*。試料室の冷えるのを待って、二酸化炭素をくりかえし導入すると、気体圧がだんだん増して、マンローメーターで読み取れるようになる。その読みは気体導入後数分で一定値となる。この時の気体圧は吸着平衡圧と呼ばれる。一定温度で吸着量とこの平衡圧をプロットしたのが吸着等温線であり、一般に図 2 に示す五つの型がある¹⁾。分離分析で広く利用される吸着は I 型のもので、低い平衡圧で多量の吸着が起こるが、高压でも単分子層以上に進行しない場合で、しばしばラングミュア型と呼ばれる。II 型の吸着は S 字型吸着と呼ばれ、固体表面に多分子層の吸着が起こるとき見られる型で、吸着剤の表面積測定に利用される。III 型はたとえば Graphon (高度に黒鉛化された無酸素カーボンブラック) のような疎水性の固体上の水蒸気の吸着に見られる型で、吸着熱が液化熱より小さい場合に起こる。IV 型 (たとえば室温における水蒸気-多孔性ガラス系) および V 型 (たとえば室温における水蒸気-活性炭系) は多孔性吸着剤による多分子層吸着の特徴を示すもので、高压側で等温線が平らになるのは、細孔内の毛管凝縮が終わったためと考えられており、この等温線を解析することにより吸着剤の微細な細孔の分布が求められる²⁾。

(2) 気体分離濃縮用としての吸着剤の適用と限界

吸着は吸着力の性質により、物理吸着と化学吸着に分類できるが、工業的にも分離分析にも利用されているのはほとんど物理吸着である。それは物理吸着は分子吸着あ

るいはファンデルワールス吸着とも呼ばれることから推測されるように、気体の凝縮による液化におけるのと類似した分子間相互作用力で起こり、その際発生する吸着熱は凝縮熱のせいぜい 2 倍程度であり、加熱や排気で元の分子のまま脱離する機会が多いからである。これは回収を目的とする不純物の濃縮には基本的に重要な性質である。化学吸着については多くを述べないが、吸着ガスを回収する場合、これが分解したり相互にまた場合によっては吸着剤と反応することが多い。

しかし、物理吸着と考えられる場合でも安心できない場合がある。たとえばアミン、メルカプタンのような悪臭は活性炭によく吸着されるが、加熱排気で回収することは困難である。したがって活性炭は脱臭剤としては強力であるが、このような物質の濃縮剤としては向かないことになる。後述するように、ガス分析を目的とする大気中の炭化水素の濃縮には、表面積が活性炭 (1000~2000 m²/g) のよりはるかに小さくしかも不活性なガスクロマトグラフィー用担体 (1~10 m²/g) が吸着剤として利用されるのはこのためである。このような理由から吸着を利用する気体の分離と濃縮は、多くの場合、水素、酸素、窒素、一酸化炭素、アルゴンおよび軽炭化水素のような安定な低分子量物質に限られることになる。しかしこの事実は吸着分離濃縮法の重要性を引き下げることはない。原子力発電や半導体などの高純度物質製造の分野ではますます高純度のガスが必要である³⁾。大気汚染物質の多くは低分子量物質であり、他の分離濃縮法の適用が著しく困難な場合に吸着法が効果的に利用されるからである。

(3) 吸着剤の種類と分離特性 ガス分析に利用される吸着剤は通常合成ゼオライト、活性アルミナ、シリカゲル、活性炭の 4 種のみである。これらはすべて表面積が 200~2000 m²/g にも及ぶ多孔性物質であり、その表面が有効に利用される。これら吸着剤はごく大ざっぱに言えば沸点の高い物質ほど強く吸着する。しかしこれ以外にこれら吸着剤はそれぞれ特有の選択性を持ち、これが気体の分離に利用される。この選択吸着性の原理は必ずしも明らかでないが、基本的なものとして分子ふるい効果と固体表面-吸着分子間の静電的な相互作用をあげることができる。前者はその名のとおりに大きな分子は小さな穴を通過できないという幾何学的な原理に基づくもので、ゼオライト⁴⁾ (沸石) はその典型である。自然界には約 30 種の天然ゼオライトがあるが、すべて含水アルミノシリケートの 1 価または 2 価金属塩の結晶で、結晶構造で決まる同じ寸法の 5~15 Å の細孔が規則正しく網目状につながっている。この空どう内の結晶水を脱

* 一般に吸着が発熱反応であることは理論的にも証明されている¹⁾。したがって温度を上げ (下げ) ると吸着量が減少 (増加) する。

水しても結晶はくずれず、残った空どうがふるいの作用をするわけである。市販品はすべて合成品で細孔径の寸法によりモレキュラーシーブ4A, 5A, 13X などと名づけられている。たとえば、モレキュラーシーブ5Aはn-パラフィンとn-オレフィンを非常によく吸着するが、これよりやや寸法の大きいiso-パラフィンとiso-オレフィンほとんど吸着しない。この効果はガスクロマトグラフィーにおける炭化水素の類別同定に利用されている⁵⁾。活性アルミナ、シリカゲルおよび活性炭ではこのような明確な分子ふるい効果はない。これらの吸着剤では細孔が小さなものから大きなものまで広く分布しているからである。

後者の静電的相互作用の効果は極性効果とが不飽和結合効果ともいわれるもので、吸着剤の表面原子あるいは官能基などのイオン性と吸着分子の極性や二重結合性によって大きく左右される。たとえばモレキュラーシーブ5Aは常温では無極性の酸素、窒素、アルゴンなどをあまり吸着しないが、水、アンモニア、二酸化イオウ、二酸化炭素、一酸化炭素などの極性分子、アセチレン、エチレンなどの不飽和炭化水素を強く吸着する。これはモレキュラーシーブ空どう内のアルカリイオンが不均衡な電場を形成しているためと考えられている。

モレキュラーシーブほどではないが、活性アルミナとシリカゲルもイオン性吸着剤である。これに対して活性炭はどちらかといえば非極性の吸着剤である。ガスクロマトグラフィーにおいてモレキュラーシーブカラムではメタン (bp -161.4°C) と一酸化炭素 (bp -192°C) がこの順序で溶出するが、活性炭カラムでは一酸化炭素、メタンの順序である。また前者では二酸化炭素が固定されるが、後者では溶出する。しかし活性炭はその表面にカルボニル基のような極性基が一部存在する⁶⁾ので、まったくの無極性吸着剤とはいきれない。最近開発されつつある炭素質分子ふるいのなかにはメタンより水を吸着しないものもあるようで興味深い⁷⁾。これに関するよい解説が最近紹介されているので、一読をお勧めする⁸⁾。

2.6.3 吸着ガスクロマトグラフィー (AGC)

(1) 一般的な方法 吸着を利用した最も一般的なガス分析法はAGCであろう。その原理は分離カラムに注入されたガス試料が吸着と脱離をくりかえしながら、ヘリウムのような吸着しないキャリアーガスで展開され、吸着能の小さいガスから順に流出することにある。装置は気体試料導入機構(図3)を除き通常ガスクロマトグラフと同一である。分析法の詳細は省略するが、分配ガスクロマトグラフィーと異なるAGCの二、三の特徴

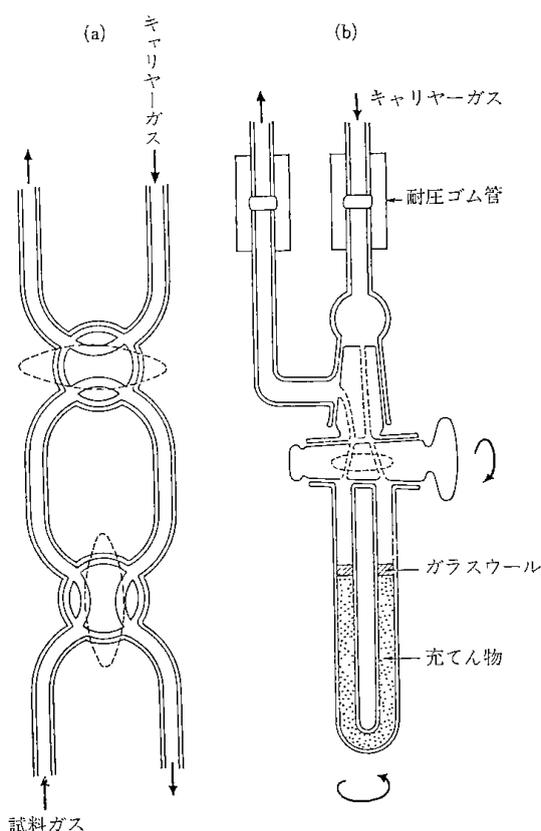


図3 ガスクロマトグラフ用試料管

- (a) 実験室用、内容積 1~10 ml、定量には内容積を水銀置換法で測定しておき、測定時にガス試料の温度と圧力を測る。
 (b) 低温凝縮型、大気汚染物質分析用(7・2・4参照)、内容積 3~5 ml、必要に応じて充てん物(60~80メッシュ)を充てんしガラスウールでおさえる。

について述べる。

a) 吸着剤の品質：一般に活性炭、シリカゲルおよび活性アルミナは原料や製造法により分離性能がかなり異なる。モレキュラーシーブはその点製品むらは少ないが、それでも製品により表面積が異なり⁹⁾、また通常不純物として鉄を含み(o-H₂とp-H₂の分離に影響する)成型品は粘結剤を含むことに注意すべきである。またこれら吸着剤はいずれも水分や有機ガス(たばこの煙など)を吸着しやすく、分離能劣化の原因となるので、保存、取り扱いに注意すべきである。

b) 活性化：吸着剤は使用に先だって真空中で加熱するか、カラムに充てんしてから、乾燥したキャリアーガス気流中で加熱脱水する必要がある。この操作を“活性化”と呼んでいる。しかし活性化の温度が高すぎると、吸着力が強くなりすぎて、クロマトグラムのピークのテーリングの原因となるか、吸着剤が変質して使用不能になる。各吸着剤の最適活性化条件はたぶんに経験的であ

表 1 吸着剤の活性化条件

吸着剤	活性化温度 (°C)	処理時間 (hr)	備 考
モレキュラーシーブ	300~400	1~4	650°C 以上で変質
活性アルミナ	110~350	2~24	400°C 以上で吸着能低下、しかし極性大となり好ましいこともある。
活性炭	300~400	3~10	通常 900°C まで安定
シリカゲル	110~350	1~20	700°C 以上で表面積激減

り、また目的によっても異なるが、おおよそ表 1 のとおりである。一般に活性化の温度が高ければ処理時間は短くなる。ガラスカラムの 500°C 以上の加熱はガラスが軟化するおそれがあるので避けるべきである。またガスクロマトグラフの定温そう内でカラムを活性化する場合に当然その最高使用温度以下でなければならない。

c) ピークの形と保持時間: AGC における流出ピークは一般に対称的でなく図 4 に示すように立ち上がりは鋭くその後尾を引く。これは吸着等温線が一般に直線ではなく上につな形をしているためである (図 2 の I 型)。このような場合は試料の注入量によってピーク位置が変わる。しかし昇温ガスクロマトグラフィーを適当条件下で用いると、ピークの形は改善され、また定温ガスクロマトグラフィーでは保持時間の長すぎる成分も速く流出するので、分析時間が短縮されるばかりでなく分析の感度を上げることができる。前述のように、カラムを活性化しすぎると、図 4 のピークのテーリングが大きくなる。また乾燥ふじゅうぶんなキャリアガスを用いたり、水分のはいった試料をくりかえし注入すると、カラムの分離能が落ち、成分ピークの保持時間、ピークの高さが変わり分析精度に影響する。

表 2 に AGC の代表例を示した。

(2) 組み合わせカラム 表 2 に見られるように、モ

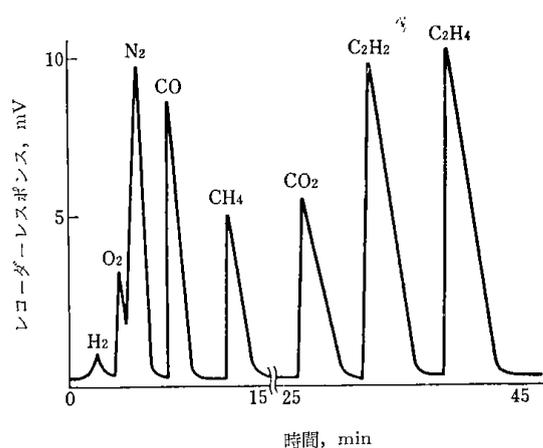


図 4 吸着ガスクロマトグラムの 1 例

カラム: 活性炭 (40~60 メッシュ) 2.25 m×6 mmφ (外径); キャリヤガス: ヘリウム 10 ml/min, カラム温度: 170°C

レキュラーシーブカラムは室温で酸素、窒素、メタン、一酸化炭素を分離する。しかし二酸化炭素はカラムに固定されて流出しない。活性炭では、一酸化炭素、メタン、二酸化炭素が分離されるが、空気はふじゅうぶんである。活性アルミナカラムは二酸化炭素を固定する。シリカゲルカラムは室温では空気を分離しない。このように酸素、窒素、メタン、一酸化炭素に二酸化炭素が加わると、今のところ単一カラムで全成分を分析することは不可能である。このような問題を解決するためカラムを組み合わせる方法が考案されている¹⁰⁾。その 1 例を図 5 に示す。試料ガスはまずシリカゲルカラムに注入されるが、二酸化炭素以外の成分ガスは未分離のままセル I を通り、モレキュラーシーブカラムに保持される。この間に二酸化炭素はシリカゲルカラムから流出しセル I で検出、記録される。続いてモレキュラーシーブに保

表 2 吸着ガスクロマトグラフィーの代表例¹⁰⁾

吸着剤	カラムの長さ (m) [†]	カラム温度	キャリアガス	分析ガス
MS-5A, 13X	2	室温~60°C	アルゴン	水素, 酸素, 窒素, メタン, 一酸化炭素
MS-5A	2	ドライアイス-アセトン	ヘリウム	アルゴン, 酸素
活性炭	2.5	室温	水素	ヘリウム+ネオン, アルゴン+酸素+窒素, クリプトン, キセノン
〃	2	100°C	ヘリウム	空気, 一酸化炭素, メタン, 二酸化炭素, アセチレン, エチレン
シリカゲル	2.5	室温	ヘリウム	空気, 一酸化二窒素, 二酸化炭素
〃	2.5	ドライアイス-アセトン	ヘリウム	酸素, 窒素, 一酸化窒素, 一酸化炭素
〃	1	60°C	水素	空気, メタン, エタン, 二酸化炭素, エチレン
活性アルミナ ^{††}	2	60°C	ヘリウム	空気, メタン, エタン, エチレン, プロパン, アセチレン, プロピレン, iso-ブタン, n-ブタン, 1-ブテン, iso-ブテン+trans-2-ブテン, cis-2-ブテン
鉄またはマンガン含有アルミナ	2	-195°C	ヘリウム	水素 (H ₂), 重水素 (HD), 重水素ガス (D ₂)

[†] カラム内径は 3~5 mm; ^{††} アルミナに対しスクワラン 2% あるいは DMF 35% を添加したものは分配吸着分離カラムとして軽炭化水素をよく分離する。

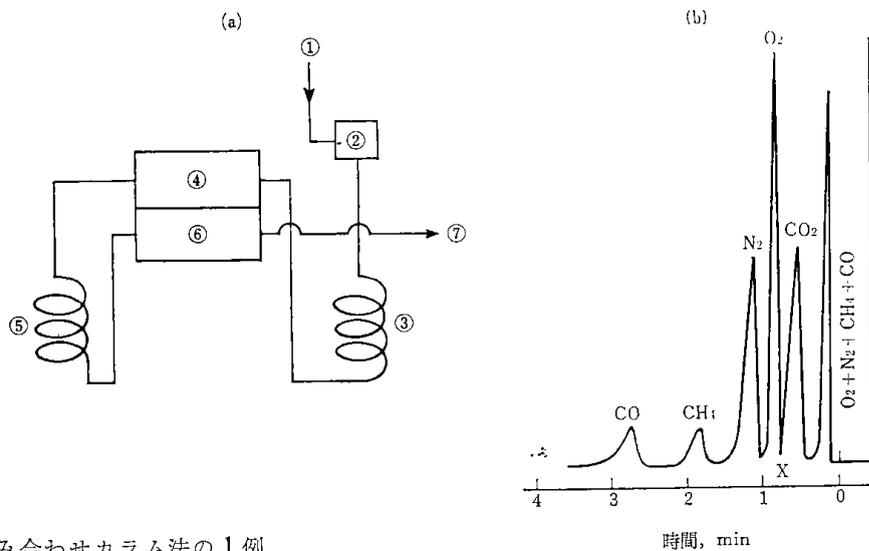


図 5 組み合わせカラム法の 1 例

(a)——① キャリヤーガス，ヘリウム 70 ml/min，② 試料注入口，③ カラム I：シリカゲル，50～80 メッシュ，40 cm × 4 mm 内径，350°C で 1 時間加熱，④ セル I，⑤ カラム II：モレキユラーシーブ 5A，50～80 メッシュ，2 m × 4 mm 内径，400°C で 1 時間加熱，⑥ セル II，⑦ 出口；(b)——ガスクロマトグラム，カラム温度 80°C，X：記録計の極性切り替え

持された混合ガスは酸素，窒素，メタン，一酸化炭素の順に流出し，セル II で検出，記録される．このようないわゆる中間セル方式では二つのカラムの分離特性が相互に影響しあうので，カラムの長さ，カラム温度は注意深く調整する必要がある．しかし，うまくカラムを組み合わせることにより，単に測定回数を半減できるだけでなく，ピーク面積比の計算が 1 回で済むので，定量誤差を小さくできる．

(3) 水蒸気をキャリヤーガスとする吸着ガスクロマトグラフィー これまでのガスクロマトグラフィーではキャリヤーガスとして，分離カラムに溶解，吸着がほとんど起こらないヘリウム，水素，窒素，アルゴンなどが用いられてきた．特に AGC ではキャリヤーガスおよび試料中の水蒸気はカラムに強く吸着しその性能劣化の原因となった．したがって水溶液試料などはとても AGC では分析できないと考えられていた．また前述のように高沸点物質はあまりに強く吸着されるため AGC による分析は困難である．このような問題を解決するため，野中¹¹⁾¹²⁾はこのいまわしい水蒸気を逆にキャリヤーガスとして用いる新しい気-固クロマトグラフィーを開発し，かなりの成果を収めているので，その概略を説明する．図 6 に装置の略図を示す．装置はキャリヤーガスである水蒸気の発生および精製装置以外はほとんど従来のガスクロマトグラフと変わるところはない．検出器としては水素炎検出器を，キャリヤーガス流量測定には露点計（レグノールト型）を用いている．図 7 に Chromosorb PAW を分離カラムとして多環芳香族炭化水素の水懸濁

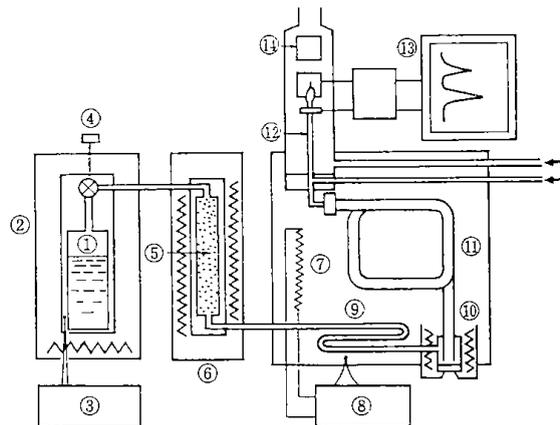


図 6 水蒸気キャリヤーガスクロマトグラフの略図

① 水蒸気ボイラー；② 同用温度制御器；④ ニードルバルブ；⑤ 酸化銅ペレットカラム；⑥ 同用電気炉；⑦ 空気定温器；⑧ 同用温度制御器；⑨ 水蒸気流量検出用パイプ；⑩ 試料注入口；⑪ 分離カラム；⑬ 水素炎検出器；⑭ 記録計；⑫ 露点計（水蒸気流量測定用）

液を分析した例を示す．高沸点のため気-液クロマトグラフィーでも容易に溶出しないクリセン（D. C. シリコングリース-G-22 カラム，235°C，ヘリウム 50 ml/min で 1 時間以上たっても流出しない¹³⁾）がナフタリンおよびアントラセンと分離して 3 分程度で溶出する．図 8 には同じ Chromosorb PAW に 3% のリン酸を含浸させたのち 500°C で焼成した吸着剤をカラムに充てんし，遊離高級脂肪酸四塩化炭素溶液試料を分離した例を示す．流出は速く，ピークのテーリングはきわめて小さい．同様の結果は同じ脂肪酸のカリウム塩水溶液試料に

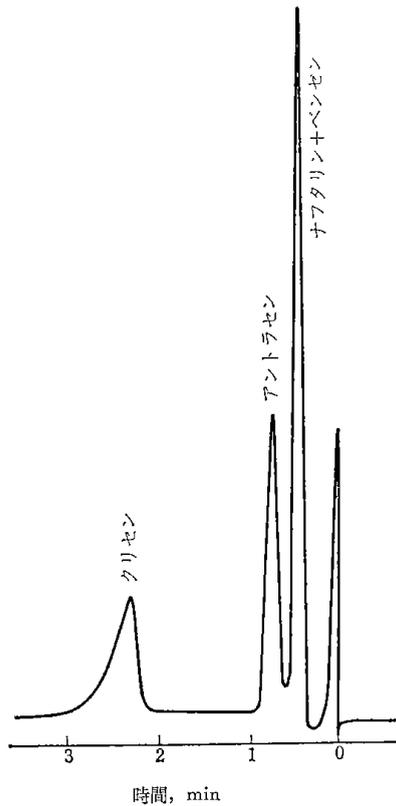


図 7 水蒸気キャリアー気-固クロマトグラム¹²⁾

試料：多環芳香族炭化水素 0.01% 水懸濁液；分離カラム：Chromosorb P AW, 30/60 メッシュ，アルミニウム管，2 m × 4 mmφ；カラム温度：220°C；キャリアーガス：水蒸気 33 ml/min

についても得られている。このように水蒸気キャリアーの効果はきわめて興味あるものであり、実用的にも将来水質汚染物質の分析に利用される可能性は大きい。その分離機構はじゅうぶんにはわかっていない。著者は固体表面の多分子層水吸着相上に試料分子が吸着するものと考えているが、さらに組織的な研究が必要であろう。今後期待したい。

この水蒸気キャリアーとは異なるが、吸着性キャリアーガスの効果が著しいものとして、モレキュラーシーブカラムによる水素同位体の分離分析法¹⁴⁾¹⁵⁾を例示できる。40 cm × 4 mmφ の分離カラムを活性化したのち、-195°C に冷却し、ヘリウムをキャリアーガス (200 ml/min) として、水素、重水素 (HD) および重水素ガス (D₂) の混合ガス試料 1 ml 程度を注入すると、数時間たっても試料は流出しない。しかしキャリアーガスが水素の場合には、数分間で重水素と重水素ガスがじゅうぶん分離して溶出する。しかも AGC であるにもかかわらず、ピークは対称的で、試料注入量によって保持時間は変わらない。AGC としては異常である。しかしこれはキャリアーガスである水素自身がモレキュラーシーブ

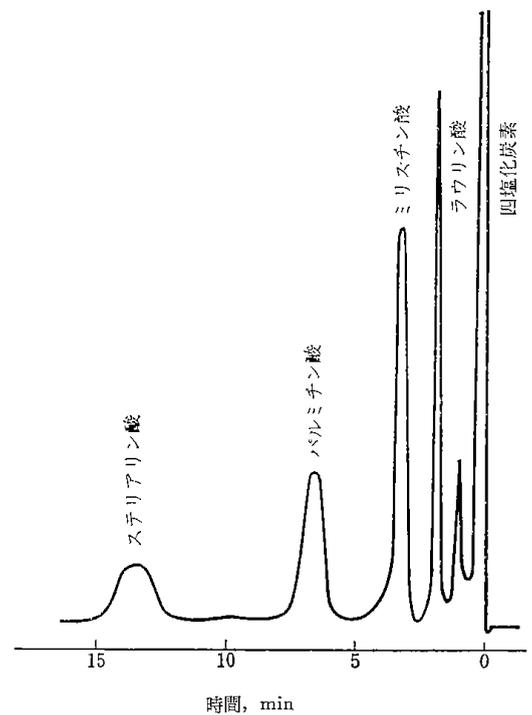


図 8 水蒸気キャリアー気-固クロマトグラム¹¹⁾

試料：遊離高級脂肪酸 0.1% 四塩化炭素溶液，0.1 μl；分離カラム：Chromosorb P AW-3% リン酸，30/60 メッシュ，ガラス管，2.6 m × 1.8 mmφ；カラム温度：170°C；キャリアーガス：水蒸気 42 ml/min

の強すぎる吸着サイトを目つぶしするとともに、残された分離に適切な弱い吸着サイトの大部分をも占有し重水素と重水素ガスを早く追い出すためであることが明らかとなった¹⁶⁾。

液相クロマトグラフィーでは溶質だけでなく展開液としての溶媒も吸着される。この点から考えると吸着性キャリアーガスを使用する AGC は従来の AGC と液相クロマトグラフィーの中間に位置づけることができよう。

(4) 多孔性ポリマービーズ これまでに述べた吸着カラムはすべて水蒸気を強く吸着してまったく流出しないか、流出してもピークのテーリングが大きくてとても水蒸気の分析には使用できない。ダウケミカル社が開発した多孔性ポリマービーズはこの点できわだった特徴を持つ。このポリマービーズは架橋度の高いスチレン-ジビニルベンゼン系共重合体から作られ、その細孔の大きさはスチレンとジビニルベンゼンとの組成、溶媒としてのトルエンの量、ポリマー沈でん剤の種類および量などによって変わる¹⁷⁾。現在同社から“ポラパック”の商品名で市販されている多孔性ポリマービーズには極性の異なる 5 種類のものがある。このうちポラパック Q は最も非極性で、極性分子特に水蒸気の分離定量に有効である。図 9 および 10 にクロマトグラムの例を示す¹⁸⁾。各種極

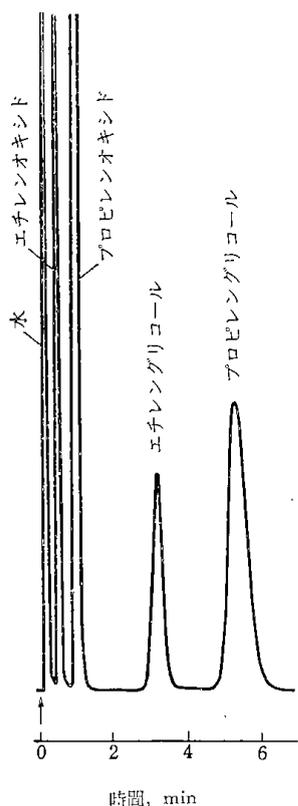


図 9 ポラパックQカラムによるグリコールおよびオキシドの分離¹⁸⁾
 カラム: 6 フィート×3/16 インチ; カラム温度: 158°C; キャリヤーガス: 水素 60 ml/min

性化合物がテーリングなしによく分離され、特に水がきわめて短時間にしかも最初に流出する。このようなポラパックによる分離の機構はまだよくわかっていない。しかし加熱排気 (250°C が限度) で活性化され、また低温では窒素、酸素、アルゴンなどの永久ガスも分離するなど、気-固クロマトグラフィーとしての特徴をじゅうぶん持ちあわせているので、本稿で紹介した。

2.6.4 吸着による気体濃縮

表 3 に示すように、最近では各種ガス分析計の検出器の感度が向上しているのです、かなり低濃度の不純物を濃

表 3 ガス検出器の感度

試料ガス	装置	検出器	検出感度
無機ガス	ガスクロマトグラフ	熱伝導度セル(TCD)	0.1%
有機ガス	"	水素炎イオン化(FID)	1 ppm
六フッ化イオウ†	"	電子捕獲型(ECD)	0.01 ppb
二酸化イオウ, 二硫化炭素	"	炎光光度型(FPD)	1 ppb
一酸化炭素, 二酸化炭素	非分散赤外分析計	コンデンサー型温度検出器	1 ppm
水銀	原子吸光装置	光電子増倍管	0.1 ppb
一酸化窒素	化学ルミノッセンス測定装置	"	5 ppb

† 大気中の汚染物質を成移動調査のモデル物質として用いられる。

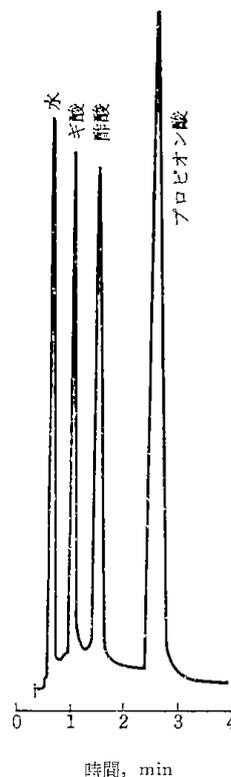


図 10 ポラパックQカラムによる有機酸の分離¹⁸⁾
 カラム: 6 フィート×3/16 インチ; カラム温度: 196°C; キャリヤーガス: 水素 75 ml/min

縮なしに分析できる。しかしその検出限界以下の微量成分を分析する必要性はますます増大しているのが現状であるので、濃縮法の重要性は変わらない。すでに 7.2.2 (2) で述べたように、吸着を利用する濃縮法は安定な低分子量気体に限って適用される。しかしこの方法はガス吸収法とか化学反応を利用する方法などと異なり、濃縮後加熱のみによって他の物質を混入させることなく被検試料を回収できるので、ガスクロマトグラフィーあるいは質量分析法による微量分析の試料調製法として重要である。表 4 に各不純物の濃縮に適した吸着剤と使用温度の例を示す。試料ガスの採取量は、被検成分の濃度と検出器の感度の兼ね合いで決まる。たとえば FID を検出器とするガスクロマトグラフ (表 3) に 1 ml の試料ガ

表 4 濃縮用吸着剤

試料	吸着剤	濃縮温度
ヘリウム中水素, 窒素, 酸素, アルゴン	シリカゲル	液体窒素
水素中窒素, 酸素, メタン, 一酸化炭素	シリカゲル, ポラパック	"
空気中メタン	活性炭	液体酸素
空気中 C ₂ ~C ₉ 炭化水素	けいそう土耐火レンガ	"
空気中フロン-11	活性炭	室温

スを注入する場合、10 l の試料ガスを 1 ml にまで濃縮すれば 0.1 ppb の有機ガスが検出できる。このように試料ガスの採取量が決まると、次に濃縮時間が問題となる。短時間で濃縮しようとするれば、それだけ濃縮装置は大きくなる。しかしいくらでも大型にできるものではなく、通常 1 l/min の能力が基本となる。図 11 に空气中微量成分の分析の目的でガスクロマトグラフ用に考案された装置のよい例¹⁹⁾を示した。装置と操作の詳細は原書を参照されたいが、要するに空気中の二酸化炭素と水蒸気を除いてから、液体酸素温度に冷却された濃縮管に不純物を濃縮し、濃縮後コックを切り替えて濃縮管と GC 試料管を連結し、濃縮管を 100°C に加熱して減圧下で

吸着成分を GC 試料管に移す方法である。

2・6・5 濃縮ガスクロマトグラフィー

2・6・4 で述べたように、従来の濃縮法は不純物濃縮、排気、不純物のガス化、分析装置へ注入するためのコックの切り替えなど複雑な機械的操作が必要であり、また真空漏れなどにもじゅうぶん注意する必要がある。著者らは濃縮法とガスクロマトグラフィーを直結した簡単で高感度の分析法を開発した²⁰⁾。その適用は今のところ、ヘリウムおよび水素中の微量成分の分析に限定されるが、将来は大気汚染物質の分析にも応用可能と考えられるので、その概略を紹介する。

その原理は濃縮用カラムを冷却して試料ガス（水素ま

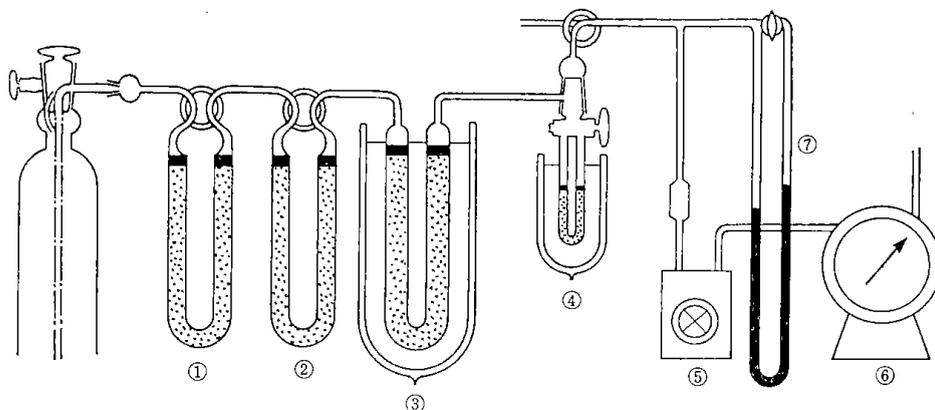


図 11 低温吸着濃縮装置の 1 例 (1 l/min の試料採取)

- ① 二酸化炭素除去管：20 cm×1 cm 内径，ソーダライム 5 g (30 メッシュ)；
- ② 脱水管：20 cm×1 cm 内径，無水炭酸カリウム 5 g (30 メッシュ)；
- ③ 濃縮管：内径 0.95 cm 硬質ガラス管，けいそう土耐火れんが 10 g (30~50 メッシュ)，ジュワーびん容量：503 ml；
- ④ GC 試料管：内容積 3~5 ml の硬質ガラス管，けいそう土耐火れんが 0.5 g (60~80 メッシュ)；
- ⑤ 吸引ポンプ；
- ⑥ ガス流量計；
- ⑦ 圧力計

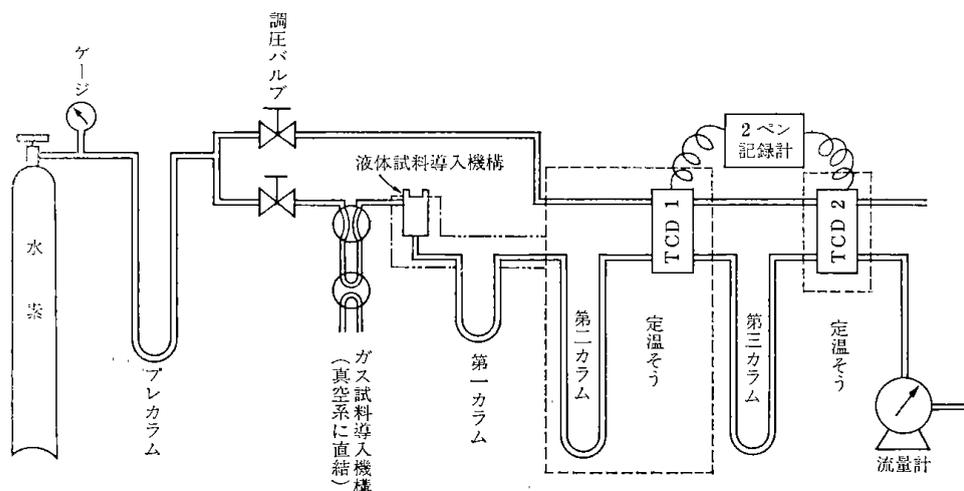


図 12 濃縮ガスクロマトグラフの 1 例

プレカラム：モレキュラーシーブ 13X，30~60 メッシュ，75 cm×4 mm 内径 (検量線作成時のみ -195°C に冷却して使用，分析時は除外)；第 1 カラム：ポラパック Q，80~100 メッシュ，15 cm×2 mm 内径；第 2 カラム：ポラパック Q，80~100 メッシュ，1 m×2 mm 内径；第 3 カラム：モレキュラーシーブ 13X，30~60 メッシュ，1.5 m×4 mm 内径，カラムはすべてステンレス鋼管

たはヘリウム)中の不純物を数千倍濃縮したのち、カラムを昇温して脱離する不純物を試料ガス自身で展開することにある。この方法の機械的な操作は濃縮カラムの温度の上げ下げだけであり、しかも通常の TCD により ppm 程度の不純物もじゅうぶん検出定量できる。また不純物は高いレベルまで濃縮されるので、標準ガスによる検量線の作成も容易であり分析結果の信頼度もきわめて高い。装置の1例を図12に示す。図12のポンペ中

の水素が試料ガスでもありキャリアガスでもある。まず第1および第2カラムを110°C、第3カラムを室温に保ち、130 ml/min*の水素で装置内をじゅうぶん置換する。次に第1カラムを液体窒素温度に冷却し、不純物を10~30分間吸着濃縮する。濃縮量を流量計で読み、ふたたび第1カラムを110°Cの電気炉に入れ、第2カラムで、窒素+酸素、一酸化炭素、メタン、二酸化炭素、水、二酸化イオウの順に不純物を分離し、TCD-1で検

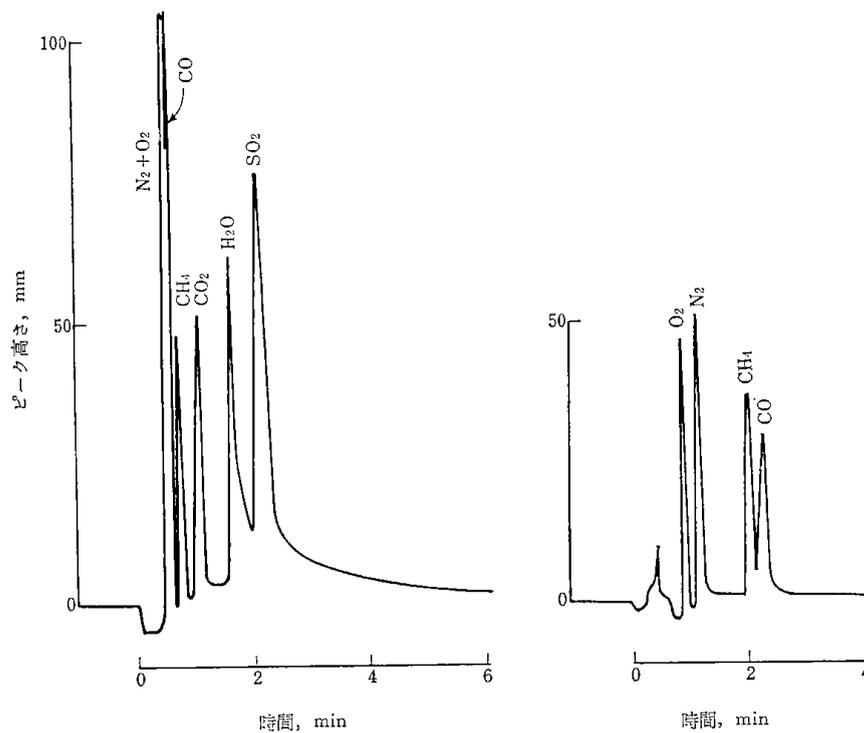


図13 濃縮ガスクロマトグラフィーによる標準混合ガスの分離
水素流速 130 ml/min, 記録計 2ペン式 2mV

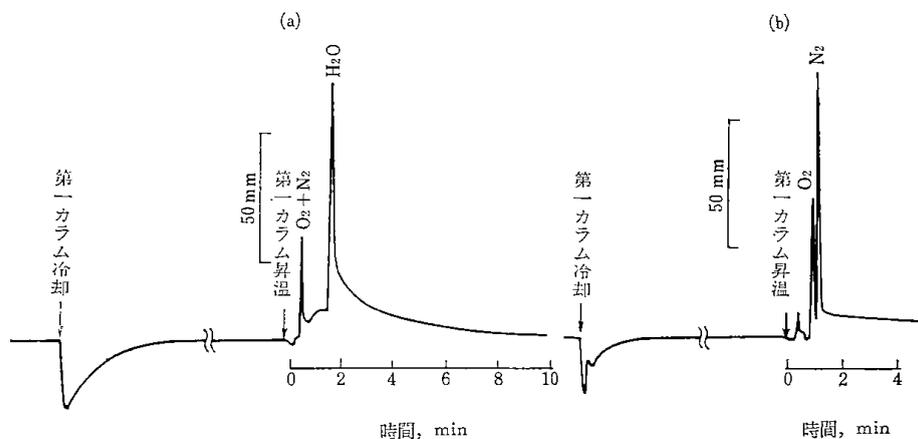


図14 超高純度水素の分析例
水素流速: 130 ml/min; 記録計: 2mV; セル電流: 250 mA; 水素濃縮量: (a) 2 l, (b) 10 l

* 少なくとも 200 ml/min まで流速を上げることができる。

出し、二酸化炭素、水、二酸化イオウを定量する。この3成分ガスは第3カラムにより吸着除去され、残りの酸素、窒素、メタン、一酸化炭素はこの順序で第3カラムにより分離され、TCD-2で検出、定量される。記録には2ペン記録計を用いる。標準ガスについてのクロマトグラムの1例を図13に示す。濃縮用のポラパックQカラムは不純ガスを完全に捕集するが、水素をあまり吸わないので、昇温時のクロマトグラムの基線ずれはそれほど大きくない。この方法の検出感度は濃縮量に依存するが、濃縮量10 lで約0.1 ppmである。本法により超高純度水素といわれるパラジウムもう管を通した水素を分析した。図14に1例を示す。この例では、酸素0.72、窒素1.30、水22.4 ppmという期待よりも高い値を得た。これはもう管のピンホールによるものかもしれない。

文 献

- 1) 高石哲男, 古山昌三訳 (Young, Crowell 著): “ガスの物理吸着”, (1967), (産業図書).
- 2) 慶伊富長: “吸着”, (1965), (共立出版).
- 3) 大竹三郎訳 (フィンケルシテイン著): “純物質を求めて—水から半導体まで—”, (1969), (東京図書).
- 4) 日本化学会: 化工, **21**, 1251 (1968).
- 5) R. L. Martin: *Anal. Chem.*, **32**, 336 (1960).
- 6) H. P. Boehm: *Angew. Chem.*, **78**, 617 (1966); 高橋 浩, 堤 和男訳: 表面, **5**, 530, 604 (1967).
- 7) R. Kaiser: *Chromatographia*, **3**, 38 (1970).
- 8) 江口良友, 糸賀 清: 表面, **10**, 521 (1972).
- 9) 小林正弘, 白崎高保, 森川 清: 工化, **72**, 1046 (1969).
- 10) 舟阪 渡, 池川信夫: “最新ガスクロマトグラフィー”, II, 応用編, (1965), (広川書店).
- 11) A. Nonaka: *Anal. Chem.*, **44**, 271 (1972).
- 12) 野中 昭: 石油誌, **14**, 86 (1972).
- 13) 舟阪 渡, 小島次雄: “ガスクロマトグラフィー”, 第2集 (化学の領域増刊), p. 43 (1961), (南江堂).
- 14) S. Ohkoshi, Y. Fujita, T. Kwan: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **31**, 770 (1958).
- 15) S. Ohkoshi, S. Tenma, Y. Fujita, T. Kwan: *ibid.*, **31**, 772 (1958).
- 16) T. Sato, S. Ohkoshi, T. Takahashi: *J. Chromatogr.*, **65**, 413 (1972).
- 17) J. C. Moore: *J. Polymer Sci.*, Part A, **2**, 835 (1964).
- 18) O. L. Hollis: *Anal. Chem.*, **38**, 309 (1966).
- 19) 荒木 峻, 高橋 昭: “大気汚染の機器分析”, (1967), (化学同人).
- 20) 大越純雄, 高橋富樹, 佐藤俊夫: 高圧ガス, **9**, 673 (1972).

〔分析化学, **22**, p. 593~595(1973)〕

2.7 GC-MS による 1 ppb オーダーの塩化メチル水銀の同定

——蒸発法によるベンゼン溶液試料濃縮——

大越 純雄，高橋 富樹，佐藤 俊夫

(1972 年 10 月 31 日受理)

1 緒 言

工場排水などに含まれている極微量の塩化メチル水銀 (MMC) の同定法としては、現在これを溶媒抽出法により少量のベンゼン溶液に濃縮したのち、ガスクロマトグラフで分離し電子捕獲型検出器 (ECD) で検出¹⁾、その保持容量を確かめるとともに、イオウ化合物によりピークを消去する方法が多く用いられている。しかし本化合物の有無が社会に及ぼす影響が大きいため、物質の最終確認が必要であると考えガスクロマトグラフ直結型質量分析計 (GC-MS) による同定法を検討した。しかし現在の GC-MS 法による MMC の検出限界はマススペクトル法で数 ppm、親イオンフラグメントグラフ法で数百 ppb であり、たとえば 0.1~1 ppb の試料については 5000 倍以上濃縮する必要がある。しかし、単純にベンゼン溶液試料を加温または室温蒸発させても MMC の回収率は 0 に近く²⁾、問題が多いので試料濃縮法を中心に研究を行なった。

2 装置および試薬

GC-MS 装置は島津-LKB 9000 型である。GC 用分離カラムとしては 5% ジエチレングライコールサクシネイト-クロモソープ W (60~80 メッシュ) 3 mmφ×2m (ガラスカラム) を用いた。カラム温度は 155°C、キャリアーガスはヘリウムでその流速を 30 ml/min とした。MS のイオン源温度は 270°C、イオン化電圧 70 eV、イオン加速電圧 3.5 kV、トラップ電流は 60 μA とした。イオン源出口スリット幅は 0.3 mm、コレクタースリット幅は 0.15 mm、磁場走査範囲は M/e にして、0~400、マススペクトル測定時間は 5 秒間、記録には UV オシログラフレコーダーを使用、モレキュラーセパレーター温度を 190°C とした。これとは別に ECD を検出器とする GC 装置として島津 3AE 型を用い、濃縮前後の MMC 濃度を測定し回収率を求めた。カラムは GC-MS のと同じでキャリアーガスを窒素ガス、その流速を 60 ml/min とし、カラム温度は 160°C とした。

* 工業技術院北海道工業開発試験所：北海道札幌市豊平区東月寒 41-2

蒸発濃縮器は 1 ml の試料を 20 μl までに濃縮するために試作したもので、内径 9 mm の活せん付き試験管の上部から約 6 cm のところをガスバーナーで加熱して、内径約 1.5 mm、長さ 2 cm ぐらいに細く引き延ばし、その先を封じ切って、1 ml と 20 μl のところに 2 本目盛を正確に焼きつけたものである。この中に試料を入れこれに 100V、750W の熱風送風器で熱風を吹きつけて蒸発濃縮した。

MMC は三津和化学製を 100 ppm ベンゼン溶液に調製してから各必要濃度までうすめて用いた。L-システイン、ベンゼン、塩酸および塩化第二水銀は試薬特級、チオ硫酸ナトリウムは写真用を用いた。

3 実験結果

3.1 予備実験

まず西ら³⁾の抽出濃縮法により、0.1, 0.5, 0.75 および 1 ppb の MMC 水溶液各 500 ml を 1 ml ベンゼン溶液にまで濃縮したが、濃度が低いことと抽出温度が 27°C と高かったためか、回収率は 30~33% と小さかったが再現性はよかった。次にこの濃縮試料をさらに 20 μl まで濃縮する方法について二、三検討した。まずベンゼン溶液試料について冷凍濃縮法を試みたが溶液の過冷却度が大きく容易に固相が析出しないことがわかった。次に減圧蒸発法を試みた。すなわち 2.5 ppb のベンゼン溶液試料 1 ml を上記濃縮器にとり圧力 700 および 500 mmHg、蒸発温度 3 ないし 50°C の範囲で MMC の回収率を測定したが、低温では時間が長くなりすぎ (室温では 15 時間で回収率 80%) また高温では回収率が 0 に近く実用的でなかった。さらに蒸発濃縮法として定温湯浴に濃縮器を浸し 50~70°C の一定温度でベンゼン溶液試料をそのままあるいは塩化水素ガスとアンモニアガスをそれぞれ吹き込んでから濃縮することを試みたが、最高でも回収率は 60% 程度であった。

3.2 蒸発濃縮法

濃縮器に MMC 2.5 ppb のベンゼン溶液 1 ml をとり、20 μl になるまで送風器で熱風を吹きつけて蒸発濃縮を行なった。この場合濃縮器の温度むらを小さくする

ため濃縮器と送風器の間に直径 12 cm, 長さ 20 cm の亜鉛びき鉄板製円筒を置きその中に約 24 メッシュの金網をはりつけて熱風を通した。蒸発温度は送風器と濃縮器の間隔を変えて調節し, その各温度における濃縮時間と濃縮度を測定した。その結果を Fig. 1 に示す。測定点はかなりばらつくが, 各温度における 4 回の測定値の平均を求めると Fig. 1 のように濃縮度と濃縮時間の間にはよい相関がなりたつ。Fig. 1 から明らかなように, 蒸発温度が高ければ濃縮時間は短くなるが濃縮度は小さい。以上の結果は 25 および 50 ppb の試料についても同一である。本報では濃縮時間と所要の濃縮度を考慮して濃縮温度を $70^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ とした。濃縮に要した時間は 3 時間前後, 濃縮度は 39 ± 4 である。

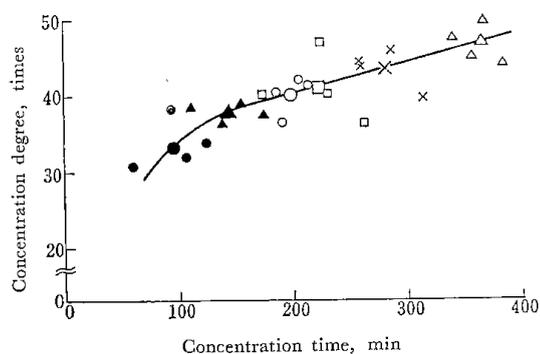


Fig. 1 Concentration efficiency of the present evaporation method

Initial sample volume and concentration: 1 ml, 2.5 ppb; Final sample volume: 20 μl ; \bullet $76^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$; \blacktriangle $72^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$; \circ $69.5^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$; \square $67^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$; \times $62^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$; \triangle $58^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$; Big marks in the figure refer to the mean values

3.3 抽出法と蒸発法の併用濃縮

実際に抽出法と蒸発法を併用した場合の結果を Table I に示す。抽出法で平均 175 倍, 蒸発法で 35 倍, 計 5500 倍の濃度が得られた。ここで蒸発法による濃縮度が 3.2 に述べた 39 倍から 35 倍に減少したのは, 水溶液濃縮操作における損失のため実際には $0.9 \text{ ml} \pm 0.05 \text{ ml}$ のベンゼン溶液試料しか得られなかったためである。

Table I Concentration of CH_3HgCl by a combined method of solvent extraction with evaporation

Concentration of CH_3HgCl		Concentration degree (times)
Initial† (ppb)	Final†† (ppb)	
0.1	520	5200
0.1	560	5600
0.1	590	5900
0.5	2750	5500
0.5	2800	5600
0.5	2650	5300
Mcan		5500

† Aqueous solution of 500 ml; †† Benzene solution of 20 μl

3.4 GC-MS による同定

1 ppb 水溶液試料を 3.3 の方法により濃縮した 20 μl の試料から 5 μl を GC-MS に注入して全イオン検出器により MMC のクロマトグラムを求めようとしたが, 検出器の感度不足のためピークの検出はできなかった。そこで 1000 ppm のベンゼン溶液を注入して, あらかじめ MMC のピーク位置を確かめたのち, 濃縮試料を注入してピーク位置近傍のマスマスペクトルを 3~4 回連続して測定した。その結果 0.1 ppb の試料ではその分解生成物である Hg^+ のピーク (7 本の水銀同位体ピークから構成される) しか観測されないが, 0.5 ppb では明りょうな Hg^+ ピークのほかわずかに MMC 親イオン CH_3HgCl^+ と HgCl^+ および CH_3Hg^+ の各フラグメントピークが現われ, 1 ppb ではこれらイオンがすべて明りょうに観測され一見して本化合物であることが確認できた。また親イオンピーク中の M/e 252 ピークについてフラグメントグラムを測定することにより 0.1 ppb の試料についても MMC を確認することができた。

4 結 語

理想的には 25000 倍, 実際には平均 5500 倍より濃縮されず回収率では 22% であったが, 1 ppb の MMC 水溶液を抽出法と蒸発法を併用することにより, GC-MS でその存在を最終確認できる程度に濃縮できた。この方法により水銀電解法による水酸化ナトリウム製造工場の処理前排水中に最高 2 ppb 程度の MMC が存在していることを確認した。

(1972 年 1 月, 本会冬季研究発表会において講演)

文 献

- 1) 西末雄, 堀本能之: 本誌, **17**, 1247 (1968).
- 2) 千葉盛人: 昭和 44 年度第 2 回公害対策研究会テキスト, p. 18 (公害研究対策センター).

☆

Identification of methylmercury chloride at the level of 1 ppb by gas chromatography-mass spectrometry; Concentration of benzene sample solution by evaporation. Sumio OHKOSHI, Tomiki TAKAHASHI and Toshio SATO (Government Industrial Development Laboratory, Hokkaido, 41-2, Higashi-Tsukisamu, Toyohira-ku, Sapporo-shi, Hokkaido)

A method of final confirmation of methylmercury chloride (MMC) in waste water at the level of 1 ppb has been established by a combination of the concentration technique and the gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS).

First, MMC in water sample of 500 ml was concentrated about 175 times to benzene phase of 1 ml according to a solvent extraction method developed by Nishi. Further concentration was, however, required for the present purpose, because of the still lower sensitivity of the modern GC-MS apparatus.

Various concentration techniques were examined, but the following evaporation method was found to be practical for the purpose: 1 ml of the benzene sample solution was taken in a stoppered test tube of 9 mm i. d. \times 8 cm tapered at the position of 6 cm from the top to 1.5 mm i. d. and evaporated at 70°C for 3 hours by blowing the tube with air from a hot air blower.

This enables us to prepare a benzene solution of

20 μ l containing MMC concentrated more than 5000 times and identify MMC at the level of 1 and 0.1 ppb by the mass spectrometry and the fragmentgraphy in GC-MS, respectively.

(Received Oct. 31, 1972)

{分析化学, 22, p. 593~595(1973)}

第 3 章 状態分析法の研究

3.1 ま え お き

物質の元素分析に比べて、物質の存在状態または化学結合状態を解析する方法はまだ十分な発達をとげていないし、多くの問題点を持っている。状態分析へのアプローチとして、当所では、X線分光法による硫黄化合物などの状態分析法の基礎的研究 3.2~3.4, ポーラログラフィーによる不飽和ケトン化合物などの溶存状態ならびに化学構造と半波電位の関係の研究 3.5~3.9, 核磁気共鳴によるチオカルボニル化合物の化学平衡の研究および多孔性ガラス中の水の存在状態に関する研究などを行って来た。また、電子分光法による各種の状態分析の研究も準備している。

以上の研究の成果として、ここに 8 編の研究報告を紹介する。なお、昭和45年以前に出版された報告については原報* または当所の十年史を参照されたい。

3.2~3.4 は X線分光法による硫黄化合物、リン化合物など第三周期元素の化合物の状態分析法に関する基礎的研究の後半分の報告である。

研究は鉱物油および各種廃棄物中の硫黄化合物の存在状態を探る方法を開発すべく、X線分光による状態分析法の確立をめざして進められた。

X線吸収のデータは数多く発表されているが、それらのスペクトルの構造は非常に複雑で、その解釈に問題が多く、整理することは容易でない。一方、発光スペクトルは比較的構造が簡単で、これを化学結合状態と対応させて整理することは可能であるように見える。しかし、この分野の仕事は少なく、データはまだ系統づけるためには十分でない。したがって、データの蓄積から仕事を始めた。この過程で、いくつかのX線スペクトルと化学結合の関係に関する知見を得たので報告することにした。

3.2, 3.3 では、それぞれ塩素およびリン化合物の化学構造とスペクトルについて論じている。3.4 では、結論として、硫黄やけい素化合物のスペクトルを含めたこれらのスペクトルの一般性を論じ、それらから帰納された経験則にふれている。

3.5~3.9 では、スルホン化合物の研究* にひきつづき π 電子系を持つ不飽和ケトン化合物のポーラログラフ的挙動の検討を行った。

有機ポーラログラフィーはその半波電位によって構造や反応性の情報を与え、これらが反応機構の解明あるいは分析化学的応用に活用されてきた。また溶液状態における測定であるため互変異性、溶媒和の問題など溶存状態の検討にもすぐれた手段である。

不飽和ケトン化合物は多数あるが、従来、比較的構造の簡単な化合物についてのみポーラログラフ的検討が行われているにすぎなかった。3.5~3.7 でとりあげた複雑な骨格を有するケトステロイドは還元波の解析ならびに還元機構の解明、半波電位と構造との関係について詳細な検討が行われておらず、また、もっとも一般的な分析方法である赤外、紫外、可視スペクトルによっても不飽和ケトステロイドのカルボニル基の位置の微妙なちがいは弁別しがたく、分析化学的にもポーラログラフィーによる検討は興味深いものがある。3.5, 3.6 では共役系の長さおよびカルボニル基の位置と半波電位の関連性を考察し、分別定量、構造解析の一助として有用であることを明らかにした。また、一部分ではあるが、溶存状態および還元機構を明らかにした。3.7 ではカルボニル基をさらに還元されやすいメチルオキシム誘導体として検討を行い、その還元機構を明らかにし、分別定量の可能性を示唆した。

3.8, 3.9 では D-グルクロノラクトンから誘導されるきわめて還元力の強い新物質レダクトンが酸、アルカリ性溶液中において互変異性を示すなどその性状を明らかにした。

* 昭和45年以前に発表された状態分析法に関する論文

(高橋 義人)

X線分光法による状態分析法に関する論文

- 1) T. Sato, Y. Takahashi and K. Yabe, Bull. Chem. Soc. Japan, **40**, 298 (1967)
- 2) Y. Takahashi and K. Yabe, *ibid.*, **42**, 2707 (1969)
- 3) Y. Takahashi and K. Yabe, *ibid.*, **42**, 3064 (1969)

ポーラログラフィーによるスルホン化合物の研究に関する論文

- 1) 神力就子, 薬学雑誌, **88**, 1529 (1968)
- 2) 神力就子, 同 誌, **89**, 1321 (1969)

3·2 The X-Ray Emission Spectra of the Compounds of Third-period Elements. I. The K Spectra of Chlorine in Compounds

Yoshihito TAKAHASHI

Government Industrial Development Laboratory, Hokkaido, Higashi-Tsukisamu, Sapporo

(Received March 15, 1970)

On chlorine gas and several oxysalts of chlorine, the values of the wavelength shift of $\text{Cl}K\alpha_{1,2}$ lines and the spectra of $\text{Cl}K\beta$ lines were measured. We thus verified our assumption that the $K\beta'$ line results from the bias of valence electrons from the atom of the third-period element to the oxygen atom in the oxyanion; this can be explained in terms of the relationship between the chemical structure and the $\text{Cl}K\beta$ spectrum of the hypochlorite ion. The relationship between the relative intensity of the $K\beta'$ line and the wavelength shift of the $K\alpha_{1,2}$ lines was linear, just as in the cases of oxygen-sulfur compounds.

In previous papers, we reported our studies of the wavelength shifts of $\text{SK}\alpha_{1,2}$ lines and the shapes of the $\text{SK}\beta$ band spectra in many sulfur compounds.¹⁻³⁾ It was found that a linear relation exists between the relative intensity of the $\text{SK}\beta'$ satellite line and the wavelength shift of the $\text{SK}\alpha_{1,2}$ lines in the spectra of oxygen-sulfur compounds. We think that this relationship offers a key for the assignment of the $K\beta'$ satellite line, which we have not yet been able to decide clearly. Therefore, in order to ascertain the generality of this relationship, we intend to extend our investigation to other elements of the third-period. In this paper, we will report on the $K\beta$ spectra of several chlorine compounds, particularly on the character of the $K\beta'$ line.

Recently, Best investigated the $\text{Cl}K\beta$ spectra of some oxysalts of chlorine.⁴⁾ Schnell measured the $\text{Cl}K\beta$ spectra on several chlorine compounds.⁵⁾ LaVilla and Deslattes measured the $K\beta$ spectra on some gaseous chlorine compounds.⁶⁾ On hypochlorite and chlorine gas, though, the K spectra have not yet been examined.

Experimental

The apparatus was the same as that described in previous papers.^{1,3)} A Machlett Wolfram target X-ray tube OEG-50 was operated at 40 kV, 40 mA. A flat, germanium analyzing crystal (2d: 6.53272 Å) was used. The helium path was maintained using a flow of 1.5 l/min at ordinary pressure. For the measurement of the spectrum of chlorine gas, a gas-sample cell was used.⁷⁾

The wavelengths of the $K\alpha_{1,2}$ lines were measured as follows: the X-ray intensities were counted for a minute at intervals of $1'(2\theta)$; then, after drawing the spectral curve, the position of the line was decided as the maximum intensity position (the average of triplicates). In actual measurement, the wavelength shifts from the $\text{Cl}K\alpha_{1,2}$ lines of sodium chloride were measured. The absolute wavelength value of the $\text{Cl}K\alpha_{1,2}$ lines of sodium chloride was decided by comparison with the

third-order line (4.62150 Å) for $\text{Cu}K\alpha_1$. The spectrum of the $K\beta$ lines was obtained as follows: the X-ray intensities were measured of a minute at intervals of $3'(2\theta)$, and then, after the subtraction of the background (X-ray intensity at 4.54 Å), these intensities were plotted against the wavelength. Each spectrum was made on the same scale at the maximum intensity.

The separation of the $K\beta$ spectrum into several peaks was done as follows: 1) assuming that the $K\beta$ spectrum of sodium chloride can be taken as the standard shape of the C peak in Fig. 1, 2) to separate the C peak from each spectrum, this curve was superposed on the highest peak of each spectrum; 3) the A and D peaks were separated by the subtraction of C peak from the original spectrum. By the way, Best had reported in his paper the presence of a $K\beta_x$ satellite line at the short-wavelength side of the $K\beta_1$ line in the spectrum of sodium chloride,⁴⁾ but we could not separate them. Therefore, the present method might have a chance of mistakes in the separation of the D peak from the spectrum, but for the A peak ($K\beta'$ line) there can be no mistake.

A solution sample of sodium hypochlorite was prepared as follows: 1) to eliminate impurities (mainly chloride), a mixture of some higher bleaching powder and a small amount of cooled water was slowly stirred for ten or more minutes, and subsequently filtered. 2) The precipitate was dispersed into water and then, after about 30 min, filtered. 3) The filtrate was converted into a solution of sodium salt. The sample prepared by this method contained 0.80M hypochlorite and 0.09N chloride (impurity). After X-ray irradiation for two hours, the sample lost 5 percent of the hypochlorite and the equivalent amount of chloride was increased.

Results

In Fig. 1a-f, we show the $\text{Cl}K\beta$ spectra of the element and five compounds. The shapes of the spectra are similar to those of sulfur compounds which show a corresponding chemical structure, *i. e.*, chloride to inorganic sulfide, chlorate to sulfite, and perchlorate to sulfate, respectively. The characteristic values of the $\text{Cl}K\alpha_{1,2}$ lines and $\text{Cl}K\beta$ lines of the element and five compounds are listed in Table 1. In order to compare these data with the data of sulfur compounds, the directly-measured values of the energy shift in the $K\alpha_{1,2}$ lines of sodium chloride were converted to those of the element (Cl_2 gas). The intensity ratio of the $K\beta'$ line is defined as the ratio of the area of the $K\beta'$ line (the A peak in Fig. 1) to the total area of the $K\beta$ lines in the spectrum. A linear relationship exists between the

1) T. Sato, Y. Takahashi, and K. Yabe, *This Bulletin*, **40**, 298 (1967).

2) Y. Takahashi, K. Yabe, and T. Sato, *ibid.*, **42**, 2707 (1969).

3) Y. Takahashi and K. Yabe, *ibid.*, **42**, 3064 (1969).

4) P. E. Best, *J. Chem. Phys.*, **49**, 2797 (1968).

5) E. Schnell, *Monatsh. Chem.*, **93**, 1383 (1962).

6) R. E. LaVilla and R. D. Deslattes, *J. Chem. Phys.*, **45**, 3446 (1966).

7) The details of the gas-sample cell will be given by T. Sato *et al.*, in another paper.

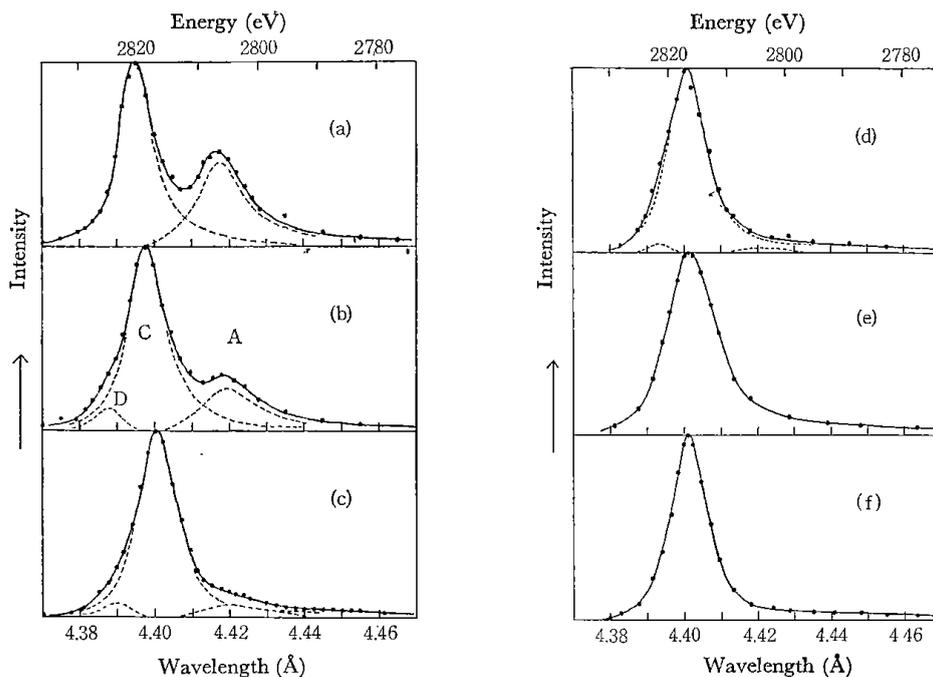


Fig. 1. a-f. $K\beta$ spectra of chlorine in compounds.

a: sodium perchlorate, b: sodium chlorate, c: sodium chlorite, d: sodium hypochlorite, e: chlorine gas, f: sodium chloride. A: $K\beta'$ line, C: $K\beta_1$ line.

TABLE I. THE CHARACTERISTIC VALUES ABOUT THE $ClK\alpha_{1,2}$ AND $ClK\beta$ LINES

	$K\alpha_{1,2}$		$K\beta$			
	λ (Å)	ΔE (eV)	λ (Å) C	Intensity Ratio		
				A	C	D
NaCl	4.72949	-0.22	4.4015	0.00	1.00	0.00
Cl ₂	909	± 0.00	4.4005			
NaOCl	909	± 0.00	4.4005	0.01	0.98	0.01
NaClO ₂	872	+0.22	4.4000	0.09	0.86	0.05
NaClO ₃	753	+0.87	4.3983	0.23	0.71	0.06
NaClO ₄	660	+1.38	4.3955	0.37	0.63	0.00
Error		± 0.07		± 0.02		± 0.02

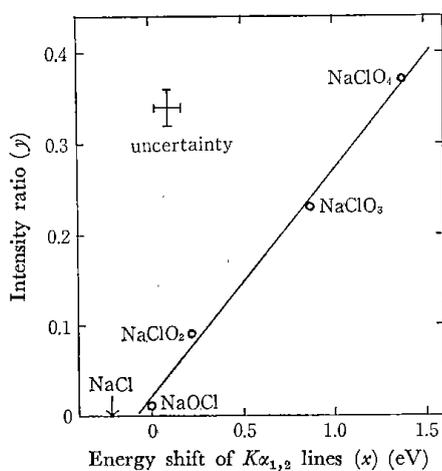


Fig. 2. Relationship between the intensity ratio and the energy shift of $K\alpha_{1,2}$ lines about chlorine compounds.

$$y = 0.25x + 0.02$$

intensity ratio of the $K\beta'$ line and the energy shift of the $K\alpha_{1,2}$ lines,⁸⁾ as is shown in Fig. 2.

Discussion

On the intensity ratio of the $ClK\beta'$ line of the perchlorate, our value (sodium salt) is 0.37, but Best's (potassium salt) is 0.225,⁴⁾ in terms of the present definition. Under X-ray irradiation, potassium per-

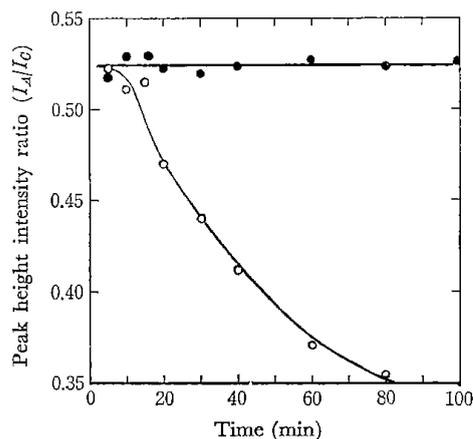


Fig. 3. Variation of the intensity ratio ($K\beta'/K\beta_1$) about perchlorates.

● NaClO₄ ○ KClO₄

8) The energy shift of the $K\alpha_{1,2}$ lines relates to the effective charges of the chlorine atom in a compound.⁹⁻¹¹⁾

9) E. Clementi, *Table of Atomic Functions, Suppl. to IBM J. Research and Development*, No. 1 (1965).

10) W. S. Urusof, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **166**, 660 (1966).

11) W. I. Nefedow, *Phys. Status Solidi*, **2**, 904 (1962).

chlorate was decomposed to chloride,¹²⁾ and so its $K\beta'$ ratio was rapidly lowered, as is shown in Fig. 3. Moreover, his sample was placed in a vacuum; this might have caused the more rapid decomposition in his measurements. We adopted only the value of sodium salt.

In the previous paper,³⁾ we reported that the relative intensity of the $K\beta'$ line increased as the number of the valence electrons of the sulfur atom decreased. Therefore, we now presume that the $K\beta'$ line occurs as a result of the bias of valence electrons from the atom of the third-period element to the oxygen atom in the oxyanion. In the $ClK\beta$ spectrum of a hypochlorite solution, the $K\beta'$ line is little observed; nevertheless, the oxygen atom is present in its molecule (see Fig. 1d). This result is explainable on the basis of the chemical structure of the hypochlorite ion ($Cl-O^-$) and our presumption relating to the occurrence of the $K\beta'$ line. That is, in this oxyanion, 1) the chlorine atom is combined with a oxygen atom by a single bond. The electron-inductive effect of the oxygen atom in a single bond is less than that of the oxygen atom in a double bond, and 2) the difference in the electronegativity between the oxygen atom (3.5) and the chlorine atom (3.0) is small. Moreover, the force of the electron attraction of the oxygen atom becomes weakened as a result of the acceptance of electrons from the sodium atom to the oxygen atom. Therefore, the valence electrons of the chlorine atom will be little attracted by the oxygen atom (indeed, the energy shift of $ClK\alpha_{1,2}$ lines of this sample was small, if present at all). Consequently, from the above presumption, it may be concluded that the $K\beta'$ line occurs to only a small extent in the spectrum of hypochlorite. The above explanation serves to verify the assumption relating to the occurrence of the $K\beta'$ line.

For further discussion, we show the relationship between the relative intensity of the $K\beta'$ line and the energy shift of the $K\alpha_{1,2}$ lines for chlorine compounds in Fig. 2, and that for sulfur compounds,³⁾ in Fig. 4. To our surprise, the two relationships are expressed by the

12) We detected the presence of a little chloride in the X-ray irradiated sample which had discolored to a yellow-brown upon titration with silver nitrate.

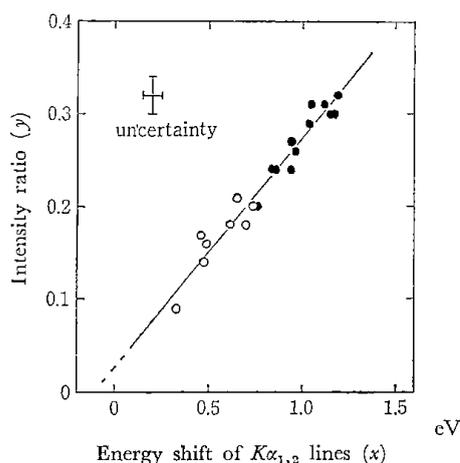


Fig. 4. Relationship between the intensity ratio and the energy shift of $K\alpha_{1,2}$ lines about sulfur compounds.

● : sulfate or sulfone ○ : sulfite or sulfoxide
 $y = 0.25x + 0.02$

same straight line. From the fact that the straight line runs near the point of origin, there might be no other dominant factor which contributes to the occurrence of the $K\beta'$ line other than the energy shift of the $K\alpha_{1,2}$ lines, namely, the effective charges of the atom. From the equality of the gradient of the two lines, we cannot but think that the gradient of the line is determined by neither the sulfur atom nor the chlorine atom, but only by the oxygen atom, in oxygen-compounds. Nefedow claimed in his paper that, on the compound of the third-period element having second-period elements, the $K\beta'$ line was related to the electron transition from the molecular orbital to the $1s$ state of the third-period element, that this molecular orbital could virtually be regarded as the $2s$ orbital of the second-period element.¹³⁾ Our results seem to be consistent with his deduction.

The author wishes to thank Mr. K. Yabe for his considerable assistance and Dr. T. Sato and Mr. T. Takahashi for lending me the gas sample cell.

13) W. I. Nefedow, *Zh. Struk. Khim.*, **8**, 686, 1037 (1967).

3·3 The X-Ray Emission Spectra of the Compounds of Third-period Elements. II. The K Spectra of Phosphorus in Compounds

Yoshihito TAKAHASHI

Government Industrial Development Laboratory, Hokkaido Higashi-Tsukisamu, Sapporo

(Received February 5, 1971)

On sixteen compounds of phosphorus, the wavelength shifts of the $K\alpha_{1,2}$ lines and the fine structures of the $K\beta$ band of the phosphorus emission spectra were measured. For the oxygen compounds, the relationship between the intensity ratio of the $K\beta'$ line and the energy shift of the $K\alpha_{1,2}$ lines was found to be expressed by a straight line similar to that found for sulfur and chlorine compounds. In the spectra of the oxyacids and their salts, the intensity ratio of the satellite line which is observed between the $K\beta_1$ and $K\beta'$ lines is proportional to the number of the hydroxyl groups in a molecule. The appearance of this line seems to be attributable to the covalent bond between a third-period atom and a non-ionized atom. In the $K\beta$ spectrum of triphenyl phosphite, the strong satellite line at the highest energy site seems to have a nature similar to those found in sulfite, chlorate, and phosphorus trichloride.

Previously, we have studied the nature of the satellite line $K\beta'$ which is observed on the longer-wavelength side of the $K\beta_1$ line of sulfur and chlorine in many kinds of oxygen compounds, and have found that the relationship between the ratio of the integral intensity of the $K\beta'$ line to the total intensity of the $K\beta$ line (we call it the intensity ratio of the $K\beta'$ line) and the energy shift of $K\alpha_{1,2}$ lines (it relates to the effective charges of the atom in a molecule^{1,2}) can be expressed by straight line similar to those for the oxygen compounds of both sulfur and chlorine. From these facts, it has been suggested that the appearance of the $K\beta'$ line is due to the transfer of valence electrons from the third-period atom to the bonded oxygen atoms in the molecule, and that its intensity is related to the nature of the ligand atoms rather than to the kind of third-period atom.^{3,4}

In order to check the general truth of these facts as regards all the third-period elements, the $PK\beta$ spectra of various phosphorus compounds have been measured. Although the data on the $PK\alpha_{1,2}$ lines have been already reported by Yao and Holst,⁵ and more recently by Nikolaev *et al.*,⁶ new measurements are now made for several compounds.

Experimental

The spectra were measured on the same apparatus as that described in a previous work.⁴ A flat germanium analyzing crystal ((111) plane, $2d: 6.53272 \text{ \AA}$) was also used. The wavelength values of the $PK\alpha_{1,2}$ lines on each compound were measured, using the fourth-order reflection of the $CuK\alpha_1$ line

(corresponding to 6.16200 \AA) as the standard; they were then converted to the value of the energy shift from the value of red phosphorus. The spectra of $PK\beta$ were obtained using the step-by-step method as in the previous work. However, in the case of phosphorus trichloride, in order to avoid the oxydation of the material during the measurements, the spectrum was obtained by the chart-recording method (one running time was 12 min), and the average of the three runs was taken. The background was measured at the 5.90 \AA position. The separation of the $K\beta$ spectrum into several component peaks was attempted, taking the $PK\beta_1$ peak of anhydrous sodium phosphate as the standard shape.

Results and Discussion

The $PK\beta$ spectra measured are shown in Fig. 1. We named the component peaks as is shown in Fig. 1, *i.e.*, A($K\beta'$), B, C($K\beta_1$), C', and D, counting from the longer-wavelength side. The structure of the spectrum of red phosphorus was so complicated that the separation into component peaks was not attempted for this substance. The characteristic values of the $K\alpha_{1,2}$ and $K\beta$ lines for each compound are summarized in Table I.

The relationship between the $K\beta'$ intensity ratio and the energy shift of the $K\alpha_{1,2}$ lines found in the oxygen compounds and chlorides of phosphorus (mark \circ and \triangle , respectively) is shown in Fig. 2. Although the points for the oxygen compounds are scattered in some extent, it may be concluded that they lie on a straight line similar to that found in the oxygen compounds of sulfur and chlorine. To speak more exactly, the points for the oxysalts of phosphorus drop on the upper side of the line, while those for the molecular oxygen compounds (phosphorus pentoxide P_2O_5 , triphenyl phosphate $(\phi O)_3PO$, *etc.*) lie on the lower side. The points for phosphorus pentachloride and phosphorus trichloride deviate much from the line (mark \triangle). It might be presumed that the latter points lie on another line, having a larger gradient. From this fact, it seems that

1) C. A. Coulson and C. Zauli, *Mol. Phys.*, **6**, 525 (1963).

2) W. S. Urusov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **166**, 660 (1966).

3) Y. Takahashi and K. Yabe, *This Bulletin*, **42**, 3064 (1969).

4) Y. Takahashi, *ibid.*, **44**, 587 (1971).

5) T. C. Yao and J. J. Holst, *Spectrochim. Acta*, **23B**, 19 (1967).

6) A. V. Nikolaev, L. N. Mazalov, A. P. Sadovskii, V. V. Murachtanov, E. A. Gal'tsova, T. I. Gujavina, and N. I. Yakovleva, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **189**, 784 (1969).

TABLE 1. CHARACTERISTIC VALUES OF THE $K\alpha_{1,2}$ AND $K\beta$ LINES MEASURED FOR VARIOUS COMPOUNDS OF PHOSPHORUS

	$K\alpha_{1,2}$		$K\beta, \lambda(\text{\AA})$			Intensity ratio (%)				
	$\lambda(\text{\AA})$	$\Delta E(\text{eV})$	A	C	D	A	B	C	C'	D
$P_4(\text{red})$	6.15837			5.7940						
Na_3PO_4	5595	0.79	5.8370	5.7990		0.26		0.74		
Na_2HPO_4	5605	0.76	8365	7985		0.26	0.08	0.66		
NaH_2PO_4	5592	0.80	8380	7985		0.25	0.14	0.57	0.04	
H_3PO_4	5595	0.79	8380	7990		0.24	0.27	0.34	0.15	
$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	5595	0.79	8365	7980		0.28	0.08	0.62	0.02	
$(\text{NaPO}_3)_3$	5585	0.82	8375	7990		0.24	0.17	0.38	0.21	
$(\text{P}_2\text{O}_5)_2$	5585	0.82	8380	8050		0.21	0.13	0.33	0.33	
$(\phi\text{O})_3\text{PO}$	5624	0.70	8400	8095	5.781	0.18	0.13	0.34	0.30	0.05
PCl_5	5655	0.59	8195	7955	781	0.25	0.10	0.61		0.04
Na_2HPO_3	5637	0.66	8375	7995		0.22	0.06	0.68	0.04	
H_3PO_3	5650	0.59	8395	8010		0.20	0.14	0.49	0.17	
$(\phi\text{O})_3\text{P}$	5672	0.54	8430	8090	786	0.10	0.10	0.21	0.30	0.29
PCl_3	5710	0.41	8205	7970	785	0.16	0.04	0.61		0.19
NaH_2PO_2	5690	0.48	8930	8000		0.18	0.08	0.68	0.06	
H_3PO_2	5701	0.45	8400	8005		0.11	0.16	0.57	0.13	
							B' (0.03)			
Error (2σ)		± 0.07	± 0.0010	± 0.0010		± 0.02	± 0.03	± 0.03	± 0.03	± 0.03

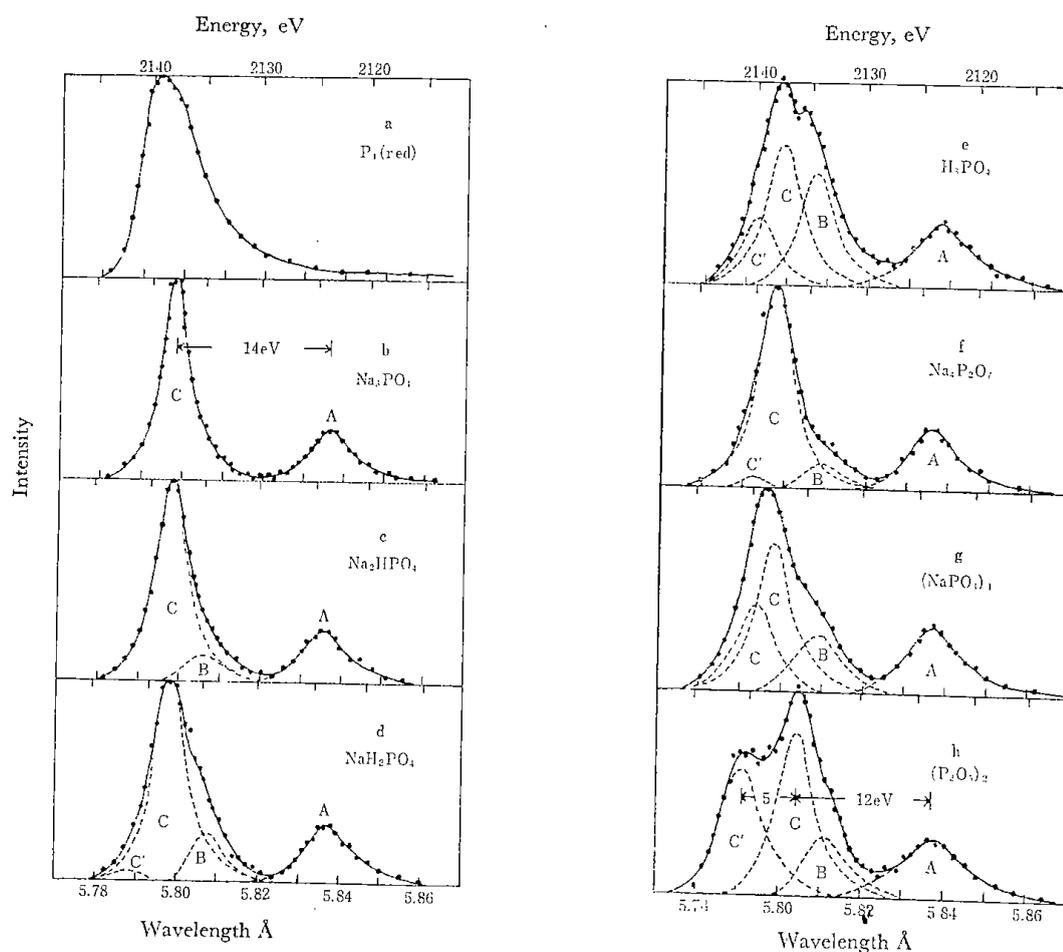


Fig. 1-A. $PK\beta$ spectra.

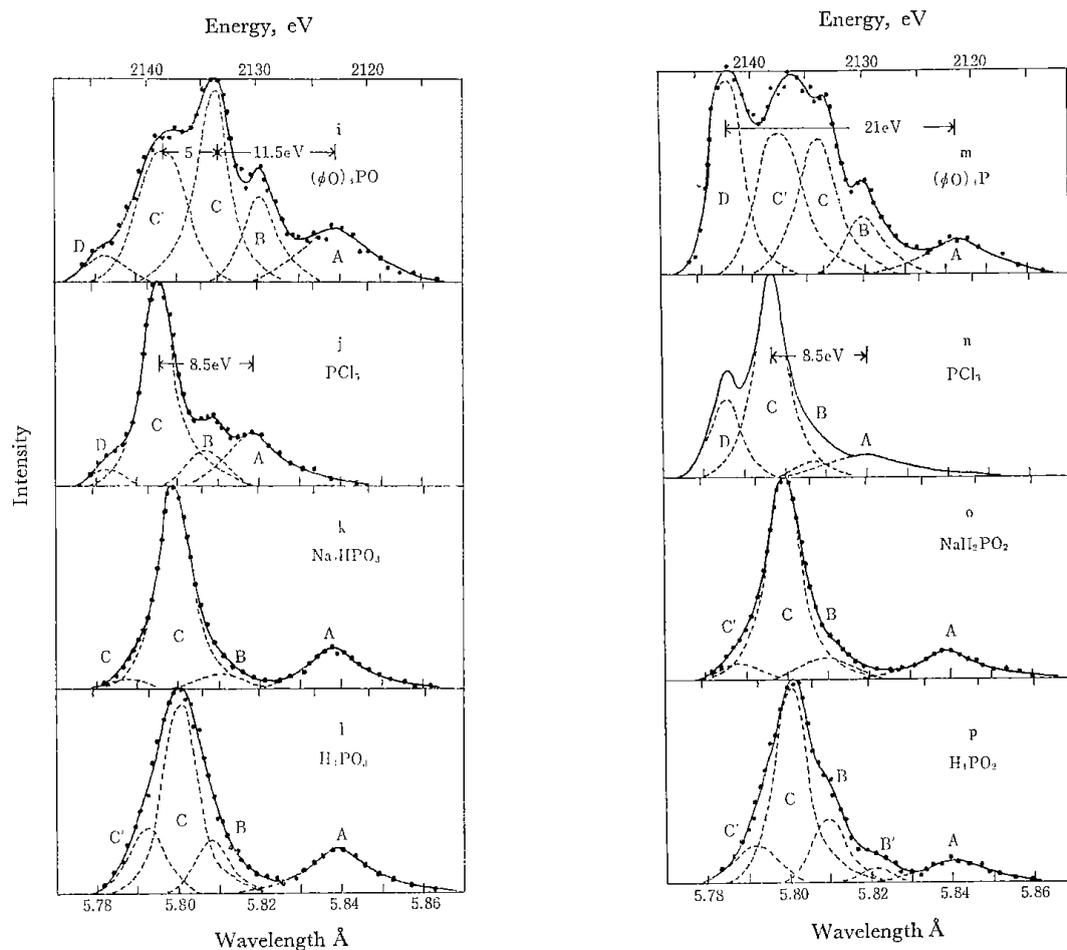
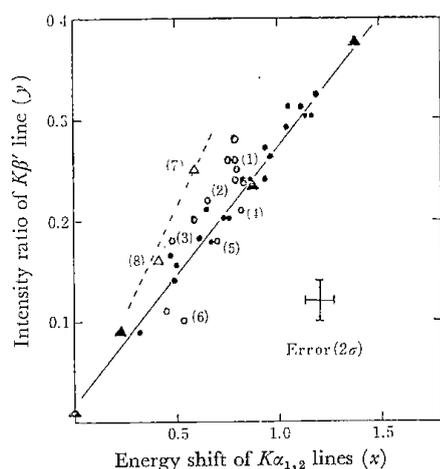
Fig. 1-B. $PK\beta$ spectra.

Fig. 2. The relationship between the intensity ratio of $K\beta'$ line and the energy shift of $K\alpha_{1,2}$ lines.
 ○: oxygen-compound of phosphorus ($PK\beta$), (1) Na_2PO_4 , (2) Na_2HPO_3 , (3) NaH_2PO_2 , (4) $(P_2O_5)_2$, (5) $(\phi O)_3PO$, (6) $(\phi O)_3P$.
 △: chloride of phosphorus ($PK\beta$), (7) PCl_5 , (8) PCl_3 .
 ●: oxygen-compound of sulfur ($SK\beta$)
 ▲: oxygen-compound of chlorine ($ClK\beta$)
 —: regression line relating to the oxygen-compounds of sulfur and chlorine, $y=0.25x+0.02$.
 - - -: anticipated line relating to the compounds of chlorine ligand.

the gradient of the line in the Fig. 2 is related not to the kind of third-period atom in the molecule, but to the kind of ligand atom.

In the $K\beta$ spectra of the oxygen compounds of sulfur and chlorine, and in those of the oxysalts of phosphorus, the energy difference between A and C was measured to be about 14 eV. However, in the case of the molecular oxygen compounds of phosphorus (P_2O_5 , $(\phi O)_3PO$, etc.), the energy difference between A and C is about 12 eV, and there is a strong C' peak separated about 5 eV from the C peak on the higher-energy side. On the other hand, in the $K\beta$ spectra of the chlorides of phosphorus, the energy difference between A and C was about 8.5 eV. The difference in these two cases may be compared with the difference in the gradients of the two lines in Fig. 2.

As in the case of the sulfur compounds, in which the B peak is observed in the $K\beta$ spectrum of such molecular compounds as dimethyl sulfone and the N,N -derivative of sulfoneamide,⁹⁾ the B peak is also observed in the molecular compounds of phosphorus, such as phosphorus pentoxide, triphenyl phosphate, and phosphorus pentachloride. In addition, in the oxysalts and oxyacids of phosphorus, the intensity of the B peak is proportional to the number of hydroxyl groups in the

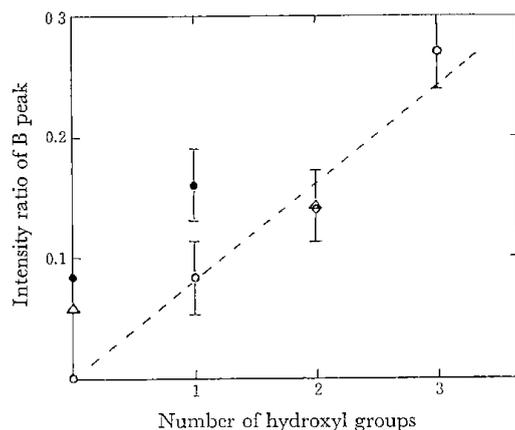


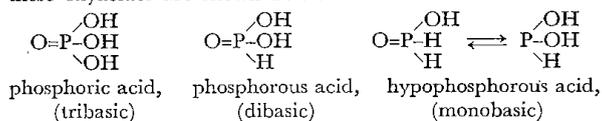
Fig. 3. The relationship between the intensity ratio of B peak and the number of hydroxyl groups in the oxyacids and their salts.

- : phosphoric acid (sodium salt)
 △: phosphorous acid (sodium salt)
 ●: hypophosphorous acid (sodium salt)

We supposed that hypophosphorous acid was monobasic, in this Figure. We did not adopt the B' peak, but adopted only the B peak on the intensity ratio of hypophosphorous acid.

molecule.⁷⁾ In the spectrum of anhydrous sodium phosphate, which does not have a hydroxyl group, the B peak is, as expected, not observed. This relationship is shown in Fig. 3. Considering the position of the points for phosphite and hypophosphite in the figure, it seems that the P-H bond of these compounds slightly affects the appearance of the B peak. The appearance of the B peak seems to be attributable to the covalent bond between a third-period atom and a non-ionized atom, such as P-OH, P-OC, and P-OP. On sodium pyrophosphate, $[\text{O}_3\text{P}-\text{O}-\text{PO}_3^-] \cdot 4\text{Na}^+$, which involves only one such covalent bond per phosphorus atom, the B peak intensity ratio is close to the value in

7) To make the matter clearer, the chemical structures of these oxyacids are shown below:



in which dibasic inorganic hypophosphites are not present.⁸⁾

8) "Mellor's Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry," Vol. VIII, (1962), p. 873.

disodium hydrogenphosphate, and while on sodium metaphosphate, $-\text{O}_2\text{P}(\text{O}-\text{PO}_2^-)_2\text{O} \cdot 3\text{Na}^+$, which has two such covalent bonds per phosphorus atom, the ratio is close to the value in sodium dihydrogenphosphate. Further, on phosphorus pentoxide (dimer), in which there are one and a half such covalent bonds per phosphorus atom, the value of the ratio is conformable to the number of the covalent bond (see Table 1).

The D peak, as has been mentioned in a previous work, was markedly observed in the $SK\beta$ spectra of sulfite and sulfoxides and in the $ClK\beta$ spectrum of chlorate.^{3,4)} As for the phosphorus compounds, a remarkable D peak is also observed in the spectrum of phosphorus trichloride. Generally, it seems that the remarkable D peak is observed in the $K\beta$ spectrum of the compound in which the third-period atom has one lone pair, such as SO_3^- , ClO_3^- , SF_4 ,⁹⁾ and PCl_3 . The phosphorus atom of triphenyl phosphite $(\phi\text{O})_3\text{P}$ also has one lone pair, so the appearance of the remarkable D peak in the spectrum can be anticipated. The D peak in the $K\beta$ spectrum measured (Fig. 1m) seems to correspond to the D peak of the sulfite or the phosphorus trichloride in view of the position and the intensity of the peak. That is, the peak appears in nearly the same position as the D peak of the phosphorus trichloride, and the peak separation between A and D in the spectrum of Fig. 1m, about 21 eV, corresponds to that between A and D for the sulfite, 21 eV, and to that for the chlorate, 20 eV. The intensity ratios of the D peak to the total $K\beta$ line in these compounds (0.29, 0.19, and 0.14 for triphenyl phosphite, phosphorus trichloride, and sodium sulfite, respectively) are larger than in other compounds.

The C' peak is observed in the spectra of phosphorus pentoxide, triphenyl phosphate, and triphenyl phosphite. This peak can be distinguished from the D peak as a result of the difference in the position of the C' peak (5.790—5.800 Å) from that of the D peak (5.783—5.787 Å). For example, in the spectrum of triphenyl phosphite, both D and C' peaks are observed, and they can be distinguished, as is shown in Fig. 1m.

9) In the $SK\beta$ spectrum of sulfur tetrafluoride, the intensity ratio of the D peak is 0.13, the peak separation between the D and C peaks is 7.2 eV, and that between the C and A peaks is 18.5 eV.¹⁰⁾

10) Y. Takahashi, (unpublished data).

3·4 The X-Ray Emission Spectra of the Compounds of Third-period Elements. VI.* The Relationship between the $K\alpha$ and $K\beta$ Spectra

Yoshihito TAKAHASHI

Government Industrial Development Laboratory, Hokkaido, 41-2 Higashi-Tsukisamu, Toyohira, Sapporo 061-01

(Received December 4, 1972)

Data on the $K\beta$ spectra for several compounds of silicon, aluminum, and sulfur are shown. The intensity of the $K\beta'$ line is affected not by the kinds of third-period atoms, but by their charges and by the kinds of ligand atoms. The degree of the contribution of each bonding group to the relative intensity of the $K\beta'$ line and to the chemical shift of the $K\alpha_{1,2}$ lines are shown; they have additivity in the molecule. Therefore, the chemical shift of the $K\alpha_{1,2}$ lines can be estimated from the molecular structural formula; the charge of the atom can also be estimated.

Concerning some compounds of sulfur,³⁾ chlorine,⁴⁾ and phosphorus,⁵⁾ the fine structures of the $K\beta$ spectra have been investigated with relation to the chemical bonds. On these oxygen-included compounds, a satellite line, $K\beta'$ line, is observed in the spectrum; the relative intensity of the satellite line is related to the energy shift of the $K\alpha_{1,2}$ lines. In addition, it has been reported that the $K\beta'$ line is also observed in the spectra of compounds of third-period elements in which electro-negative elements other than oxygen, such as fluorine, chlorine, and nitrogen, are included as ligands.⁶⁻⁸⁾ In order to check the character of the $K\beta'$ line and other satellite lines in detail, in this paper the characteristics of the K spectra of several compounds of silicon and aluminum, and also these of a few fluoro-compounds of sulfur and phosphorus, will be discussed.

Many reports have been published on the spectra of the compounds of silicon and aluminum;^{6,7,9-11)} these reliable reports shall be referred to in this paper as much as necessary. However, in order to compare the band-width and the chemical shift of the line, some easily measurable data were measured anew, consistently with some of the new data, such as those on tetraethylorthosilicate, silicon tetrachloride, aluminium propoxide, sulfur tetrafluoride, by means of our own apparatus.

Experimental

The details of the measurement apparatus and the conditions were presented in previous papers.^{1,2)} Analyzing crystals were used: EDDT (020) for the measurements of the Si and Al K spectra, germanium (111) for the P K spectra, and sodium chloride (200) for the S K spectra. In the measure-

ments of gaseous samples, the samples were made to flow through a cell at a steady pressure. The gas-sample cell is a stainless-steel vessel with Mylar film window 25 mm \times 30 mm, and 25 mm in depth.

The separation of the $K\beta$ spectrum into component peaks was done in a manner similar to that described in previous paper,³⁻⁵⁾ adopting the P $K\beta_1$ line of anhydrous sodium phosphate³⁾ as the standard shape of the component peak. Previously, we adopted the S $K\beta_1$ line of anhydrous sodium sulfide as the standard shape in peak separation for the S $K\beta$ spectra.³⁾ However, concerning the peak separation for two sulfur fluoro-compounds, we could find little difference between the results of the two methods.

Results and Discussion

Silicon Compounds. The Si $K\beta$ spectra of the compounds which were measured are shown in Fig. 1. The characteristic values on the $K\alpha_{1,2}$ and the $K\beta$ lines for each compound are listed in Table 1. The chemical shifts of the $K\alpha_{1,2}$ lines were determined with silicon metal as the standard material.

The energy differences between the $K\beta_1$ line (C peak) and the $K\beta'$ line (A peak) are about 14 eV for oxy-compounds, 19 eV for sodium hexafluorosilicate, and 8.6 eV for silicon tetrachloride.

The Si $K\beta$ spectrum of silicon dioxide consists of two main peaks; the $K\beta_1$ (C) and the $K\beta'$ (A). The $K\beta_1$ line is about 1.4 times wider than those of the spectra of sodium hexafluorosilicate and silicon tetrachloride. It seems that the spectrum contains a satellite line which is like the C' peak in the P $K\beta$ spectra of molecular phosphorus compounds.⁵⁾

* Our papers first named "An X-Ray Emission Spectroscopic Investigation of the Chemical Bond of Sulfur I~III"¹⁻³⁾ have been renamed Parts III~V of this series.

1) T. Sato, Y. Takahashi, and K. Yabe, This Bulletin, **40**, 298 (1967).

2) Y. Takahashi, K. Yabe, and T. Sato, *ibid.*, **42**, 2707 (1969).

3) Y. Takahashi and K. Yabe, *ibid.*, **42**, 3064 (1969).

4) Y. Takahashi, *ibid.*, **44**, 587 (1971).

5) Y. Takahashi, *ibid.*, **45**, 4 (1972).

6) K. Ohno, *Bunseki Kagaku*, **20**, 308 (1971).

7) D. F. Lawrence and D. S. Urch, *Spectrochim. Acta*, **25B**, 305 (1970).

8) W. L. Baum and D. W. Fischer, *ibid.*, **21**, 1471 (1965).

9) C. G. Dodd and G. L. Glen, *J. Appl. Phys.*, **39**, 5377 (1968).

10) E. W. White and G. V. Gibbs, *Amer. Mineralogist*, **52**, 985 (1967).

11) S. Maruno and S. Fujii, *Jap. J. Appl. Phys.*, **9**, 1428 (1970).

12) Landolt-Börnstein, "Zahlenwerte und Funktionen," 6 Aufl. I/4 (1952), S. 859.

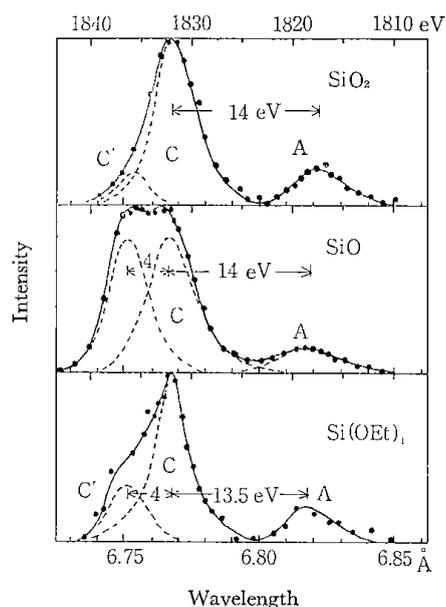


Fig. 1a. Silicon $K\beta$ spectra of some silicon compounds
A: $K\beta'$ line, C: $K\beta_1$ line.

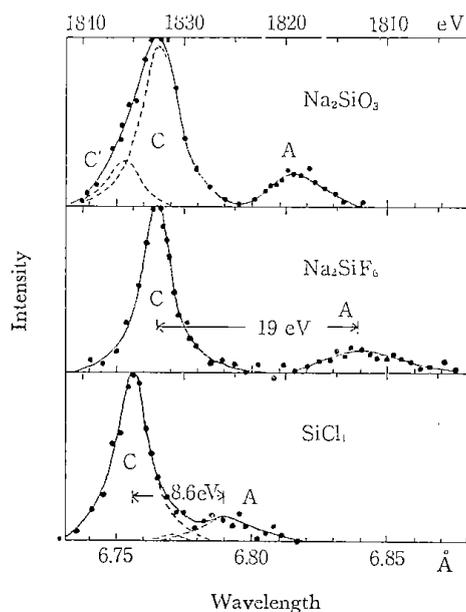


Fig. 1b. Silicon $K\beta$ spectra of some silicon compounds
A: $K\beta'$ line, C: $K\beta_1$ line.

The C peak in the spectrum of silicon monoxide¹³⁾ seems to consist of two component peaks. White said that the component peak on the short-wavelength side was the $K\beta_1$ line, which was attributable to the zero valent silicon atom, and that the other was the $K\beta_1$ line of the plus-4 valent silicon atom.¹⁴⁾

Tetraethylorthosilicate ($\text{Si}(\text{OEt})_4$) and sodium metasilicate (Na_2SiO_3) are molecules which have tetrahedral structures,¹⁵⁾ and their silicon atoms do not have

TABLE 1. CHEMICAL SHIFT OF THE $K\alpha_{1,2}$ LINES AND CHARACTERISTIC VALUES OF THE $K\beta$ SPECTRUM OF SILICON COMPOUNDS

Compound	$K\alpha_{1,2}$ Chemical shift (eV)	$K\beta$				
		Peak position (eV)			Relative intensity	
		A	C	C'	A	C'
SiO_2	0.72	1818.4	1832.4	1835.6	0.18	0.11
SiO	0.40	18.1	31.8	36.2	0.12	0.40
$\text{Si}(\text{OEt})_4$	0.68	17.9	31.8	35.6	0.16	0.19
Na_2SiO_3	0.66	18.4	32.6	35.6	0.16	0.16
$\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_3$	0.75	18.4	23.1	35.4	0.18	0.17
Na_2SiF_6	1.05	13.6	32.6		0.19	
SiCl_4	0.66	26.8	35.4		0.18	
σ	0.06	0.3	0.3		0.02	0.03
SiC	0.22 ^{a)}				0.19 ^{b)}	

a) Ref. 12.

b) The value was estimated from the spectrum of Ref. 15.

any lone pairs. Consequently, it is inferred that, in these spectra, the satellite peak which is so-called D peak does not appear.¹⁷⁾ In their spectra, the energy difference between the shorter-wavelength peak and the $K\beta_1$ line (C) is about 4 eV. This value is close to the energy difference between the $K\beta_1$ line (C) and the C' peak in the P $K\beta$ spectrum of phosphorus pentoxide, 5 eV. On the other hand, the difference between the $K\beta_1$ line and the D peak is about 7 eV in the spectra

TABLE 2. CHEMICAL SHIFT OF THE $K\alpha_{1,2}$ LINES AND CHARACTERISTIC VALUES OF THE $K\beta$ SPECTRUM OF ALUMINUM COMPOUNDS

Compound	$K\alpha_{1,2}$ Chemical shift (eV)	$K\beta$		
		Peak position (eV)		Relative intensity
		A	C	
Al_2O_3	0.41	1536	1553	0.11
$\text{Al}(\text{OPr})_3$	0.37	1537	1553	0.14
AlF_3	0.64	1530	1550	0.12
AlF_3 (dry)	0.57	1532	1551	0.11
σ	0.07	0.5	0.5	0.03
Na_3AlF_6	0.52 ^{a)}	1531 ^{b)}	1552 ^{b)}	0.12 ^{c)}
AlN	0.29 ^{a)}			0.09 ^{d)}
Al_4C_3	0.13 ^{a)}			0.16 ^{d)}

a) Ref. 12.

b) Ref. 7.

c) The value was estimated from the spectrum of Ref. 7.

d) The value was estimated from the spectrum of Ref. 6.

16) R. Kiriya and H. Kiriya, "Kozo-Mukikagaku, II," (1966), p. 213.

17) The D peak appears in the $K\beta$ spectrum of a compound in which the central atom has a lone pair, such as sulfite, sulfur tetrafluoride, and phosphorus trichloride.⁵⁾

13) 99.9%; it was produced by Nakarai Chemicals, Ltd.

14) E. W. White, *Solid State Commun.*, **2**, 151 (1964).

15) The structure of $\text{Si}(\text{OEt})_4$ was determined by analogy with that of $\text{Si}(\text{OMe})_4$.¹⁰⁾

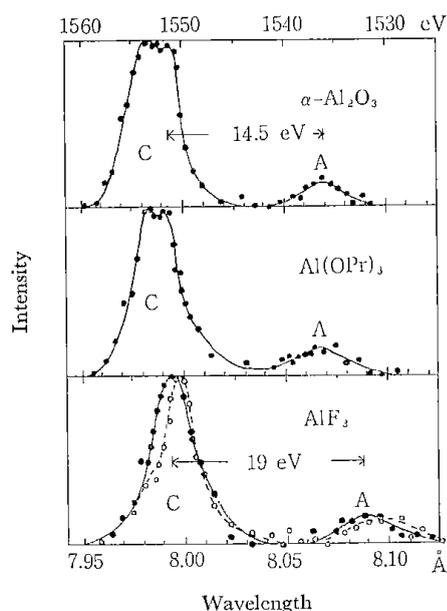


Fig. 2. Aluminum $K\beta$ spectra of some aluminum compounds
A: $K\beta'$ line, C: $K\beta_1$ line.

of sulfite, chlorite, and sulfur tetrafluoride. Hence, the shortest-wavelength peak may be the C' peak.

Aluminum Compounds. The measured Al $K\beta$ spectra are shown in Fig. 2. The data on the $K\alpha_{1,2}$ lines and the $K\beta$ lines of each compound are listed in Table 2. The standard material for the $K\alpha_{1,2}$ -line shifts is aluminium metal.

In the spectra of aluminum oxide and aluminum propoxide, the top of the $K\beta_1$ line splits into two peaks, so one may guess that the C' peak exists in the spectrum. Concerning the spectrum of aluminum oxide, a theory has been advanced attributing the shorter-wavelength peak to the transition of the π -electron, and the longer one, to the σ -electron.⁹⁾ The differences between these peaks and the $K\beta'$ line (A) are 16 and 14.5 eV respectively.

The Al $K\beta$ spectrum of aluminum fluoride, the specimen of which was not dried enough (however, it was confirmed to be anhydride by X-ray diffraction), is different from that of the dried specimen and from that which was measured in the vacuum. In the former spectrum, a puff which seems to be the C' peak is observed, but it is absent in the latter.

Sulfur and Phosphorus Compounds. The measured S $K\beta$ spectra of sulfur hexafluoride, sulfur tetrafluoride, and sulfur dioxide in a gaseous state are shown in Fig. 3. The energy differences between the $K\beta_1$ (C) and the $K\beta'$ (A) lines are 18.5, 17.8, and 15.5 eV for SF_6 , SF_4 , and SO_2 respectively. The D peak is observed in the spectra of SF_4 and SO_2 . The characteristic values of the $K\alpha_{1,2}$ and the $K\beta$ lines for these sulfur compounds and potassium hexafluorophosphate (KPF_6), are listed in Table 3. As the standard materials for the line shift, rhombic sulfur and red phosphorus were chosen.

The $K\beta'$ Line in All the Measured Spectra. The values of the energy difference between the $K\beta_1$ and the $K\beta'$ lines in the oxy-compound are spread from

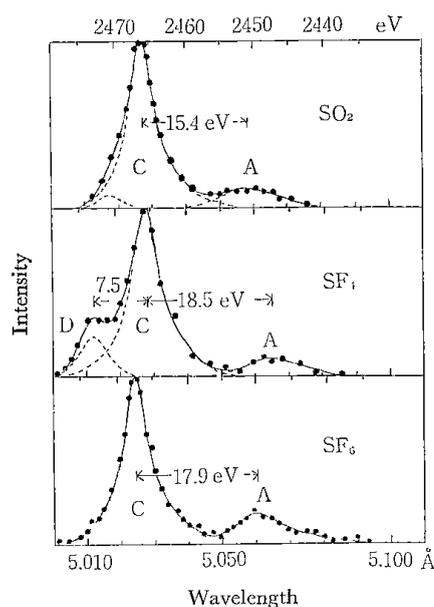


Fig. 3. Sulfur $K\beta$ spectra of some sulfur compounds
A: $K\beta'$ line, C: $K\beta_1$ line.

TABLE 3. CHEMICAL SHIFT OF THE $K\alpha_{1,2}$ LINES AND CHARACTERISTIC VALUES OF THE $K\beta$ SPECTRUM OF SOME SULFUR AND PHOSPHORUS COMPOUNDS

Compound	$K\alpha_{1,2}$ Chemical shift (eV)	$K\beta$					
		Peak position (eV)			Relative intensity		
		A	C	D	A	C	D
SF_6	1.59	2449.2	2467.1		0.25	0.75	
SF_4	0.94	2447.3	2465.8	2473.6	0.15	0.72	0.13
SO_2	0.65	2451.1	2466.5	2470.7	0.16	0.79	0.05
KPF_6	0.87	2120 ^{a)}	2138 ^{a)}		0.2 ₀ ^{b)}	0.8 ₀ ^{b)}	
σ	0.04	0.5	0.4	1.0	0.02	0.02	0.03

a) Ref. 7.

b) The value was estimated from the spectrum of Ref. 7.

13.6 to 15.6 eV. Particularly, those of oxy-anions, such as ClO_4^- , ClO_3^- , SO_4^{2-} , and PO_4^{3-} , are less than 14 eV, while in many cases of molecular compounds, such as sulfone, sulfoxide, and SO_2 , they are more than 14 eV.³⁻⁵⁾ On the other hand, in the cases of fluoro-compounds and chlorine-compounds (which have chlorine atoms as ligands), the values are 17.9~21 eV⁷⁾ and about 8.5 eV³⁾ respectively. According to Ohno's report,⁶⁾ in which several Al $K\beta$ spectra are given, the values are estimated to be about 12 eV for nitride and 8 eV for carbide. In the Si $K\beta$ spectrum, the value of carbide is 9 eV¹⁸⁾ (Table 4). Consequently, the energy difference between the $K\beta_1$ and the $K\beta'$ lines actually differs according to the kind of ligand atom.

The relationship between the relative intensity of the $K\beta'$ line (the ratio of the integral intensity of the A peak to that of the total of the $K\beta$ lines) and the chemical shift of the $K\alpha_{1,2}$ lines for each compound is shown in Fig. 4. In this figure, our results and those of some

18) G. Wiech, "Soft X-Ray Band Spectra," ed. by D. J. Fabian, Academic Press, London and New York (1968), p. 59.

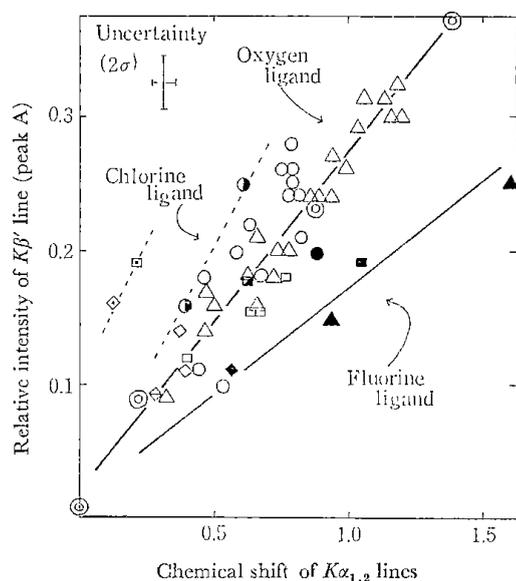
TABLE 4. ENERGY DIFFERENCE BETWEEN $K\beta_1$ AND $K\beta'$ LINES

Compound	$\Delta E_{K\beta_1-K\beta'}$	Compound	$\Delta E_{K\beta_1-K\beta'}$
NaClO ₄	13.6 eV	SF ₆	17.9 eV
NaClO ₃	13.6	SF ₄	18.5
NaClO ₂	14.3	KPF ₆	18 ^{a)}
Na ₂ SO ₄	14.0	Na ₂ SiF ₆	19.0
PhSO ₃ H	14.2	AlF ₃	19
(EtO) ₂ SO ₂	14.4	Na ₃ AlF ₆	21 ^{a)}
(CH ₃) ₂ SO ₂	14.2		
Na ₂ SO ₃	14.2	PCl ₅	8.5
(CH ₃) ₂ SO	15.6	PCl ₃	8.5
SO ₂	15.4	SiCl ₄	8.6
Na ₃ PO ₄	13.9		
Na ₂ HPO ₃	13.9	AlN	12 ^{b)}
NaH ₂ PO ₂	14.2		
SiO ₂	14.0	SiC	9 ^{c)}
Na ₂ SiO ₃	14.2	Al ₄ C ₃	8 ^{d)}

a) Ref. 7.

b) The value was estimated from the spectrum of Ref. 6.

c) The value was estimated from the spectrum of Ref. 15.

Fig. 4. Relationship between the relative intensity of $K\beta'$ line and the chemical shift of $K\alpha_{1,2}$ lines

⊙: Chlorine compound, Δ , \blacktriangle : Sulfur compound, \circ , \bullet , \ominus : Phosphorus compound, \square , \blacksquare , \boxtimes : Silicon compound, \diamond , \blacklozenge : Aluminum compound.

white point: Oxygen ligand compound, black point: Fluorine ligand compound, half-black point: Chlorine ligand compound.

\square : SiC, \diamond : Al₄C₃, \diamond : AlN.

other researchers are collected. Two points are clear; the measured points make a linear relation for each ligand element, and these linear relations are almost independent of the kind of central atom in the molecule. It has become clearer, therefore, than in the results presented in a previous paper⁴⁾ that the intensity of the $K\beta'$ line is affected not by the kinds of central atoms, but by their charges, and by the kinds of ligand atoms. This deduction as to the effects of ligand elements is consistent with Nefedov's theory,¹⁹⁾ in which

19) W. I. Nefedov, *Zh. Strukt. Khim.*, **8**, 686, 1037 (1967).TABLE 5. CONTRIBUTION OF AN ATOM BONDED WITH A SULFUR ATOM TO THE RELATIVE INTENSITY OF S $K\beta'$ LINE AND THE CHEMICAL SHIFT OF S $K\alpha_{1,2}$ LINES

=O	0.10 (0.38 eV)	-C	~0.00 (0.00 eV)
-O	0.05 (0.19)	-Cl	0.03 (0.12)
=N	0.07 (0.26)	-F	0.04 (0.26)
-N	0.04 (0.16)	lone pair	-0.02 (-0.08)

(): value for the contribution to the chemical shift of $K\alpha_{1,2}$ lines

he proposes that, in MO_4 -type oxy-anions of third-period elements, the $K\beta'$ line is substantially due to the electronic transition from the O_{2s} state to the M_{1s} state.

TABLE 6. CONTRIBUTION OF AN ATOM BONDED WITH A CHLORINE ATOM TO THE RELATIVE INTENSITY OF Cl $K\beta'$ LINE AND THE CHEMICAL SHIFT OF Cl $K\alpha_{1,2}$ LINES

=O	0.12 (0.46 eV)
-O	~0.00 (0.00)
lone pair	-0.02 (-0.08)

(): value for the contribution to the chemical shift of Cl $K\alpha_{1,2}$ lines

TABLE 7. CONTRIBUTION OF AN ATOM BONDED WITH A PHOSPHORUS ATOM TO THE RELATIVE INTENSITY OF P $K\beta'$ LINE AND THE CHEMICAL SHIFT OF P $K\alpha_{1,2}$ LINES

=O	0.14 (0.40 eV)	-Cl	0.05 (0.12 eV)
-O	0.04 (0.13)	-H	~0.00 (0.00)

(): value for the contribution to the chemical shift of $K\alpha_{1,2}$ lines

TABLE 8. COMPARISON OF THE ESTIMATED VALUE WITH THE OBSERVED VALUE ON THE RELATIVE INTENSITY OF S $K\beta'$ LINE

Compound	Rel. int. of $K\beta'$	
	Estd	Obsd ^{a)}
Na ₂ SO ₄	0.30	0.30
(EtO) ₂ SO ₂	0.30	0.30
H ₂ NSO ₃ H	0.29	0.29
PhSO ₃ H	0.25	0.26
(CH ₃) ₂ SO ₂	0.20	0.20
SF ₆	0.24	0.25
Cl ₂ SO ₂	0.26	0.27
<i>p</i> -EtPhSO ₂ Cl	0.23	0.24
PhSO ₂ NH ₂	0.24	0.24
PhSO ₂ NHBu	0.24	0.24
<i>p</i> -EtPhSO ₂ NEt ₂	0.24	0.21
Na ₂ SO ₃	0.18	0.20
(EtO) ₂ SO	0.18	0.18
HOCH ₂ SO ₂ Na	0.13 ^{b)}	0.16
PhSO ₂ Na	0.20 ^{c)}	0.18
(CH ₃) ₂ SO	0.08	0.09
SF ₄	0.14	0.15
Cl ₂ SO	0.14	0.15
SO ₂	0.18	0.16
PhNSO	0.15	0.17

a) from Ref. 3.

b) The value was estimated as a thionyl compound.

c) The value was estimated as a sulfonyl compound.

TABLE 9. COMPARISON OF THE ESTIMATED VALUE WITH THE OBSERVED VALUE ON THE CHEMICAL SHIFT OF $K\alpha_{1,2}$ LINES

Compound	Chemical shift (eV)	
	Estd	Obsd
Na ₂ SO ₄	1.14	1.15 ^{a)}
(EtO) ₂ SO ₂	1.14	1.16 ^{a)}
H ₂ NSO ₃ H	1.11	1.04 ^{a)}
PhSO ₃ H	0.95	0.96 ^{a)}
PhSO ₂ NH ₂	0.92	0.93 ^{a)}
PhSO ₂ NHBu	0.92	0.95 ^{a)}
<i>p</i> -Et-PhSO ₂ NEt ₂	0.92	0.95 ^{a)}
Cl ₂ SO ₂	1.00	0.99 ^{a)}
<i>p</i> -Et-PhSO ₂ Cl	0.88	0.85 ^{a)}
(CH ₃) ₂ SO ₂	0.76	0.75 ^{a)}
SF ₆	1.56	1.59 ^{a)}
Na ₂ SO ₃	0.68	0.74 ^{a)}
NaHSO ₃	0.68	0.65 ^{a)}
(EtO) ₂ SO	0.68	0.61 ^{a)}
Cl ₂ SO	0.54	0.65 ^{a)}
(CH ₃) ₂ SO	0.30	0.33 ^{a)}
PhNSO	0.56	0.46 ^{a)}
SO ₂	0.68	0.65 ^{a)}
SF ₄	0.96	0.94 ^{a)}
HOCH ₂ SO ₂ Na	0.49 ^{c)}	0.49 ^{a)}
PhSO ₂ Na	0.76 ^{d)}	0.70 ^{a)}
Na ₃ PO ₄	0.79	0.79 ^{b)}
Na ₂ HPO ₄	0.79	0.76 ^{b)}
NaH ₂ PO ₄	0.79	0.80 ^{b)}
H ₃ PO ₄	0.79	0.79 ^{b)}
(P ₂ O ₅) ₂	0.79	0.82 ^{b)}
(PhO) ₃ PO	0.79	0.70 ^{b)}
PCl ₅	0.60	0.59 ^{b)}
POCl ₃	0.76	0.58 ^{b)}
Na ₂ HPO ₃	0.66	0.66 ^{b)}
H ₃ PO ₃	0.66	0.59 ^{b)}
(PhO) ₃ P	0.39	0.54 ^{b)}
PCl ₃	0.36	0.41 ^{b)}
NaH ₂ PO ₂	0.53	0.48 ^{b)}
H ₃ PO ₂	0.53	0.45 ^{b)}
NaClO ₄	1.38	1.38 ^{b)}
NaClO ₃	0.84	0.87 ^{b)}
NaClO ₂	0.30	0.22 ^{b)}

a) from Ref. 2.

b) from Ref. 4 or 5.

c) The value was estimated as a thionyl compound.

d) The value was estimated as a sulfonyl compound.

The degree of the contribution of each bonding group which is linked to the sulfur atom to the relative intensity of the S $K\beta'$ line is shown in Table 5. The effects of these groups have additivity in each molecule. For example, in diethyl sulfate ((EtO)₂SO₂), the sulfur atom is linked by two double-bonded oxygen atoms and two single-bonded oxygen atoms, so the relative intensity of the $K\beta'$ line is estimated to be 0.30 ($2 \times 0.10 + 2 \times 0.05$); in benzenesulfonamide (PhSO₂NH₂), the sulfur atom is linked by two double-bonded oxygen atoms, one nitrogen atom (amino group), and one carbon atom (phenyl group), so the value is estimated

to be 0.24 ($2 \times 0.10 + 0.04 + 0.00$), and in sulfur dioxide, the sulfur atom has two double-bonds and one lone pair, so the value is 0.18 ($2 \times 0.10 - 0.02$). These estimated values are in fair agreement with the observed values, 0.30, 0.24, and 0.16 respectively, in the stated order. This rule is almost consistent in all measured sulfur compounds (see Table 8). Similar relations are obtained in chlorine and phosphorus compounds (Tables 6 and 7). For example, assuming that phosphate, phosphite, and hypophosphite are tri-, di-, and mono-basic salts respectively, their estimated relative intensities in the P $K\beta'$ lines are 0.26, 0.22, and 0.18. These values coincide with the observed values. However, in regard to the phosphorus complex compounds, this rule is not entirely consistent.

Estimation of the Chemical Shift of $K\alpha_{1,2}$ Lines.

Considering the relationship shown in Fig. 4, the contribution of the bonding group to the relative intensity of the $K\beta'$ line can be converted to the effect of the group on the chemical shift of $K\alpha_{1,2}$ lines. The converted value is shown in parentheses in Tables 5, 6, and 7. Some comparisons with the observed values of the estimated values of the chemical shift of the $K\alpha_{1,2}$ lines for molecules based on these converted values are shown in Table 9. Except for the atoms directly bonded to the sulfur atom, the next bonded atom may also be attributed to the chemical shift; however, its extent may not be very large, as is seen in the examples of benzenesulfonamide derivatives. The lone pair, as well as the bonding group, affects the screening of electrons for the atomic nuclear charges; hence, the chemical shift is influenced by the existence of the lone pair. If the contribution of the lone pair to the chemical shift is not taken, the coincidence of the estimated value with the observed value in the compound which has some lone pairs will become worse. In so far as the effective charges of an atom (not the total charges of an atom) are concerned, the effect of the lone pair should be separated from the charges of the atom. The results of Table 9 show that the chemical shift of the S $K\alpha_{1,2}$ lines, which relates to the charges of the sulfur atom,^{1,20)} can be estimated from the molecular structural formula, without any measurement of the wavelength of the $K\alpha_{1,2}$ lines. Therefore, we can temporarily estimate the charges of the atom in a molecule from the molecular structural formula.

Concerning sulfinate, two chemical structures are given; R-SO₂-Na and R-SO-ONa.²¹⁾ The comparison in Table 9 shows that benzenesulfinate may have the former structure (sulfonyl), while hydroxymethanesulfinate may have the latter structure (thionyl).

The author wishes to thank Dr. Katsumi Ohno (National Institute for Metals), Dr. Toshio Sato, Mr. Katsumasa Yabe, and Mr. Tomiki Takahashi for their kind assistance.

20) G. A. Coulson and C. Zauli, *Mol. Phys.*, **6**, 525 (1963); F. A. Gianturco and G. A. Coulson, *Mol. Phys.*, **14**, 223 (1968).

21) S. Oae and N. Kunieda, *Kagaku*, **20**, 581 (1965).

3・5 不飽和ケトステロイドのポーラログラフイー²⁾神力就子,^{3a)} 南原利夫^{3b)}北海道工業開発試験所,^{3a)} 東北大学医学部薬学科^{3b)}Analytical Chemical Studies on Steroids. XXXVIII.¹⁾
Polarography of Unsaturated Ketosteroids²⁾NARIKO SHINRIKI^{3a)} and TOSHIO NAMBARA^{3b)}Government Industrial Development Laboratory, Hokkaido^{3a)} and
Pharmaceutical Institute, Tohoku University^{3b)}

(Received April 13, 1970)

Polarographic reduction of androsten-3-ones, androsten-7-ones, and pregnen-20-ones was carried out in aqueous dimethylformamide solution and the relationship between the half-wave potential and the nature of the conjugated ketone system, *i.e.*, the position of the carbonyl group and the number of the double bond, was examined (Tables I, III, and IV). In each series, the more the conjugated double bond was elongated, the easier was the reduction of unsaturated ketone. The result of controlled-potential electrolysis with some unsaturated ketosteroids revealed the electron-number that participated in the polarographic reduction (Table II).

ケトステロイドのポーラログラフイーに関する研究はふるくから行なわれ Girard 試薬を作用させて易還元性のヒドラゾン誘導体となしこれを定量した報告に始まる。⁴⁾ その後非共役ケトステロイド,^{5a)} ハロケトステロイド,^{5b,c)} α,β -不飽和ケトステロイド⁶⁾ について検討がなされたが主たる目的は定性, 定量であり還元機構の研究は十分には行なわれていない。これらのうち α,β -不飽和ケトステロイドに関しては Adkins ら^{6a)} がはじめて cholesterol の半波電位 ($E_{1/2}$) を測定して以来若干の報告がみられるが, 還元波の解析, $E_{1/2}$ と構造との関係についてはいずれも詳細な検討には至っていない。^{6b-d)} その後 Zuman ら^{6e-f)} ははその還元波の pH 依存性を吟味し, Kabasakalian ら^{5c,6h-i)} も若干の α,β -不飽和ケトステロイドをとりあげ, $E_{1/2}$ と構造との関連性, その差を利用した分離定量法を報告しているが, 例数が少なく系統的な検討とはいえない。そこで今回著者らはステロイドの分析化学的研究の一環として, 共役二重結合を持つ androsten-3-one 類, androsten-7-one 類, pregnen-

1) 第 37 報: T. Nambara, T. Iwata, S. Honma, *J. Chromatog.*, **50**, 400 (1970).

2) 日本薬学会第 89 年会で発表, 名古屋, 1969 年 4 月。

3) Location: a) 41-2 Higashi-Tsukisamu, Sapporo; b) Aobayama, Sendai.

4) M. Brezina, P. Zuman, "Die Polarographie In Der Medizin, Biochemie Und Pharmazie," Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G., Leipzig, 1956, pp. 399—413.

5) a) P. Kabasakalian, J. McGlotten, *Anal. Chem.*, **31**, 1091 (1959); b) P. Kabasakalian, J. McGlotten, *Anal. Chem.*, **34**, 1440 (1962); c) A. Cohen, *Anal. Chem.*, **35**, 128 (1963); d) A. F. Krivis, G. R. Supp, *Anal. Chem.*, **35**, 1411 (1963).6) a) H. Adkins, F. W. Cox, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 1151 (1938); b) J. Eisenbrand, H. Picher, *Z. physiol. Chem.*, **260**, 83 (1939); c) J. K. Wolfe, E. B. Hershberg, L. F. Fieser, *J. Biol. Chem.*, **136**, 653 (1940); d) P. Ekwall, T. Lundsten, L. Söblom, *Acta Chem. Scand.*, **5**, 1383 (1951); e) G. Sartori, E. Bianchi, *Gazz. Chim. Ital.*, **74**, 8 (1944); f) P. Zuman, J. Tenygel, M. Brezina, *Chem. Listy*, **47**, 1152 (1953); g) P. Zuman, J. Tenygel, M. Brezina, *Collection Czech. Chem. Commun.*, **19**, 46 (1954); h) T. H. Stoudt, W. J. McAleer, J. M. Chemerda, M. A. Kozlowski, R. F. Hirschmann, V. Marlatt, R. Miller, *Arch. Biochem. Biophys.*, **59**, 304 (1955); i) P. Kabasakalian, J. McGlotten, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 5032 (1956); j) P. Kabasakalian, S. DeLorenzo, J. McGlotten, *Anal. Chem.*, **28**, 1669 (1957); k) P. Kabasakalian, J. McGlotten, *J. Electrochem. Soc.*, **105**, 261 (1958); l) L. Smith, M. Halwer, *J. Am. Pharm. Assoc., Sci. Ed.*, **48**, 348 (1959).

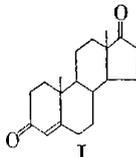
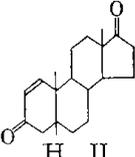
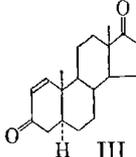
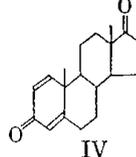
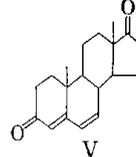
20-one 類をとりあげ、これらのポーログラフ的挙動を検討し、化学構造（とくにカルボニル基の位置、共役系の長さ）と $E_{1/2}$ との関係を検討した。また紫外線吸収 (UV) スペクトルとの関連性を検討し分光学的には相互に分別し得ないものも、ポーログラフ的にはそれが可能な場合があり、分析化学的手法として有用なことを明らかにした。

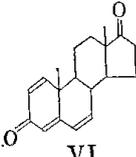
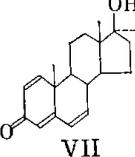
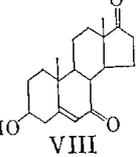
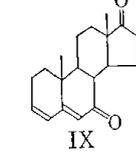
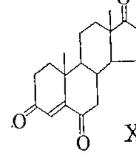
結果ならびに考察

1. Androstene-3,17-dione 類, Androstene-7,17-dione 類のポーログラフィー

1) 限界電流の性質 いずれの化合物も正常なポーログラムを示した。I—X について水銀柱の高さ (h) と波高の関係、波高におよぼす温度 (T) の影響を検討した。波高は \sqrt{h} に比例し、25—40° にわたる温度係数は 25° の限界電流に対し 2% 前後であった (Table I) ことから限界電流は拡散支配と結論された。このうち IX は負の温度係数を示したが、これは温度の上昇とともに水銀の滴下速度が早くなり電流値が減少したためであり、あきらかに吸着に起因すると考えられる。しかし化学構造との関連性は不明であり、この点は今後の検討にまたねばならない。各化合物の 1 μM あたりの交流波高はそれぞれ 0.05 μV 以下で、不可逆波と考えられる。

TABLE I. Polarographic Properties of Androsten-3-ones and -7-ones

Compounds					
$-E_{1/2}$, V vs. S.C.E.	1.73 ₅	1.63 ₀	1.60 ₅	1.54 ₀	1.37 ₀
I_d ($i_d/c \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6}$)	1.00	0.97	0.96	1.00	0.95
$\mu\text{V}/\mu\text{M}$	0.02	0.05	0.05	0.02	0.05
Temp. depend. ^{a)} , % · deg. ⁻¹	2.3	1.8	2.1	2.0	1.9
i/\sqrt{h} , $h=79.8$ cm	0.430	0.417	0.383	0.447	0.420
	69.8	0.431	0.410	0.446	0.417
	59.8	0.427	0.410	0.458	0.415
$\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}^7}$, m μ	241	230	230	244	284

Compounds							
$-E_{1/2}$, V vs. S.C.E.	1.31 ₀	1.66 ₀	1.32 ₅	1.75 ₅	1.46 ₅	0.81 ₀	1.48 ₅
I_d ($i_d/c \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6}$)	0.79	0.68	0.95	1.04	0.95	1.66	0.30
$\mu\text{V}/\mu\text{M}$	0.05	0.01	0.05	0.03	0.03	0.18	0.02
Temp. depend. ^{a)} , % · deg. ⁻¹	2.2	1.8	2.1	2.6	-1.1	1.9	2.1
i/\sqrt{h} , $h=79.8$ cm	0.336		0.376	0.376	0.423	0.564	0.125
	69.8		0.370	0.374	0.417	0.578	0.115
	59.8		0.384	0.361	0.411	0.571	0.101
$\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}^7}$, m μ		298	298	239	279		253

conditions: 2.5—4.0 mM sample, 50% DMF, 0.1M LiCl, 0.01% gelatin, 25°

a) with respect to the 25° value

2) ジメチルホルムアミド (DMF) 濃度の影響 50% DMF を溶媒に用いた場合の $E_{1/2}$ を Table I に示した。I, II, III, IV, VIII および IX はいずれも後放電で第 1 波しか観測されなかったが、VI は 2 段波を示した。V, VII も同様に 2 段波を与えるものと予測されるが、第 2 波は定常電流部分が支持塩の析出電位にかかるためそれらの $E_{1/2}$ を確認することはできなかった。そこでこれらのポーログラフ的挙動におよぼす DMF 濃度の影響を検討した。1 例として VI のポーログラムを Fig. 1 に図示したが、波形は DMF 濃度が低いほど明瞭で第 1 波と第 2 波の波高が 1:1 の関係にあることがわかる。DMF 濃度による波高の変化は溶媒の粘度が

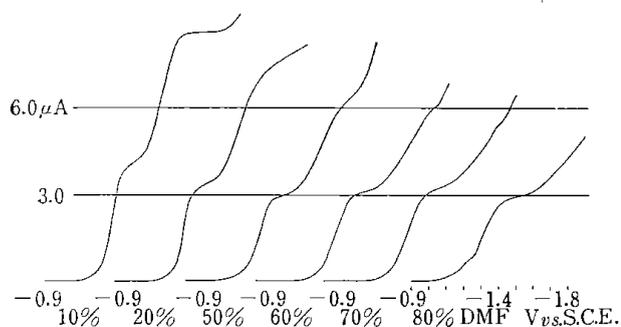


Fig. 1. Polarograms of Androsta-1,4,6-triene-3,17-dione at Various DMF Concentration

conditions: 3.3 mM sample, 0.1M LiCl, 0.01% gelatine

組成により変る結果と推測される。Fig. 1 は VI の第 2 波が DMF 濃度 50% 以下で測定可能なことを示している。VII についても同様に検討したが VI と同じ挙動を示し、第 2 波は DMF 濃度 40% 以下で測定可能となる。DMF 濃度と $E_{1/2}$ の関係を考察してみると、 $E_{1/2}$ は含水量の増加にしたがって陽に移った (Fig. 2)。その理由の 1 つとして電極反応にプロトンが関与していることが考えられる。I, II, III, IV, VIII および IX も本来 2 段波を与えるのが支持塩の析出波にいんべいされ第 1 波のみしか観測されなかったものと解釈される。しかしながら X はこれらとは異なった挙動を示し、DMF 濃度に応じて第 1 波と第 2 波の波高比は変化するが溶媒の相対粘度補正された総波高はほぼ一定で変わらず、還元機構の異なることが示唆された。

3) 還元機構 さきに Kabasakalian^{6b)} は hydrocortisone, prednisolone など Δ^4 -, $\Delta^{1,4}$ -3-ケトステロイドのポーログラフイーを検討し、それらの還元機構を説明しているが、その後報告された非共役ステロイドのポーログラフイー^{5a)}の結果との間に矛盾がみられる。そこで電極反応の機構を解明するため、IV, VI, VII および X について定電位電解を試みた。X は 50% DMF 中第 2 波の定常電流部に電位設定して電解したが、IV, VI および VII は $E_{1/2}$ と支持塩の析出電位との関係から 50% DMF 中では第 1 波の定常電流部の電位でのみ正確に電解し得る。これらのうち VI は DMF 濃度を 10% とすれば Fig. 1 に示すとおり第 2 波の定常電流部も得られ、この電位における電解分析が可能となる。結果は Table II に示すように第 1 波の定常電流部で電解した場合は $n=1$ 、第 2 波の場合には $n=2$ が得られ、含水 DMF 中における不飽和ケトステロイドの還元波は 1 電子 2 段波であると結論された。ここで X のみは総波高が 2 電子に相当した。

2. Pregnen-20-one 類のポーログラフイー

測定に供した pregnen-20-one 類はすべて 3-acetoxy 体で、50% DMF に難溶のため 80% DMF 中で測定した。前述のように DMF 濃度が増したためやや波形のくずれる傾向がみられる。また $E_{1/2}$ は 50% DMF の場合よりさらに陰電位に移り支持塩の析出電位に近づく結果、およそ -1.8 V より負のものは作図が困難である。XIX, XXIV では支持塩の析出電位にかかるためブランクを差しひいた波形を求め作図したが、誤差の介入を考

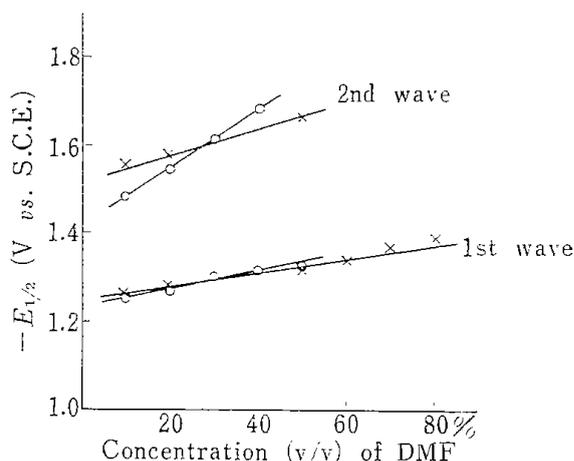


Fig. 2. Effect of DMF Concentration on Half-Wave Potential of Androsta-1,4,6-trien-3-ones

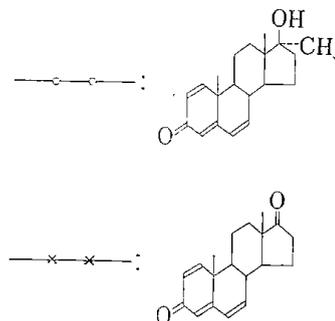
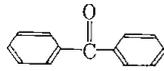
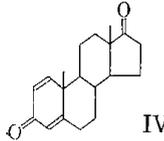
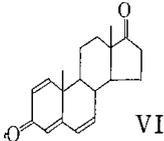
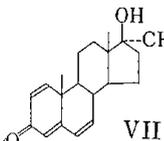
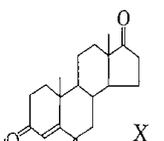
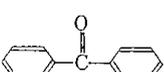
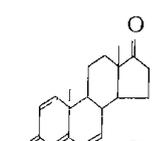


TABLE II. Controlled-Potential Electrolysis of Some Unsaturated Ketosteroids

Compd.	DMF % (v/v)	Sample mg	E_c V vs. S.C.E.	Q Coulomb	n	$n_{avr.}$
 a)	50	2.88	-1.6	2.80	1.83	1.84
	50	4.19	-1.6	4.05	1.84	
 IV	50	5.23	-1.7	1.38	0.78	0.87
	50	5.23	-1.7	1.69	0.95	
 VI	50	4.52	-1.5	1.65	1.07	1.01
	50	4.26	-1.5	1.38	0.94	
 VII	50	7.04	-1.5	1.70	0.75	0.74
	50	3.93	-1.5	0.91	0.72	
 X	50	4.19	-1.7	2.35	1.75	1.80
	50	4.19	-1.7	2.44	1.84	
 b)	10	3.25	-1.5	3.46	2.02	1.88
	10	3.25	-1.5	2.97	1.73	
 VI c)	10	4.11	-1.7	2.70	1.92	1.80
	10	4.11	-1.7	2.36	1.67	

E_c : cathode potential Q: quantity of electricity $-E_{1/2}$ (V vs. S.C.E.): a) 1.46, b) 1.26, c) 1.26, 1.55

慮して $E_{1/2}$ はおよその範囲を示すにとどめた。これらの結果を Table III に一括してかかげた。

3. $E_{1/2}$ と化学構造との関連性

Table I に示すごとく不飽和 3-ケトステロイドの $E_{1/2}$ は $\Delta^4 < \Delta^1 < \Delta^{1,4} < \Delta^{4,6} < \Delta^{1,4,6}$ の順に陽電位にみられ、共役系が延長するほど易還元性となる。すでに Kabasakalian^{6b)} は corticoids 系列において Δ^4 , $\Delta^{1,4}$ 体 2 者を、また Cohen^{5e)} は 17 α -oxa-D-homoandrostane-3,17-dione 類で Δ^4 , $\Delta^{1,4}$ ならびに $\Delta^{4,6}$ 体 3 者を比較して同様の結果を得ており、Wolfe ら^{6e)} も cholestenone の Δ^4 体が Δ^1 体より還元され難いことを認めている。つぎに Δ^4 体について 10 位置換基の影響を考察してみるに、3 者の間に顕著な差異はないが $H < CH_3 < CH_2OH$ とかさ高くなるにしたがってやや易還元性となる傾向がみられる (Table IV)。また 11 位の酸素官能基のうち β -水酸基は $E_{1/2}$ を陰電位に、一方カルボニル基は陽電位に移動させる。IV が V に比して還元をうけ難いのは IV が交叉共役であるためと考えられる。ちなみに UV スペクトルを比較すると $\Delta^{1,4}$ 体は 244 $m\mu$, $\Delta^{4,6}$ 体は 284 $m\mu$

7) L. Dorfman, *Chem. Rev.*, **53**, 47 (1953).

TABLE III. Half-Wave Potentials of Pregnen-20-ones ($-E_{1/2}$, V vs. S.C.E.)

XVII	XVIII	XIX	XX	XXI	XXII	XXIII
1.83 ₀	1.83 ₅	1.9 ₀ -1.9 ₅	1.66 ₀	1.76 ₅	1.68 ₀	1.79 ₀
I			V			
1.83 ₅			1.47 ₀			
XXIV						
1.9 ₀ -1.9 ₅						

conditions: 2.5—4.0 mm sample, 80% DMF, 0.1M LiCl, 0.01% gelatine, 25°

TABLE IV. Half-Wave Potentials of Androsten-3-ones

Compounds				
	XI	XII	XIII	I
$-E_{1/2}$, V vs. S.C.E.	1.76 ₀	1.74 ₅	1.73 ₀	1.73 ₅
I_d ($id/c \cdot m^2/l^2 \cdot t^{1/6}$)	0.94	0.91	0.97	1.00
Compounds				
	XIV	XV	IV	XVI
$-E_{1/2}$, V vs. S.C.E.	1.74 ₅	1.70 ₀	1.54 ₀	1.56 ₀
I_d ($id/c \cdot m^2/l^2 \cdot t^{1/6}$)	0.82	0.95	1.00	0.83
Compounds				
	XVII	XVIII	XIX	XX
$-E_{1/2}$ reported ⁽⁶⁾	1.51	1.46	1.35	1.30

conditions: 2.5—4.0 mm sample, 50% DMF, 0.1M LiCl, 0.01% gelatine, 25°

に吸収極大がみられる。V と VI の $E_{1/2}$ に顕著な差異がみられないのも同様に解釈されよう。

7-ケト体についても 3-ケト系列と同様共役系が延長するほど易還元性となる。しかし類似の共役系をもつ IX と V の $E_{1/2}$ には若干の差異がみられ縮合環系においては被還元基の立体化学的条件が微妙に影響することがうかがわれる。また X がきわめて還元されやすいのは α -ジケトンの vinylogy として説明されよう。なお X は特異なポーラログラフ的挙動を示して興味深いが、詳細に検討した結果は別に報告する予定である。

Table III に示すごとく 20-ケト体も上述の不飽和ケトン系と同様共役の延長とともに $E_{1/2}$ は陽電位に移動し、同じ関係は C16-メチル置換体の系列でも認められる。XX と V の比較から明らかなように 20-ケト体は 3-ケト体に比して還元され難く、また 16 位にメチル基が導入されると、難還元性となるが、このことはさき Cohen⁵⁾ が C1-メチル置換の Δ^1 -3-ケト体について観察した結果とよく符合している。

さらに昆虫変態ホルモンに特徴的な部分構造である Δ^7 -6-カルボニル基をもつ XXIV が同じく 6 員環内不飽和ケトンである I と比較して還元され難いのは興味深い。

以上、代表的な不飽和ケトステロイドについて $E_{1/2}$ と化学構造との関係を考察した。一般にケトン基の位置を同じくする系においては共役系が延長するほど易還元性になることが明らかとなった。また、分光学的には相互に弁別し得ない不飽和ケトンもポーラログラフ的手法を駆使するとき、それらを区別できる場合のあることが示され、分別定量、構造解析の一助として有用なことが判明した。

実験の部

1. 試薬および試料 使用した試料は一部の分与されたものを除きすべて著者らが文献記載の方法にしたがって合成した。溶媒は試料の溶解性を考慮して DMF とし、吸収スペクトル用純溶媒をそのまま用いた。支持塩には有機溶媒に可溶であり、析出電位が K 塩、Na 塩に比して負である LiCl の特級試薬を使用した。測定液の組成は 2.5—4 mM 試料, 0.1M LiCl, 0.01% ゼラチン, 50% DMF としたが、3-acetoxy 体は難溶性のため 80% DMF を用いた。

2. 装置および測定法 装置には柳本ペン記録式ポーラログラフ 102 型を用いた。水銀滴下電極の毛細管特性は 50% DMF 測定液中水銀柱の高さ $h=69.8$ cm のとき $m=0.693$ mg/sec, $t=3.2$ sec (-1.3 V vs. S.C.E.) であった。対極は飽和甘こう電極とし、H 型セルを使用した。測定は N_2 ガスを 15 min 通じて溶存酸素を除去した後ただちに行ない、温度は $25 \pm 0.1^\circ$ とした。

3. 定電位電解 装置は柳本 VE-3 型を、セルは Fig. 3 に示すとおり陽極室と陰極室にわかれたものを使用した。陽極室はラセン状の白金陽極が入る大きさとし、グラスフィルターをへだてて直径約 3 cm の円筒の陰極室に接続した。一方陰極室は底部に水銀を入れ、電解液 25 ml が十分攪拌される深さとし、 N_2 ガス導入口をつけ除酸素が行なわれるようにした。電解にあたってはまずセルを試料を含まない電解液でみだし、陰極室液 (15 ml) に N_2 ガスを通気しながら水銀を攪拌し、定常電流が流れていることを確認した上、別に除酸素した試料電解液 2—4 ml を陰極室に加え室温で定電位電解を行なった。この場合設定電位はそれぞれの $E_{1/2}$ より 200 mV 負とし、還元電子数が明らかであるベンゾフェノン基準物質とし電解条件が適切なことを確認した。

謝辞 本研究にあたり貴重な標品を分与された武田薬品工業株式会社研究開発本部 野口俊作博士、帝國機器株式会社研究部 森弘博士に感謝の意を表します。

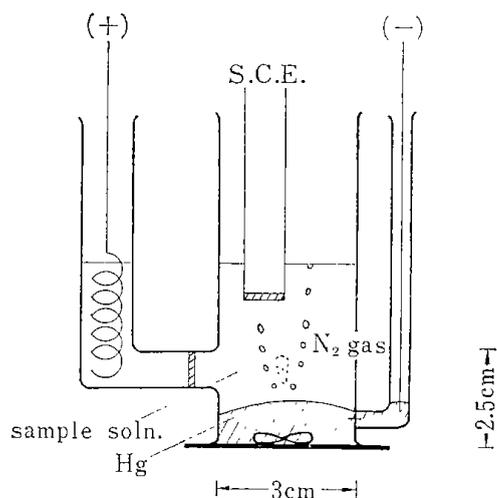


Fig. 3. Controlled-Potential Electrolysis Cell

3・6 Androst-4-ene-3,6,17-trione のポーラログラフ的挙動²⁾神力就子,^{3a)} 南原利夫^{3b)}北海道工業開発試験所,^{3a)} 東北大学医学部薬学科^{3b)}Analytical Chemical Studies on Steroids. XLV.¹⁾ Polarographic Behaviors of Androst-4-ene-3,6,17-trione²⁾NARIKO SHINRIKI^{3a)} and TOSHIO NAMBARA^{3b)}Government Industrial Development Laboratory, Hokkaido^{3a)} and
Pharmaceutical Institute, Tohoku University^{3b)}

(Received December 3, 1970)

Polarographic behaviors of androst-4-ene-3,6,17-trione (I) in aqueous dimethylformamide and acetonitrile containing 0.1 M LiCl as a supporting electrolyte were examined. In 50% acetonitrile solution, I showed one reduction wave corresponding to two electrons at -0.75_5 V vs. S.C.E., whereas in 50% dimethylformamide solution, two reduction waves appeared, involving two electrons in all at -0.81_0 and -1.48_5 V vs. S.C.E. In the case of aqueous dimethylformamide, the total limiting current was constant and the height ratio of the 1st wave to the 2nd was dependent on dimethylformamide concentration. The controlled potential electrolysis of I in aqueous dimethylformamide resulted in the formation of 5 α -androstane-3,6,17-trione (IX). These results together with the ultraviolet spectral data revealed that in dimethylformamide solution, I exists in the keto-enol equilibrated state, and the 1st and 2nd waves are ascribable to the reduction of keto and 6-enol forms, respectively.

さきに著者らは不飽和ケトステロイドのポーラログラフイーを検討し半波電位 ($E_{1/2}$) と構造との関係ならびに還元機構の解明をこころみた⁴⁾ が, その際 androsten-3-one 類のうち androst-4-ene-3,6,17-trione (I) のみが特異なポーラログラフ的挙動を示すことをみとめた. 今回この挙動を詳細に検討し, ジメチルホルムアミド (DMF) 溶液中で I が keto-enol の平衡状態で存在することを明らかにし, また還元成績体を捕捉して還元機構を解明することができたので報告する.

結果ならびに考察

1. DMF-水系におけるポーラログラフイー

50% DMF 中 I が示すポーラログラフ波の性質を androsta-1,4-diene-3,17-dione (II) ならびに androsta-4,6-diene-3,17-dione (III) を対照として Table I にかかげた. これらのポーラログラムはいずれも正常であったが, II, III の第 1 波の $E_{1/2}$ がそれぞれ -1.54_0 , -1.37_0 V であるのに対し, I は -1.48_5 V のほかに -0.81_0 V ときわめて陽電位に還元波を示した. 還元波の性質は水銀圧との関係ならびに温度係数より拡散支配であることが判明した. 第 1 波, 2 波の拡散電流定数 (I_d) はそれぞれ 1.66, 0.30 であり, この和は II および III の第 1 波の I_d の 2 倍に相当した. 事実定電位電解において II の第 1 波の還元に関与する電子数 (n) がおよそ 1 であるのに対し, I の第 1 波, 2 波の総電子数はおよそ 2 であった. すなわち II, III が 50% DMF 中 1 電子 2 段階である^{4,5)} のに対し, I は総波高では 2 電子に相当するが, 第 1 波, 2 波の波高比はおよそ 1:0.2 であった.

1) 第 44 報: T. Nambara, Y. Matsuki, Y. Kawarada, *Chem. Pharm. Bull.* (Tokyo), 19, 844 (1971).

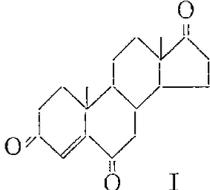
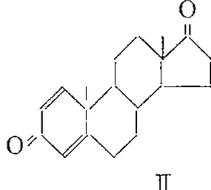
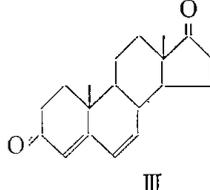
2) 日本薬学会第 90 年会で発表, 札幌, 1970 年 7 月.

3) Location: a) 41-2 Higashi-Tsukisamu, Sapporo; b) Aobayama, Sendai.

4) 神力就子, 南原利夫, 薬誌, 91, 6 (1971).

5) 第 2 波は支持塩の析出波にいんべいされている.

TABLE I. Polarographic Properties of Androsten-3-ones

Compounds	I		II		III	
						
$-E_{1/2}$, V vs. S.C.E.	0.81 ₀	1.48 ₅	1.54 ₀	1.37 ₀		
I_d ($i_d/c \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6}$)	1.66	0.30	1.00	0.95		
$\mu \Psi / \mu M$	0.18	0.02	0.02	0.05		
Temp. depend., ^{a)} % deg. ⁻¹	1.9	2.1	2.0	1.9		
i/\sqrt{h} , $h=79.8$ cm	0.564	0.125	0.447	0.420		
$h=69.8$ cm	0.578	0.115	0.446	0.417		
$h=59.8$ cm	0.571	0.101	0.458	0.415		
n^b		1.80	0.87	—		
(cathode potential, V vs. S.C.E.)		(-1.7)	(-1.7)			

conditions: 3—4 mm sample, 50% DMF, 0.1 M LiCl, 0.01% gelatine, 25°

a) with respect to the 25° value

b) number of electron transferred, found by controlled potential electrolysis

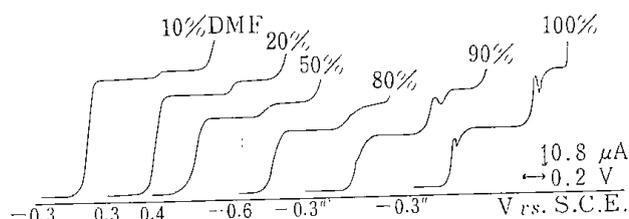


Fig. 1. Polarograms of Androst-4-ene-3,6,17-trione at Various DMF Concentrations

conditions: 1.66 mm sample, 0.1 M LiCl, 0.01% gelatine, aqueous DMF solution, 25°

a) vs. Hg pool, no gelatine

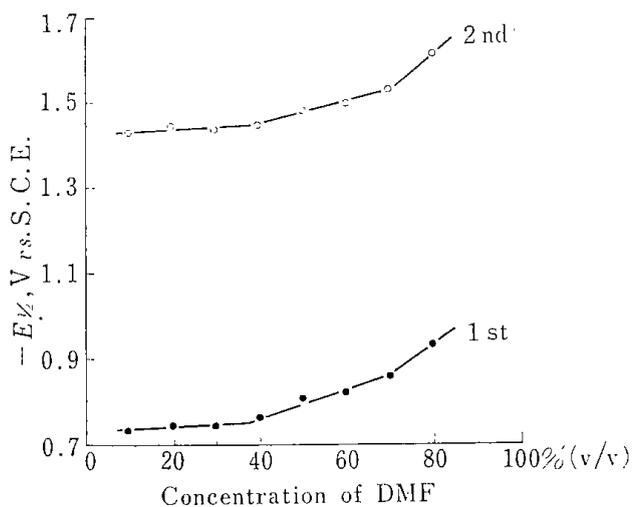


Fig. 2. Effect of DMF Concentration on Half-Wave Potential

conditions: 1.6—3.3 mm sample, 0.1 M LiCl, 0.01% gelatine, 25°

そこで DMF 濃度の影響について検討した (Fig. 1). 10—70% DMF では I は正常な波形を示したが, 80% では第 1 波, 2 波ともにそれぞれ 2 段になる傾向を示し, DMF 濃度が増加するこの傾向はさらによくなった. 第 1 波, 2 波の $E_{1/2}$ は DMF 濃度によってとくに接近することはなかった (Fig. 2) が, 波高ならびに波高比は Fig. 3 に示すように変化した. すなわち 50% DMF 中では第 1 波, 2 波の波高比は 1:0.2 であるが, DMF 濃度の増加にしたがって第 1

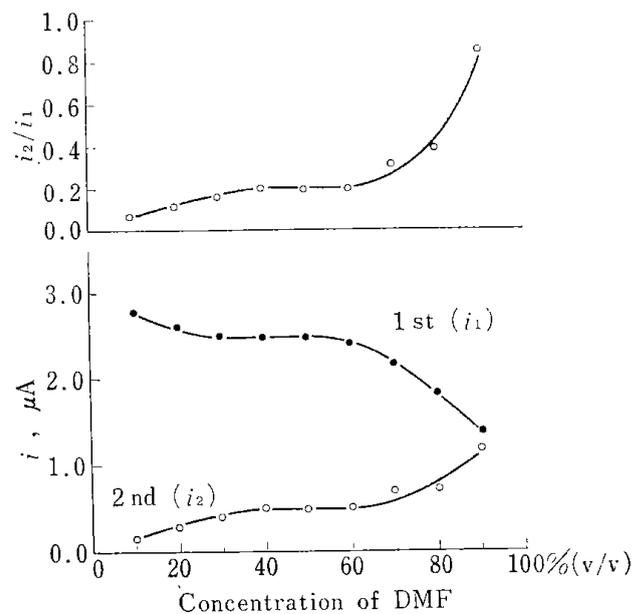


Fig. 3. Effect of DMF Concentration on Limiting Current^{a)}

conditions: 1 mm sample, 0.1 M LiCl, 0.01% gelatine, 25°

a) corrected with relative viscosity⁸⁰⁾

TABLE II. Effect of DMF Concentration on Peak Height of AC Polarogram

DMF %	AC polarography $\mu\text{C}/\text{mm}$		DC polarography $\mu\text{A}/\text{mm}$	
	1st	2nd	1st	2nd
100	67.5	34.5	1.23	1.23
90	68.9	14.7	1.16	0.98
80	79.8	6.8	1.30	0.49
50	122	14.7	1.57	0.31
20	219	10.3	2.13	0.23
10	308	10.8	2.54	0.15

波は減少, 第2波は増大し, 100% DMF 中ではほぼ 1:1 となった. また DMF 濃度の減少に伴って逆に第2波が減少, 第1波が増大し, 水溶液中では第1波のみになることが推測された. ここで総波高はほぼ一定であったが, さきに述べたように 50% DMF 中における定電位電解の結果 n は 2 であり, 総波高は DMF 濃度に関係なく 2 電子に相当すると結論された.

DMF のような非水溶媒を用いるポーラログラフイーにおいては 1 電子還元により生じるラジカルが不均一化反応,⁶⁾ あるいはプロトン付加反応⁷⁾ を伴うことにより第1波, 2波の波高比が含水量によって変わることが報告されている. そこで I の場合第1波の還元でラジカルの生成がみられるか否かをまず検討した. 100% DMF 中では第1波の可逆性がとほしく, 水添加によって可逆性が増大する (Table II) ことから, ラジカル生成ではないと推測されたが, 事実電子スピン共鳴 (ESR) スペクトルの測定においてもそれが認められなかった. そこで DMF 濃度により波高比の変化する挙動について平衡の関与する還元機構を想定し, 以下の検討を行なった.

2. アセトニトリル-水系におけるポーラログラフイー

溶媒としてプロトン性のエタノールなどを用いることを試みたが, I は難溶であったため, DMF より非プロトン性の弱いアセトニトリル (AN) 中で検討した. AN-水系では AN 濃度が 60% 以上では二層に分離するため, 10—50% の範囲において測定を行なった. I はいずれの AN 濃度においても正常な第1波とこん跡程度の第2波を -1.4 V 付近に示した. 第

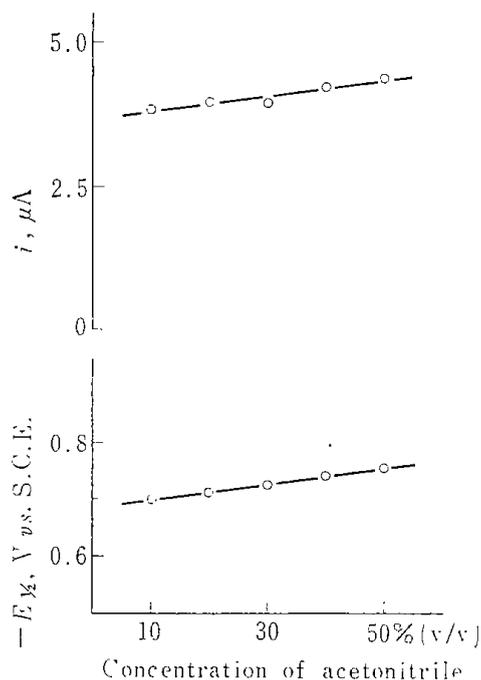


Fig. 4. Effect of Acetonitrile Concentration on Half-Wave Potential and Limiting Current

conditions: 1 mM sample, 0.1 M LiCl, 0.01% gelatine, 25°

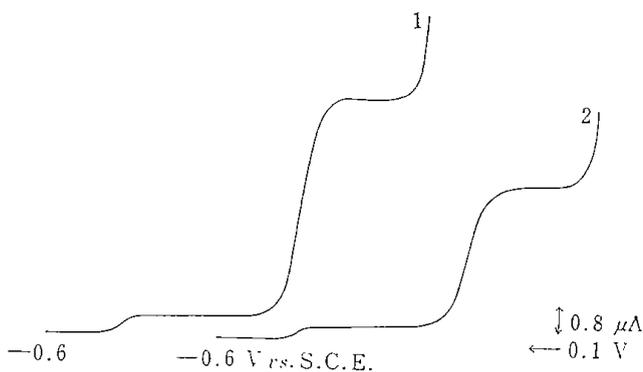


Fig. 5. Polarograms of Androst-4-ene-3,6,17-trione in 0.1 N NaOH

conditions: 1.66 mM sample, 1 50% acetonitrile, 2 50% DMF, 25°

6) a) K. Umemoto, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **40**, 1058 (1967); b) 藤永太郎, 伊豆津公佑, 梅本喜三郎, 新居敏男, 高岡和則, 日化, **89**, 105 (1968).

7) 安河内一夫, 山口博子, 前田正靖, 日化, **89**, 663 (1968).

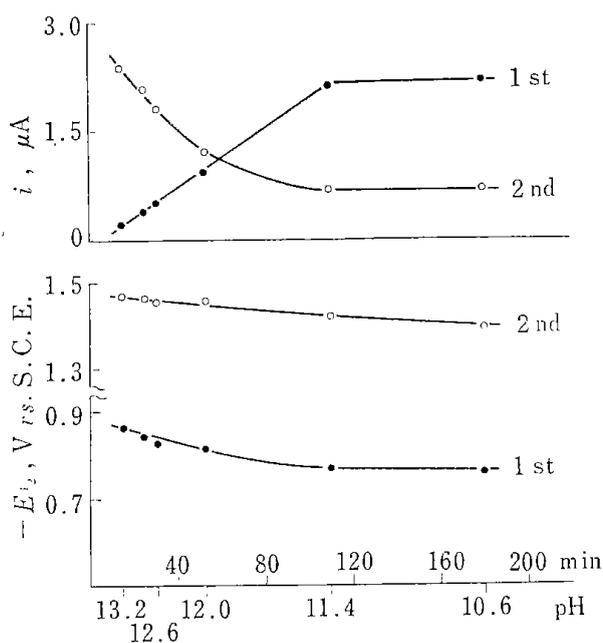


Fig. 6. Half-Wave Potential and Limiting Current at Various pH

conditions: 1 mM sample, 0.1 N NaOH in 50% DMF, 25°

液は黄色を呈し、第1波、2波の $E_{1/2}$ は 0.1M LiCl を支持塩とした場合とほぼ同一であったが、第2波の波高はいずれの場合も増大した (Fig. 5). AN 溶液中では波高の経時変化はみられなかったが、DMF 溶液の場合は DMF がアルカリを消費し pH が次第に低下するため、時間とともに変化した (Fig. 6).

さらにこれらの関係を紫外吸収 (UV) スペクトルについても検討した。I は 0.1 N NaOH-50% DMF に溶解した直後では 384 m μ に λ_{max} を示すが、pH の低下とともに減少し、pH 12 付近で新たな吸収帯 (λ_{max} 313 m μ) を生じる。これは 0.1 N HCl-50% DMF ならびに 50% DMF 中で得られるスペクトルと一致した (Fig. 7, 9). 0.1 N NaOH-50% AN においても 380 m μ に λ_{max} がみられるが、0.1 N HCl-50% AN では消滅し、50% AN におけるスペクトルと一致した (Fig. 8, 10). DMF, AN 溶液いずれの場合もアルカリ性で溶液は黄色を呈し、液性に伴うスペクトルの変化には再現性がみられた。これらの事実は I に keto-enol 互変異性を考えるときすべて矛盾なく説明することができる。

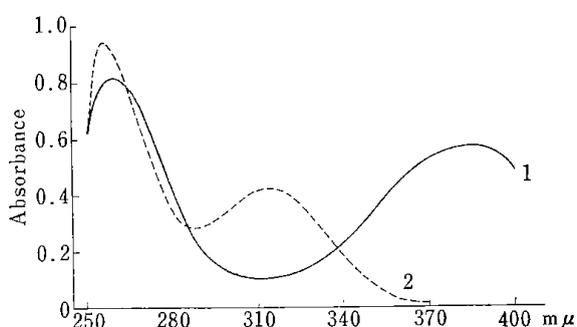


Fig. 7. UV Spectra of Androst-4-ene-3,6,17-trione

1: 0.1 N NaOH in 50% DMF (24.1 μ g/ml), λ_{max} : 260, 384 m μ
2: 0.1 N HCl in 50% DMF (24.6 μ g/ml), λ_{max} : 256, 314 m μ

1 波の $E_{1/2}$ ならびに波高と AN 濃度との関係は Fig. 4 に示すとおりである。電流の性質は波高と水銀圧との関係ならびに温度係数より拡散支配と結論された。 I_d は 50% AN 中 3.28 であったが 50% DMF 中の I_d を水に対する相対粘度^{6b)} で補正された波高を用いて求めてみると、第1波、2波の和は 3.12 となり、50% AN 中の I_d にほぼ一致する。すなわち検討した AN 濃度では第1波がほぼ2電子波高に相当し、I はほとんど第1波に相当する分子種として存在することが判明した。

DMF 溶液と AN 溶液中における挙動の差異はその溶媒効果に起因すると考えられる。すなわち DMF はその dipolar aprotic solvent としての性質から、I を強く enol 化し、第2波に相当する被還元物質は I の enol 体であると推定される。この点を確認するためつぎに液性の変化に伴う挙動について検討を加えた。

3. Keto-Enol 平衡

まず DMF, AN 濃度をそれぞれ 50% とし、0.1 N NaOH 溶液中における I の挙動を検討した。試料溶

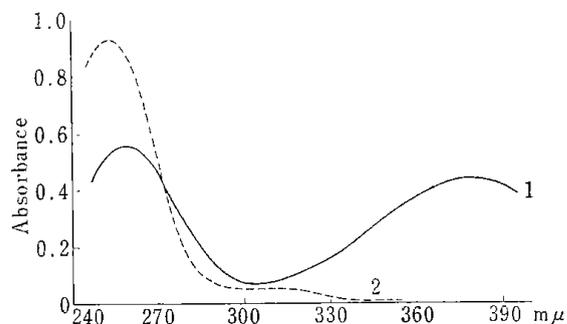


Fig. 8. UV Spectra of Androst-4-ene-3,6,17-trione

1: 0.1 N NaOH in 50% acetonitrile (14.9 μ g/ml), λ_{max} : 260, 380 m μ
2: 0.1 N HCl in 50% acetonitrile (24.5 μ g/ml), λ_{max} : 253 m μ

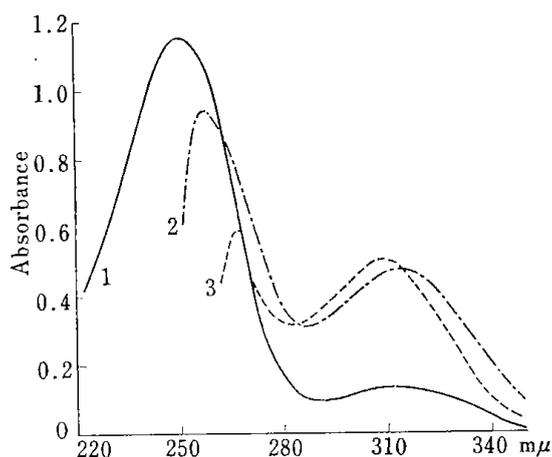


Fig. 9. UV Spectra of Androst-4-ene-3,6,17-trione

1: EtOH (29.0 $\mu\text{g/ml}$), λ_{max} : 250.5, 312.5 $\text{m}\mu$
 2: 50% DMF (30.2 $\mu\text{g/ml}$), λ_{max} : 256.5, 313 $\text{m}\mu$
 3: DMF (30.2 $\mu\text{g/ml}$), λ_{max} : 265.5, 309.5 $\text{m}\mu$

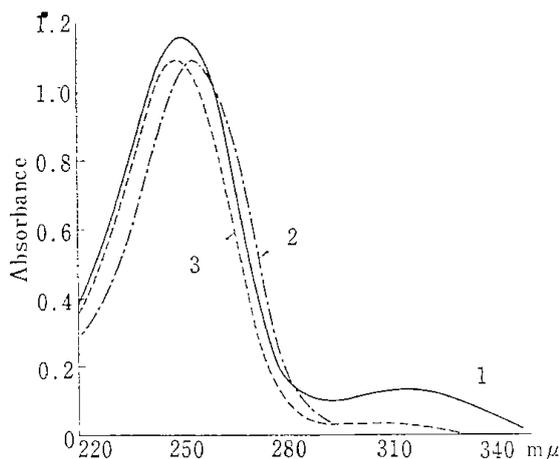


Fig. 10. UV Spectra of Androst-4-ene-3,6,17-trione

1: EtOH (29.0 $\mu\text{g/ml}$), λ_{max} : 250.5, 312.5 $\text{m}\mu$
 2: 50% acetonitrile (29.7 $\mu\text{g/ml}$), λ_{max} : 253.5 $\text{m}\mu$
 3: acetonitrile (29.7 $\mu\text{g/ml}$), λ_{max} : 249.0 $\text{m}\mu$

4. DMF 溶液中における還元機構

I は 50% DMF 中 256.5 ならびに 313 $\text{m}\mu$ に λ_{max} を示す (Fig. 9) ことから前者は keto 型, 後者は enol 型にもとづく吸収と推定される. I の enol 体には 6-enol (IV), 3-enol (V) および 3,6-dienol (VI) の 3 種が考えられる (Chart 1) が, I を酸触媒の存在下アルコールと還流するとき 6-enol alkyl ether が生成する⁸⁾ 化学反応性から推してこれらのうち 6-enol 体と推測される. また, この chromophore に Fieser-Fieser 則⁹⁾ を適用してもとめた λ_{max} の計算値と実測値はよく近似している.

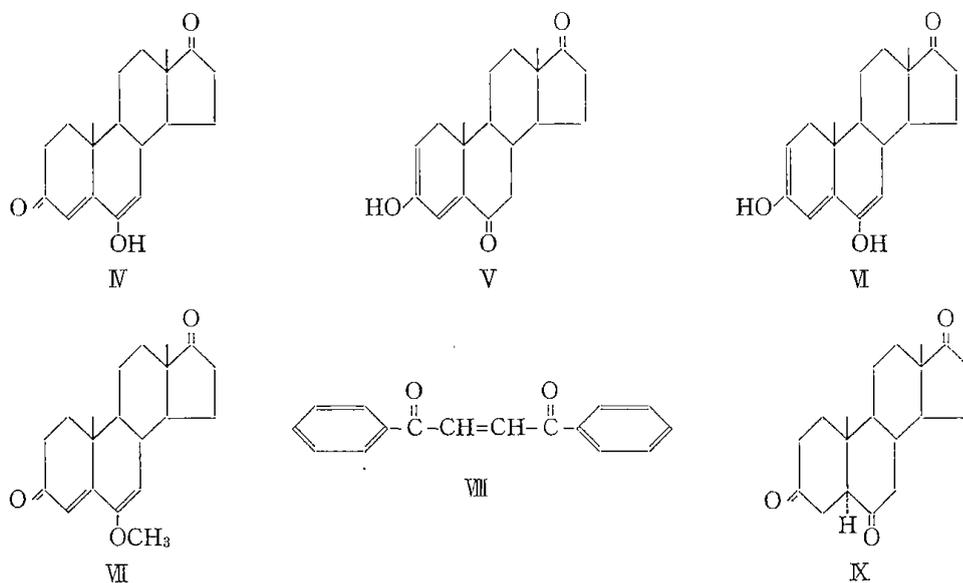


Chart 1

つぎにポーログラム波と還元をうける分子種との関係を考察してみる. I の AN 溶液は 250 $\text{m}\mu$ 付近のみ UV 吸収がみられ (Fig. 10), ポーログラムもほとんど第 1 波のみであったことから第 1 波は keto 型の還元にもとづくものであり, また第 2 波は DMF 溶液中における UV スペクトルとポーログラムの関係から推

8) A. Windaus, *Chem. Ber.*, **39**, 2249 (1906); *idem, ibid.*, **40**, 257 (1907).

9) R.M. Silverstein, G. C. Bassler "Spectrometric Identification of Organic Compounds," John Wiley & Sons, Inc., New York, 1967, pp. 157—161. γ -OH による効果を 30—50 $\text{m}\mu$ shift と仮定した.

して 6-enol 体 (IV) の還元によると結論した。このことはエノール型をとり得ない dibenzoyl ethylene (VIII) が中性で -0.5 V (*vs.* N.C.E.) とかなり陽電位でエチレン結合の還元を受け¹⁰⁾ また IV と類似の構造をもつ III, 6-methoxyandrosta-4,6-diene-3,17-dione (VII) の $E_{1/2}$ がそれぞれ -1.37 , -1.39 V にみられる事実からも支持される。

つぎに定電位電解法により 50% DMF における還元成績体の構造について検討した。第 1 波ならびに第 2 波の定常電流部にそれぞれ還元電位を設定して電解を行ない、各電解液から無色針状晶を得たが、別途合成した標品と比較の結果還元成績体はいずれの場合も 5 α -androstane-3,6,17-trione (IX) であることが確認された。したがって第 2 波の定常電流部に電解電位を設定した場合、共存する keto 体ならびに enol 体が同時に還元されて同一還元成績体 IX を与えたものと考えられる。第 1 波の定常電流部で電解した場合、還元成績体として IX のみが捕捉されたことは enol 体が keto 体を経て還元されたものと判断される。このことは電解に長時間を要したことから支持される。

以上検討の結果 I は AN 溶液中 3,6-diketone 体で存在するが、dipolar aprotic solvent である DMF 溶液中では 6-enol 体との平衡状態にあることが証明された。さらに 3,6-diketone 体、6-enol 体分子種の $E_{1/2}$ を明らかにし、keto-enol 平衡をふくむ還元機構により総波高が 2 電子に相当する 2 段波の波高比変化も矛盾なく説明された。またその還元成績体が Δ^4 の飽和された 5 α -androstane-3,6,17-trione であることも確認された。

実 験 の 部

1. Androst-4-ene-3,6,17-trione の合成 Dehydroepiandrosterone 5 g をアセトン 500 ml にとかし、 0° に保ちつつ kiliani クロム酸混液¹¹⁾ 15 ml を加え 1 hr 攪拌する。過剰のクロム酸を 5% NaHSO₃ にて分解し、エーテル抽出液を水洗、脱水後溶媒留去。残留物を少量のベンゼンに溶解し、Al₂O₃ クロマトグラフィーに付す。ベンゼン (150 ml) 溶出画分を MeOH より再結晶し、淡黄色柱状晶を得る。mp 223—224 $^\circ$. *Anal.* Calcd. C₁₉H₂₄O₃: C, 75.97; H, 8.05. Found: C, 76.08; H, 8.05.

2. 試薬 DMF は吸収スペクトル用を無水 Na₂SO₄ で脱水後 N₂ 気流中減圧蒸留したものを、また AN, LiCl は特級試薬をそのまま使用。

3. 装置および測定法 (1) ポーラログラフィー——柳本ペン記録式ポーラログラフ 102 型を使用。水銀滴下電極は A, B の 2 種類を使用した。A は 50% DMF 測定液中、 -1.3 V (*vs.* S.C.E.) において水銀柱の高さ $h=69.8$ cm のとき $m=0.693$ mg/sec, $t=3.24$ sec, B は $h=63.4$ cm のとき $m=1.115$ mg/sec, $t=2.94$ sec の毛細管特性を示した。B は Fig. 4, 5, 6 の実験において使用した。対極は飽和甘こう電極とし、100% DMF では水銀池を使用した。測定液は通常 4 ml とし、H 型セルを用いたが、測定液調製後ただちに 15 min, N₂ ガスを通じた後、 $25 \pm 0.1^\circ$ で測定した。測定液は試料濃度 1.5—3.5 mm, 溶媒として DMF および AN, 支持塩として 0.1 M LiCl を用い、極大抑制剤は 0.01% ゼラチンとした。pH 測定は堀場 HRL pH メーター M-3 型によったが、本報に記載した値はすべて見かけの pH である。

(2) UV スペクトル——日立自記分光光度計 EPS-2 型を使用。

(3) ESR スペクトル——日本電子 JES-ME-3X を使用。無水 DMF 中支持塩に 0.1 M Et₄Ni を用い試料濃度を 10^{-2} — 10^{-3} M, 設定電位を -1.5 V (*vs.* S.C.E.) とし、内部電解法で ESR を測定したが、ラジカルを検出することはできなかった。この場合、あらかじめ非水用塩橋を用いて I の第 1 波、2 波の $E_{1/2}$ がそれぞれ -1.16 , -2.08 V (*vs.* S.C.E.) であること、また支持塩に LiCl を用いた場合と $E_{1/2}$ に差がないことを確かめた。

(4) 定電位電解——使用した装置ならびにセルは前報⁴⁾ と同様である。I の定電位電解にさきだち 50% DMF, 0.1 M LiCl の基礎液に通電したところ、陽極室は酸性に、陰極室はアルカリ性になった。 -1.1 V (*vs.* S.C.E.) に設定した場合、7—8 hr の通電で陰極室の pH はおよそ 10, -1.7 V (*vs.* S.C.E.) に設定した場合、2 hr の通電で陰極室の pH はおよそ 11.5 であった。この pH 域における I の $E_{1/2}$ は第 1 波で -0.7 — -0.8 V, 第 2 波で -1.4 — -1.5 V であり、一方第 1 波、2 波の波高比は 1:0.2—1:0.4 であった。したがって電解の進行に伴って液性が中性からアルカリ性に変わるが、第 1 波について -1.1 V に、第 2 波について -1.7 V に電位設定することに何ら支障はない。 -1.7 V に電位を設定し、あらかじめ除酸素した基礎液で定常電流が得られたところで、I 約 9 mg を含む除酸素電解液 4 ml を加えて電解を行なった。電解液がアルカリ性のため I を添加するとただちに黄色を呈するが、まもなく消失し、ほぼ 1 hr で電解は終了した。同様に -1.1 V に電位を設定し、I 約 12 mg を電解したが 7—8 hr の通電後黄色が消失したところで電解を停止した。

4. 定電位電解生成物の同定 -1.7 V における電解液を濃縮後、エーテルで抽出し無色結晶性物質を得た。これを Silica gel G を用いる preparative TLC (ベンゼン—エーテル (1:1)) に付し、ほぼ単一のスポット部を割

10) R. Pasternak, *Helv. Chim. Acta*, **31**, 753 (1948).

11) 仁科甫啓, 木村道也, 薬誌, **84**, 390 (1964).

取, 溶出物をアセトン-ヘキサン (1:4) より再結晶し mp 190—191° の無色針状品を得た. 予想される還元成績体の標品を別途合成し, 混融試験, IR スペクトル, TLC, ガスクロマトグラフィーによる比較の結果 5 α -androstane-3,6,17-trione (IX) であることを確認した. また, -1.1 V における電解液についても同様処理し, 還元成績体が IX であることを証明した.

謝辞 本研究において貴重な標品を分与された三共株式会社中央研究所 田部克巳博士, 実験の一部に協力された東北大学薬学科 細田 宏氏に深謝します. また ESR 測定の便宜をはかっていただいた日本電子株式会社磁気研究室の諸氏に御礼申し上げます.

{ 薬学雑誌, 91, p. 611~617(1971) }

3・7 ケトステロイドメチルオキシム誘導体のポーラログラフィー^{2,3)}神力就子,^{4a)} 南原利夫^{4b)}北海道工業開発試験所,^{4a)} 東北大学医学部薬学科^{4b)}Analytical Chemical Studies on Steroids. XXXIX.¹⁾
Polarography of Ketosteroid Methyloximes^{2,3)}NARIKO SHINRIKI^{4a)} and TOSHIO NAMBARA^{4b)}Government Industrial Development Laboratory, Hokkaido^{4a)} and
Pharmaceutical Institute, Tohoku University^{4b)}

(Received May 20, 1970)

Polarographic behavior of the methyloximes of testosterone, pregnenolone, estrone, isoandrosterone, and related ketosteroids was examined. Of these compounds, testosterone methyloxime showed two reduction waves, where the half-wave potentials were linearly dependent on pH. With respect to the reduction process of this compound, a mechanism involving two two-electron reductions has been proposed from the result of controlled potential electrolysis and of pH effect on the rate-determining step (Chart 1). The nonconjugated ketosteroid methyloximes also exhibited a reduction wave in acid solution. The half-wave potential and current constant measured at pH 1.00 are collected in Table IV. In addition, the nature of the polarographic wave characteristic to these compounds has been described.

飽和ケトステロイドは -2.0 V (vs. S.C.E.) より陽電位では通常還元波を示さない⁵⁾ ことから、従来、易還元性の Girard ヒドラゾン誘導体としてポーラログラフィーが行なわれてきた。⁶⁾ またこの種の前処理は飽和ケトステロイドのみならず不飽和ケトステロイドにも広く適用されている。最近ケトステロイドのガスクロマトグラフィーをメチルオキシム (MO) 誘導体として行なう方法が報告されている⁷⁾ が、ポーラログラフィーの場合もかき高い Girard 試薬よりメトオキシアミンの方が立体障害が少なく前処理法として一層有利と考えられる。また MO 誘導体のポーラログラフィーにおける還元機構も興味ある課題である。

著者らは今回ステロイドの分析化学的研究の一環として testosterone, pregnenolone, estrone, isoandrosterone ならびに後 2 者の 16-ケト位置異性体、計 6 種をとりあげ、これらの MO 誘導体についてポーラログラフ的挙動を検討し、二、三の興味ある知見を得たので報告する。

結 果

Testosterone MO のポーラログラフィー

Testosterone MO (TMO)⁸⁾ は中性溶液中では還元波を示さないが、酸性ではかなり陽電位に正常な二段波が認

- 1) 第 38 報：神力就子，南原利夫，薬誌，91, 6 (1971).
- 2) 日本薬学会東北支部第 32 回例会で発表，仙台，1969 年 12 月。
- 3) 本報においてはつぎの慣用名を用いた。Testosterone = 17β -hydroxyandrost-4-en-3-one, pregnenolone = 3β -hydroxypregn-5-en-20-one, estrone = $\text{estra-1,3,5(10)-trien-17-one}$, isoandrosterone = 3β -hydroxy-5 α -androstan-17-one.
- 4) Location: a) 41-2-Higashi-Tsukisamu, Sapporo; b) Aobayama, Sendai.
- 5) P. Kabasakalian, J. McGlotten, *Anal. Chem.*, 31, 1091 (1959).
- 6) M. Březina, P. Zuman, "Die Polarographie in der Medizin, Biochemie und Pharmazie," Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G., Leipzig, 1956, pp. 399—413.
- 7) H.M. Fales, T. Luukkainen, *Anal. Chem.*, 37, 955 (1965).
- 8) TMO は *syn* 型と *anti* 型に分離されるが、両者のポーラログラフ的挙動には差がみられなかった。そこで以下の実験では両者を分離することなくそのまま使用した。

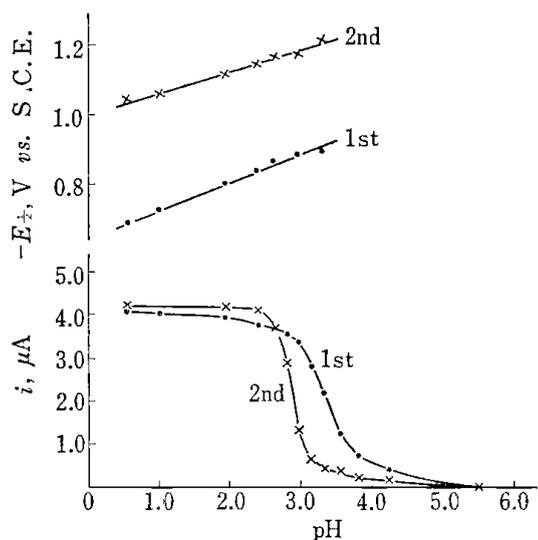


Fig. 1. Effect of pH on Limiting Current (i) and Half-Wave Potential ($E_{1/2}$) of Testosterone Methyloxime

conditions: 1.77 mM sample, 50% EtOH, 0.1M KCl, HCl, 0.01% gelatine, temp. $25 \pm 0.1^\circ$

れる transfer coefficient (α) が第 1 波 0.53, 第 2 波 0.58 ($n=2$) であることから支持される。

められた. この pH と波高, $E_{1/2}$ の関係を Fig. 1 に示す. およそ 2.5 以下の pH 域では波高は一定でかわらず, 第 1 波と第 2 波の波高比は 1:1 であった. $E_{1/2}$ は pH の低下と共に陽電位に移動して両者の間に直線関係がみられ, 還元に H^+ が関与していることは明らかである. またその勾配は第 1 波で 70 mV/pH, 第 2 波で 60 mV/pH であった.

電流の性質を示す水銀圧と波高の関係, 温度係数を Table I にかかげたが, 電流は水銀柱の高さ h の平方根に比例し, 25° の波高に対する温度係数は測定可能な pH 域で第 1 波, 第 2 波ともに 2% 以下であった. また pH 1.00 における濃度と波高の関係を検討したが, 第 1 波, 第 2 波ともに検討した濃度範囲で良好な直線性を示した (Fig. 2). これらの事実から限界電流は測定した pH 域で拡散支配であると結論される.

pH 1.00 における交流ピークの高さと直流波高の比は第 1 波が $21 \mu\sigma/\mu A$, 第 2 波が $44 \mu\sigma/\mu A$ であり, ともに可逆性にとぼしい. このことは log プロットから得ら

TABLE I. Effects of Temperature and Mercury Height on Limiting Current (i)

Compound	pH	conc. mM	h cm	i_1 μA	$i_1/h^{1/2}$	Temp. depend. %·deg ⁻¹	i_2 μA	$i_2/h^{1/2}$	Temp. depend. %·deg ⁻¹
	1.00	2.45	43.4	4.40	0.668	1.6	4.40	0.668	1.6
			53.4	4.95	0.677		5.00	0.684	
			63.4	5.40	0.678		5.40	0.678	
			73.4	5.75	0.671		5.65	0.659	
	2.80	1.85				1.6			1.7
	2.96	2.06				1.5			1.6
	1.00	1.35	53.4	0.84	0.114	3.4			
			63.4	0.92	0.115				
			73.4	1.00	0.116				
			83.4	1.16	0.126				
	1.00	0.65				3.0			
				53.4	0.62	0.085			
	1.00	2.97	63.4	1.79	0.224	4.6			
			73.4	1.94	0.226				
			83.4	2.00	0.219				
							53.4	1.64	
	1.00	0.56				3.0			
				63.4	0.67	0.084			
			73.4	0.73	0.085				
			83.4	0.79	0.087				

Testosterone MO の還元機構

Girard ヒドラゾン誘導体の還元機構に関しては、はじめ 2 電子還元を受けて二重結合が飽和されるとする説^{9a,b)} 4 電子還元であるとする説^{9c,d)} があったが、その後、Lund^{9e)} は $>C=N-N<$ 結合の還元は二重結合の飽和に先だち $N-N$ 結合の開裂がおこることを報告した。柁井ら^{9f)} は脂肪族ならびに芳香族ケトンの Girard ヒドラゾン誘導体について広範囲の pH 域における還元機構を詳細に検討し、 $>C=N-N<$ 結合が最終的には $>CH-NH_2$ に還元され、またその中間ではプロトンの付加した acid form がポーラログラフ的還元をうけやすいことを述べている。

オキシムの還元機構に関しては Lund ら^{9e,10a,b)} が 4 電子還元であることをたしかめるとともに acid form が還元される反応過程を指摘し、さらに $>C=N-O-$ 結合のうち $N-O$ 結合の開裂がまずおこり、ついで二重結合が還元され、対応するアミンを生ずる機構を報告した。^{10c)}

今回とりあげた MO 誘導体の還元も機構上これらに類似するものと推測されたが、以下に述べる検討の結果その還元機構を明らかにすることができた。

まず、還元に関与する電子数 (n) を知るため定電位電解を行なった。第 1 波の定常電流部分は後続の第 2 波によってせまいたため、第 2 波の定常電流部分に電解電位を設定した。結果は Table II に示すように $n=4$ であったが、pH がおよそ 2.5 以下では第 1 波と第 2 波の波高比が 1:1 であることから両波共に $n=2$ と結論された。さらに定電位電解生成物を単離し、合成標品との比較の結果それが 3 α -aminoandrost-4-en-17 β -ol であることを確認した。

TABLE II. Controlled Potential Electrolysis of Testosterone Methyloxime

Sample mg	Q^a coulomb	n^b	Sample mg	Q^a coulomb	n^b
2.20	2.55	3.82	1.98	2.61	4.34
2.20	2.66	3.98	1.98	2.39	3.99
2.20	2.64	3.95			avr. 4.02

a) electricity quantity, b) number of electrons transferred
conditions: 50% EtOH, 0.1M KCl, 0.01% gelatine, pH 1.9
cathode potential: -1.26 V vs. S.C.E.

前述のごとく H^+ が還元に関与することからその H^+ 数 (p) を式 (1)¹¹⁾ にしたがって算出した。

$$\frac{dE_{1/2}}{d(pH)} = \frac{-0.059}{\alpha n} \cdot p \quad (1)$$

ここで αn は log プロットから、 $dE_{1/2}/d(pH)$ は Fig. 1 に示した $E_{1/2}$ -pH 直線の勾配として求められる。結果は Table III に示すとおりであり、第 1 波、第 2 波ともに 1 つの H^+ が関与し、acid form が還元に与ることが明らかとなった。

以上の実験結果を考え合せ TMO のポーラログラフ的還元機構を Chart 1 のように説明することができる。TMO ならびに 3-イミノ中間体の acid form の pK_a は Fig. 1 からみてそれぞれ 3.29, 2.87 である。pH がお

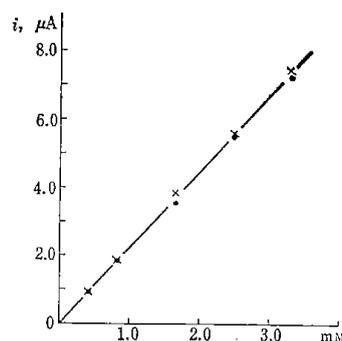


Fig. 2. Relation between Limiting Current (i) and Concentration of Testosterone Methyloxime at pH 1.00

●—●— 1st, —×—×— 2nd

9) a) V. Prelog, O. Häfliger, *Helv. Chim. Acta*, **32**, 2088 (1949); b) J.R. Young, *J. Chem. Soc.*, **1955**, 1516; c) M. Březina, V. Volková, J. Volke, *Chem. Listy*, **48**, 194 (1954); d) M. Březina, V. Volková, J. Volke, *Collection Czech. Chem. Commun.*, **19**, 894 (1954); e) H. Lund, *Acta Chem. Scand.*, **13**, 249 (1959); f) M. Masui, H. Ohmori, *Chem. Pharm. Bull.* (Tokyo), **12**, 877 (1964).

10) a) J.W. Haas, J.D. Storey, *Anal. Chem.*, **34**, 145 (1962); b) 松本昌次, 宮崎道彦, 石井政文, *薬誌*, **88**, 1093 (1968); c) H. Lund, *Acta Chem. Scand.*, **18**, 563 (1964).

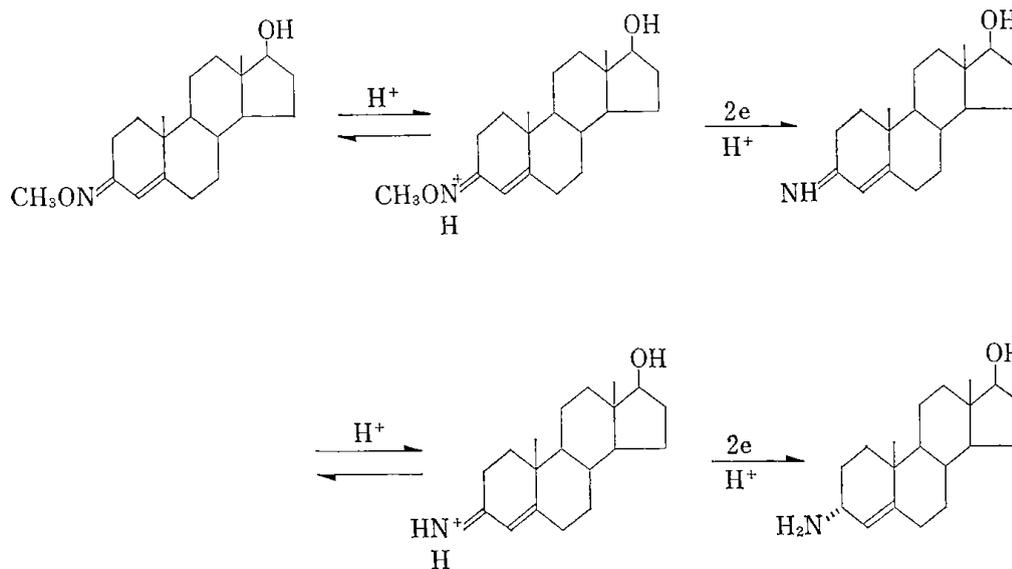
11) G. Dryhurst, P.J. Elving, *Anal. Chem.*, **40**, 492 (1968).

TABLE III. Effect of pH on Rate-Determining Step in Polarographic Reduction of Testosterone Methyloxime

pH	1 st			2 nd		
	αn^a	$dE_{1/2}/d(\text{pH})$	p^b	αn^a	$dE_{1/2}/d(\text{pH})$	p^b
1.00	1.05	0.070	1.24	1.16	0.060	1.18
1.94	0.82	0.070	0.97	0.95	0.060	0.97
3.32	0.58	0.070	0.69			

a) $E = E_{1/2} - 0.059/\alpha n \log i/i_d - i$

b) Number of hydrogen ions involved in the rate-determining step.
 $dE_{1/2}/d(\text{pH}) = -0.059/\alpha n p$



よそ 2.5 以上で第 1 波, 第 2 波ともに波高が低くなるのは acid form 形成の反応速度がきわめて小さいためであろう。このことはまた測定した pH 域で電流が拡散律速である事実からも支持される。

飽和ステロイド MO のポーラログラフィー

非共役ケトンをもつステロイドとして estrone MO (EMO), 3-hydroxyestra-1,3,5(10)-trien-16-one MO (E16-MO), isoandrosterone MO (IAMO), 3 β -hydroxy-5 α -androstan-16-one MO (IA16MO) および pregnenolone MO (PMO) をとりあげた。

IAMO は pH 変化, 濃度変化に伴い Fig. 3, 4 に図示するように特異なポーラログラムを示した。すなわち

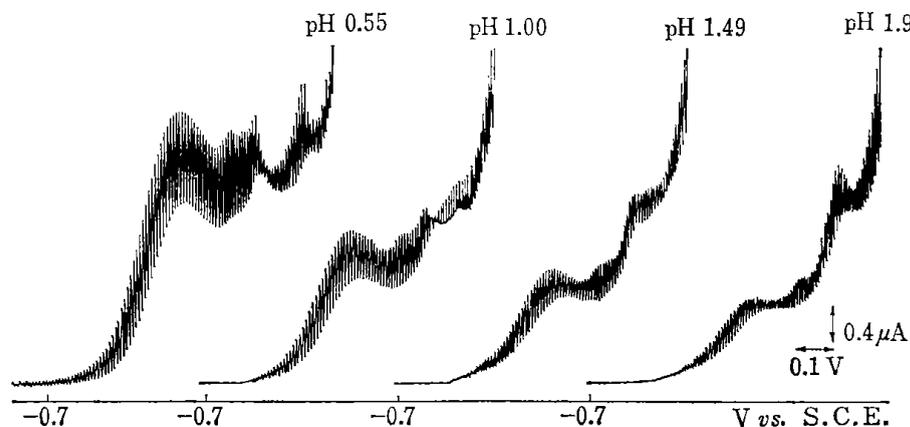


Fig. 3. Polarograms of Isoandrosterone Methyloxime at Various pH conditions: 2.52 mM sample, 50% EtOH, 0.1M KCl, HCl, 0.01% gelatine, temp. $25 \pm 0.1^\circ$

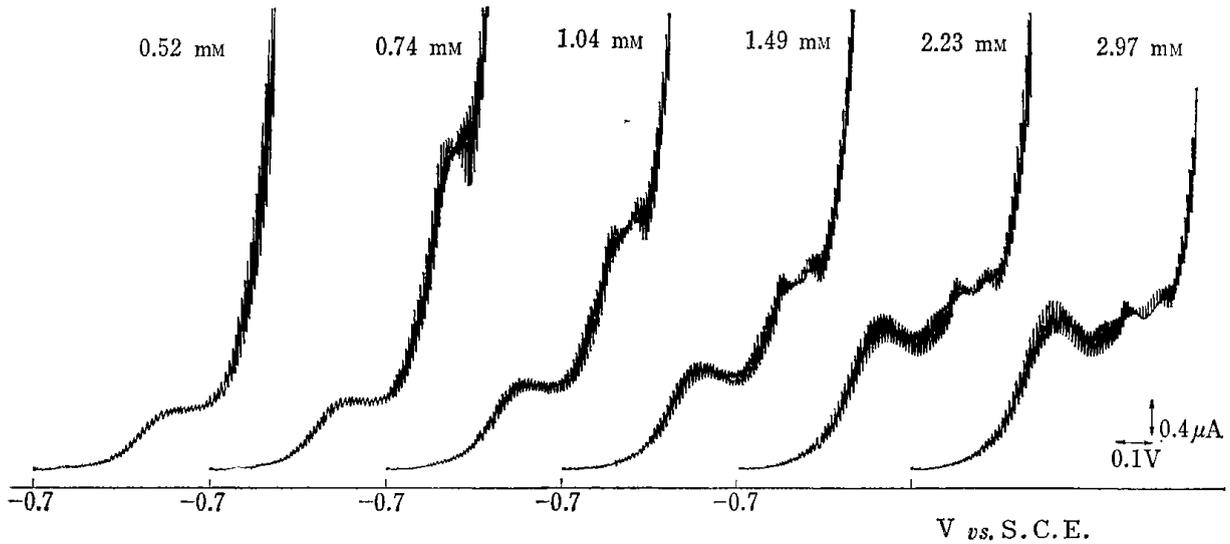


Fig. 4. Polarograms of Isoandrosterone Methyloxime at Various Concentrations (pH 1.00)

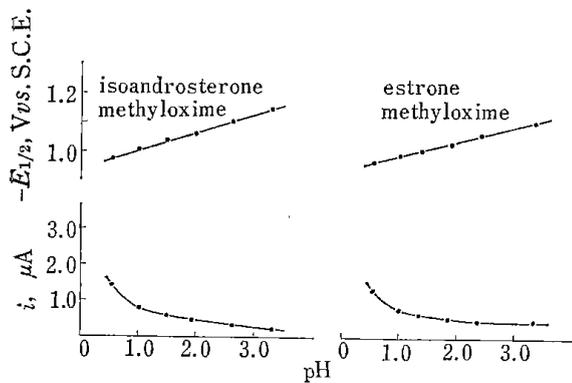


Fig. 5. Effect of pH on Limiting Current (i) and Half-Wave Potential ($E_{1/2}$)
sample concn: 1.365 mM

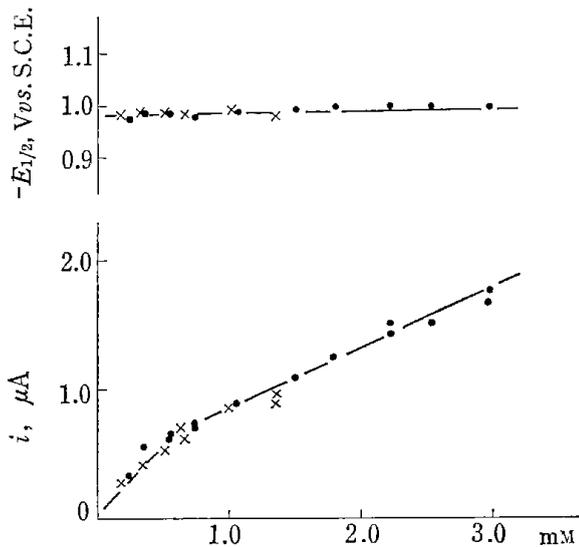


Fig. 6. Relation between Limiting Current (i), Half-Wave Potential ($E_{1/2}$) and Concentration at pH 1.00

—●—●—: isoandrosterone methyloxime
—×—×—: estrone methyloxime

pH が低くなるにつれ第1波の波高は高くなり、そのあとに複雑な波の続くのがみられる。一方濃度変化についてはおよそ 0.52 mM まで1段の還元波を示すが、濃度が高くなるにつれ pH 1.94 の場合のポーラログラムに類似し、さらに高濃度になると一層複雑になる。pH ならびに試料濃度と第1波の波高および $E_{1/2}$ の関係をそれぞれ Fig. 5, 6 に図示した。 $E_{1/2}$ は pH と直線関係を示し、その勾配は TMO の場合とはほぼ同じであり、また濃度に依存しない。第1波の波高は低濃度 (—0.6 mM) においてはほぼ直線に従う関係を示したが、0.7 mM 以上では波高の増加率は減少した。また IAMO を復極剤とした時の電気毛管曲線は Fig. 7 のとおりである。電流の性質は Table I に示したように水銀中の高さ h の

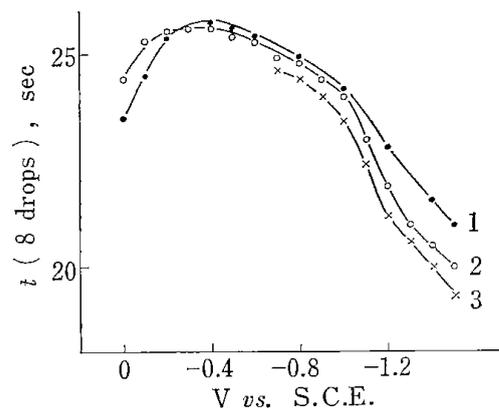


Fig. 7. Electrocapillary Curve of Test Solution Containing Isoandrosterone Methyloxime

conditions: 50% EtOH, 0.1M KCl, 0.01% gelatine, HCl (pH 1.00)
sample concentration: 1 blank, 2 2.97 mM, 3 0.74 mM

平方根に比例し、温度係数は低濃度では 3.0%, 高濃度では 4.6% であった。

EMO についても同様に pH 変化、濃度変化について検討した (Fig. 5,6). EMO は溶解性がわるく低濃度においてしか検討できなかったが、IAMO と同じ傾向を示し、波形は 0.52 mm IAMO の場合と同じであった。pH 変化についても Fig. 5 に示すような関係が得られた。ここで EMO はわずかながら経時変化を示したため温度係数は温度ごとにあらたに電解液を調製して波高測定を行なったが、同濃度の IAMO の温度係数と一致した。これらの結果から IAMO, EMO の両者は同じポーログラフ的性質を示すものと考えられる。

PMO も溶解性がわるくおよそ 0.6 mm で検討したが、還元波は支持液の析出波と重なるため諸性質については検討できなかった。

各化合物の pH 1.00 における $E_{1/2}$ と電流定数 I を一括して Table IV にかかげる。なお各化合物とも 3 回のくりかえし測定を行ない、平均値を求めたが、 $E_{1/2}$ の誤差は 0.01 V 以下である。

TABLE IV. Half-Wave Potential ($E_{1/2}$) and Current Constant (I) at pH 1.00

Compound	$-E_{1/2},^a$ V vs. S.C.E.	$I (=i/c \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6})$
Testosterone methyloxime	1st	1.82 ^{b)}
	2nd	1.83 ^{b)}
Estrone methyloxime	0.980	0.46
3-Hydroxyestra-1, 3, 5(10)-trien-16-one methyloxime	1.008	0.98
Isoandrosterone methyloxime	0.998	0.48
3 β -Hydroxy-5 α -androstan-16-one methyloxime	1.025	0.94
3 β -Hydroxypregn-5-en-20-one methyloxime	1.12	ca. 1.69

a) average value of three replicate determinations

b) both *syn*- and *anti*-methyloximes showed the same value.

考 察

MO 誘導体は中性ないしアルカリ性では還元されず強酸性ではじめて還元波を示し、acid form のみが還元に関与することが判明したが、これは Girard ヒドラゾン類の挙動^{9,12)} と明らかに異なる。さらにそのポーログラフ的還元はまず N-O 結合が開裂し、ついで $>C=N-$ が飽和される機構にしたがって進行する (Chart 1)。また TMO ならびに 3-イミノ体の acid form の pK_a はそれぞれ 3.29, 2.87 であることが明らかとなった。一般にポーログラフイーにより求められる pK_a は限界電流が kinetic current を含むとき実際より大きい値を示すが、この場合、kinetic current を含まないため実測値をそのまま pK_a とみなすことができる。

EMO, IAMO の飽和ケトステロイド MO 誘導体は低濃度では第 1 波のみであるが、高濃度では濃度によって変る特異な波形の第 2 波を示した。第 1 波は水銀柱の高さの平方根に比例し拡散電流の性質を示すが、波高ののびが高濃度で減少すること、また温度係数が低濃度においても大であるが高濃度ではさらに大きいことなどの現象は acid form の還元にもなって生ずる接触水素波¹³⁾ (第 2 波) の影響によるものと考えられる。この点については今後なお詳細な検討が必要である。

各化合物の $E_{1/2}$ と I は Table IV に示したとおりであり、検討した範囲内では PMO がもっとも難還元性である。EMO, E16MO, IAMO および IA16MO 4 者間の $E_{1/2}$ には顕著な差はみられない。

すでに 17-ケト体、 Δ^4 -3-ケト体を Girard ヒドラゾンに誘導してポーログラフ的に分別定量する方法が知られている。たとえば estrone, testosterone はアルカリ性でそれぞれ -1.44 V, -1.23 V (vs. Hg pool) に $E_{1/2}$ を有し^{12a)} 分離定量が可能とされてきたが、還元波が連続し作図上の困難はさけ難い。しかし MO 誘導体では EMO の関与しない pH を設定することにより TMO の定量が容易となる。また TMO はガスクロマトグラム上 *syn*, *anti* 型 2 本のピークを示すが、ポーログラフイーでは同じ $E_{1/2}$ を有し日常分析法として繁雑さをさけることができる。

12) a) J.K. Wolfe, E.B. Hershberg, L.F. Fieser, *J. Biol. Chem.*, **136**, 653 (1940); b) J. Barnett, A.A. Henly, C.J.O.R. Morris, *Biochem. J.*, **40**, 445 (1946); c) J. Barnett, C.J.O.R. Morris, *Biochem. J.*, **40**, 450 (1946).

13) M. von Stackenberg, W. Hans, W. Jensch, *Z. Elektrochemie*, **62**, 839 (1958); 藤永太郎, 丸山正生編, "ポーログラフイー", 南江堂, 東京, 1965, pp. 181—200.

さらに定電位電解は操作上若干の注意を要するとはいえ、単一生成物の 3 α -aminoandrost-4-en-17 β -ol を高収率に与え、選択的還元の一手法として有用と考えられる。

実 験 の 部

1. 試料の合成¹⁴⁾ (1) Testosterone Methyloxime^{15a,b)}—Testosterone 300 mg, MeONH₂·HCl 200 mg を EtOH 2 ml, ピリジン 0.6 ml に溶解し, 1.5 hr 還流. 濃縮物を AcOEt で抽出. 10% HCl, H₂O で順次洗滌後濃縮し, 希 EtOH で再結晶. mp 111.5—112.5° の無色針状晶を得る. Anal. Calcd. C₂₀H₃₁O₂N: C, 75.67; H, 9.84; N, 4.41. Found: C, 75.62; H, 9.79; N, 4.36.

syn および anti 型の分離^{15b,c)} はベンゼン-AcOEt (6:1) を展開溶媒とする preparative TLC で行なった.

anti 型: アセトン-ヘキサンで再結晶. mp 134.5—135.5° の無色針状晶を得る. IR cm⁻¹: $\nu_{C=N}$ 1634 (KBr). $[\alpha]_D^{25}$: +161.4° ($c=0.19$, CHCl₃).

syn 型: アセトンで再結晶. mp 189—190° の無色針状晶を得る. IR cm⁻¹: $\nu_{C=N}$ 1630 (KBr). $[\alpha]_D^{25}$: +220.5° ($c=0.13$, CHCl₃).

(2) Estrone Methyloxime^{7,15d)}—Estrone 300 mg, MeONH₂·HCl 300 mg を EtOH 40 ml に溶解し, これに H₂O 6 ml に AcONa 800 mg を溶かした溶液を加え 18 hr 還流. AcOEt で抽出, 再結晶. mp 229.5° の無色針状晶を得る. IR cm⁻¹: $\nu_{C=N}$ 1659 (KBr). $[\alpha]_D^{25}$: +91.2° ($c=0.17$, CHCl₃). Anal. Calcd. C₁₉H₂₅O₂N: C, 76.22; H, 8.42; N, 4.68. Found: C, 76.14; H, 8.28; N, 4.49.

(3) 3-Hydroxyestra-1,3,5(10)-trien-16-one Methyloxime—(2) に準じて製す. 反応終了後 EtOH を留去. 析出する結晶を汙別し, 希 EtOH で再結晶. mp 208° の無色針状晶を得る. IR cm⁻¹: $\nu_{C=N}$ 1651 (KBr). $[\alpha]_D^{25}$: -20.1° ($c=0.10$, CHCl₃). Anal. Calcd. C₁₉H₂₅O₂N: C, 76.22; H, 8.42; N, 4.68. Found: C, 76.46; H, 8.35; N, 4.58.

(4) Isoandrosterone Methyloxime—(2) に準じて製す. 反応終了後 EtOH を留去. 析出する結晶を汙別し, 希 EtOH で再結晶. mp 203.5—205.5° の無色針状晶を得る. IR cm⁻¹: $\nu_{C=N}$ 1662 (KBr). $[\alpha]_D^{25}$: +56.7° ($c=0.15$, CHCl₃). Anal. Calcd. C₂₀H₃₃O₂N: C, 75.19; H, 10.41; N, 4.38. Found: C, 75.00; H, 10.31; N, 4.32.

(5) 3 β -Hydroxy-5 α -androstane-16-one Methyloxime—(2) に準じて製す. 反応終了後 EtOH を留去. 析出する結晶を汙別し, 希 EtOH より再結晶. mp 205.5—206.5° の無色針状晶を得る. IR cm⁻¹: $\nu_{C=N}$ 1651 (KBr). $[\alpha]_D^{25}$: -73.8° ($c=0.14$, CHCl₃). Anal. Calcd. C₂₀H₃₃O₂N: C, 75.19; H, 10.41; N, 4.38. Found: C, 75.23; H, 10.26; N, 4.33.

(6) 3 β -Hydroxypregn-5-en-20-one Methyloxime—(2) に準じて製す. 反応後析出する結晶を汙別し, AcOEt-含水 EtOH で再結晶. mp 164—165° の無色針状晶を得る. IR cm⁻¹: $\nu_{C=N}$ 1669 (KBr). $[\alpha]_D^{25}$: +24.5° ($c=0.14$, CHCl₃). Anal. Calcd. C₂₂H₃₅O₂N: C, 76.47; H, 10.21; N, 4.05. Found: C, 76.19; H, 10.38; N, 4.30.

2. 装置および測定法 (1) ポーラログラフ—柳本ペン記録式ポーラログラフ 102 型を使用. 水銀滴下電極の毛細管特性は水銀柱の高さ $h=63.4$ cm のとき, 測定液 (pH 1.00) 中毎秒流出する水銀の重量 $m=1.115$ mg/sec, 滴下時間 $t=3.07$ sec (開回路) であった. 対極は飽和甘こう電極とし, 試料液は通常 2 ml を使用した. 緩衝液と混合後直ちにセットし, N₂ ガスを 15 min 通じた後, 25±0.1° で測定を行なった.

測定液の調製には Clark-Lubs 緩衝液を用い, 試料の溶解度を考慮して 50% EtOH とした. 液組成は 50% EtOH, 0.1M KCl, 0.01% ゼラチンとし, HCl 量により pH を調整した. したがって本報でいう pH は見かけの pH である.

(2) 定電位電解—柳本 VE-3 型を使用. セルは前報¹⁾ と同様である. TMO の定電位電解を行なうにあたって, まず設定電位を検討した. pH 1.5 では TMO の $E_{1/2}$ と水素波の析出電位が接近して, H⁺ の還元による電流が含まれるため n を正確に求めることができない. pH 2.4 では TMO の還元の進行に伴い H⁺ が消費され pH が高くなるため, 還元が進行しがたい. 以上の点を考慮してつぎのような条件で定電位電解を行なった. すなわち設定電位を -1.26 V (vs. S.C.E.) とし, ポーラログラフ用電解液と同一組成である pH 1.9 の電解液 10 ml を陰極室にいれ定常電流が流れていることを確かめ, TMO 2.2 mg を溶解した電解液 2 ml (脱酸素済み) を加えて電解した. 電解終了時の pH は約 2.2 であった. なお陰極水銀は被膜ができやすく電流値増大の原因となるので, 1 回ごとに汙別して被膜を除去した水銀を使用することが必要である.

3. 定電位電解生成物の同定 (2) の条件にしたがって TMO 約 35 mg を定電位電解に付した. 電解液の EtOH を留去し, 中和したのち, AcOEt で抽出, 無色結晶性物質を得た. 本物質は不安定であり, 確認のためただちにアセテートに誘導した. すなわち電解還元成績体をピリジン 0.3 ml に溶解し, Ac₂O 0.2 ml を加えて 70 hr 室温放置後, 常法どおり処理した. 得られた油状物質をシリカゲル G を用いる preparative TLC

14) 融点は柳本微量融点測定装置を使用し, 未補正. 旋光度は日本分光 DIP-SL 型自動旋光計を, 赤外吸収スペクトルは日本分光 DS-402 型赤外分光光度計を用いて測定した.

15) a) G. Drefahl, K. Ponsold, B. Schönecker, U. Rott, *Chem. Ber.*, **99**, 386 (1966); b) M.G. Horning, A.M. Moss, E.C. Horning, *Anal. Biochem.*, **22**, 284 (1968); c) S. Hara, K. Oka, Y. Ike, *Chem. & Ind.*, **1967**, 832; d) M. Heller, F.J. McEvoy, S. Bernstein, *J. Org. Chem.*, **28**, 1523 (1963).

(AcOEt-CHCl₃ (1:1)) に付し、主スポット部 (*R_f* 0.44) の吸着剤を剥取、溶出物を MeOH で再結晶し mp 145—146° の無色針状晶を得た。本品は還元成績体として予想される化合物数種のうち 3 α -aminoandrost-4-en-17 β -ol diacetate の標品に一致することを混融試験、IR スペクトル、TLC の比較により確認した。したがって電解生成物は 3 α -aminoandrost-4-en-17 β -ol である。

謝辞 本研究において貴重な標品を分与された D.K. Fukushima 博士 (Institute for Steroid Research, Montefiore Hospital, New York) に深謝します。また元素分析を担当された東北大学薬学科中央分析室の皆様にご礼申し上げます。

[薬学雑誌, 91, p. 151~158(1971)]

3·8 A New Reductone derived from D-Glucuronolactone by Alkali. I.¹⁾
Isolation of 3-Keto-4,5-dideoxy-trans-
4,5-dehydro-glucuronic Acid

MEIJI KAWATA, YUKIKO MIZUTANI (née NAKAGAWA),
 NARIKO SHINRIKI,^{2a)} MICHIIYA KIMURA
 and MORIZO ISHIDATE^{2b)}

Faculty of Pharmaceutical Sciences, Hokkaido University²⁾

(Received June 16, 1969)

An aqueous solution of D-glucuronolactone (I) produces a yellow color by alkali. This yellow substance (II) was isolated from the precipitates obtained by treating I in dimethylformamide with potassium hydroxide in methanol at 70°. It had a strong reducing character, indicating the presence of oxo-ene-diol grouping in the molecule, and gave fumaric acid (VI) and 4-oxo-glutaconic acid (IV) on periodic acid oxidation. The structure of 3-keto-4,5-dideoxy-trans-4,5-dehydro-glucuronic acid was proposed to this new reductone.

A yellow color developed when D-glucuronolactone (I) was dissolved in aqueous sodium or potassium hydroxide solutions,³⁾ while a yellow substance precipitated when it was treated with the alkali in nonaqueous solvents such as methanol, ethanol or dimethylformamide. In the alkaline solution, the yellow substance exhibited an absorption band at 420 m μ , which was relatively stable under nitrogen but faded rapidly to give a band at 280 m μ on standing under air as shown in Fig. I-A and I-B. On acidification, the yellow solution turned colorless to have a band at 340 m μ as shown in Fig. I-C, and was reversibly restored to show a band at 420 m μ on addition of the alkali. The acidic solution having a band at 340 m μ reduced promptly iodine or 2,6-dichloroindophenol sodium and produced a violet color with ferric chloride⁴⁾ to point out the presence of $-\text{CO}-\text{C}(\text{OH})=\text{C}(\text{OH})-$ grouping.⁵⁾

These properties suggest the formation of a new reductone which is different from the known reductones (λ_{max} 310 m μ in alkaline and λ_{max} 266 m μ in acidic solution) derived from pentose and hexose by alkali.⁶⁾

Treatment of I in dimethylformamide with a methanolic potassium hydroxide at 70° gave hygroscopic yellow precipitates containing potassium glucuronate as a main product, which was removed by treating them with small amount of water. The aqueous solution of the precipitates freed from most part of the by-product was acidified to pH 5.6 to afford a deep yellow crystalline compound I, decomp. 139—140°, in 6% yield, which had the formula corresponding to $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_5\text{K}$ from the result of analysis of K and of titration as a weak acid. Treat-

-
- 1) A part of this work was published before as a Communication to the Editor. M. Ishidate, M. Kimura and M. Kawata, *Chem. Pharm. Bull.* (Tokyo), **11**, 1083 (1963).
 - 2) Location: *Nishi-6-chome, Kita-12-jo, Sapporo*; a) Present address: *Government Industrial Development Laboratory, Higashi-tsukisamu, Sapporo*; b) Present address: *National Institute of Hygienic Sciences, Tamagawayoga-machi, Setagaya-ku, Tokyo*.
 - 3) W. Hach and D.G. Benjamine, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 917 (1954).
 - 4) F. Arndt, L. Loewe and E. Ayca, *Chem. Ber.*, **85**, 1150 (1952); *ibid.*, **84**, 336 (1951); S.B. Eistert, F. Arnemann and F. Haupter, *Chem. Ber.*, **88**, 951 (1955).
 - 5) H. von Euler and H. Hasselquist, *Chem. Ber.*, **88**, 991 (1955).
 - 6) H. von Euler and C. Martius, *Ann. Chem.*, **505**, 73 (1933); H. von Euler, H. Hasselquist and G. Hanshoff, *Z. Naturforschg.*, **86**, 636 (1953); D. Nomura, S. Adachi, K. Yamafuji and H. von Euler, "Grundlagen der Reduktion-Chemie und Biochemische Ergebnisse an Ascorbinsäure", Uchida Rokakuho, (Tokyo), 1960, p. 92.

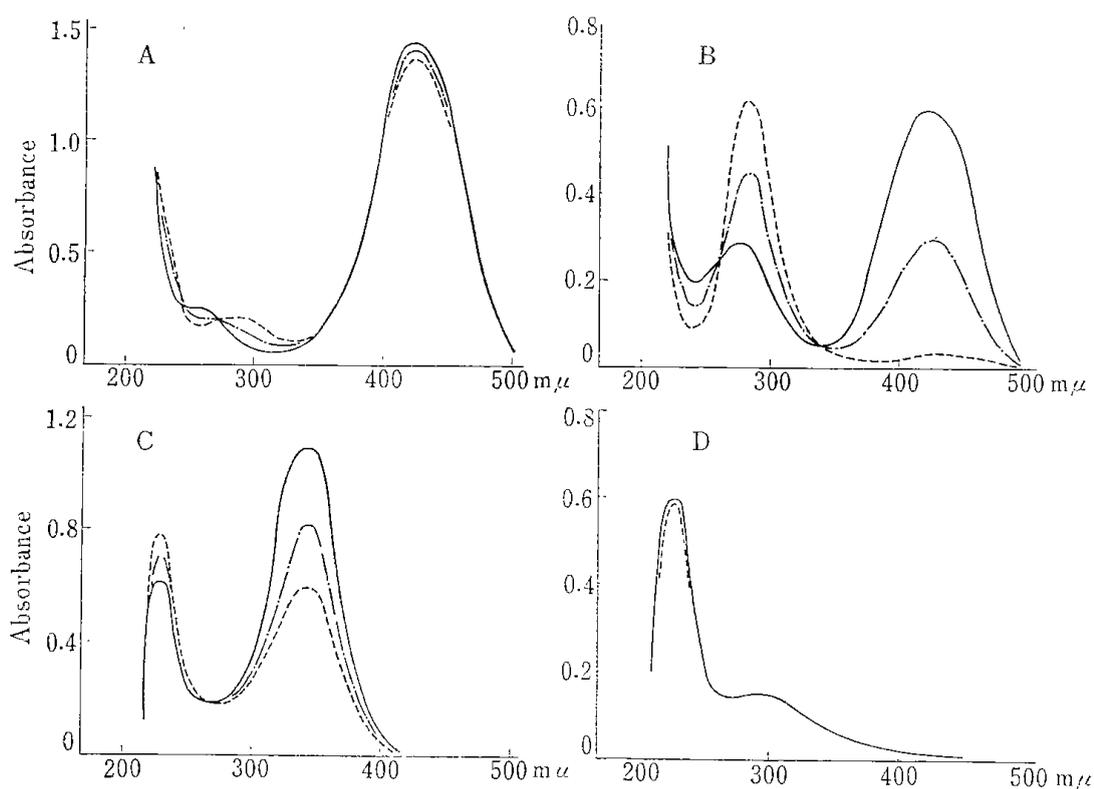


Fig. 1. Absorption Spectra of the Yellow Substance Derived from D-Glucuronolactone by Alkali

- A: 5 mg of D-glucuronolactone in 3 ml of 0.1N NaOH under nitrogen (— · — ·: 1 min, — — —: 2.5 min, · · · · ·: 10 min).
 B: 10 mg of D-glucuronolactone in 3 ml of 0.1N NaOH under air (— — —: 0.5 min, — · — ·: 1.5 min, · · · · ·: 3.5 min).
 C: 5 mg of D-glucuronolactone in 3 ml of 0.1N NaOH was kept at 20° for 10 min under nitrogen and acidified by addition of 0.05 ml of conc. HCl (— — —: 0.5 min, — · — ·: 10 min, · · · · ·: 20 min).
 D: 5 mg of D-glucuronolactone in 3 ml of 0.1N NaOH was kept at 20° for 6.5 min under air followed by addition of 0.05 ml of conc. HCl (— — —: 0.5 min, — — —: 6 min).

ment of the compound I with concentrated hydrochloric acid gave yellow needle crystals (II), $C_6H_6O_5$, $[\alpha]_D^{20}$ 0° ($c=10$, methanol), mp 163° (decomp.), which exhibited an absorption band at 420 $m\mu$ in alkaline and at 340 $m\mu$ in acidic solution, thus showing the identical absorption bands with those indicated in Fig. 1.

It produced also an intensive violet color with ferric chloride. The infrared (IR) spectra of the compound I and II are shown in Fig. 2. In the regions 1600—1700 cm^{-1} , the compound I gave the absorption bands at 1624, 1655, and 1698 cm^{-1} , and II gave those at 1595, 1623, 1641, 1655 and 1682 cm^{-1} . These absorption bands are in the regions corresponding to the C=O stretching vibration of α,β -unsaturated carbonyl and α,β -unsaturated carboxyl grouping or carboxylate ion respectively.

One mole of iodine or 2,6-dichloroindophenol sodium was reduced rapidly on titrating II suspended in cold water, while a far smaller amount than one

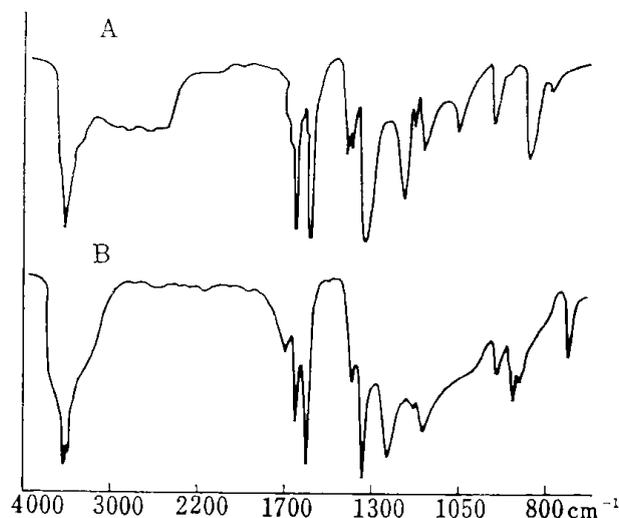
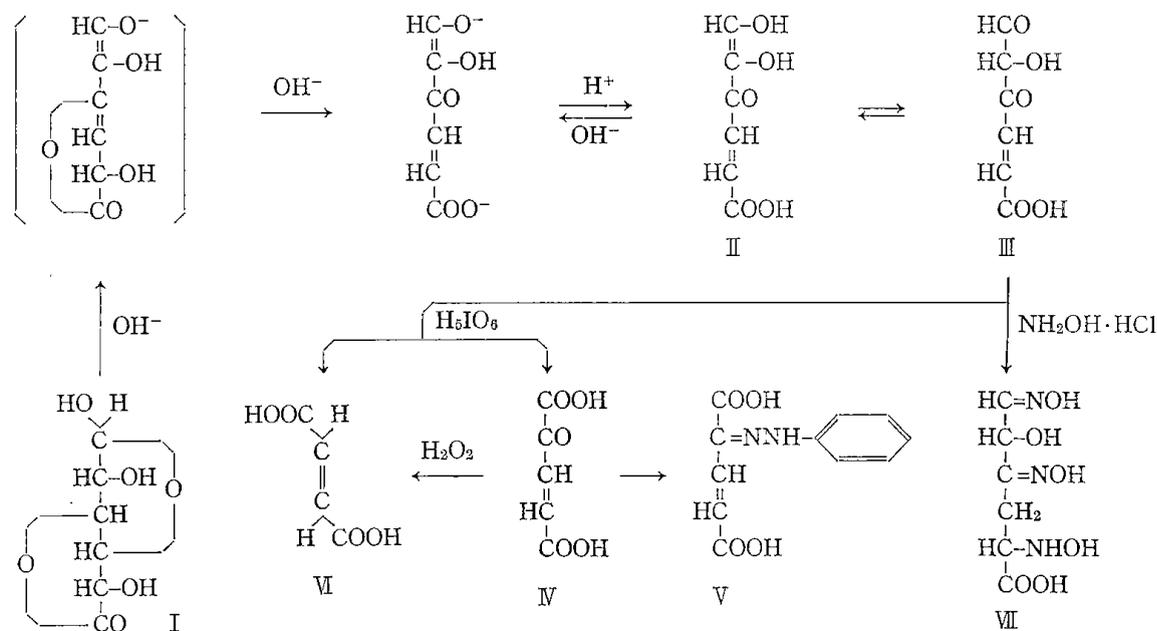


Fig. 2. Infrared Spectra of II and Compound I in KBr Disk

A: II, B: compound I

mole of these reagents was consumed when the titration was carried out after complete dissolution of II in water. Furthermore, on the titration of II suspended in cold water with sodium hydroxide, the first sharp break was observed on the addition of one equivalent of the base on account of the carboxyl group, while the second broad break appeared on adding a far less equivalent mole due to the ene-diol grouping. These facts suggest that the ene-diol form (II) is rapidly convertible into the α -ketol form (III) with a certain equilibrium in solution.

Oxidation of II with periodic acid at room temperature gave fumaric acid (VI), while at -10° , 4-oxo-glutaconic acid (IV) which was titrated as a dibasic acid and afforded phenylhydrazone (V) and (VI) on treatment with phenylhydrazine and hydrogen peroxide respectively. On the other hand, II reacted with three moles of hydroxylamine in acidic solution affording a colorless crystalline compound, $C_6H_{11}O_6N_3$, mp 149° , which was titrated as a monobasic acid. This compound is assumed to have the formula (VII) by the fact that an α,β -unsaturated carbonyl grouping is known to react with two moles of hydroxylamine to give a β -oxyamino-oxime.⁷⁾ The formation of fumaric acid on the oxidation of II suggests the *trans*-form about the ethylenic linkage. From the results obtained above it is concluded that the structure of II would be 3-keto-4,5-dideoxy-*trans*-4,5-dehydro-glucuronic acid. A possible reaction process involved in the formation of II from I by alkali is shown in Chart 1.



Experimental

Preparation of the Compound I—100 ml of 15% methanol solution of KOH was placed in 200 ml flask, and kept at 70° . 50 ml of 25% dimethylformamide solution of I was heated to 70° , and added to the above alkaline solution under stirring with the Hershberg's wire stirrer by which precipitates were finely crushed out immediately to minimize the decomposition of the compound I. A few minutes later, the flask was cooled by an ice-salt bath. The resulting yellow precipitates were filtered, washed with MeOH, and rinsed with 20 ml of H_2O . Most potassium glucuronate included in the precipitates was removed to the aqueous layer. The remaining gum was dissolved in 50 ml of H_2O under nitrogen. On dropwise addition of concentrated HCl at 0° , the yellow substance was separated as fine needle crystals of deep yellow metallic luster, decomp. 139 – 140° , hardly soluble in cold H_2O and MeOH, washed with cold H_2O , and dried under reduced pressure. The yield was 0.7 g. Recrystallization from various solvents was failed due to marked decomposition. Two samples of the different preparation gave the following analyses.

7) C. Harries and F. Lehmann, *Ber.*, 30, 320, 2726 (1897); C. Harries and L. Jablonski, *Ber.*, 31, 1371 (1898).

1) Analysis of K. *Anal.* Calcd. for $C_{12}H_{11}O_{10}K$ ($C_6H_5O_5 \cdot C_6H_5O_5K$): K, 11.02. Found: No. 1, 11.23; No. 2, 11.39.

2) Potentiometric titration with 0.1N NaOH as a monobasic acid. 54.9 mg (No. 1) and 51.5 mg (No. 2) of the compound 1 consumed 1.517 and 1.294 ml of 0.1N NaOH respectively; Molecular weight: Calcd. for $C_{12}H_{11}O_{10}K$: 354.3. Found: 362 (No. 1) and 398 (No. 2).

Isolation of the compound 1 from both aqueous and nonaqueous alkaline solution at room temperature was failed due to its extremely low yield and rapid decomposition.

Isolation of 3-Keto-4,5-dideoxy-*trans*-4,5-dehydro-glucuronic Acid (II)—0.8 g of the compound 1 was suspended in 10 ml of concentrated HCl and kept at 0° for 10 min under stirring. The deep yellow crystals of the compound 1 changed to pale yellow. The resulting fine needle crystals were collected and washed with cold H_2O and dried. Recrystallization from dioxane gave 0.5 g of II as yellow needles, mp 163° (decomp.). $[\alpha]_D^{25} 0^\circ$ ($c=10$, MeOH). *Anal.* Calcd. for $C_6H_6O_5$: C, 45.58; H, 3.83. Found: C, 45.54; H, 3.76.

Titration of II with Iodine—a) The following samples were weighed into 50 ml flasks, suspended in 20 ml of H_2O at 0°, and titrated with 0.1N iodine solution using 5% starch solution as an indicator. 50.3, 51.0 mg of II consumed 6.49, 6.22 ml of 0.1N iodine; Found mole equivalent: 1.02 and 0.99 respectively.

b) In the case that II was dissolved in H_2O or in a buffer solution of pH 7.0 before titration, 0.4 to 0.7 mole of iodine was consumed, depending on the experimental conditions, such as solvent system, temperature and titration time, indicating no distinct titration end point.

c) 50 mg of II was weighed into a glass-stoppered flask, suspended in 30 ml of H_2O , and dissolved by adding 2 ml of 2N NaOH. After addition of 15 ml of 0.1N iodine, the solution was acidified with 2 ml of 2N HCl, and titrated with 0.1N sodium thiosulfate. Mole of iodine consumed was 1.5. On addition of 0.1N iodine in this case, yellow precipitates appeared rapidly. Recrystallization from EtOH gave crystals of mp 120° which decomposed with evolution of iodine. The IR spectrum was identical with that of iodoform.

Titration of II with 2,6-Dichloroindophenol Sodium—a) Each of the following samples was suspended in 20 ml of H_2O at 0° and titrated with 0.01M 2,6-dichloroindophenol sodium which was standardized with pure L-ascorbic acid. 6.21 mg, 5.73 mg of II consumed 4.31, 3.81 ml of 0.01M 2,6-dichloroindophenol; Found mole equivalent: 1.10 and 1.05 respectively.

b) In the case that II was dissolved in H_2O or in a buffer solution of pH 7.0 before titration, 0.4 to 0.7 mole of 2,6-dichloroindophenol sodium was consumed, according to the experimental conditions as in the case with iodine.

Titration of II with 0.1N NaOH—Each of the following samples was dissolved in 30 ml of 50% MeOH. The molecular weight was estimated as a monobasic acid at the first sharp break on the titration curve with 0.1N NaOH. 30.5, 30.2 mg of II consumed 1.894 and 1.875 ml of 0.1N NaOH respectively; Molecular weight: Calcd. for $C_6H_6O_5$: 158.1. Found: 161.1 and 161.0.

Oxidation of II with Periodic Acid to Fumaric Acid (VI)—2 g of II was suspended in 10 ml of H_2O and 10 ml of 25% aqueous periodic acid solution was added dropwise at room temperature. A vigorous reaction proceeded under production of iodine vapor. After standing overnight, separated iodine was filtered off, and the resulting solution was evaporated to dryness under reduced pressure. The residual solid was recrystallized from H_2O to give 0.8 g of colorless needles sublimating at about 270°. The IR spectrum was identical with that of fumaric acid (VI). *Anal.* Calcd. for $C_4H_4O_4$: C, 41.37; H, 3.47. Found: C, 41.35; H, 3.45.

Oxidation of II with Periodic Acid to 4-Oxo-glutaconic Acid (IV)—1.5 g of finely powdered II was added to 50 ml of 3% aqueous periodic acid solution under stirring at -10° for 30 min. Separated iodine was filtered off, and the resulting solution was extracted with ether, dried over anhyd. Na_2SO_4 and evaporated under reduced pressure at room temperature. The residual solid was recrystallized from ether to give 0.2 g of IV as yellow needles, mp 125° (decomp.). *Anal.* Calcd. for $C_5H_4O_5$: C, 41.68; H, 2.80. Found: C, 41.83; H, 2.89.

Titration of IV with 0.1N NaOH: 21.3 mg of IV was dissolved in 30 ml of H_2O and titrated with 2.939 ml of 0.1N NaOH. There was only one sharp break in the titration curve, but the molecular weight was calculated as a dibasic acid, in the consideration of the elemental analysis result. Molecular weight: Calcd. for $C_5H_4O_5$: 144.08. Found: 144.9.

Reaction of IV with Phenylhydrazine—A solution of IV (0.5 g) in 10 ml of H_2O was added to 10 ml of 3% aqueous phenylhydrazine hydrochloride solution. After standing for 30 min at room temperature, the resulting precipitates were filtered off and dried. Recrystallization from 75% EtOH gave 0.5 g of V as orange-yellow needles, mp 165° (decomp.). *Anal.* Calcd. for $C_{11}H_{10}O_4N_2$: C, 56.41; H, 4.30; N, 11.96. Found: C, 56.67; H, 4.51; N, 11.98.

Titration with 0.1N NaOH: The following samples of V in 30 ml of a mixture of dimethylformamide and H_2O (1:1) were titrated with 0.1N NaOH. The molecular weight was calculated as a dibasic acid. 30.9, 33.2 mg of V consumed 2.570 and 2.723 ml of 0.1N NaOH respectively; Molecular weight: Calcd. for $C_{11}H_{10}O_4N_2$: 234.2. Found: 240.5 and 243.8.

Reaction of IV with Hydrogen Peroxide to Fumaric Acid (VI)—20 mg of IV was suspended in 5 ml of H_2O and added to 0.3 ml of 30% H_2O_2 at room temperature. A colorless product precipitated rapidly.

Recrystallization from H₂O gave needles sublimating at 270°. The IR spectrum was identical with that of fumaric acid.

Reaction of II with Hydroxylamine Hydrochloride—0.3 g of II was suspended in 10 ml of H₂O and added to a hydroxylamine hydrochloride solution (1 g in 5 ml of H₂O) under nitrogen. A clear solution was obtained in 5 min under stirring. A crystalline product was separated on standing at room temperature for 1 hr. Recrystallization from 50% EtOH gave 0.2 g of VII as colorless granular crystals, mp 149° (decomp.). The ethanol solution of VII had a blue fluorescence. *Anal.* Calcd. for C₆H₁₁O₆N₃: C, 32.58; H, 5.01; N, 19.00. Found: C, 32.72; H, 5.12; N, 18.34.

Titration with 0.1N NaOH: The samples of VII were dissolved 30 ml of 50% EtOH, and titrated with 0.1N NaOH as a monobasic acid. 50.8, 52.3 mg of VII consumed 2.303 and 2.383 ml of 0.1N NaOH respectively. Molecular weight: Calcd. for C₆H₁₁O₆N₃: 221.7. Found: 220.6 and 219.4.

Acknowledgement The authors are indebted to the Tokyo Biochemical Research Foundation for generous support of the work, Messrs. Takehisa Kawaragi and Yasuhito Kawai for their eager cooperation, and Mrs. T. Tohma and Miss A. Maeda of the analytical laboratory of this Faculty for the analysis.

{ Chem. Pharm. Bull., 18, p. 50~54(1970) }

3·9 A New Reductone derived from D-Gluculonolactone by Alkali. II.¹⁾ Further Studies on the Properties of the Reductone

MEIJI KAWATA, YUKIKO MIZUTANI (née NAKAGAWA),
NARIKO SHINRIKI,^{2a)} MICHIIYA KIMURA
and MORIZO ISHIDATE^{2b)}

Faculty of Pharmaceutical Sciences, Hokkaido University²⁾

(Received June 16, 1969)

3-Keto-4,5-dideoxy-*trans*-4,5-dehydro-glucuronic acid is to exhibit various tautomeric forms in the solution. The possible tautomerism in acidic and alkaline medium was discussed on the basis of polarographic and absorption spectrographic data. Oxidation of the reductone by oxygen in alkaline solution gave disodium 2,3-diketo-4,5-dehydro-adipate, while oxidation of the reductone with iodine in acidic solution gave 4,5,6-trioxo-2,3-dehydro-caproic acid which was isolated as bisphenylhydrazone.

In the preceding paper¹⁾ the authors described that a reductone isolated from the reaction-product of D-glucuronolactone with potassium hydroxide has the structure of 3-keto-4,5-dideoxy-*trans*-4,5-dehydro-glucuronic acid. It was predicted that the reductone has an ene-diol grouping in the molecule on account of its strong reducing power and the color reaction with ferric chloride in acidic solution. In the present polarographic study carried out excluding air, it was found that the reductone gave a marked anodic wave, thus affording a further evidence on the presence of an ene-diol grouping. The decrease of anodic wave and the increase of reduction wave in acidic solution during the time course suggested gradual transformation of the ene-diol to a α -ketol grouping (Fig. 2). This suggestion was supported by the absorption spectral data. Thus, in acidic solution, the intensity of an absorption band of the reductone at 340 $m\mu$ decreased with an increase of that of another band at 230 $m\mu$ (Fig. 1-A). Shift of the absorption band at 340 $m\mu$ to 390—400 $m\mu$ in neutral or alkaline solution as shown in Fig. 1-B, C, and D might be due to the dissociation of one of the two hydroxyl groups in the reductone, and that to 418—420 $m\mu$ in the more alkaline solution than 0.1N sodium hydroxide solution might be due to the dissociation of the two hydroxyl groups. Furthermore, the appearance of an absorption band at 280 $m\mu$ (Fig. 1-E) on the oxidation of the reductone by oxygen in alkaline solution would account for the formation of 2,3-diketo-4,5-dehydro-adipic acid (VII).

Oxidation of the reductone by iodine in acidic solution gave 4,5,6-trioxo-2,3-dehydro-caproic acid (VIII) which was isolated as the bisphenylhydrazone (IX).

Experimental

Ultraviolet and Visible Spectra of the Reductone—1) In Nonaqueous Solvent: The reductone exhibited a high-intensity band near 340 $m\mu$ and a low-intensity band at 415 $m\mu$ as shown in Table I. The intensities of these absorption bands decreased rapidly on standing in all the solvents used in the experiment even under nitrogen.

2) In Aqueous Solution: The following buffer solutions were used; 1/15 mole KH_2PO_4 - Na_2HPO_4 buffer solutions of pH 5.0—9.0, 1/15 mole Na_2HPO_4 - NaOH buffer solutions of pH 10.0—12.0, 0.1N HCl and 0.1N

1) Part I: M. Kawata, Y. Mizutani, N. Shinriki, M. Kimura and M. Ishidate, *Chem. Pharm. Bull.* (Tokyo), **18**, 50 (1970).

2) Location: *Nishi-6-chome, Kita-12-jo, Sapporo*; a) Present address: *Government Industrial Development Laboratory, Higashi-tsukisamu, Sapporo*; b) Present address: *National Institute of Hygienic Sciences, Tamagawayoga-machi, Setagaya-ku, Tokyo*.

TABLE I. Absorption Spectra of the Reductone in Nonaqueous Solvents

Solvent	λ_{\max} , m μ (ϵ)	λ_{\max} , m μ (ϵ)
Acetone	343 (33200)	415 (400)
Ethylacetate	345 (41700)	415 (500)
Methanol	345 *	*
Ethanol	345 (35500)	415 (600)
Dioxane	338 (25900), 349 (27600)	*
Pyridine	356 (31700)	*

All absorption spectra were obtained in 45 sec. after dissolving I in solvents.

* Too rapid decrease in absorption band.

NaOH. 1.0 mg of the reductone was dissolved in 1.5 ml of MeOH, diluted to 100 ml with a buffer solution for the measurement of the absorption bands at 230 and 346 m μ (A and B in Table II) in acidic solution, and to 50 ml with a buffer solution for the absorption bands at 220, 280 and 400 m μ (C, D and E in Table II) in alkaline solution. The absorption spectra measurements were carried out on Hitachi Recording Spectrophotometer EPS-3T.

In 0.1N HCl and buffer solutions of pH 5.0, 6.0 and 7.0, two absorption bands were observed: a high-intensity band at 339—342 m μ decreased rapidly while a low-intensity band at 230 m μ increased ($\epsilon=5200$ in 0.1N HCl after standing at room temperature for 24 hr) under both nitrogen and air. The case of 0.1N HCl is shown in Fig. 1-A. In the more alkaline solution than pH 7.0, another band at 400—420 m μ was observed. This band was more weak than a band at 340 m μ at pH 7.5 (Fig. 1-B), which was observed as a shoulder of the band at 400 m μ at pH 8.0 (Fig. 1-C). In the more alkaline solution than pH 9.0, the reductone produced a band at 280 m μ , which did not appear under nitrogen (Fig. 1-D) together with the decrease of the bands at 400 m μ and 220 m μ under air (Fig. 1-E). The band at 400 m μ in buffer solutions of pH 7.0—12.0 shifted to 418 m μ in 0.1N NaOH. The effect of pH on the five absorption bands is shown in Table II.

TABLE II. Effect of pH on Absorption Maxima of the Reductone

Absorption band	λ_{\max} , m μ									
	pH									
	0.1N HCl	5.0	6.0	7.0	8.0	9.0	10.0	11.0	12.0	0.1N NaOH
A	230	230	230	230						
B	339	340	340	342						
C				220	220	220	220	220	220	220
D						278	280	280	280	280
E				390	393	395	395	395	400	418

Polarography of the Reductone—5.0 mg of the reductone was dissolved in 25 ml McIlvain buffer of pH 3.0 and 5.0, and nitrogen was bubbled for 12 min at $25 \pm 0.2^\circ$. The polarograms were obtained on Yanagimoto Pen-recording Polarograph Model P-B4 (at $D=1$, $S=0.080 \mu\text{A}/\text{mm}$). The results are shown in Fig. 2 and Table III.

Preparation of Disodium 2,3-Diketo-4,5-dehydro-adipate (VII)—After bubbling of oxygen through 4.8 ml of 0.2N NaOH for 5 min, a solution of the reductone (50 mg) in 5 ml MeOH was added, and the bubbling was further continued for 20 min at 0° . Then, pH of the solution was adjusted to 7.0 by addition of Amberlite IR-120 (H^+). After filtration of the ion exchanger, the resulting pale yellow solution was concentrated to 2 ml under reduced pressure at 30° , and 10 ml of EtOH was added, and again concentrated to 3 ml. Yellow precipitates were filtered off after standing for 2 hr at 0° , washed with EtOH, and dried to give VII, decomp. $95-97^\circ$. *Anal.* Calcd. for $\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_6\text{Na}_2$: Na, 21.28. Found: Na, 21.54.

Reaction of 4,5,6-Trioxo-2,3-dehydro-caproic Acid (VIII) with Phenylhydrazine—4 ml of 1N iodine solution was added dropwise to a solution of the reductone (300 mg) and CH_3COONa (600 mg) in 3 ml MeOH at 0° , then 1 ml of phenylhydrazine was added under stirring. The resulting gum was washed with EtOH, and the reaction product hardly soluble in EtOH was obtained as red crystals, decomp. $154-155^\circ$. *Anal.* Calcd. for $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N}_4$: C, 64.27; H, 4.80; N, 16.66. Found: C, 64.21; H, 5.13; N, 16.49.

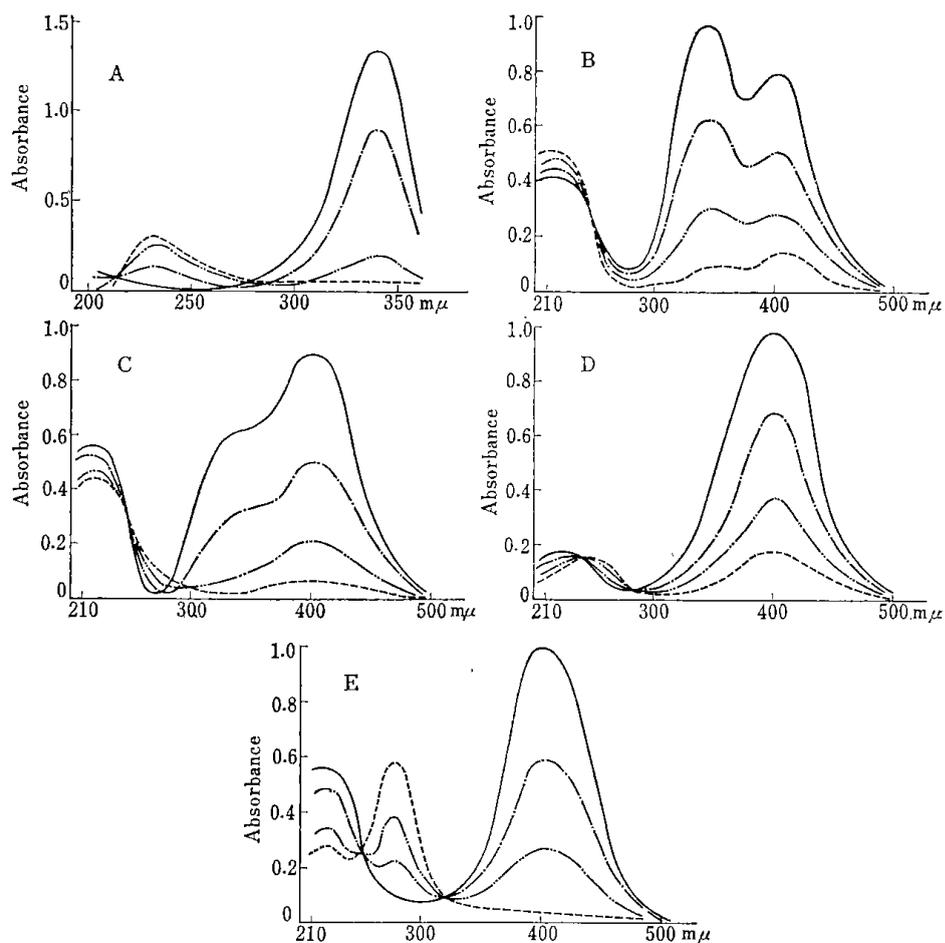


Fig. 1. Absorption Spectra of the Reductone under Nitrogen except E

A: in 0.1N HCl (—: 45 sec, - · - : 30 min, - · · - : 210 min, - - - - : 23 hr),
 B: in solution of pH 7.5 (—: 2 min, - · - : 3 min, - · · - : 6 min, - - - - : 9 min),
 C: in solution of pH 8.0 (—: 2 min, - · - : 3 min, - · · - : 6 min, - - - - : 14 min),
 D: in solution of pH 10.0 (—: 45 sec, - · - : 1 min, - · · - : 2 min, - - - - : 6 min),
 E: in solution of pH 10.0 under air (—: 45 sec, - · - : 1.5 min, - · · - : 2.5 min, - - - - : 30 min)

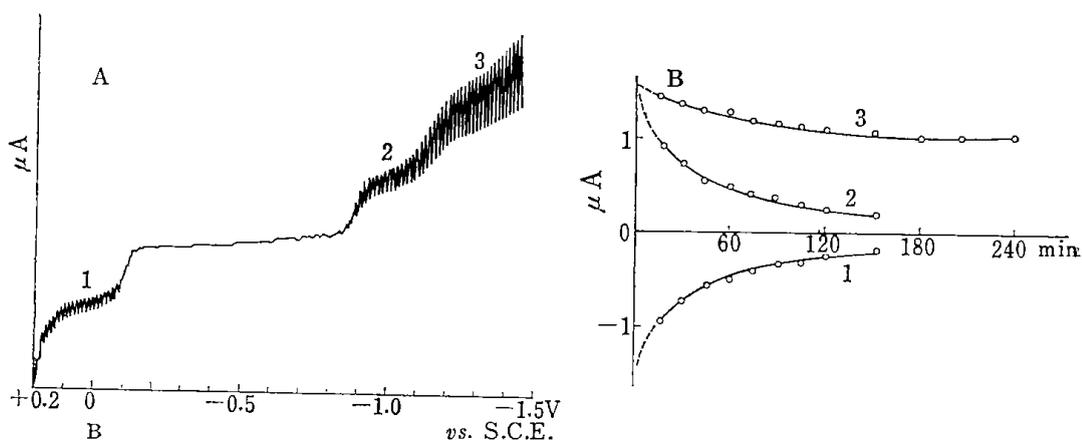


Fig. 2. A: Polarogram of the Reductone under Nitrogen in the Buffer Solution of pH 5.0; B: Time Course of the Polarographic Wave Heights

1: anodic wave, 2: first reduction wave, 3: second reduction wave

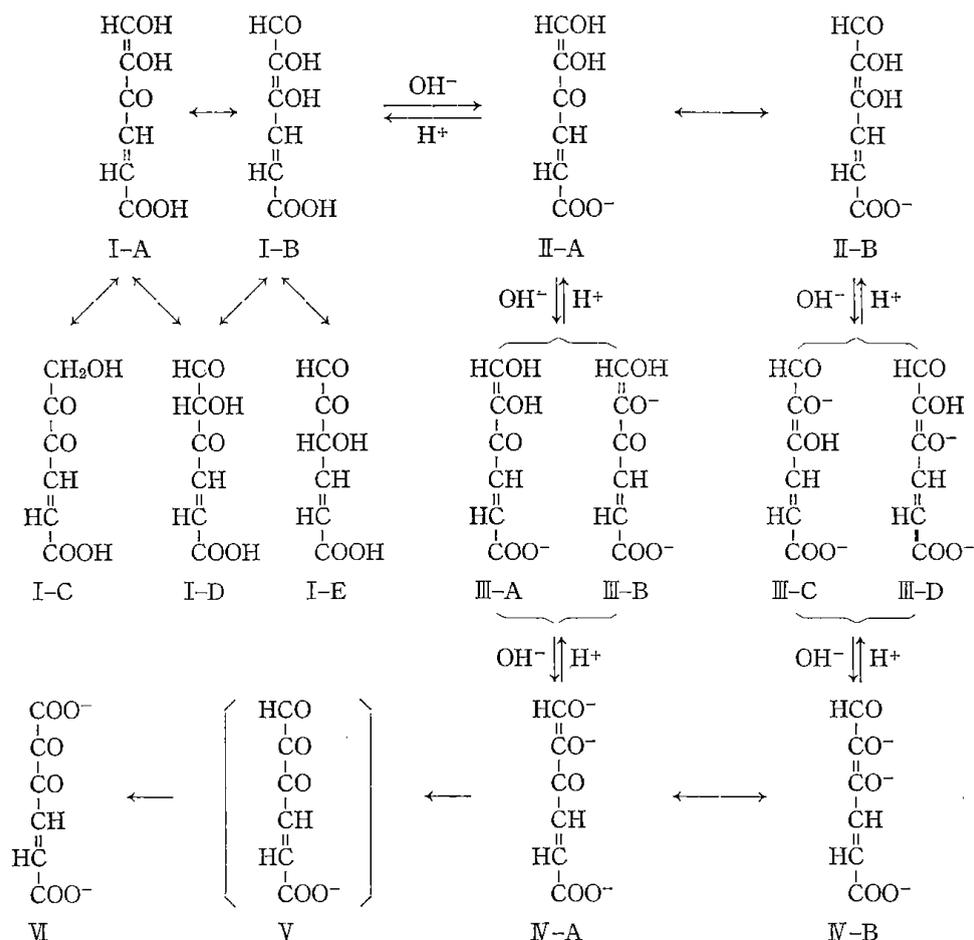
TABLE III. Half-wave Potentials of the Reductone in the Buffer Solutions of pH 3.0 and 5.0

pH	$E_{1/2}$ (Volts) vs. S.C.E.		
	Oxidation wave	Reduction	
		First wave	Second wave
3.0	+0.05	-0.73	-1.05
5.0	-0.10	-0.89	-1.16

Results and Discussion

On the Structure of the Reductone in Acidic Solutions

The reductone has an absorption band at a longer wave length (λ_{\max} 340 $m\mu$ in acidic solution and λ_{\max} 338–356 $m\mu$ in nonaqueous solvents as shown in Table I and II) than that of L-ascorbic acid (λ_{\max} 245 $m\mu$ at pH 2.0 and λ_{\max} 265 $m\mu$ at pH 6.4)³⁾ and triose reductone, HCO-C(OH)=CH(OH) (λ_{\max} 266 $m\mu$ in acidic solution and λ_{\max} 310 $m\mu$ in alkaline solution).⁴⁾ The assignment of the absorption band at 340 $m\mu$ to formula (I-A) or (I-B) is supported by the



3) P. Karrer, H. Salomon, R. Morf and K. Schöpp, *Biochem. Z.* **258**, 8 (1933); G. Carteni, *Helv. Chim. Acta*, **21**, 1031 (1938).

4) H. von Euler, H. Hasselquist and G. Hanshoff, *Z., Naturforschg.*, **86**, 636 (1953).

known relation between structure and location of the absorption maximum, that is, a compound containing a conjugated dienone substituted with two hydroxyl groups would have a calculated absorption band at $333\text{ m}\mu$ in ethanol.⁵⁾

On the other hand, the decrease in the polarographic anodic wave of the reductone in a solution of pH 5.0 in Fig. 2 as well as pH 3.0, accounts for the change of $-\text{C}(\text{OH})=\text{C}(\text{OH})-$ in I-A or I-B to a $-\text{CO}-\text{CH}(\text{OH})-$ grouping in acidic solutions on standing. This fact is consistent with the result obtained on the titration of the reductone with iodine and 2,6-dichloroindophenol sodium as mentioned in the preceding paper.¹⁾ The decrease in the first reduction wave and the increase in the second reduction wave correspond to the change of a more easily reducible conjugated dienone grouping in I-A or I-B to a less easily reducible carbonyl group in I-C, I-D or I-E as shown in Chart 1. In consideration of tautomerism, formulas (I-C, D and E) are possible in acidic solution as in the case of methylreductone.⁶⁾ The presence of I-D is supported by the fact that the reductone reacted with three moles of hydroxylamine in acidic solution as reported in the preceding paper.¹⁾ The increase in the intensity of the absorption band at $230\text{ m}\mu$ (band A in Table II) in acidic solutions might be ascribed to the transformation of I-A or I-B to I-C or I-D, not to I-E, in comparison with ethyl 4-oxo-2-pentenoate ($\lambda_{\text{max}} 220\text{ m}\mu$, $\log \epsilon=4.1$ in EtOH)⁷⁾ and 3-oxo-6,7-secocholest-4-ene-6,7-dienic acid ($\lambda_{\text{max}} 236\text{ m}\mu$, $\log \epsilon=4.0$ in EtOH),⁸⁾ $\text{p}K_{\text{a}1}=3.1$ and $\text{p}K_{\text{a}2}=7.0$ for the reductone were obtained by the titrimetric method. The former corresponds to the carboxyl group of the reductone in comparison with fumaric acid ($\text{p}K_{\text{a}1}=3.0$, $\text{p}K_{\text{a}2}=4.1$) and 4-oxo-glutaconic acid ($\text{p}K_{\text{a}1}$, $\text{p}K_{\text{a}2}=3.2$). On the complete transformation of (I-A or B) to (II-A or B) in a solution of pH 5.0, no shift was observed in absorption maximum as shown on band B in Table II.

On the Structure of the Reductone in Neutral and Alkaline Solutions

Bathochromic displacement by $60\text{ m}\mu$ on absorption maximum of the reductone between $\lambda_{\text{max}} 400\text{ m}\mu$ (band E in Table II) in alkaline solution and $\lambda_{\text{max}} 340\text{ m}\mu$ (band B in Table II) in acidic solution, is in good agreement with the displacement by $44\text{ m}\mu$ in the case of triose reductone due to the dissociation of its ene-diol grouping in alkaline solution. $\text{p}K_{\text{a}2}=7.0$ for the ene-diol grouping of the reductone obtained by the titrimetric method is also compatible with the result from the absorption spectral data that the concentration of the reductone represented in formulas (II-A and B) is nearly identical with that in formulas (III-A to D) in solution of pH 7.0. In 0.1 N NaOH and in the more alkaline solutions, the reductone has an absorption band at $\lambda_{\text{max}} 418$ to $420\text{ m}\mu$ (band E in Table II), and then might exist in formula (IV-A) or (IV-B). In the more alkaline solution than pH 8, the absorption band at $280\text{ m}\mu$ (band D in Table II) increased under air, not nitrogen, as shown in Fig. I-E, on account of the oxidation of (IV-A or B) to VI. Disodium 2,3-diketo-4,5-dehydro-adipate (VII) which has an absorption band at $280\text{ m}\mu$ in alkaline solution, was isolated by the oxidation of the reduc-

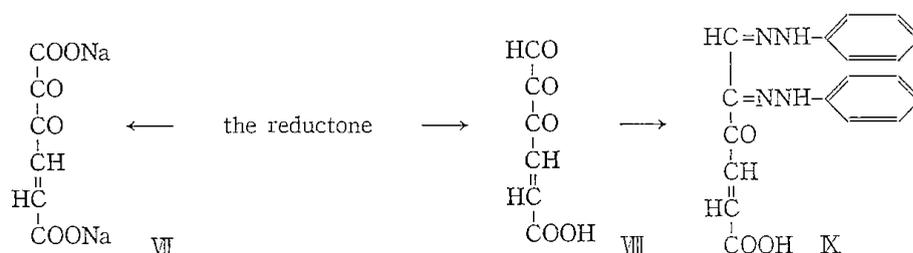


Chart 2

5) L.F. Fieser and M. Fieser, "Natural Products Related to Phenanthrene," 3rd ed., Reinhold Publishing Corp., New York, 1949.

6) G. Hesse and H. Stahl, *Chem. Ber.*, **89**, 2424 (1965).

7) S. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 4304 (1950).

8) L.F. Fieser, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 4386 (1951).

tone with oxygen in aqueous methanol solution of NaOH. The reductone was oxidized to VIII by iodine in acidic solution. Treatment of VIII with two moles of phenylhydrazine gave bisphenylhydrazone which was assumed to have formula (IX) as shown in Chart 2.

Acknowledgement The authors are indebted to the Tokyo Biochemical Research Foundation for generous support of the present work, Messrs. Takehisa Kawaragi and Yasuhito Kawai for their eager cooperation, and Mrs. T. Tohma and Miss A. Maeda of the analytical laboratory of this Faculty for the analysis.

[Chem. Pharm. Bull., 18, p. 50~54(1970)]

第4章 高速中性子による放射化分析法の研究

4.1 ま え お き

中性子は荷電を持たないので容易に原子核に近づき衝突して放射性核種を生成する。その放射能を測定して分析するのが中性子による放射化分析法である。現在利用できる中性子源としては原子炉からの熱中性子が最も強力であり極微量分析に適しているが、原子炉のない研究室の利用は容易でないし、また短寿命の放射性核種の現場分析への利用は不可能である。一方エネルギーが14 MeVにおよぶ高速中性子を利用する放射化分析法は、現在の所その適用範囲が限定され、また必ずしも高感度と言えないが、1) 必要に応じて中性子を発生できる小型装置の開発が進みつつあること、2) 熱中性子では放射化困難な軽元素の分析に特に有利であること、3) 短寿命の核種を対象とする場合が殆どであるので、分析後試料の放射能は急速に消滅し、その取り扱いが極めて安全かつ容易であることなど優れた特徴を持つ。このような特徴に着目し、石炭中有機性酸素の迅速定量法および汚染水中のフッ素の微量定量法の確立を期して昭和44年度より47年度までの4ヵ年間、原子力平和利用に関する特別研究として実施されたのが本研究である。前者の定量法は当所において開設以来実施してきた石炭の高度利用、特に石炭の水素化分解反応(石炭液化)において石炭中の有機性酸素は所要水素量および反応生成物の分布を支配する大きな因子と考えられる点で重要であり、また後者のフッ素定量法は現在のきびしい公害対策上、国立試験研究機関として確立すべき分析法と判断したからである。

昭和44年度東芝製14 MeV中性子放射化分析装置を導入、整備した後、昭和45年度から分析法の研究を開始した。当時高速中性子による酸素放射化分析法は鉄鋼中酸素の迅速定量法として実用化されつつあったが、装置の安定度特に中性子発生量の安定度が十分とは言えず、また共存元素の分析結果に与える影響は十分研究されていなかった。4.2は放射化分析法による有機物中酸素定量法の系統誤差が、水素、炭素など共存する元素の種類よりも、試料の密度によることを明らかにするとともに、系統誤差を小さくするには試料をパラフィンで希釈することが極めて実用的かつ効果的であることを示したものであり、本研究により相対系統誤差2%以下と言う信頼度の高い分析法が確立された。

4.3の内容は、この研究を基として、石炭の高圧水素化分解生成物中の酸素定量を研究した成果に関するものである。研究の結果、本法は液状、ピッチ状、粉状を問わず全ての試料に適用可能であり、特に酸素含有率の小さい試料については、従来の熱分解法よりも、放射化分析法の方が感度および精度とも優れていることを明らかにした。

このようにして有機物中の酸素定量法が確立されたので最終目標である石炭中の有機性酸素の定量法の研究を開始した。従来、石炭中の有機性酸素は2つの方法で測定されている。その一つは炭素、水素、窒素、いおうおよび灰分を測定し、残余を酸素とする間接法であり、他の一つは、フッ酸と塩酸による脱灰試料について酸素を定量する方法である。しかし何れも問題が多く、不完全であった。本研究ではごく最近開発されたいわゆる低温灰化装置を導入し、石炭中の鉱物質を変質させることなく分離し、石炭中の全酸素量と灰分中酸素量の差として石炭中有機性酸素を定量する方法を検討した。4.4はその成果であり、従来法よりはるかに信頼度の高い定量法が報告された。

4.5は汚染水中の微量フッ素の放射化分析法に関する報文である。フッ素は定量困難な元素の一つであり、特に環境保全上問題となるppmオーダーの微量フッ素の定量には問題が多い。勿論微量フッ素を放射化分析法により分析しようとする試みはないわけではなかった。しかし各種金属イオンおよび陰イオンを含む複雑な産業廃水を想定して、これらの影響を信託できる分析値を得る方法は検討されていなかった。本報ではこの点を検討した。その結果硝酸銀により塩素イオンを除去した後、陰イオン交換樹脂で、フッ素イオンを分離、濃縮し、その交換樹脂中のフッ素イオンを直接放射化分析法により定量する方法を提案した。本法により汚染水中に共存する可能性のある相当量の各種イオンの妨害なしに、1ppmオーダーのフッ素イオンを精度よく定量できる。

本特別研究は4ヵ年間で一応終了した。しかし高速中性子による放射化分析法は引き続き当所の有力な分析機器として活用され、また道内各方面の利用のため整備されていることを附言する。

(佐藤俊夫)

4・2 パラフィン希釈法を用いた有機物中酸素の 14 MeV 中性子放射化分析

矢部勝昌, 上田 成, 長谷川義久, 佐藤俊夫

工業技術院北海道工業開発試験所

北海道札幌市東月寒

1971年11月22日受理

速中性子放射化分析による有機物中酸素の精密測定のために標準試料の選択および試料調製法について研究を行なった。酸素の放射化分析でつねに問題となる β 線の自己吸収による系統誤差はおもに標準試料と被検試料の間の密度差によること、およびステアリン酸とパラフィンの混合物を標準試料とし試料をパラフィンで希釈することによってその誤差を有効に減少させ得ることが確かめられた。多くの有機物に対し8倍の希釈で相対系統誤差を2%以下にできることがわかった。

1. 緒 言

14 MeV 中性子照射による酸素放射化分析法¹⁾は感度、迅速性にすぐれ、かつ非破壊的であるので鉄鋼、アルミニウム、チタンなどの金属工業における工程管理に広く利用されつつある²⁾。本法は有機物中酸素の定量にも適用可能であり石油工業の分野での利用が検討されている³⁾が、いまだ一般有機物中酸素の高精度分析法としては十分検討されたとはいえず、したがって従来の複雑な化学分析法にとって代わるまでには至っていない。その原因は分析装置が高価なこともあるが、本法においては密度の影響が比較的大きく、それが系統誤差の原因となって結果に対する信頼性を低めていることに、大きな一因がある。田村ら³⁾は補正なしに求めたガソリンと重質重油中の酸素定量値が8%も異なる可能性のあることを報告している。この効果は田村らが指摘した⁴⁾ように $^{16}\text{O}(n, p)^{16}\text{N}$ 反応の生成核種 ^{16}N からの β 線の自己吸収によるものであるが、これを数学的な補正で処理することは不明のファクターが多くて不可能である。また、測定試料とほとんど同じ密度、化学組成をもつ物質をそのつど標準試料に選ぶ方法も考えられるが実際的でない。検知器のNaI結晶を大きくして ^{16}N からの γ 線の計数効率をあげて β 線によるこの効果を相対的に小さくする方法の提案もなされている⁴⁾が、われわれはこの問題をより手軽に実用的に打開するために、ステアリン酸-パラフィン混合物を標準試料として用い、被検試料をパラフィンで希釈することを内容とする“希釈法”の検討を行

ない、実用的な希釈度で良好な結果を得ることができるとわかったので報告する。

2. 装置と試薬

2・1 装置

14 MeV 中性子発生部、試料気送装置部、自動規格化装置⁵⁾および放射線測定装置部からなる東芝製中性子放射化分析装置を使用した。内部標準の $^{197\text{m}}\text{Au}$ ⁶⁾からの γ 線の測定には東芝製800チャンネル波高分析器を用いた。照射用試料容器は15 mm ϕ ×18 mmh 円筒形ポリエチレン製の市販固体試料用容器を用いた。その酸素含有量は $0.6 \pm 0.03\text{mg}$ であった。

2・2 試薬

試料希釈用固形パラフィンとしてmp 52~54°C キンダ化学試薬一級を使用した。その酸素含量は本実験では無視しうるほどでとくに精製する必要はなかった。標準試料用として、グラファイトはユニオンカーバイト製の分光用、ステアリン酸はメルク元素分析用、サッカロースはキンダ化学元素分析用のものを使用した。本実験で使用した他の試薬のうち、アントラキノン、アニソールがキンダ化学元素分析用、ナフタリン、 α -ナフトール、2,5-ジメチルフェノールがキンダ化学試薬特級、ジフェニル酢酸が半井化学試薬特級、コレステロール、トリフェニルカルビノール、テトラヒドロナフトールが東京化成試薬特級、ジメドンがメルク特級、安息香酸が資源技試熱量秤定用、セチルアルコールが和光純薬試薬一級、 α -ナフトアルデヒドが半井

化学試薬一級のものである。これらの試薬はすべて65°Cで3時間減圧乾燥してから使用した。

3. 実験方法

3.1 試料調製

3.1.1 パラフィン希釈試料；被検物質が低融点（100°C以下）のとき

既知量の被検物質とパラフィンを10 ml フラスコ中で溶融混合したのち試料容器に移し冷却固化秤量して試料とした。100°C以上の温度では試料容器が変形するおそれがあったのでこの方法は融点が100°C以下のものについてのみ行なった。ステアリン酸-パラフィン標準試料もこの方法で調製した。

3.1.2 パラフィン希釈試料；被検物質が高融点で、酸素を含みぬ有機溶媒に可溶のとき

まず試料容器に適当量被検物質をとり、容器の容量の $\frac{1}{3}$ ていど溶媒を加えて溶解させる。ついでこれに溶融状のパラフィンを注ぎ込み容器の底部より熱風で加熱し溶媒の沸とうによる攪拌効果を利用して析出してくる被検物質とパラフィンを均一に混合した。溶媒が大部分蒸発したところで冷却固化して測定試料とした。

3.1.3 グラファイト希釈試料

既知量の微粉化した被検試料とグラファイトをブレンダーミル（ピッチフォード製）で均一に混合し、加圧成形して試料容器に詰めて測定試料とした。サッカロース-グラファイト標準試料についての成形圧は1.6 t/cm²に統一した。

3.1.4 非希釈試料

融点が100°C以下のものは溶融して試料容器に流し込み冷却固化させ、融点が100°C以上のものは加圧成形して試料容器につめたものを用いた。

3.2 測定

試料を気送管で照射位置に送り込み、平均中性子束強度 $5 \times 10^9 n/sec$ の中性子を30秒間照射したのち気送管で引き戻し、1 $\frac{3}{4}$ in. ϕ \times 2 in. l 井戸型 NaI デテクタを用いて4 MeV以上の¹⁶Nによる放射線を30秒間計測した。中性子束強度の変動の影響を避けるために金を内部標準として用い⁶⁾、¹⁶Nと同時に^{197m}Auからの0.279 MeVの γ 線を測定してその強度で¹⁶Nの放射能を規格化した。用いた内部標準は板状の0.287 gの純金で、これを試料容器のふたのくぼみに入れポリエチレンの小片で固定して測定に供した(Fig. 1)。本内部標準は容易に脱着できるので一連の測定には同一の

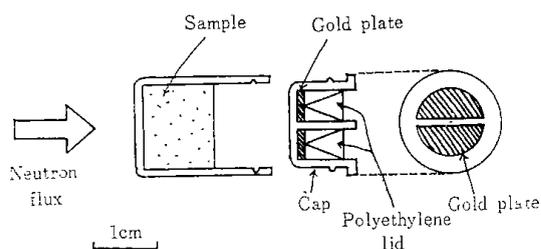


Fig. 1 Relative position of sample and internal standard material to the neutron flux.

ものを使用することができた。ただし、高濃度の酸素を含む未希釈純物質試料の場合は単純でない0.279 MeV付近のバックグラウンドが大きくなり、バックグラウンド見積り誤差が無視できなくなるので内部標準法によらずCRモニター自動規格化装置で規格化しながら試料と標準試料を交互に測定して中性子束の変動の影響を避けた。

3.3 検量線

ステアリン酸-パラフィン標準試料で酸素量0~60 mgの範囲のものを作って用いた。希釈された試料の酸素量は25 mg以内であったが、希釈しない純物質では検量線の範囲外であったので補外により酸素量を求めた。

4. 結果と考察

4.1 標準試料

一般に標準試料にはつぎの条件が要求される。すなわち用いられる含酸素物質は構成元素比がわかった高純度物質であること、また希釈物質は酸素を含みぬものであることが必要であり、さらに両者に共通して、吸湿性、揮発性および酸化などの反応性がないこと、妨害元素を含みぬこと、両者の均一混合が容易であること、両者の混合比によって自己しゃへい効果および自己吸収効果に変化しないことなどが要求される。ステアリン酸-パラフィン混合物で作った標準試料はこれらの条件を十分に満たしている。ステアリン酸とパラフィンでは密度が前者で0.85、後者では0.90と似ておりさらに元素組成も似ているので、両物質をどのような割合で混ぜ合わせても自己しゃへいおよび自己吸収効果はほとんど変わらないと考えられる。実際ステアリン酸のモル分率0~0.5の範囲（試料中酸素0~60 mg）で検量線は良い直線となった。

4.2 系統誤差の原因とその軽減の可能性

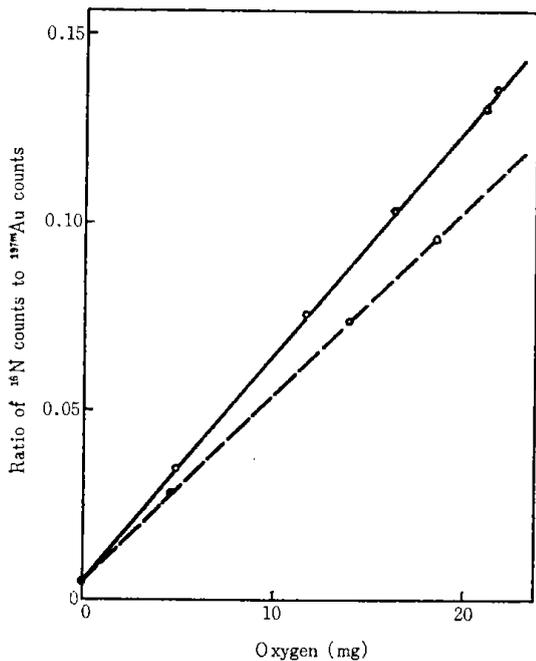


Fig. 2 Calibration curves.

- : Stearic acid-paraffin standard sample.
 ---○---: Sucrose-graphite standard sample.

Fig. 2 にステアリン酸-パラフィン混合物およびサッカロース-グラファイト混合物による検量線を示す。両検量線のせつぺんは試料容器に含まれた酸素によるものである。両検量線の間には18%のこう配差が認められた。このこう配差の原因としては試料の中性子に対する自己しゃへい効果と ^{16}N からの γ 線および β 線に対する自己吸収効果がこの2系統の標準試料間で異なっていることが考えられるが、このうち、中性子に対するしゃへい効果については中性子束、試料および内部標準がFig. 1のような配置になっていて、金自身も試料による自己しゃへいに比例したしゃへいを受けるので内部標準の放射能で規格化することによりその影響は相殺される⁷⁾。また γ 線に対する自己吸収の差異は有機物間では小さく無視することができる。したがって検量線のこう配差の原因は β 線の自己吸収効果である⁴⁾ことが確かである。

10 MeV 以下の β 線は物質中で主として原子内電子の励起とイオン化によってエネルギーを失う。このとき単一元素物質を単位長さ通過する間に失うエネルギーは

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{2\pi e^4}{mv^2} NZ \left[\log \frac{2m\beta^2 E}{I^2 Z^2 (1-\beta^2)} - 2\beta^2 \right]$$

で与えられる⁸⁾。ここで $\beta = v/c$, m ; 電子の静止質量, v ; β 粒子の速度, c ; 光の速度, I ; 平均イオン化エ

ネルギー (11~14 eV の値), N ; 1 cm^3 に含まれる原子の数, Z ; 原子番号である。吸収物質が多元素からなるときは各元素について上式を考慮して加え合わせればよい。ここでは吸収物質の一分子が n_{H} 個の水素, n_{C} 個の炭素および n_{O} 個の酸素からなるときを考える。上式で $[\]$ の中は NZ 項に比べ物質による変化が小さい(水素と炭素とで10%程度しか異なる)ので一定量 B と置く。原子H, C, Oの原子量をそれぞれ a_{H} , a_{C} , a_{O} とし原子番号を Z_{H} , Z_{C} , Z_{O} とするとエネルギー損失率は

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{2\pi e^4}{mv^2} \cdot A \cdot \frac{\rho(Z_{\text{H}}n_{\text{H}} + Z_{\text{C}}n_{\text{C}} + Z_{\text{O}}n_{\text{O}})}{a_{\text{H}}n_{\text{H}} + a_{\text{C}}n_{\text{C}} + a_{\text{O}}n_{\text{O}}} \cdot B$$

となる。ここで A ; アボガドロ数, ρ ; 密度である。さらに $Z_{\text{H}}/2a_{\text{H}} = Z_{\text{C}}/a_{\text{C}} = Z_{\text{O}}/a_{\text{O}} = 0.5$ であることを用いて

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{2\pi e^4 A}{mv^2} \cdot \rho \cdot (0.5 + w_{\text{H}}) \cdot B \quad (1)$$

となる。ここで w_{H} は水素が分子中で占める重さの割合である。常温で液体または固体状の含酸素有機物(グラファイトを含めて)では w_{H} は0~0.2の範囲にあり ρ は0.6~2.25の範囲の値をとる。したがって β 線の吸収の割合は ρ に強く依存し w_{H} (あるいは元素組成)に対する依存性はごく弱いことがわかる。多成分混合物についても同様の結果が得られることは明らかである。

以上のことから、標準試料と被検物質とで密度、組成に差異があるときは β 線の自己吸収によって分析値に系統誤差を生じ、その大きさは主として密度の差に依存すると思われる。この依存性を確かめるために一定組成で密度の異なる3種類の試料(試料I)と組成を大きく変えた4種類の試料(試料II)について、ステアリン酸-パラフィン標準試料を用いて行なった分析値の相対誤差の大きさの密度との関係をしらべた。試料Iは同一組成のサッカロース-グラファイト混合物で成形圧を種々に変えて作った。試料II(NGS試料)はナフタリン、グラファイト、サッカロースの混合比を変えて作ったものでその組成はTable 1に示すものであった。その結果をFig. 3に示す。黒まるは試料I、白まるは試料IIによるものである。図から密度に対する依存性は明らかであり、また試料IIの点が試料Iの点の並びとほとんど一致して分布していることから w_{H} に対する依存性は無視できる程度に弱いことが確かめられた。さらに10種の純物質について分析を行ない同様にプロットした(Fig. 4)。Fig. 4にはFig. 3の各点を黒まるで載せてあるが純物質による点

Table 1 Elemental composition of samples of NGS series

Sample	Atomic ratio of H to C+O	w_H
NGS I	0.28	0.023
II	0.47	0.039
III	0.62	0.052
IV	0.72	0.060

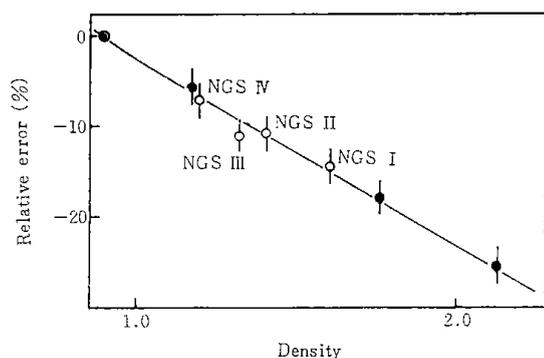


Fig. 3 Dependency of relative error on density of sample (I).

- ◎: Standard material.
- : Mixtures of sucrose and graphite
- : Mixtures of naphthalene, graphite and sucrose.

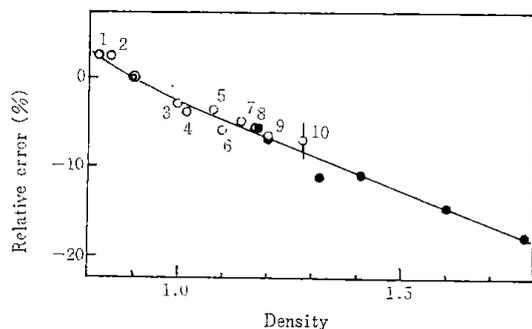


Fig. 4 Dependency of relative error on density of sample (II).

- 1: Cetyl alcohol, 2: Stearic acid, 3: Cholesterol, 4: Dimedon, 5: Diphenylacetic acid, 6: Triphenylcarbinol, 7: Tetrahydronaphthol, 8: 2,5-dimethylphenol, 9: α -naphthol, 10: Benzoic acid.

◎: Standard material.

●: Samples of NGS and mixtures of sucrose and graphite.

は黒まるの並びによく一致している。これらの点の並びは ρ が標準試料の密度に近づくに従って相対誤差が滑らかに小さくなることを示しており、試料の密度を調節することで誤差を十分小さくできる見通しを与える。ステアリン酸-パラフィン標準試料との組合わせのうえで、パラフィンが密度調整用の最もよい希釈

剤であると考えられる。多くの希釈された試料中の酸素量は 30mg 以下と予想されるが、この量の酸素から本実験条件で得られる計数値の統計誤差は 2% 以上であるので系統誤差を 2% 程度に減少させることを一応の目標とする。そのためには Fig. 4 より試料の密度が 0.83~0.98 の範囲にはいればよい。

4.3 密度に対するパラフィン希釈の効果

密度 ρ_A の A 物質 $x(g)$ を密度 ρ_B の B 物質 $(n-1)x(g)$ で n 倍に希釈するとき混合物の体積 V は加成性が近似的に成立つとして*

$$V \doteq \frac{x}{\rho_A} + \frac{(n-1)x}{\rho_B}$$

したがって混合物の密度 ρ_{A+B} は

$$\rho_{A+B} = \frac{nx}{V} \doteq \frac{n\rho_A\rho_B}{\rho_B + (n-1)\rho_A} \quad (2)$$

または

$$\frac{\rho_{A+B}}{\rho_B} \doteq \frac{n(\rho_A/\rho_B)}{1 + (n-1)(\rho_A/\rho_B)}$$

となる。

いま ρ_A/ρ_B が 0.67, 1.5 および 2.5 の場合に ρ_{A+B}/ρ_B が n によってどう変わるかを Fig. 5 に示す。希釈物質 B がパラフィンで A 物質が含酸素有機物のとき ρ_A/ρ_B は 0.67~2.50 の範囲にあるので $n \geq 8$ の希釈で $0.85 < \rho_{A+B} < 0.97$ (または $0.94 < \rho_{A+B}/\rho_B < 1.07$) となってさきに述べた密度についての条件を満たす。この希釈度は酸素含量の低下を考えに入れても十分実用になるものである。

4.4 希釈法の有効性

希釈法の有効性を確かめるために、ステアリン酸-パラフィン標準試料を用いて数種の含酸素有機物のパラフィン希釈した試料と未希釈の試料について放射化分析を行なった結果を比較した (Table 2), 未希釈試料については第 3 欄に示す分析値が得られたがこれは化学組成から算出した理論値に比べて第 4 欄に示す相対誤差を含んでいる。ナフトアルデヒドとアニソールについてはその密度で Fig. 3 から予想される誤差の大きさを推定してカッコを付して示した。一方 $0.83 < \rho_{A+B} < 0.98$ の条件で (2) 式から得られる n 倍以上に希釈した試料については第 5 欄の値が得られ、これは統計誤差内で理論値と一致している。この結果から本法が系統誤差を減少させる有効な方法であることがわかった。

* 有機物ではきわめて特殊なものを除いて、極性分子でも混合に伴う余剰体積は 2 ml/mol 以内である⁷⁾。

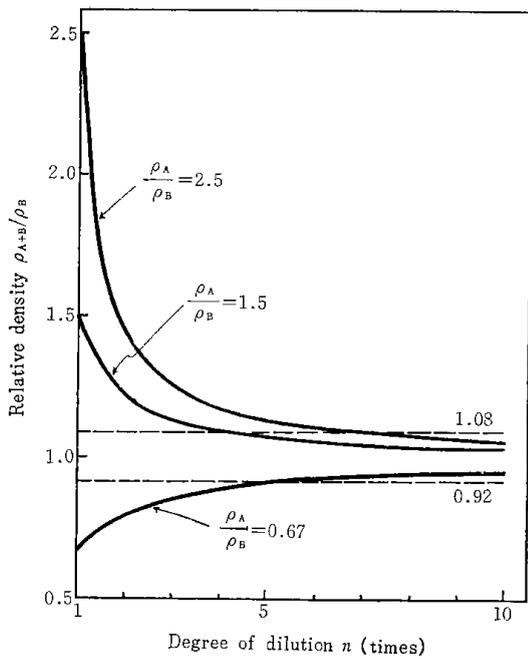


Fig. 5 Relative density of a mixture as a function of degree of dilution n .

ρ_{A+B} : Density of a mixture of A and B.
 ρ_A, ρ_B : Density of each of A and B.

5. 結 び

β 線自己吸収の程度が標準試料と被検試料とで異なることが原因となって大きな系統誤差を生ずることが確かめられ、その大きさはおもに密度によることがわかった。したがって適当な希釈物質を用いて被検物質を希釈し密度を標準試料のそれに近づけてやれば系統誤差を小さくできる。本報では H, C, O のみからなる有機物を対象にして、ステアリン酸-パラフィン混合物を標準試料とし希釈剤としてパラフィンを用いる方

法が検討され十分の成果が得られることが確かめられたが、H, C, O 以外の元素を含む場合にも(1)式とほとんど変わらない関係が成立つことと大部分の有機物の密度が本法で検討した 0.6~2.25 の間にあることから本法が一般有機物に対しても適応可能であろうと推定される。希釈法の問題点は希釈剤と被希釈物質の均一混合の難易にあるがパラフィンは熔融状態で混合することができるので有利であり、また被希釈物質が液体でも固体でもよいことから応用範囲は広いと思われる。たとえばタール、ピッチ、アスファルト、重油などへの応用が可能であるがその結果についてはべつに報告する。

文 献

- 1) 藤井勲, 武藤治夫: 真空化学, **12**, 66 (1965)
- 2) 日本原子力産業会議小型 14MeV 中性子発生装置利用懇談会報告, 45p, 58p (1970)
- 3) 田村光久, 八巻直臣: *Radioisotopes*, **16**, 27 (1967)
- 4) 田村光久, 平重信: *Radioisotopes*, **19**, 57 (1970)
- 5) I. Fujii, H. Muto, K. Ogawa and A. Tani: *J. Atom. Energ. Soc. Japan*, **5**, 455 (1963)
- 6) 石井大道, 森英雄, 広瀬陽治: 工業化学雑誌, **70**, 1112 (1967)
- 7) O.U. Anders and D.W. Briden: *Anal. Chem.*, **36**, 287 (1964)
- 8) ハイトラー著 (沢田訳): 輻射の量子論, 384 p.
- 9) R.J. Fort: *Trans. Farad. Soc.*, **61**, 2103 (1965)

Table 2 Determination of oxygen in pure compounds at the use of different sample preparations

Materials	Calcd. O(%)	Undilution method		Dilution method		Degree of dilution (times)
		Found O(%)	Rel. error (%)	Found O(%)	Rel. error (%)	
Stearyl alcohol	5.91	6.16	4	5.95	0.68	4
Tetrahydronaphthol	10.80	9.72	-10	10.87	0.65	7
α -naphthol	11.10	10.03	-10	10.88	-1.98	7
2,5-dimethylphenol	13.10	12.18	-7	13.09	-0.08	8
Benzoic acid	26.20	23.34	-11	26.67*	1.76	15
α -naphthoaldehyde	10.24		(-6)	10.43	1.86	7
Anisole	14.80		(-2)	14.71	-0.60	8

* Benzene was used as a solvent in preparing the diluted benzoic acid sample. (cf. Section 3·1·2)

Abstract

14 MeV Neutron Activation Analysis of Oxygen in
Organic Substances by the Use of a Dilution
Technique with Solid Paraffin

Katsumasa YABE, Shigeru UEDA, Yoshihisa HASEGAWA
and Toshio SATO

Government Industrial Development Laboratory, Hokkaido

The investigation has been carried out to find a proper sample preparation and a proper standard material for accurate determination of oxygen in organic substances by fast neutron activation analysis, wherein a serious systematic error due to β -ray self-absorption is always in problem. It was confirmed from the present work that the error mainly depended on the difference in density between a sample and a standard material and that it was effectively eliminated by using a mixture of stearic acid and solid paraffin as a standard and also diluting the sample with solid paraffin. For most of organic samples, eight times dilution was found to be enough to lower the relative systematic error down to 2%.

(Received November 22, 1971)

RADIOISOTOPES, 21

p. 80-85 (1972)

4・3 石炭の高圧水素化分解反応機構の追跡による 化学構造の解析 (II)

—高速中性子放射化分析法による石炭の高圧水素化
分解生成物の酸素の定量—

—昭和46年11月6日第8回石炭科学会議講演—

北海道工業開発試験所 上田 成・長谷川義久・前河涌典・横山慎一
矢部勝昌・吉田雄次・佐藤俊夫

1. 緒 言

石炭の高圧水素化分解反応を用いて、石炭のほぼ100%近くを溶媒可溶物に転換し、溶媒分割、分子量測定、高分解能NMRなどの手段を用いて、低分子化反応過程を追跡すると同時に、石炭の化学構造の検討を進めてきた¹⁾。

石炭中の酸素は、構成元素の中で、一般に炭素について含量が多く、石炭の性状を決める重要な元素の一つであり、さらに石炭の化学構造の解析において、含酸素基の役割は次第に重要視されてきている²⁾³⁾⁴⁾。その結果、石炭およびその分解生成物の化学構造の解析のためには酸素の分析精度を上げることが要求されている。

従来、これら物質中の酸素量は、燃焼法により分析した炭素、水素、窒素、イオウの含有量の合計の総重量よりの差として算出されているため、分析に長時間を必要とし、さらにこれら各元素の分析誤差が酸素に集積されるため、分析誤差が大きくなることが問題となつている。熱分解法による酸素の直接定量法についても多くの研究がなされ⁵⁾⁶⁾、直接定量装置も市販されているが、まだ一般に使用されていない。

放射化分析法は、燃焼法や熱分解法の化学的方法と比較して、装置の高価であることが欠点ではあるが、多くの利点を有する。すなわち、(1)試料中の酸素の化学的状态に影響されず、さらに酸素の直接定量法であるため、より正確な分析結果が期待できる、(2)非破壊法であるため、繰返し分析が可能であり、必要に応じて別の分析にも使用できる、(3)簡便、迅速法である、などである。この放射化分析法による有機物質中の酸素の定量は、すでに報告されている⁶⁾⁷⁾⁸⁾。しかし、試料調製に問題のある液状、ピッチ状、そして粉末状の三つの状態にある石炭の高圧水素化分解生成物に適用した例はまだみあたらない。

石炭の分解生成物は、多環芳香族を含有し、一般に難燃性であり、また熱分解法を適用する場合においても、含有酸素を完全に一酸化炭素に転換させるところに問題がある。これに対して上述のような特徴をもつ放射化分析法は、特にこのような試料の場合には、その特徴を発揮すると考えられる。

これらの観点より本研究は、石炭の高圧水素化分解生成物の酸素の定量に、14MeV中性子による放射化分析法を適用するため、試料の調製法および測定精度について検討するとともに、燃焼法、熱分解法の二つの従来法と比較、検討した結果を報告する。

2. 実 験

2-1 試 料

分析に供した試料は、既報¹⁾に述べた石炭の高圧水素化分解生成物である。すなわち、赤泥-イオウ触媒の存在下で夕張炭を水素初圧 100 kg/cm²、反応温度 400°C、反応時間26~206分の条件で反応させて得られた生成物を溶媒で分割し、Oil-1, Oil-2, Asphaltene, Pyridine-1, Pyridine-2 としたものである。

これら試料よりさらに酸素含量の少ない石油系のアスファルトの中、ストレートとブローンの2種類についても検討した。

分析精度を検討するための純物質には、有機元素分析用標準試料(キシダ化学)を使用した。

2-2 中性子放射化分析法

2-2-1 装置と測定方法

装置：放射化分析法による酸素の定量には、東芝製14MeV中性子発生装置を用いた。この装置は、TD反応 ${}^3\text{T}(d, n){}^4\text{He}$ によつて中性子を発生し、この中性子を試料に照射することによつて核反応 ${}^{16}\text{O}(n, p){}^{16}\text{N}$ を起こさせる。試料用ケースには、市販のポリエチレン製1.25cm ϕ ×1cmを用い、その上蓋の窪みに、中性子束の変動の影響をさけるために、板状の0.287gの金

を内部標準物質⁹⁾として固定した。

測定方法：平均出力 5×10^9 n/sec の中性子で30秒間試料を放射化して、 $1 \frac{3}{4} \times 2$ in 井戸型 NaI シンチレーターによって放射線を検出し、二台の計数装置を用いて、(I)^{197m}Auからの0.279MeVの γ 線強度と、(II)4 MeV以上の¹⁶Nによる β , γ 線強度を30sec 間同時記録し、(I)に対する(II)の比をとることによって規格化した。

2-2-2 試薬

試料調製、検量線作製のために、つぎの試薬を用いた。パラフィン(試薬1級 (m. p. 52~54°C)), ベンゼンは試薬特級, ステアリン酸, コレステロール, サッカロースは有機元素分析用標準試薬, 黒鉛粉末は分光分析用(ユニオン・カーバイド製)を使用した。

2-2-3 試料の調製法

放射化分析における自己遮蔽, 自己吸収の影響をさけるために, 粉末試料の場合には黒鉛粉末と稀釈, 混合してペレットに成形し, 液状およびピッチ状試料の場合は, 著者らの開発した固形パラフィン添加法¹⁰⁾¹¹⁾を適用した。

1) 液状試料

パラフィンに溶解するOil-1の試料調製には, 試料とパラフィンを約1:2の割合でフラスコ中で溶解, 混合したものを試料ケースに移し, 冷却, 固化する方法を用いた(パラフィン法, Pa法)。

2) ピッチ状試料

パラフィンに溶解せず, 微粉化も困難なピッチ状のoil-2や石油系アスファルトの試料調製は, 次のように行なった。

試料ケースに約0.2gの試料をとり, 約0.5mlのベンゼンを加えて試料を溶解する。次に熔融状のパラフィンを注ぎ込み, 試料ケースの底部より熱風加熱し, ベンゼンの沸騰蒸気により試料とパラフィンを混合する。ベンゼンを大部分蒸発させた後, 冷却, 固化する方法を用いた(ベンゼン-パラフィン法, Be-Pa法)。

3) 粉末状試料

Asphaltene, Py-1, Py-2の粉末試料の調製には, 試料と黒鉛粉末を1:4の割合で振とうかきまぜ器を用いて均一に混合し, ペレットに成形して試料ケースに入れる方法を用いた(グラファイト法, Gr法)。

2-2-4 検量線の作製

既報¹⁰⁾¹¹⁾において, 測定試料のH/Cおよび密度 ρ によって計数値が影響されることを報告した。すなわち, 検量線用標準試料のH/Cと ρ は, できるだけ測定試料と一致させることが必要である。このことを考慮

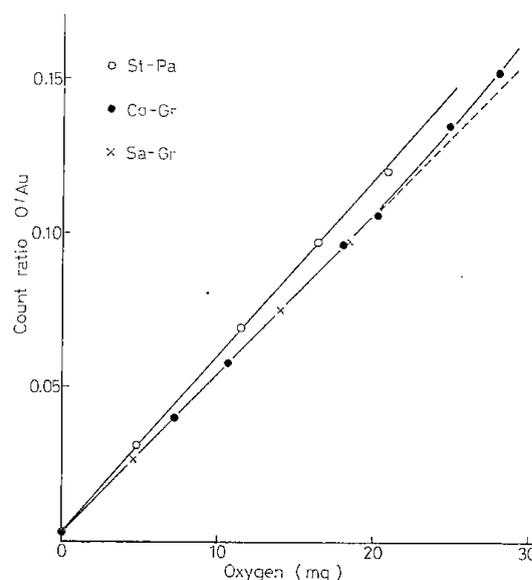


Fig.1 Calibration curves for oxygen

して, Pa法, Be-Pa法による試料に対しては, ステアリン酸-パラフィン系(St-Pa)標準試料による検量線, Gr法による試料に対しては, コレステロール-黒鉛系(Co-Gr)標準試料による検量線を用いた。また低分子量の酸素含有純物質の測定に対しては, サッカロース-黒鉛系(Sa-Gr)標準試料による検量線を用いた。これらの検量線の一例をFig.1に示す。検量線はよい直線となり, 測定点のバラツキは計数値の統計誤差内に納まった。ただし, 中性子束の変動によって若干変化するので, 約1時間おきに検量線を確認する必要があった。

2-3 燃焼法による酸素の分析

燃焼法による酸素の分析は, 炭素, 水素, 窒素, イオウの各元素の合計量を試料総量から差引く間接的な方法である。

炭素, 水素, 窒素の測定には, 柳本製C.H.NコーダーMT-2型を用い, 試料2~3mg, 燃焼温度950°C, 酸素流量14ml/minの条件で測定した。Asphaltene, Py-1は難燃性で燃焼後も残渣が残り, この装置には適用できなかったため, シェフィールド高温法を用いた。この場合, 窒素の測定はC.H.Nコーダーによった。イオウの測定には, 国際電気製クローマチック“S”VK-3B型を用いた。

2-4 熱分解法による酸素の分析

Unterzaucher法の原理に基づく熱分解法による酸素の分析は, 燃焼法に比べて直接的な方法であり, 装置には柳本製有機酸素分析装置MO-10型を用いた。

2~3mgの試料は1050°Cで熱分解され, 白金炭素触

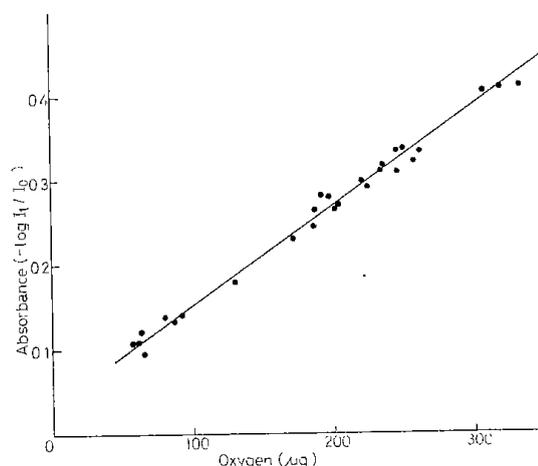


Fig. 2 Calibration curve for oxygen

媒で試料中の酸素は一酸化炭素に還元される。ついで一酸化炭素は130°Cに加熱された五酸化ヨウ素で酸化され、そのとき生成するヨウ素を比色定量する。

Fig. 2は、熱分解法における検量線を示す。検量線の作製において、標準物質の違いにより熱分解特性が異なり、直線の勾配に若干の差が生ずる。このため、コレステロール、アセトアニリド、ベンゾイン、安息香酸、グアイアコールカーボネートの5種類の試料重量を1~5mgの範囲で変化させて得た結果をプロットし、最小自乗法で直線を引いて検量線とした。

3. 実験結果および考察

3-1 分析精度の検討

酸素含有純物質を用いて、放射化分析法、燃焼法、熱分解法のおのおのについて分析精度を検討した。

3-1-1 放射化分析法の精度

Table 1は、パラフィンに溶解する純物質について、パラフィン法で試料を調製した場合の結果を示

す。Table 2は、グラファイト法で粉末純物質試料を調整した場合の結果を示す。この結果より、パラフィン法、グラファイト法のいずれの方法によつても、相対誤差は約±2%である。この結果は、酸素含量の少ない物質ほど分析の絶対誤差が小さくなることを示している。また、本測定条件下における酸素の定量限界を、本装置の感度(80counts/30sec/mg)と計数のバックグラウンドのバラツキ(~8 counts/30sec)から求めると、約0.2mgであるので、試料量を200mg用いた場合には、酸素含量0.1%の試料にも適用できる。ただし、カウント数が少なくなるので測定誤差は計数の統計誤差により支配される。

測定に際して注意すべき点は、パラフィン、黒鉛粉末に稀釈する場合、できるだけ試料を均一に混合することである。試料が均一でないと、中性子照射の片寄によつて誤差が大きくなる。

3-1-2 燃焼法の精度と問題点

燃焼法を用いて、純物質の酸素を定量した結果をTable 3に示す。この結果を放射化分析法の結果と比較すると、相対誤差、絶対誤差ともによく分低目の値となつている。しかし、難燃性物質であり、酸素含量の少ないコレステロールは大きな誤差を示している。また、C.H.Nコーダーで石炭の高圧水素化分解生成物を分析した場合、完全に燃焼したOil-1を除いて、Oil-2では0.1%、Asphalteneでは1%、Py-1では0.2%、Py-2では0.1%の未燃焼残渣が残つた。このことより、多環芳香族を含有する難燃性物質への適用に対しては、さらに装置の改良が必要であると考えられる。

シェフィールド高温法において、JISで定める酸素定量精度は、サッカロースの場合に絶対誤差±0.25%であるので、低酸素含有物質ほど、相対誤差が大き

Table 1 Results on the determination of oxygen in pure substances by neutron activation method (paraffine method)

Substances	Oxygen (%)		Error (%)	
	Theoretical	Experimental	Mean error	Relative error
Stearyl alcohol	5.91	5.95	+0.04	+0.7
Tetrahydro naphthol	10.80	10.87	+0.07	+0.7
Naphthol	11.10	10.88	-0.22	-2.0
Naphtho aldehyde	10.24	10.43	+0.19	+1.9
2,5-dimethyl phenol	13.10	13.09	-0.01	-0.1
Anisole	14.80	14.53	-0.27	-1.8
Benzoic Acid*	26.20	26.67	+0.47	+1.8

* Benzene-paraffine method

Table 2 Results on the determination of oxygen in pure substances by neutron activation method (graphite method)

Substances	Oxygen (%)		Error (%)	
	Theoretical	Experimental	Mean error	Relation error
Cholesterol	4.14	4.14	0	0
Antipyrine	8.50	8.33, 8.70	+0.20	+2.4
Acetanilide	11.84	11.84	0	0
Benzoin	15.08	15.38	+0.30	+2.0
Anthraquinone	15.37	15.70	+0.33	+2.2
Benzoic acid	26.20	25.87	-0.33	-1.2
Guaiacol carbonate	29.17	28.54	-0.63	-2.2

Table 3 Results on the determination of oxygen in pure substances by combustion method

Substances	Oxygen (%)		Error (%)	
	Theoretical	Experimental	Mean error	Relative error
Cholesterol	4.14	3.47	-0.67	-16.2
Antipyrine	8.50	8.32	-0.18	-2.1
8-Hydroxy quinaline	11.02	10.98	-0.04	-0.6
Acetanilide	11.84	12.01	+0.17	+1.4
Benzoin	15.08	15.07	-0.01	-0.1
Anthraquinone	15.37	15.23	-0.14	-0.9
Benzoic acid	26.20	26.17	-0.03	-0.1
Guaiacol carbonate	29.17	29.18	+0.01	0
<i>p</i> -Nitro phenol	34.70	35.34	+0.64	+1.8

Table 4 Results on the determination of oxygen in pure substances by pyrolysis method

Substances	Oxygen (%)		Error (%)	
	Theoretical	Experimental	Mean error	Relative error
Cholesterol	4.14	4.52	+0.38	+9.2
Acetanilide	11.84	11.97	+0.13	+1.1
Benzoin	15.08	14.80	-0.28	-1.9
Benzoic acid	26.20	25.20	-1.00	-3.8
Guaiacol carbonate	29.17	28.26	-0.91	-3.1

なる欠点がある。さらに窒素、イオウをも含む化合物では、これらの定量誤差が加わる。また本法では測定に400mg以上の試料を通常必要とし、試料の少ないものの分析には適さない。

3-1-3 熱分解法の精度と問題点

熱分解法を用いて、純物質の酸素を定量した結果をTable 4に示す。相対誤差は1~9%、絶対誤差は0.1~1.0%の範囲で分布しており、放射化分析法と比較して誤差は大きくなっている。

この方法では、試料中の酸素が約50 μ g以下になると、測定点のバラツキが大きくなり定量不能となるので、試料量をこの装置の限界である5000 μ g用いた場合でも、酸素含量1%以上の試料にしか適用できない。

3-2 石炭の高圧水素化分解生成物の酸素の定量

Table 5に、放射化分析法、燃焼法、熱分解法の三種類の方法で行なった、石炭の高圧水素化分解生成物と石油系アスファルトの酸素の定量結果を示す。この

**Table 5 Determination of oxygen in coal hydrogenolysis products
by three methods**

Sample Reaction		Neutron activation method			Combustion method					Pyrolysis
No	time (min)	Preparation of sample	Calibration curve	Oxygen (%)	Carbon (%)	Hydrogen (%)	Nitrogen (%)	Sulfur (%)	Oxygen (%)	method Oxygen (%)
508-O-1	26	Pa	St-Pa	3.14	85.5	9.8	0.9	0.1	3.7	3.0
509-O-1	55	Pa	St-Pa	2.47	85.6	9.8	0.6	0.1	3.9	2.7
502-O-1	67	Pa	St-Pa	2.02	86.2	9.3	1.0	0.1	3.4	2.2
505-O-1	83	Pa	St-Pa	3.20	85.9	9.6	0.9	0.1	3.5	3.0
507-O-1	118	Pa	St-Pa	2.44	86.3	9.5	0.8	0.1	3.3	2.6
504-O-1	146	Pa	St-Pa	2.32	86.3	9.4	0.7	0.1	3.5	2.4
506-O-1	178	Pa	St-Pa	2.47	86.2	9.1	1.1	0.1	3.5	2.8
503-O-1	206	Pa	St-Pa	2.20	86.2	9.2	0.9	0.1	3.6	2.3
508-O-2	26	Be-Pa	St-Pa	3.39	87.1	7.6	1.3	0.3	3.7	3.4
509-O-2	55	Be-Pa	St-Pa	3.56	86.2	7.7	1.6	0.4	4.1	3.2
502-O-2	67	Be-Pa	St-Pa	3.11	86.0	6.8	1.8	1.7	3.7	3.1
505-O-2	83	Be-Pa	St-Pa	3.17	87.6	7.6	1.6	0.4	2.8	3.1
507-O-2	118	Be-Pa	St-Pa	3.03	88.0	7.4	1.9	0.6	2.1	3.0
504-O-2	146	Be-Pa	St-Pa	2.80, 2.88	87.5	7.0	2.1	0.9	2.5	3.0
506-O-2	178	Be-Pa	St-Pa	2.29	88.2	7.2	1.9	0.5	2.2	2.3
503-O-2	206	Be-Pa	St-Pa	3.22	87.5	7.1	2.0	0.8	2.6	3.1
508-A	26	Gr	Co-Gr	3.60	87.2	6.5	1.5	0.2	4.6	4.4
509-A	55	Gr	Co-Gr	3.52	86.8	6.5	1.6	0.2	4.9	4.1
502-A	67	Gr	Co-Gr	2.87	87.9	5.8	2.0	0.2	4.1	3.1
505-A	83	Gr	Co-Gr	3.59	87.6	6.4	1.6	0.2	4.2	3.6
507-A	118	Gr	Co-Gr	3.39	88.0	6.2	2.1	0.2	3.5	3.6
504-A	146	Gr	Co-Gr	2.69	87.4	5.8	2.0	0.1	4.7	2.9
506-A	178	Gr	Co-Gr	2.60	88.1	6.0	2.2	0.2	3.5	2.9
503-A	206	Gr	Co-Gr	2.51	87.8	5.8	2.0	0.2	4.2	2.8
508-Py-1	26	Gr	Co-Gr	8.28	81.4	4.8	2.3	0.5	11.0	8.2
509-Py-1	55	Gr	Co-Gr	6.03	85.7	5.2	1.9	0.3	6.9	6.0
502-Py-1	67	Gr	Co-Gr	3.75	88.1	4.9	2.3	0.4	4.3	3.8
505-Py-1	83	Gr	Co-Gr	5.07	86.3	5.5	2.1	0.3	5.8	5.5
507-Py-1	118	Gr	Co-Gr	5.74	86.8	5.2	2.0	0.2	5.8	5.0
504-Py-1	146	Gr	Co-Gr	3.95	82.8	5.0	2.1	0.2	9.9	3.7
506-Py-1	178	Gr	Co-Gr	4.32	87.1	4.9	2.3	0.2	5.5	4.0
503-Py-1	206	Gr	Co-Gr	4.26	87.7	5.1	2.3	0.3	4.6	4.2
508-Py-2	26	Gr	Co-Gr	9.76, 9.43	81.5	4.7	2.2	0.5	11.1	9.6
509-Py-2	55	Gr	Co-Gr	8.06	85.4	4.6	2.1	0.5	7.4	8.4
502-Py-2	67	Gr	Co-Gr	6.50	84.5	4.6	1.9	0.5	8.5	6.6
505-Py-2	83	Gr	Co-Gr	7.74	81.8	4.8	1.7	0.7	11.0	8.2
507-Py-2	118	Gr	Co-Gr	8.17, 8.21	80.4	4.9	1.8	0.7	12.2	8.5
504-Py-2	146	Gr	Co-Gr	7.38	81.1	4.9	1.9	0.8	11.3	7.4
506-Py-2	178	Gr	Co-Gr	6.49	83.7	4.6	1.8	0.5	9.4	7.0
503-Py-2	206	Gr	Co-Gr	5.50	85.4	4.6	2.1	0.3	7.6	5.4
Petroleum fraction										
Straight asphaltene		Be-Pa	St-Pa	0.51	84.1	10.2	0.6	4.2	0.9	-
Blown asphaltene		Be-Pa	St-Pa	1.09	84.5	10.3	0.6	3.3	1.3	1.2

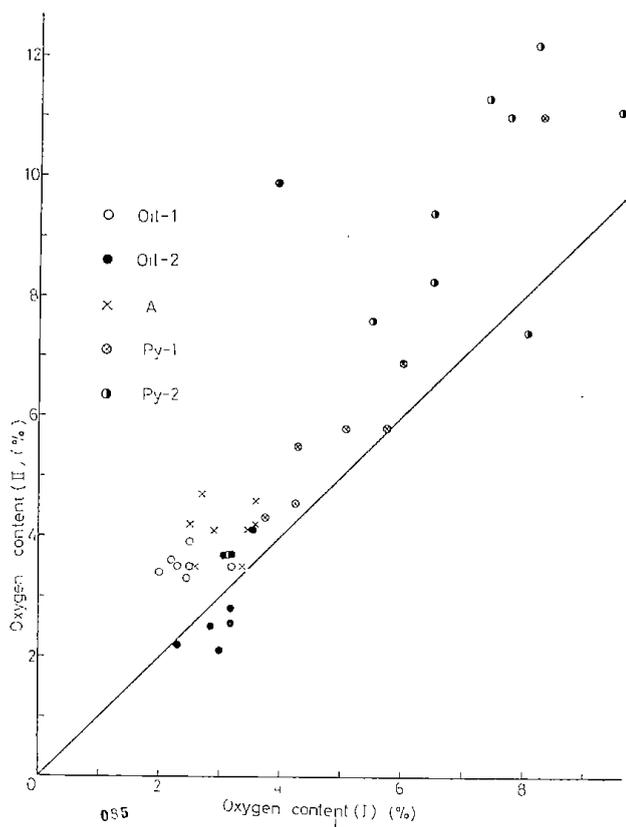


Fig. 3 Determination of oxygen in coal hydrogenolysis products by neutron activation analysis (I) and combustion analysis (II)

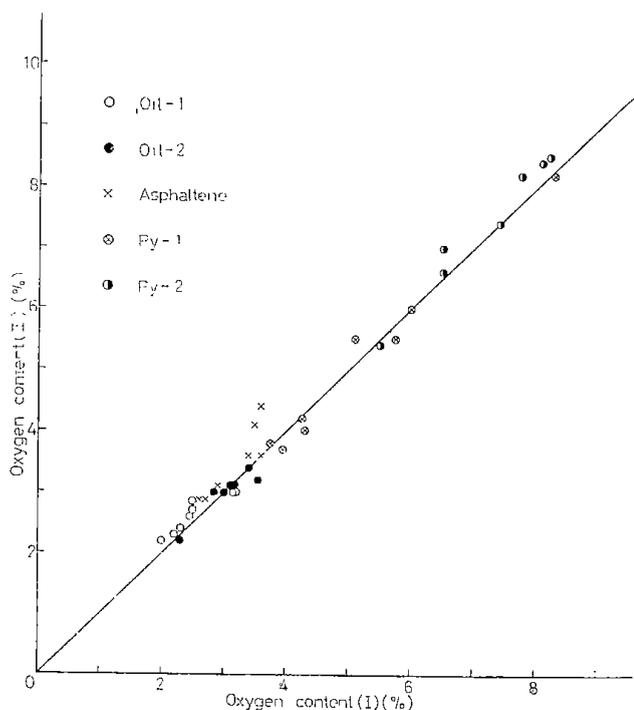


Fig. 4 Determination of oxygen in coal hydrogenolysis products by neutron activation analysis (I) and pyrolysis analysis (II)

結果より, Oil-1, Oil-2, Asphalteneの酸素はほぼ等しく約3%, Py-1は約5%, Py-2は約8%であった。放射化分析法は, 相対誤差 $\pm 2\%$ の精度で測定できるので, Oil-1, Oil-2, Asphalteneの3%に対しては $\pm 0.06\%$ の精度であり, Py-1の5%に対しては $\pm 0.10\%$, Py-2の8%に対しては $\pm 0.16\%$ の精度である。ストレートアスファルトの場合は, その酸素含量が少ないので計数値は約100countsにすぎず, 計数の統計誤差のため $0.51 \pm 0.05\%$ の値を得た。

Fig. 3, Fig. 4は, 燃焼法と熱分解法による酸素の分析値を放射化分析法による酸素の値と比較したものである。Fig. 3より, 燃焼法の値は明らかに放射化分析法の値より大きいことがわかる。これは不完全燃焼による炭素の低目の分析値が原因と考えられる。Fig. 4より, 熱分解法の値は放射化分析の値と一致しており, 特にプラスにもマイナスにも片寄を生じていない。したがって, 熱分解法の問題点は, 放射化分析法と比較して精度がやや低いことと, 検出限界が一桁高いことである。このため, ストレートアスファルトの測定は不可能であった。

4. 総 括

石炭の化学構造の研究に, 高分解能NMRなどが使用されるようになったが, その解析に用いられる元素分析値は, 従来法の燃焼法(JIS)が用いられているのが現状である。しかし, 石炭の構造解析にはもつと正確な元素分析値が必要であり, 本報では石炭の高圧水素化分解生成物の酸素の分析に放射化分析法を適用し, その精度について検討を試みた。その結果,

(1) 放射化分析法の精度は, 相対誤差 $\pm 2\%$ であり, 定量限界は0.2mgであるので, 200mgの試料を用いると酸素含量0.1%の試料にまで適用できる。

(2) 著者らの用いた熱分解法の精度は, 相対誤差1~9%で放射化分析のより低く, 酸素含量が1%以上の試料に適用できる。

(3) 著者らの用いた燃焼法では, 石炭の高圧水素化分解生成物は完全燃焼せず, 従つて間接的に算定した酸素量は一般に過大評価された。シェフィールド高温法では, 試料が完全に燃焼するが, やはり間接法であるため, 誤差の集積により, 酸素定量値の絶対誤差は $\pm 0.5\%$ 以上になると考えられる。

文 献

- 1) 前河涌典, 上田成, 長谷川義久, 横山慎一, 広木栄三, 吉田雄次, 燃協誌, 49, 908 (1970)
- 2) 横川親雄, 梶山茂, 武上善信, 燃協誌, 42, 176 (1963)

- 3) 武谷憲, 伊藤光臣, 牧野和夫, 横山晋, 北大研究報告, 第35号, 113 (1964)
- 4) 前河涌典, 下川勝義, 石井忠雄, 武谷憲, 燃協誌, **46**, 927 (1967)
- 5) 横山晋, 牧野和夫, 長谷川義久, 武谷憲, 北大研究報告, 第40号, 315 (1969)
- 6) B. S. Ignasiak, B. N. Nandi, and D. S. Montgomery, *Anal. Chem.*, **41**, 1676 (1969)
- 7) I. Fujii, H. Muto, K. Ogawa, and A. Tani, *J. Atom. Energ. Soc. Japan*, **5**, 455 (1963)
- 8) M. Tamura, N. Yamaki, *Radioisotopes*, **16**, 519 (1967)
- 9) 神野清勝, 吉川守, 石井大道, 工化, **74**, 164 (1971)
- 10) 佐藤俊夫, 矢部勝昌, 長谷川義久, 上田成, 第8回理工学における同位元素研究発表会予稿集, p. 61 (1971)
- 11) K. Yabe, Y. Hasegawa, S. Ueda, T. Sato, *Radioisotopes*, 投稿中

〔討 論〕

座長 真田 雄三 (公害資源研)

座長 : アスファルテンなどの粉末試料をベンゼン-パラフィンに溶解する試料調整法を用いて分析を行なったことがあるか。

上田 : アスファルテンはソックスレーでのベンゼン抽出物なので, 常温のベンゼンには多分何割かしか溶解しないので使えない。

座長 : 固体試料の場合使用するグラファイト自身にも吸着酸素とか, 表面のコンプレックスとかで少し酸素を持つている可能性もあるし, タブレットに成型したときにも内部に残っている酸素の影響は分析精度にどのように関係するのか。

上田 : それは検量線を引くときにチェックされる。図1で酸素量0の点はグラファイト, またはパラフィンだけを放射化したときのカウント数で, ほぼ同じ点にプロットされており, 検量線の上でそれらの影響は相殺されていると考える。鉄鋼のように酸素量の少ない物の場合は, 試料を入れるポリエチレン製のケース中の酸素の影響を除くため, 途中でケースから試料を取り出してカウントする方法が用いられている。

西田 (尼崎コークス) : この分析法は従来の方法に較べて, どの程度簡便迅速性があるのか。

上田 : 一試料を測定する場合, 検量線の作製に15分試料調整に5分, 測定に5分と大体25分程度だが, 試料を多数まとめて測定する場合には一試料当たりの時間はもつと少なくてすむ。

西田 : 酸素の測定で, このように精度が上つた場合水添生成物の構造解析上有利な点があるのか。

上田 : 酸素について, まず考えられるのは含酸素基の定量の場合で, 構造の大事なパラメーターであるが, エーテル結合している酸素は適当な定量法がない

ので, 水酸基とかカルボニル基などを定量して全酸素量からの差として求めるしかない。それで誤差は全部エーテル型酸素に押しつけられる。従来の酸素定量のように誤差が大きいと, 含酸素基の定量は相当大きい誤差になる。

前河 : ただ今の質問ではどのくらい精度を上げればよいのかといわれていますが, 正確であればある程役に立つと思う。たとえば石炭中の酸素は構造単位中の酸素とか, 単位を結合している酸素などがあり, 構造の形態を決定するには正確な値が必要で, 従来の誤差の大きい酸素量を計算に使うと構造の組立て方に非常に大きい誤差を生ずる。

西田 : 以前にフミン酸の含酸素基を定量していた時感じたことであるが, 含酸素基の確固たる定量法はなく, それらは誤差が大きい。エーテル結合酸素を求める場合は引算によるが, 引く方の値が不正確であれば, 全酸素量が正確でも誤差は大きいのではないかと。もう一つは, 正確であればそれにこしたことはないのですが, その零点数%の値が本当に構造解析に必要なのか, そしてそこまで解析ができるのか質問したかった。

座長 : 含酸素量が非常に正確に測定できるのであれば, 取りあえずは良しとする, というところではないか。

大内 (公害資源研) : 表5で酸素量をコンマ以下二桁まで示してあるが, Mean error から見ると意味がないのではないかと。

上田 : 酸素含量の多い純物質を使つたので Mean error が大きいですが, ここでは relative error が一定であることをいいたかった。それで放射化分析では低酸素含量の物を測定するのに有利である。コンマ以下二桁は分析法のためのものであるので意味はあるが, 実際に解析に使うときには意味はなく, 普通使わない。

鈴木（日鉱中研）：Mean error は何回位の平均値か。

上田：絶対誤差を普通 Absolute error といっているが、分析の方では Mean error といっているので使った。1回の測定には3回照射して平均している。

鈴木：試料調整を含めての誤差は如何程か。

上田：とくにそれについては検討しなかつたが、検量線のばらつきから見れば非常に少なくないといえる。

座長：熱分解法で使用了装置では、分解ガスの1部を分取して測定していることはないか。

長谷川：ここで使用した柳本製の装置はフローの状

態で分解ガス中の酸素と置換して生成したヨードを比色定量し、吸収率の最大値を記録しているので分取してはいない。

吉村（大阪府大）：放射化分析装置は相当高価ですが、どのような所で持っているのか。

上田：装置に1,300万円、建物に1,000万円位かかる。

座長：高価であるが、非常に簡単に測定できるので装置を持っている所に頼めば測定してくれると思う。公資研にもある。日軽金その他鉄鋼関係のところにある。私達も半年間苦勞して作った何種類かの活性炭中の酸素を半日位で測定して貰ったことがある。

~~~~~

## Analysis of the Chemical Structure of Coal by Means of Investigation on the High Pressure Hydrogenolysis Reaction Mechanism

### —Oxygen Content Determination of High Pressure Coal Hydrogenolysis Products by Fast Neutron Activation Analysis—

by Shigeru Ueda, Yoshihisa Hasegawa, Yousuke Maekawa,  
Shinichi Yokoyama, Katsumasa Yabe, Yuji Yoshida  
& Toshio Sato

(The Government Industrial Development Laboratory, Hokkaido)

**SYNOPSIS** : -High resolution NMR spectroscopy and other physical methods have been used for the study of the chemical structure of coal with the aid of chemical ultimate analysis by the conventional combustion method (JIS) and pyrolysis. However, a more precise ultimate analysis with special reference to oxygen is necessary in order to obtain a truly accurate determination of the chemical structure of coal. In the present report, a discussion was made on the precision of the fast neutron activation analysis for the determination of oxygen content of high pressure coal hydrogenolysis products. The following conclusions were obtained.

- (1) A relative error of 2% was achieved by the present neutron activation analysis using gold as the internal standard and solid paraffine and graphite as diluents. It was demonstrated that the method is applicable in the determination of more than 0.2 mg of oxygen in a sample of 200 mg.
- (2) The relative error of the pyrolysis method was found to be 1~9% depending on the level of oxygen content in the samples. This method is applicable to samples containing more than 1.0% of oxygen.
- (3) Oxygen content determined indirectly by the combustion method results in a generally overestimation because of incomplete combustion of the samples used in our present work.

## 4.4 石炭中の有機酸素の定量

—昭和48年11月6日講演—

北海道工業開発試験所 長谷川義久・上田 成  
前河涌典・佐藤俊夫

### 1. 緒 言

従来、石炭中の有機性酸素は2つの方法で測定されている。すなわち、炭素、水素、窒素、硫黄、灰分を測定し、その合計を100から差し引いて、有機酸素とする間接的な方法と、石炭中の鉱物質を、フッ酸と塩酸で溶出させ残余の有機質を熱分解法<sup>1)2)3)</sup>、あるいは放射化分析法<sup>3)</sup>の試料とし、有機酸素を求める直接的な方法とである。間接的方法では、各元素の分析誤差が集積されるし、測定値を有機質量基準、すなわち無灰炭ベースに換算する際に、灰分量を使用するため、真の有機質量とはならない。また直接的方法においては脱灰を完全にするのは難しく、残余の灰分中の酸素が誤差の原因となる。とくに高灰分炭では残余灰分が4~5%に留まるという報告がある<sup>4)</sup>。

石炭中の無機質を変質させることなく分離定量できれば、その無機質の酸素と無機質を含んだ石炭中の全酸素を、直接的分析法によって精度良く測定できるので、後者と前者との差から石炭中の有機酸素が精度良く、算出できると予測される。

本研究は石炭中の鉱物質を変質させることなく分離定量する方法として、高周波で励起された酸素気流中で有機質を酸化除去できる低温灰化法を用い石炭中の有機酸素を求める方法を検討したものである。酸素の定量には直接的酸素分析法である熱分解法と放射化分析法を用いた。

なお本研究では、石炭中の有機質除去のための灰化条件の設定、低温灰化条件における粘土鉱物の変質などの諸因子についても、有機酸素の定量に先だって検討した。また、フッ酸と塩酸によって脱灰した脱灰炭についても放射化分析法により有機酸素を定量し、低温灰化法の定量結果と比較し、低温灰化法の妥当性についても検討を加えた。

### 2. 実 験

#### 2.1 試 料

石炭試料は北海道炭6種を200 mesh以下に粉碎して使用した。試料炭の元素分析値をTable 1に示し

た。試料は、恒湿試料、乾燥試料では、ともに酸素定量操作中に空気中の湿分によって含有水分が変化するため、気乾試料を用いた。なお採取試料中の無水試料重量は、あらかじめ測定しておいた相対湿度と試料炭水分の関係 (Fig. 1) を用いて算出した。試料炭水分の定量は JIS 8812 に準拠し、試料約 1g を平型はかりびんに精秤し、 $107 \pm 2^\circ\text{C}$  の電気恒温器中で1時間乾燥し、デシケーター中で冷却し減量を測定することにより行なった。

粘土鉱物としては、頁岩、カオリン、ベントナイト、ドロマイトの4種の微粉 (200 mesh 以下) を用いた。

Table 1 Ultimate analyses of sample coals

| Sample coals | Ultimate analysis (% , d. a. f.) |     |     |     |                    |
|--------------|----------------------------------|-----|-----|-----|--------------------|
|              | C                                | H   | N   | S   | O <sub>diff.</sub> |
| Teshio       | 69.3                             | 5.5 | 1.5 | 0.4 | 23.3               |
| Taiheiyō     | 73.9                             | 5.9 | 1.1 | 0.1 | 19.0               |
| Horonai      | 79.9                             | 5.2 | 0.9 | 0.4 | 13.6               |
| Ashibetsu    | 80.1                             | 5.0 | 1.3 | 0.5 | 13.1               |
| Utashinai    | 81.8                             | 6.3 | 1.7 | 0.7 | 9.5                |
| Yubari       | 85.7                             | 5.9 | 1.3 | 0.2 | 6.9                |

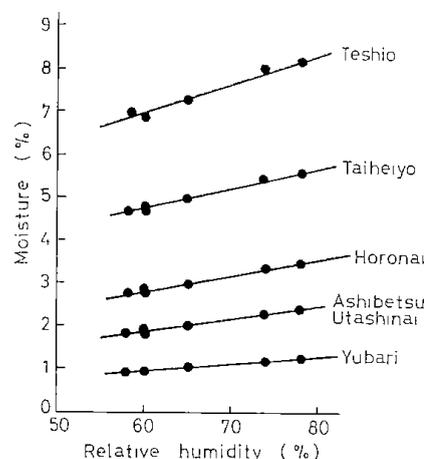


Fig. 1 Relationship between relative humidity and moisture of coals

元素分析，酸素直接定量分析のための標準試薬として，キシダ化学製元素分析用標準試薬を用いた。

放射化分析用の稀釈剤，および石炭モデルの有機質分として，ユニオン・カーバイド製分光用炭素を用いた。

## 2.2 酸素プラズマによる低温灰化

### 2.1.1 低温灰化装置と灰化法

低温灰化装置は International Plasma Corp. 製の IPC-1101 型を用いた。この装置の高周波 (13.56MHz) 出力は 1000W で，直径 75mm，長さ 150mm のパイレックス製の灰化室 6 個が付属している。

灰化の際は，試料約 1g を 50mm×120mm×10mm の大きさのパイレックス製試料皿にとり，細かいかきまぜ棒とともに精秤して灰化室に入れ，真空ポンプで排気し，酸素を所定の流量で流入させつつ，所定の高周波出力を加えて酸素をプラズマ化し，灰化する。数時間ごとに灰化を止めて，デシケーター中で放冷し，秤量かきまぜを行ない，減量しなくなるまで繰り返し，灰化を終了させた。

なお，灰化物の秤量は 2.1 の場合と同様，気乾状態で行なった。

### 2.2.2 灰化条件

IPC 1101 型低温灰化装置において，装置効率の最大となる最適条件は R. L. Bersin が報告しているように<sup>6)</sup>，酸素流量 (cc/min) と高周波出力 (W) の数値を，ほぼ等しくした場合に見られた。灰化室内の圧力は，真空ポンプが一定容量 (150 l/min) のものなので，酸素流量を定めれば一元的に定まる。たとえば，酸素流量 200 cc/min の場合は 2 mmHg となる。

それ故，灰化が完全であり，かつ無機質が変質しないという，灰化条件を見出すために，高周波出力を変化させ，それぞれの出力における最適条件において灰化させた低温灰について，灰化条件の効果を測定した。

この際，石炭の灰化終了点および鉱物質の熱変化を，理学電機製示差熱天秤 8002 型を用い，試料を 20~50 mg 採取し，昇温速度 10°C/min で，960°C まで昇温し得られた示差熱曲線，重量変化曲線から検討した。

## 2.3 酸素含量の測定

### 2.3.1 高速中性子放射化分析法

試料炭，低温灰化物，粘土鉱物等の放射化分析法による酸素の定量には，東芝製 14 MeV 中性子発生装置を用いた。この装置は，DT 反応  ${}^3\text{T}(d, n){}^4\text{He}$  によって中性子を発生させ，この中性子を試料に照射することによって核反応  ${}^{16}\text{O}(n, p){}^{15}\text{N}$  を起こさせるものである。

試料用ケースには，ポリエチレン製 12.5mmφ×10mm を用いた。測定法は平均出力  $5\times 10^9$  n/sec の中性子を一定量 (約 30 秒) 試料に照射し，NaI シンチレーターによって放射線を検出し，4 MeV 以上の  ${}^{16}\text{N}$  の崩壊による  $\beta$ ,  $\gamma$  線強度を 30 秒間計数する。測定試料は酸素量で 10~40 mg を採取し，炭素粉末で希釈し，2.8g 程度とし振とうかきまぜ器を用いて均一に混合し，ペレットに成形して試料ケースに入れ測定に用いた。検量線作成のためにはサッカローズを用いた。放射化分析の精度は既報<sup>7)</sup>と同様に相対標準偏差 2% であった。

### 2.3.2 熱分解法による酸素の分析

石炭，低温灰化物および粘土鉱物中の分析操作温度以内で熱分解して放出される熱分解性酸素量の分析には柳本製有機酸素分析装置 MO-10 型を用いた。

試料全量で 1~3 mg，酸素量で 0.1~0.3 mg を採取した。白金ボートで精秤された試料はアルゴンガス流中で 1050°C で熱分解され，分解ガス中の酸素は，白金炭素触媒で一酸化炭素に還元され，130°C の五酸化ヨウ素で酸化されそのとき生成するヨウ素をセル中に流入させ，520 m $\mu$  の波長で比色定量する。

検量線作成のために，アセトアニリド，アンチピリン，ベンゾイン，グアイコールカーボネートを使用した。分析精度は既報<sup>7)</sup>と同程度であるが，試料中の酸素量 0.2 mg 程度採取したとき標準偏差で 0.3% の精度であった。

### 2.3.3 間接的方法による酸素の分析

炭素，水素，窒素の測定には，柳本製 C. H. N. コーダ-MT-2 型を用い，試料 2~3 mg，燃焼温度 900°C，酸素流量 14 cc/min の条件で測定した。

硫黄の測定には，国際電気製クローマチック "S"VK-3B 型を用いた。

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 低温灰化条件の設定

#### 3.1.1 灰化温度

高周波エネルギーで励起された酸素で有機質を酸化している系の温度は，高周波出力と酸素流量および試料とによって決まるが，温度測定を直接高精度で行なうことは困難である。H. J. Gluskoter<sup>8)</sup> は石膏の相変化から温度を測定し，190°~200°C の範囲であると報告している。

本研究では融点の異なる数種の純物質を毛細管に封入し，炭素粉末とともに灰化室中に装入した後，石炭の灰化条件において，これらの物質が融解するか否かを肉眼で観察し，灰化温度を間接的に推定した。その結

**Table 2 Measurement of ashing temperature by using melting point of pure substances**

| Substances                    | Melting point (°C) | Result at R.F. power levels |      |      |
|-------------------------------|--------------------|-----------------------------|------|------|
|                               |                    | 900W                        | 600W | 200W |
| ZnCl <sub>2</sub>             | 313                | —                           |      |      |
| FeCl <sub>3</sub> (Anhydrous) | 300                | —                           | —    |      |
| NaSCN                         | 287                | +                           |      |      |
| LiNO <sub>3</sub>             | 261                | +                           | —    |      |
| SnCl <sub>2</sub> (Anhydrous) | 247                | +                           | +    |      |
| KHSO <sub>4</sub>             | 210                |                             | +    |      |
| NbCl <sub>5</sub>             | 194                |                             | +    | —    |
| Mannitol                      | 168                |                             |      | —    |
| <i>p</i> -Nitroaniline        | 147                |                             |      | +    |
| Benzoic acid                  | 122                |                             |      | +    |

+ : Melte, — : No melte

果を Table 2 に示した。高周波出力 900 W (150 W/ Chamber) の場合は無水の塩化第二鉄 (m. p. 300°C) は溶けないが、チオシアン酸ナトリウム (m. p. 287°C) が溶けているので、灰化時の温度  $T$  は 287°~300°C の範囲内にあるものと推察される。高周波出力 600W の場合は同様に灰化温度  $T$  は  $247 < T < 261^\circ\text{C}$ 、200W の場合  $147 < T < 168^\circ\text{C}$  と推定でき、比較的低温であることがわかる。

### 3.1.2 高周波出力および灰化時間の鉱物質に対する影響

低温灰化を行なう場合、鉱物質の分解が起きない条件を検討するため、種々の粘土鉱物をモデル物質とし、これにユニオン・カーバイド社製の分光用無灰炭素を混合し、種々の高周波出力における灰収率を求めた。モデル物質として用いたのは、頁岩、カオリン、ベントナイト、ドロマイトであり、灰化の際は無灰炭素に 20% 程度混合した。結果を Table 3 に示した。

**Table 3 Results of low temperature ash yield (LTAY) by using carbon-mineral mixture**

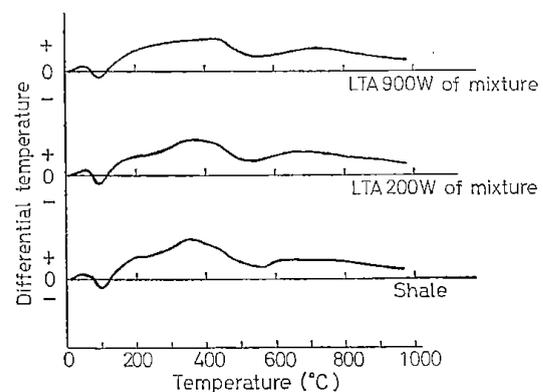
| Mineral   | A<br>Mineral in<br>mixture<br>(% dry) | B<br>LTAY (% dry) |       | B/A × 100<br>(%) |       | Ashing time<br>(hr) |      |
|-----------|---------------------------------------|-------------------|-------|------------------|-------|---------------------|------|
|           |                                       | 900W              | 600W  | 900W             | 600W  | 900W                | 600W |
|           |                                       |                   |       |                  |       |                     |      |
| Shale     | 20.09                                 | 19.87<br>19.72    | 20.10 | 98.5             | 100.1 | 9                   | 15.5 |
| Kaoline   | 20.16                                 | 19.84<br>20.05    | 20.15 | 98.9             | 100.0 | 9                   | 13.5 |
| Bentonite | 20.17                                 | 19.73<br>19.70    | 20.16 | 97.8             | 100.0 | 9                   | 13.5 |
| Dolomite  | 19.99                                 | 19.97             | 20.00 | 99.9             | 100.1 | 9                   | 15.5 |

高周波出力 900W の場合は、ドロマイトを除いた頁岩、カオリン、ベントナイトのいずれも灰収率が装入鉱物質より減少している。600W では、4種類の鉱物とも混合率と収率が一致しており、かつ反応時間を増しても収率の減少が生じないことから、高周波出力が 600 W (100 W/ Chamber) 以下では、これらの鉱物質は低温灰として回収できることがわかった。この際完全灰化には出力 900W で 9 時間、600W で 13.5~15.5 時間を必要とした。

また、この低温灰化条件におけるこれらの粘土鉱物の熱的性状に対する影響を明らかにし、石炭から得られた低温灰の性状を推察するために、低温灰化反応前後の粘土鉱物の示差熱天秤曲線を求め比較検討した。

カオリンとドロマイトでは低温灰化処理によって熱的性質に変化は認められなかったが、頁岩、ベントナイトでは Fig. 2 および Fig. 3 に示したように、高周

波出力 900W では 300~350°C に頂点をもつ発熱ピークが消失あるいは半減したが、これは 3.1.1 に示したように灰化時の温度が 300°C 近辺であることから理解

**Fig. 2 DTA curves of shale and carbon-shale mixture's LTA**

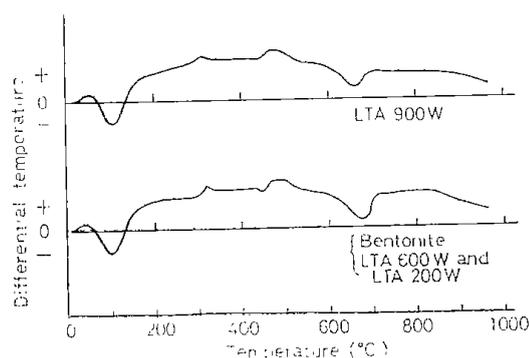


Fig. 3 DTA curves of bentonite and carbon-bentonite mixture's LTA

できる現象である。これに対し出力 600W 以下では、わずかな影響が認められる程度である。これらのことから 600W 以下の高周波出力では、ほとんど性状も変化していないことがわかる。

さらに低温灰化の前後での含有酸素量の変化について検討した結果を Table 4 に示した。4種の粘土鉱物は、すべて低温灰化により酸素含量に変化が起らなかったことがわかる。高周波出力 900W の場合に酸素含量が変化しないにも拘らず、前述のように、低温灰収率が減少したが、これは 900W の場合酸素流速が 900 cc/min と大きいので、小粒子が飛散したためと考えられる。このことはかさ比重の大きいドロマイトに減量のないことから推察される。

Table 4 Results on the determination of oxygen in mineral and LTA\* of carbon-mineral mixture (8:2) by neutron activation method

|          | Oxygen (% dry) |         |           |          |
|----------|----------------|---------|-----------|----------|
|          | Shale          | Kaoline | Bentonite | Dolomite |
| Mineral  | 50.0           | 50.5    | 54.9      | 53.7     |
| LTA 900W | 50.8           | 50.2    | 54.6      | 53.7     |

\* Low temperature ash

Table 6 Comparison of ash content from proximate analysis with that by the low temperature ashing method

| Sample coals | Ash* (% dry) | LTA 600W         |             |         | LTA 200W         |             |         |
|--------------|--------------|------------------|-------------|---------|------------------|-------------|---------|
|              |              | Ashing time (hr) | LTA (% dry) | LTA/Ash | Ashing time (hr) | LTA (% dry) | LTA/Ash |
| Teshio       | 18.2         | 80               | 20.6        | 1.13    | 100              | 20.5        | 1.13    |
| Taiheiyo     | 8.8          | 120              | 10.5        | 1.19    | 120              | 10.8        | 1.22    |
| Horonai      | 19.7         | 11               | 22.9        | 1.16    | 45               | 22.9        | 1.16    |
| Ashibetsu    | 26.0         | 11               | 29.7        | 1.14    | 45               | 30.0        | 1.15    |
| Utashinai    | 24.8         | 41.5             | 28.0        | 1.13    | 37               | 27.8        | 1.12    |
| Yubari       | 5.5          | 10               | 7.9         | 1.44    | 37               | 7.8         | 1.42    |

\* Ash from Proximate analysis

Table 5 に、頁岩とベントナイトについて熱分解法により測定された熱分解性酸素の定量値と熱天秤により、600°C 付近の吸熱ピークをともなう減量を TGA 曲線より求め、それが構造水の分解によるものとして計算した酸素量を示した。2つの方法で求めた酸素値がよく一致していることから、これら試料の熱分解性は低温灰化により変化していないことがわかった。

Table 5 Results on the determination of oxygen in mineral and LTA of carbon-mixture (8:2) by pyrolysis and thermobalance method

|         | Oxygen (% dry) |          |           |          |
|---------|----------------|----------|-----------|----------|
|         | Shale          |          | Bentonite |          |
|         | Pyrolysis      | ther.ba. | Pyrolysis | ther.ba. |
| Mineral | 3.0            | 4.0      | 2.8       | 3.0      |
| LTA     | 200W           | 3.2      | 3.9       |          |
|         | 600W           | 3.3      | 3.9       | 3.0      |
|         | 900W           | 3.0      | 3.9       | 2.8      |

以上から明らかのように 200~600W の範囲の各高周波出力でモデルに用いた鉱物類は低温灰化によって、熱的性状にわずかに変化がみられたが、酸素含量、熱分解性などには変化は認められず、石炭の低温灰化処理では低温灰すなわち石炭中の鉱物質を変質させることなく分離定量できるものと考えられる。

### 3.2 石炭の低温灰化

3.1 にモデル物質として用いた粘土鉱物と石炭中に含有されている鉱物質とは、かなり異なっているものと推察されるが、前項までの結果から考えて、石炭の低温灰化は高周波出力 600W 以下で行なうことにした。

#### 3.2.1 石炭中の鉱物質と灰化時間

6種の石炭を低温灰化装置により高周波出力600W, 200W で灰化した結果を Table 6 に示した。同時に

815°Cでの灰分、およびそれと低温灰化残との比も示してある。この際の灰化終了の判定は、太平洋炭のような灰化速度のおそい石炭では、重量変化のみからは困難であった。このようなものに対しては、示差熱天秤による判定が有効である。たとえば、Fig. 4Aに太平洋炭を出力200Wで88時間灰化して得られた低温灰の示差熱曲線を示した。350°と430°Cに頂点を有する発熱ピークがある。その温度付近で熱的変化のないドロマイト中に、太平洋炭を1%混合した場合にFig. 4BのようにAと同一のピークが出現する。このことから、Aの太平洋炭低温灰は灰化が不完全であることが判明した。

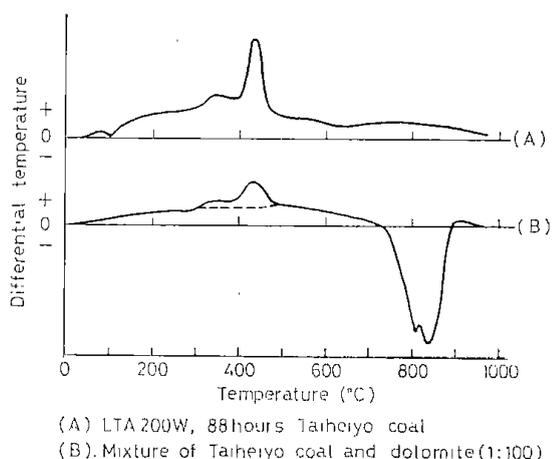


Fig. 4 DTA curves of imperfect LTA and coal-dolomite mixture

低温灰分量の測定は2.2.1で述べたように大気湿分と飽和して行なったが、相対湿度と低温灰水分との関係を測定し(Fig. 5)これを用いて低温灰中の水分を測定した。低温灰分の測定値を無水ベースに換算するため次の式を用いた。

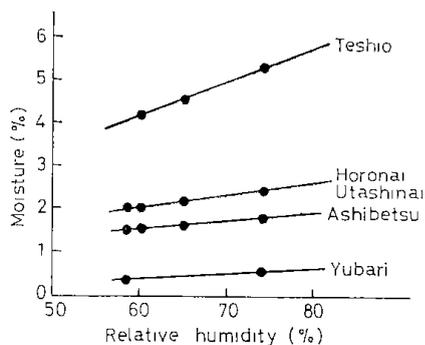


Fig. 5 Relationship between relative humidity and moisture of LTA

LTA%(dry coal basis)

$$= \text{LTA}_{\text{mea}}(100 - \text{LTA}_{\text{moi}}) / (100 - \text{C}_{\text{moi}}) \dots (1)$$

ここで、LTA<sub>mea</sub>: 低温灰分(測定値%)

LTA<sub>moi</sub>: 低温灰中の水分(%)

C<sub>moi</sub>: 石炭水分(%)

各炭種とも低温灰の収率は高周波出力が600Wでも200Wでも変わらないが、太平洋炭は酸化されにくい。これは太平洋炭の特異な構造<sup>8)9)</sup>のためと推察される。

高温灰と低温灰との収率の比は一般的に1.1~1.2の範囲にあるが、夕張炭が特に大きい値を示しているのは炭酸塩の多いためであることが、示差熱天秤による分析から明らかとなった。

### 3.3 石炭中の有機酸素の定量

石炭中の有機酸素量を次に示す方法で求めた。まず石炭中の全酸素を2種の直接酸素分析で測定する。放射化分析では有機酸素(A)と無機酸素(B)の和が求められる。また熱分解法では有機酸素(A)と無機酸素の中で分解して放出される酸素(B')の和が測定される。次いで低温灰化により石炭中の鉱物質を変化させずに分離し、低温灰とし、その酸素を測定する。放射化分析では(B)が求められ熱分解法では(B')が求められる。故に有機酸素量は放射化分析では(A+B)-(B)=A。熱解法では(A+B')-(B')=(A)となり、両者は一致するはずである。

#### 3.3.1 石炭中の全酸素の定量

放射化分析法および熱分解法によって石炭中の酸素量を測定した。各石炭の酸素量をTable 7に示した。試料は気乾したものをを用いているのでFig. 1から水分を求め、次式により水分の補正をして、無水ベースにした。

$$O_{\text{dry}}\% = (O_{\text{mea}} - 16.0/18.0 \times C_{\text{moi}}) / 100 / (100 - C_{\text{moi}}) \dots (2)$$

ここで、O<sub>dry</sub>: 全酸素(無水ベース%), O<sub>mea</sub>: 酸素測定値(気乾ベース, %), C<sub>moi</sub>: 石炭水

Table 7 Results on the determination of oxygen in coal by two direct method

| Sample coals | Oxygen (% , dry)   |           |
|--------------|--------------------|-----------|
|              | Neutron activation | Pyrolysis |
| Teshio       | 28.9               | 20.0      |
| Taiheiyō     | 20.8               | 17.3      |
| Horonai      | 20.3               | 10.7      |
| Ashibetsu    | 20.2               | 8.8       |
| Utashinai    | 19.7               | 7.0       |
| Yubari       | 8.2                | 6.6       |

分 (%), 16.0/18.0 : 酸素分子量と水分子量の比

### 3.3.2 石炭鉱物質中の酸素の定量

石炭を高周波出力 200W および 600W で低温灰化して得られた低温灰を空気中の水分と飽和させて、石炭鉱物質すなわち無機質中の酸素定量の試料とした。各石炭の鉱物質中の酸素を放射化分析および熱分解法で定量した結果を Table 8 に示した。低温灰中の水分を Fig.5 から求め、水分の補正をし無水(鉱物質)ベースに換算してある。換算は (2) 式と同様にして行なった。ただし  $C_{moi}$  を  $LTA_{moi}$  (鉱物質水分 %) として計算する。

**Table 8 Results on the determination of oxygen in LTA by two direct method**

| Sample coals | Oxygen (% dry)     |             |             |             |
|--------------|--------------------|-------------|-------------|-------------|
|              | Neutron activation |             | Pyrolysis   |             |
|              | LTA<br>200W        | LTA<br>600W | LTA<br>200W | LTA<br>600W |
| Teshio       | 51.6               | 51.0        | 9.3         | 9.8         |
| Taiheiyo     | 51.5               | 51.9        | 16.9        | 17.0        |
| Horonai      | 50.1               | 50.7        | 9.0         | 9.5         |
| Ashibetsu    | 47.5               | 47.7        | 8.8         | 8.5         |
| Utashinai    | 50.4               | 51.0        | 5.9         | 6.4         |
| Yubari       | 44.9               | 47.5        | 23.7        | 23.5        |

分析法が同一ならば、灰化条件が異なっても良い一致を示している。低温灰の熱分解法による酸素測定値はいずれも、頁岩やベントナイトより多いので、構造水あるいは炭酸塩などが粘土類より多いものと推察される。

### 3.3.3 石炭中の有機酸素の定量

石炭中の有機酸素量と石炭中の酸素量 (Table 7) と低温灰中の酸素量 (Table 8) との差から求め、純炭ベースとした結果を Table 9 に示した。計算は次式を用いて行なった。

$$O\%(\text{d. m. f}) = (O_{\text{coal}} - O_{\text{LTA}} \times \text{LTA}/100) / (1 - \text{LTA}/100) \dots\dots\dots(3)$$

ここで  $O_{(\text{d. m. f})}$  : 有機酸素 (純炭ベース, %),  $O_{\text{coal}}$  : 石炭中の酸素 (無水ベース, %),  $O_{\text{LTA}}$  : 低温灰中の酸素 (無水鉱物質ベース, %),  $\text{LTA}$  : 低温灰分 (無水ベース, %)

2種の分析法, 2種の低温灰化条件で得られた4個の有機酸素量は各炭種それぞれ良く一致した。

また脱灰炭の直接酸素分析によっても有機酸素量を

**Table 9 Results on the determination of organic oxygen by low temperature ashing method**

| Sample coals | Oxygen (% d. m. f) |             |             |             |
|--------------|--------------------|-------------|-------------|-------------|
|              | Neutron activation |             | Pyrolysis   |             |
|              | LTA<br>200W        | LTA<br>600W | LTA<br>200W | LTA<br>600W |
| Teshio       | 23.0               | 23.2        | 22.8        | 22.7        |
| Taiheiyo     | 17.1               | 17.1        | 17.4        | 17.4        |
| Horonai      | 11.5               | 11.3        | 11.2        | 11.0        |
| Ashibetsu    | 8.5                | 8.6         | 8.9         | 9.0         |
| Utashinai    | 7.9                | 7.5         | 7.5         | 7.2         |
| Yubari       | 5.1                | 4.8         | 5.2         | 5.1         |

求めることができる。

歌志内炭を試料として、フッ酸と塩酸処理で脱灰し放射化分析により有機酸素を定量した結果を Table 10 に示した。脱灰処理は試料約 5g をピリジンの20%水溶液で表面を濡らしてから、10% フッ酸 50cc で室温において1時間スターラーでかきまぜ、脱灰後 5% 塩酸で30分間同様に処理し、ろ過後 80°C の湯 500cc で洗浄した。一回処理では脱灰が不十分なのでフッ酸-塩酸処理を繰り返した。3回の繰返しで灰分2%以下になり、それ以下の灰分にしても、酸素含量は変化しなかった。酸素量は7.4%で低温灰化処理から求められた酸素量と一致する。このことは低温灰化処理により石炭中の鉱物質の酸素を含む構造の変化が、ほとんど起こっていないという3.1の推察を支持しており、低温灰化法による石炭中の有機酸素定量法の妥当性を示しているものと推察される。

**Table 10 Results on the neutron activation analysis of oxygen in Utashinai coal treated with each HF and HCl**

| Number of times of treatment | Moisture (%) | Ash (% dry) | Oxygen (% d.m.f) |
|------------------------------|--------------|-------------|------------------|
| 1                            | 2.4          | 4.3         | 8.4              |
| 3                            | 2.3          | 2.0         | 7.4              |
| 4                            | 2.9          | 1.4         | 7.4              |

### 3.3.4 低温灰化法と間接法とによる有機酸素定量値の比較

Table 11 に Table 1 の間接法により求められた有機酸素量と Table 9 の低温灰化法から求めた有機酸素量の差を示した ( $O_{\text{diff}}^{\text{d. m. f}} - O_{\text{ave}}$ )。その差は大きく、従来石炭の構造解析などに用いられた酸素値は真の値

Table 11 Comparison of the present method with the conventional ones

| Sample coals | Ultimate analysis (% , d. m. f) |     |     |     | $O_{diff}^{dmf}$ | $O_{diff}^{dmf*2} - O_{ave}^{*1}$ | $O_{diff}^{daf*3} - O_{ave}$ |
|--------------|---------------------------------|-----|-----|-----|------------------|-----------------------------------|------------------------------|
|              | C                               | H   | N   | S   |                  |                                   |                              |
| Teshio       | 71.7                            | 5.7 | 1.5 | 0.4 | 20.7             | -2.3                              | 0.3                          |
| Taiheiyo     | 76.6                            | 6.2 | 1.1 | 0.1 | 16.0             | -1.1                              | 1.9                          |
| Horonai      | 84.0                            | 5.5 | 0.9 | 0.4 | 9.2              | -2.1                              | 2.6                          |
| Ashibetsu    | 85.1                            | 5.3 | 1.4 | 0.6 | 7.6              | -1.2                              | 4.1                          |
| Utashinai    | 85.4                            | 6.7 | 1.8 | 0.7 | 5.4              | -2.1                              | 2.3                          |
| Yubari       | 88.1                            | 6.1 | 1.3 | 0.2 | 4.3              | -0.8                              | 1.8                          |

\*1 $O_{ave}$  : Average value of oxygen by LTA method (Table 9)

\*2 $O_{diff}^{dmf}$  : Oxygen by difference (d. m. f. coal basis)

\*3 $O_{diff}^{daf}$  : Oxygen by difference (d. a. f. coal basis, Table 1)

より相当に大きい値であることが推定される。さらに同一のベースで比較するため、Table 1 の無水無灰ベースの元素分析値を純炭ベース（低温灰を鉱物質とする）に換算した値と、低温灰化法からの有機酸素量の差（ $O_{diff}^{d.m.f} - O_{ave}$ ）も Table 11 に示した。この差は全て負（-）の値になる。これは石炭鉱物質の炭酸塩、構造水が分解して放出する炭酸ガス、水をそれぞれ炭素、水素として測定しているためと推測される。

#### 4. 総括

高周波でプラズマ化された酸素により、石炭中の有機物を酸化分解する低温灰化装置で、石炭から鉱物質を変質させずに分離し、この中に含まれる無機酸素と石炭の全酸素量とから、石炭中の有機酸素を定量する方法を検討し次の結果を得た。

1) 石炭の鉱物質を変質させずに低温灰化を行なうことができる条件は、高周波出力 600W（酸素流量 600 cc/min）以下であることが認められた。

2) 北海道炭 6 種、およびその低温灰の放射化分析法により全酸素および無機酸素を求め合理的な有機酸素含有量を定めた。さらに熱分解法により低温灰と原炭から熱分解性無機酸素と熱分解性全酸素をもとめ、有機酸素を算出した。両法で求めた有機酸素量はほぼ同一となり、低温灰化法を用いることによって精度良く石炭中の有機酸素を求めることができるものと考えられた。

3) 石炭中の鉱物質を HF および HCl で除去し脱灰炭の放射化分析により求めた有機酸素量は、低温灰化法から求めた有機酸素量と良く一致した。したがって効率的な脱灰が可能な場合には、脱灰法も有機酸素

定量法として有効であることが明らかとなった。

4) 他の元素の分析値の差引計算で酸素量を算出する間接法と本研究の低温灰化法からの有機酸素値の比較から従来用いられた差引計算酸素値は相当過大になっていたことが認められた。このことは石炭鉱物質の熱分解に起因するものと推察されるので、炭素、水素の分析値についても再検討を要するものと考えられる。

#### 5. 後記

本研究に種々の協力と助言を寄せられた北開試第 1 部長、吉田雄次氏に感謝の意を表する。

なお、本研究は原子力平和利用特別研究として行なわれたものである。

#### 文 献

- 1) W. Radmacher, A. Hoverath, *Brennstoff-Chem.*, **40**, 97 (1959)
- 2) M. S. Burns, R. Macara, D. J. Swaine, *Fuel*, **43**, 349 (1964)
- 3) B. S. Ignasiak, B. N. Nandi, D. S. Montgomery, *Anal. Chem.*, **41**, 1676 (1969)
- 4) W. Radmacher, P. Mohrhauer, *Brennstoff-Chem.*, **37**, 353 (1956)
- 5) H. J. Gluskoter, *Fuel*, **44**, 285 (1965)
- 6) R. L. Bersin, *The International Plasmabulletin*, Vol. 1, No. 3 (1968) (Paper on 10th Annual Rocky Mountain Spectroscopy Conference)
- 7) 上田, 長谷川, 前河, 横山, 矢部, 吉田, 佐藤, *燃協誌*, **50**, 930 (1971)
- 8) 前河, 石井, 武谷, *燃協誌*, **51**, 1233 (1972)
- 9) 吉田, 前河, 石井, 武谷, *日化誌*, **1972**, 1885

## 〔討 論〕

座長 宮津 隆 (日本鋼管)

宮津 (日本鋼管) Table 11 は、従来の方式と新しい方式との差を示すもので、大事な表だと思うが、硫黄はクロマチックで求めた値を、そのまま使ったのか、あるいは灰中のものを補正してあるのか。

長谷川 これは、いわゆる燃焼性硫黄を示してあり、灰中の硫黄は差引いてある。

宮津 水分の測定に JIS M 8812 に準拠したとあるが、空气中で試料を乾燥するので、特に若い石炭の天塩炭や太平洋炭は酸化されて、水分値は 0.0X の最後の桁で低い値を示すようである。JIS M 8812 は工業的分析法なので、このような丁寧な実験の場合には、ASTM, ISO のような共沸蒸留法か、直接不活性ガスで追出すか、不活性ガス中で測定しないと、正しい水分は測定できないと思う。

それから、従来法での元素分析値は CHN コーダーで測定しているようだが、試料量 2~3 mg だと、200 mesh のサイズでは、試料の粒子数が 5 万粒位にしかならないと思われ、粒子数が足りないので精度が少し落ちると思う。硫黄はクロマチックでどの位の試料量を取っているか。

長谷川 50~100 mg である。

宮津 その位あれば十分だろう。

放射化分析の精度  $\pm 2.0\%$  とは具体的にどういう事なのか。

長谷川 標準試料中の酸素の理論値と測定値との相対的標準偏差である。

宮津 標準偏差だと  $\pm$  を除いて標準偏差 2% とすべきである。

なお参考までに申し上げますと、総括の最後に炭素と水素の分析値について再検討する必要があるとなっているが、真にその通りだと思う。昭和44年の石炭科学会議の際、そのオーダーがどの位になるかを推定して発表している。それによると、炭酸塩の形からの炭酸ガスによる炭素分析値の補正值は、三池炭などは炭酸塩が多いので 0.5%、大部分の石炭は 0.2% 以下だった。炭酸ガスの定量法は1973年版の JIS にあるので、興味があったらやって見ていただきたい。また新しい JIS には、酸素定量法の問題点で、今まで述べたような、石炭鉱物質からの酸素による分析値のかたよりの問題と共に、精度の問題も載せてある。それによると、C, H, N, S, Ash の誤差の和は、所内分析精度で 0.176% であり、かなり良い値であることも参考までに述べておく。

## Accurate Determination of Organic Oxygen in Coal

by Yoshihisa Hasegawa, Shigeru Ueda, Yosuke Maekawa & Toshio Sato

(Government Industrial Development Laboratory, Hokkaido)

**SYNOPSIS:**— Determination of organic oxygen in coal is specially important for advanced utilization of coal. However, the direct and indirect analyses conventionally used are not always reliable presumably because of the thermal decomposition of ash in coal in the processes of the analyses. The present investigation has been carried out to establish an accurate determination of organic oxygen in coal by using a low temperature asher which has recently been developed.

A IPC model 1101 plasma asher was used for this purpose and the fast neutron activation analysis and the thermal decomposition method were used for the determination of oxygen content. First, several clay minerals and their mixtures with pure carbon were treated in a stream of oxygen plasma in a total high frequency power range between 200 and 900 watt for six sample chambers. The reaction temperatures were deduced by checking melting point of pure substances in amples under the similar reaction conditions.

From these results and also results on the differential thermal and the products, it was conclusively found that the oxygen flow rate of 600 ml/min and the high frequency power of 600 watt were most suitable for complete oxidation of organic matter without producing the thermal decomposition of ash in coal and organic oxygen content of coal was accurately determined as the difference between the total oxygen content of coal and the oxygen content of ash in the coal.

---

[燃料協会誌, 52, p, 917~925(1973)]

## 4.5 Determination of Trace Fluoride Ion in Contaminated Water by 14 MeV Neutron Activation Analysis

Katsumasa YABE, Yoshihito TAKAHASHI and Toshio SATO

Government Industrial Development Laboratory, Hokkaido,

41-2 Higashi-Tsukisamu, Toyohira-ku, Sapporo

Received November 27, 1972

*The determination of trace fluorine in contaminated water has been investigated by combining a concentration technique with the fast neutron activation analysis utilizing the reaction of  $^{19}\text{F}(n, 2n)^{18}\text{F}$ .*

*An amount of 1%  $\text{AgNO}_3$  solution was added to one liter of sample water to remove  $\text{Cl}^-$  as  $\text{AgCl}$ . The filtrate was dropped through a column of 5 ml Dowex-2X anion exchange resin of acetate type. The resin was washed, dried and packed in a polyethylene capsule of 3 ml capacity. Three samples prepared in this way and one monitoring sample ( $\text{CaF}_2$ ) were simultaneously irradiated by a neutron beam with the flux of  $5 \times 10^9 \sim 1 \times 10^{10}$  n/sec for 20 min. They were cooled for 100 min and the radioactivity of 0.511 MeV  $\gamma$ -photopeak from each sample was successively counted for 10 min.*

*Fluoride ion at the level of 1 ppm was found to be determined without any interferences due to coexistent ions in water sample by the present analytical procedure.*

### 1. Introduction

Determination of trace fluorine in river and industrial waste water is of special importance for the environmental problem of today. Fluorine is, however, one of the elements difficult to analyze; although various spectrophotometries have been proposed<sup>1)~6)</sup>, complex and tedious pretreatments including steam distillation are often required to isolate fluorine from water samples. Recently, a fluoride ion-selective electrode has been developed<sup>7)</sup>. However, since it does not respond to complexed fluoride ions, direct determination of total fluoride ion concentration of water sample is impossible, unless the concentration of coexistent cation such as  $\text{Fe}^{3+}$  or  $\text{Al}^{3+}$  is known<sup>8)~9)</sup>. Some pretreatments will hence be required to avoid this difficulty. It has been also well known that the fast neutron activation analysis is useful for the direct determination. However, it is available only for limited cases, i.e., for the analysis of drinking water<sup>10)</sup>, mineral ores<sup>11)</sup> and pure organic substances<sup>12)</sup>.

Such a situation led us first to investigate an internal standard method utilizing the reaction  $^{19}\text{F}(n, p)^{19}\text{O}$  ( $E_\gamma$  0.2 MeV, half-life 29 sec), which was better in rapidity and sensitivity than the reaction  $^{19}\text{F}(n, 2n)^{18}\text{F}$  ( $\beta^+$ -annihilation radiation 0.51 MeV, half-life 110 min). However, as already pointed out by England, et al.<sup>12)</sup>, the former was unsuitable for precise analytical use because many other nuclides gave serious interferences on account of the back scattering as well as the Compton scattering of  $\gamma$ -rays from their activation products. The investigation was hence set forward to the establishment of the determination of fluoride ion at a level of 1 ppm in seriously contaminated water by combining a fast neutron activation analysis utilizing the latter nuclear reaction with a sample pretreatment required to eliminate the interference in the direct activation.

### 2. Activation analysis

#### 2.1 Apparatus and procedure

A Toshiba ACTIVAC, a 14 MeV neutron generator equipped with a Cockcroft-Walton

accelerator, was used for the activation. One standard (pure  $\text{CaF}_2$ , ca. 10g) and three samples each in a polyethylene capsule of 3 ml were packed in a rotary sample holder shown in Fig. 1. The holder was rotated at 1,300 rpm and the samples were irradiated simultaneously by a neutron beam with the flux of  $5 \times 10^9 \sim 1 \times 10^{10} n/\text{sec}$  for 20 min. They were then cooled for 100 min: this cooling period determined by analyzing interferences associated with foreign nuclides described later. Radioactivity of each sample was successively detected by a well-type NaI scintillation detector. Signal from the detector was amplified and memorized in a 800 channel pulse height analyzer for 10 min. Integrated intensity ( $I$ ) of 0.51 MeV  $\gamma$ -photopeak was determined by subtracting the corresponding background area from the total peak area in an energy region between 0.46 and 0.56 MeV, assuming that the background level in this region changed linearly with the energy, as shown in Fig. 2. Since the cooling time was different for each

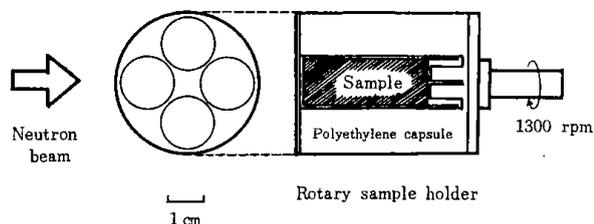


Fig. 1 Irradiation device.

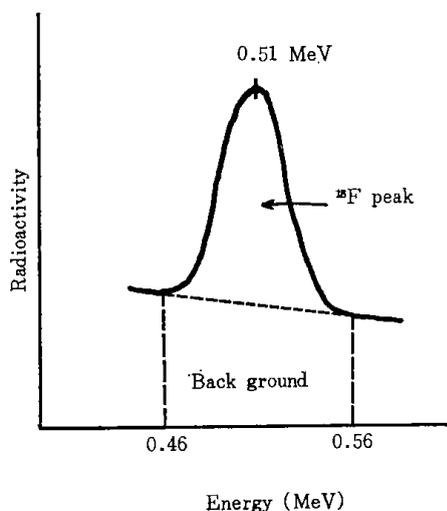


Fig. 2 Determination of integrated radioactivity of  $\gamma$ -photopeak for  $^{18}\text{F}$ .

sample, its radioactivity at the zero cooling time ( $I_0$ ) was then calculated. Finally,  $I_0$  for each sample was normalized to  $I_{0,s}$ ,  $I_0$  for 1 mg of fluorine in the standard. We call  $I_0/I_{0,s}$  the relative radioactivity.

## 2.2 Interferences of foreign nuclides

Interferences in the  $^{18}\text{F}$  determination were estimated for all fifty four isotopes, which gave nuclides emitting  $\gamma$ -photons of the energy around 0.511 MeV with the half-lives greater than 1 min. Its extent can be evaluated by  $I_i/I_F$ , the ratio of the integrated radioactivity of a nuclide  $i$  to that of  $^{18}\text{F}$  both counted for a definite time under the conditions used for the fluorine determination. The measured activity  $I$ , for 1 g of an element can be expressed by the formula,

$$I = afk\Sigma \int_y^{y+z} (1 - e^{-\lambda x}) e^{-\lambda t} dt \\ = afk\Sigma (1 - e^{-\lambda x}) [e^{-\lambda y} - e^{-\lambda(x+y)}] / \lambda,$$

where  $a$  is the counting efficiency,  $f$  the neutron flux at the sample position ( $n \text{ cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$ ),  $k$  the intensity of the radiation around 0.511 MeV in fraction to total decay,  $\Sigma$  the macroscopic cross section for the isotopes ( $\text{cm}^2/\text{g}$ ),  $\lambda$  the decay constant of the produced nuclide ( $\text{sec}^{-1}$ ),  $x$  irradiation time (sec),  $y$  cooling time (sec) and  $z$  counting time (sec).

Table 1 shows the results of the calculation for 20 min irradiation time, 100 min cooling time and 10 min counting time obtained by the use of the values in the most reliable handbook of today<sup>13)</sup> except for  $^{12}\text{C}^*$ ). The relationship between  $I_i/I_F$  of common elements giving relatively serious interferences and the cooling time is illustrated in Fig. 3.

From Table 1 and Fig. 3, it is concluded that cooling for 100 min is sufficient to avoid the interferences associated with most of foreign elements, although several elements such as Ag, Cu, Zn, Cd or Cl are necessary to be removed before the activation.

\*<sup>13)</sup> Calculated value of  $I_C/I_F$  equals  $5.6 \times 10^{-2}$ , but experimentally the interference of  $^{12}\text{C}$  was negligibly small.

Table 1 Interferences of foreign nuclides in the  $^{18}\text{F}$  determination

| Isotopes         | Produced nuclides | Type of decay | $I_i/I_F$              | Isotopes          | Produced nuclides  | Type of decay | $I_i/I_F$              |
|------------------|-------------------|---------------|------------------------|-------------------|--------------------|---------------|------------------------|
| $^{14}\text{N}$  | $^{13}\text{N}$   | $\beta^+$     | $1.7 \times 10^{-3}$   | $^{85}\text{Rb}$  | $^{84}\text{Rb}$   | $\beta^+$     | $2.6 \times 10^{-3}$   |
| $^{23}\text{Na}$ | $^{22}\text{Na}$  | $\beta^+$     | $7.8 \times 10^{-5}$   | $^{84}\text{Sr}$  | $^{83}\text{Sr}$   | $\beta^+$     | $1.6 \times 10^{-3}$   |
| $^{31}\text{P}$  | $^{30}\text{P}$   | $\beta^+$     | $6.8 \times 10^{-13}$  | $^{86}\text{Sr}$  | $^{85}\text{Sr}$   | EC            | $1.8 \times 10^{-4}$   |
| $^{32}\text{S}$  | $^{30}\text{P}$   | $\beta^+$     | $5.7 \times 10^{-13}$  | $^{89}\text{Y}$   | $^{88}\text{Y}$    | $\beta^+$     | $1.5 \times 10^{-5}$   |
| $^{35}\text{Cl}$ | $^{34m}\text{Cl}$ | $\beta^+$     | $< 3.3 \times 10^{-2}$ | $^{90}\text{Zr}$  | $^{89}\text{Zr}$   | $\beta^+$     | $2.9 \times 10^{-3}$   |
| $^{39}\text{K}$  | $^{38}\text{K}$   | $\beta^+$     | $3.1 \times 10^{-5}$   | $^{90}\text{Zr}$  | $^{89m}\text{Zr}$  | $\beta^+$     | $< 2.0 \times 10^{-7}$ |
| $^{45}\text{Sc}$ | $^{44}\text{Sc}$  | $\beta^+$     | $9.8 \times 10^{-3}$   | $^{92}\text{Zr}$  | $^{92}\text{Y}$    | $\beta^-$     | $9.5 \times 10^{-4}$   |
| $^{46}\text{Ti}$ | $^{45}\text{Ti}$  | $\beta^+$     | $5.3 \times 10^{-3}$   | $^{92}\text{Mo}$  | $^{91}\text{Mo}$   | $\beta^+$     | $8.3 \times 10^{-3}$   |
| $^{50}\text{Cr}$ | $^{49}\text{Cr}$  | $\beta^+$     | $1.6 \times 10^{-3}$   | $^{96}\text{Ru}$  | $^{95}\text{Ru}$   | $\beta^+$     | $2.6 \times 10^{-2}$   |
| $^{54}\text{Fe}$ | $^{53}\text{Fe}$  | $\beta^+$     | $2.3 \times 10^{-6}$   | $^{107}\text{Ag}$ | $^{106m}\text{Ag}$ | EC            | $1.2 \times 10^{-1}$   |
| $^{58}\text{Co}$ | $^{58}\text{Co}$  | $\beta^+$     | $5.4 \times 10^{-4}$   | $^{107}\text{Ag}$ | $^{106}\text{Ag}$  | $\beta^+$     | $2.0 \times 10^{-1}$   |
| $^{58}\text{Ni}$ | $^{57}\text{Ni}$  | $\beta^+$     | $4.7 \times 10^{-3}$   | $^{109}\text{Ag}$ | $^{108}\text{Ag}$  | $\beta^+$     | $1.3 \times 10^{-15}$  |
| $^{64}\text{Ni}$ | $^{64}\text{Co}$  | $\beta^-$     | $4.2 \times 10^{-7}$   | $^{106}\text{Cd}$ | $^{105}\text{Cd}$  | $\beta^+$     | $< 4.2 \times 10^{-2}$ |
| $^{63}\text{Cu}$ | $^{62}\text{Cu}$  | $\beta^+$     | $1.7 \times 10^{-2}$   | $^{106}\text{Cd}$ | $^{106}\text{Ag}$  | $\beta^+$     | $3.5 \times 10^{-7}$   |
| $^{63}\text{Cu}$ | $^{64}\text{Cu}$  | $\beta^+$     | $6.8 \times 10^{-4}$   | $^{116}\text{Cd}$ | $^{115}\text{Cd}$  | $\beta^-$     | $2.3 \times 10^{-4}$   |
| $^{65}\text{Cu}$ | $^{64}\text{Cu}$  | $\beta^+$     | $1.1 \times 10^{-1}$   | $^{112}\text{Sn}$ | $^{112}\text{In}$  | $\beta^+$     | $2.0 \times 10^{-5}$   |
| $^{64}\text{Zn}$ | $^{64}\text{Cu}$  | $\beta^+$     | $4.1 \times 10^{-2}$   | $^{112}\text{Sn}$ | $^{111}\text{Sn}$  | $\beta^+$     | $1.2 \times 10^{-2}$   |
| $^{64}\text{Zn}$ | $^{63}\text{Zn}$  | $\beta^+$     | $2.1 \times 10^{-1}$   | $^{121}\text{Sb}$ | $^{120}\text{Sb}$  | $\beta^+$     | $1.0 \times 10^{-1}$   |
| $^{69}\text{Ga}$ | $^{68}\text{Ga}$  | $\beta^+$     | $3.8 \times 10^{-2}$   | $^{123}\text{Sb}$ | $^{122}\text{Sb}$  | $\beta^+$     | —                      |
| $^{71}\text{Ga}$ | $^{71}\text{Zn}$  | $\beta^-$     | $2.0 \times 10^{-14}$  | $^{122}\text{Te}$ | $^{122}\text{Sb}$  | $\beta^+$     | —                      |
| $^{70}\text{Ge}$ | $^{69}\text{Ge}$  | $\beta^+$     | $5.5 \times 10^{-2}$   | $^{115}\text{I}$  | $^{115}\text{Cd}$  | $\beta^-$     | $5.9 \times 10^{-4}$   |
| $^{75}\text{As}$ | $^{74}\text{As}$  | $\beta^+$     | $1.6 \times 10^{-2}$   | $^{127}\text{I}$  | $^{126}\text{I}$   | $\beta^+$     | $5.8 \times 10^{-4}$   |
| $^{74}\text{Se}$ | $^{74}\text{As}$  | $\beta^+$     | $2.4 \times 10^{-5}$   | $^{133}\text{Cs}$ | $^{132}\text{Cs}$  | $\beta^+$     | $2.1 \times 10^{-3}$   |
| $^{74}\text{Se}$ | $^{73m}\text{Se}$ | $\beta^+$     | $< 2.2 \times 10^{-3}$ | $^{141}\text{Pr}$ | $^{140}\text{Pr}$  | $\beta^+$     | $2.4 \times 10^{-3}$   |
| $^{74}\text{Se}$ | $^{73}\text{Se}$  | $\beta^+$     | $8.9 \times 10^{-3}$   | $^{142}\text{Nd}$ | $^{141}\text{Nd}$  | $\beta^+$     | $4.1 \times 10^{-2}$   |
| $^{79}\text{Br}$ | $^{78}\text{Br}$  | $\beta^+$     | $< 5.9 \times 10^{-4}$ | $^{144}\text{Sm}$ | $^{143}\text{Sm}$  | $\beta^+$     | $1.7 \times 10^{-4}$   |
| $^{81}\text{Br}$ | $^{80}\text{Br}$  | $\beta^+$     | $7.6 \times 10^{-3}$   | $^{203}\text{Tl}$ | $^{202}\text{Tl}$  | EC            | $2.3 \times 10^{-4}$   |

EC: Electron capture

### 3. Sample pretreatment

#### 3.1 Selection of the method

It is required to remove several elements described above and also to concentrate one liter of water sample at the level of 1 ppm to 3 mL, because at least 1 mg of fluorine is necessary for the present activation analysis and the capacity of the capsule for activation is only 3 mL. First, a selective precipitation of fluoride ion with  $\text{Th}^{4+}$  and  $\text{Ca}^{2+}$  was examined. However, it was soon found to be unsuitable for the present purpose, because of the incomplete precipitation from a dilute solution of fluoride ion. Two strong basic anion exchange resins were then tried

for separation of cations and concentration of fluoride ion; Dowex-2X (Dow Chemical Co.) and Amberlite IRA-400 (Tokyo Yuhki Kagaku Kogyo Co.) were first treated by 2N-NaOH solution to remove chlorine exhaustively and then treated by acetic acid for the use. As the result, activation analysis revealed that dechlorination was completed for Dowex-2X, but not for Amberlite IRA-400. The former was hence used hereafter.

#### 3.2 Fixing efficiency of Dowex-2X column for fluoride ion

One liter of aqueous solution containing known amounts of fluoride and chloride ions was dropped through a column of 16

Table 2 Fixing efficiency of the Dowex-2X column for fluoride ion

| Sample No | Concentration (mg/l) |                 | Fixing efficiency in each run (%) |      |      |      |     |     |
|-----------|----------------------|-----------------|-----------------------------------|------|------|------|-----|-----|
|           | F <sup>-</sup>       | Cl <sup>-</sup> | 1st                               | 2nd  | 3rd  | 4th  | 5th | 6th |
| 1         | 10                   | 35              | 99                                | 99   | 98   | 89   | —   | 82  |
| 2         | 30                   | 35              | 99                                | 92.2 | 79.2 | 72.7 | —   | —   |
| 3         | 40                   | 35              | 99                                | 88.6 | 74.0 | 72.2 | —   | —   |
| 4         | 50                   | 35              | 98.2                              | 79.0 | 66   | 70   | —   | —   |
| 5         | 100                  | 35              | 86.6                              | —    | —    | —    | —   | —   |

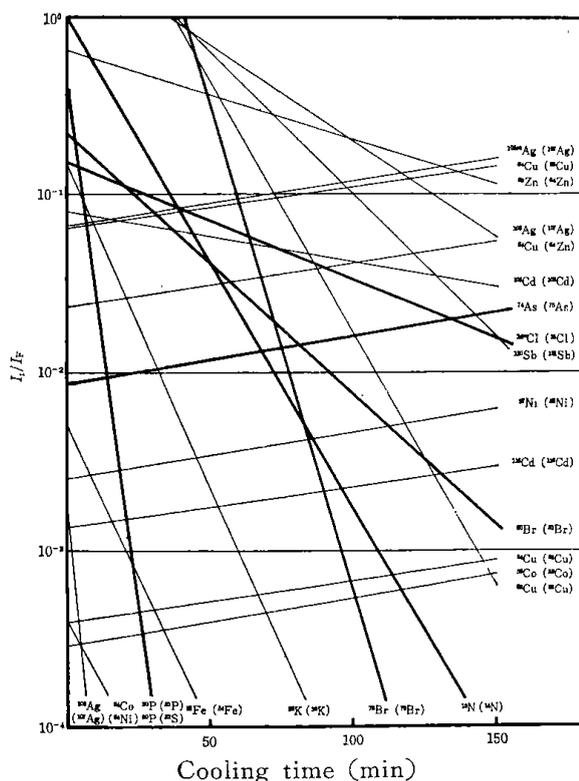


Fig. 3 Calculated correlation between the relative interference effects of various nuclides to  $^{18}\text{F}$  and the cooling time.

Irradiation time: 20 min

Measuring time: 10 min

mm I.D. packed with 5 ml of the swelled Dowex-2X of acetate type in 15 min. Fluoride ion in the effluent was determined by the Thorium-Neo-Thorin complexometry<sup>6)</sup>. Fixing efficiency of the column is shown in the fourth column of Table 2. More than 98% of fluoride ion was found to be fixed, when its amount was less than 50 mg under the coexistence of chloride ion of 35 mg. The efficiency for Sample No. 5, however, remained only 86.6% different from the

theoretical value of 95%, which was estimated from the total amount of anions in the solution (6.25 meq.) and the ion exchange capacity of the column (6.0 meq.), assuming that all chloride ions were fixed in the column<sup>\*)</sup>. Fixed fluoride ions were eluted more or less, as shown in the columns 5~9 of Table 2, when the solution once passed through was charged repeatedly to the column. This may also due to the fact that fluoride ion is poorer in affinity than the other anions.<sup>\*)</sup> From these results, it may be concluded that fluoride ion can be fixed quantitatively in the column under the experimental conditions described above, unless total amount of anions in a sample solution is over about 60%<sup>\*\*)</sup> of the ion exchange capacity of the resin.

### 3.3 Removal of chloride ion from water sample

As mentioned previously, chlorine interferes rather seriously with the  $^{18}\text{F}$  determination. Preliminary removal of chloride ion from sample solution was hence examined; a 20 ml portion of 1% silver nitrate solution was added to an aqueous solution of one liter containing 20 mg of F<sup>-</sup> and 25 mg of Cl<sup>-</sup>. The silver chloride precipitate was filtered off and the filtrate was dropped through a column of the anion exchange resin to fix fluoride ion. It was found that

\*) The order of affinity is  $\text{F}^- < \text{HCO}_3^- < \text{Cl}^- < \text{HSO}_3^- < \text{Br}^- < \text{NO}_3^- < \text{I}^- < \text{ClO}_4^-$  for a strong basic ion exchange resin of the present type<sup>14)</sup>.

\*\*) The value was estimated from the data on Sample No. 4.

no fluoride ions in the solution were lost at the precipitation and that no silver ions were fixed on the resin.

#### 3.4 Established sample preparation

The following sample preparation is recommended for the activation analysis of fluoride ion in contaminated water. A 1% solution of  $\text{AgNO}_3$  is added to one liter of sample water until the precipitation of  $\text{AgCl}$  is completed. After the filtration, the filtrate was dropped through a column of 5 ml swelled Dowex-2X of acetate type in 15 min. The resin is washed, dried in an air bath and packed in a capsule of 3 ml for the activation analysis. It takes about one hour for the procedure. The total amount of anion in the solution should not exceed 60% of the ion exchange capacity of the resin.

#### 4. Analytical results

To check the reliability of the present method, some model samples for contaminated water were first prepared by dissolving known amounts of sodium salts as anion source and metal nitrates as cation source in deionized water, keeping the concentration of fluoride ion at a constant value of 10 mg/l. Fluorine was then analyzed by the present procedure. A calibration curve shown in Fig. 4 was used for the determination. The result is shown in Table 3. As expected, fluoride ion was found to be determined without any interferences due to existent ions within about 3% of the standard deviation due to the statistical fluctuation of the radioactivity counting. It should be specially noticed that  $\text{Al}^{3+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$  did not interfere the analysis, in spite of their complex formation with fluoride ion in the sample solution. This is undoubtedly due to the decomposition of the complexes in the process of  $\text{F}^-$  fixing on a column of the ion exchange resin used.

The detection limit (D.L.) of the present method at the reliability of 99% was expressed as  $3\sqrt{b}/a$  (mg), where  $a$  and  $b$  were the radioactivity of  $\gamma$ -photopeak of 1 mg  $^{18}\text{F}$  and that of the corresponding background, respectively. The radioactivity of the back-

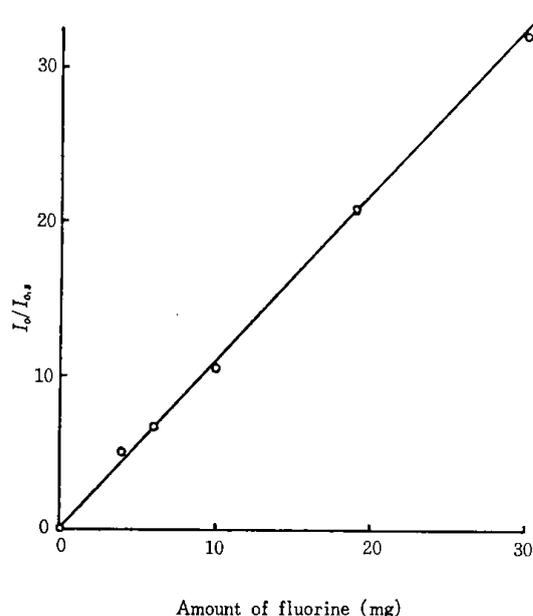


Fig. 4 Calibration curve for fluorine determination

Standard samples: Dowex-2X resins of acetate type containing known amounts of fluoride ions.

Monitoring sample: pure  $\text{CaF}_2$ .

Table 3 Reliability of the analytical method

| Coexistent ions                                                           | Conc. (mg/l) | Conc. of fluoride ion (mg/l) |            |
|---------------------------------------------------------------------------|--------------|------------------------------|------------|
|                                                                           |              | Added                        | Determined |
| $\text{Cl}^-$                                                             | 10           | 10                           | 9.9        |
| $\text{Cl}^-$                                                             | 25           | //                           | 10.2       |
| $\text{SO}_4^{2-}$                                                        | 5            | //                           | 9.6        |
| $\text{NO}_3^-$                                                           | 10           | //                           | 10.3       |
| $\text{CO}_3^{2-}$                                                        | 10           | //                           | 10.0       |
| $\text{Ca}^{2+}$                                                          | 20           | //                           | 9.9        |
| $\text{Al}^{3+}$                                                          | 10           | //                           | 9.8        |
| $\text{Fe}^{3+}$                                                          | 10           | //                           | 10.1       |
| $\text{Cl}^-$ , $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{CO}_3^{2-}$ , $\text{NO}_3^-$ | each 10      | //                           | 10.0       |

ground decreased almost linearly with the decrease of the  $\gamma$ -photopeak, but reached a constant value of about 1,000 counts/10 min at the low concentration of fluorine. Therefore,  $\text{D.L.} \approx 0.3$  mg, since  $b \approx 1,000$  counts/10 min and  $a \approx 300$  counts/mg/10 min.

#### References

- 1) M.J. Price and O.J. Walker: *Anal. Chem.*, **24**, 1593 (1952)

- 2) W.L. Lamer: *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **17**, 148 (1945)
- 3) H.E. Bumsted and J.C. Wells: *Anal. Chem.*, **24**, 1595 (1952)
- 4) J.M. Icken and B.M. Blank: *Anal. Chem.*, **25**, 1741 (1953)
- 5) A.D. Horton, P.F. Thomason and F.J. Miller: *Anal. Chem.*, **24**, 548 (1952)
- 6) K. Emi and T. Hayamizu: *J. Chem. Soc. of Japan* (pure chemistry sec.), (in Japanese), **76**, 1291 (1955)
- 7) M.S. Frant and J.W. Ross, Jr.: *Science*, **154**, 1553 (1966)
- 8) J.J. Lingane: *Anal. Chem.*, **39**, 881 (1967)
- 9) G. Muto, Y.K. Lee, K.J. Whang and K. Nozaki: *Japan Analyst*, **20**, 1271 (1971)
- 10) S. Nargolwalla and R.E. Jervis: *Trans. Am. Nucl. Soc.*, **8**, 86 (1965)
- 11) P.G. Jeffery and J.M. Bakes: *Analyst*, **92**, 151 (1967)
- 12) E.A.M. England, J.B. Hornsby, W.T. Jones and D.R. Terrey: *Anal. Chim. Acta*, **40**, 365 (1968)
- 13) A.I. Aliev, V.I. Drynkin, D.I. Leipunskaya, and V.A. Kasatkin: "Handbook of Nuclear Data for Neutron Activation Analysis" (translated from Russian), Israel Program for Scientific Translations Ltd., (1970)
- 14) See, for example, T. Seiyama and T. Yamabe, "Ion exchange resins" (in Japanese), p. 50 (1963) Nikkan Kogyo Shinbunsha.

## 要 旨

### 14 MeV 中性子放射化分析による汚染水中の 微量フッ素イオンの定量

矢部勝昌, 高橋義人, 佐藤俊夫  
工業技術院 北海道工業開発試験所

濃縮技術と  $^{19}\text{F}(n, 2n)^{18}\text{F}$  反応を利用する速中性子放射化分析法を組み合わせる, 汚染水中の微量フッ素定量法を研究した。

1%  $\text{AgNO}_3$  溶液の適当量を 1 l の試料水に加え  $\text{Cl}^-$  を  $\text{AgCl}$  として除去する。母液を酢酸型 Dowex-2X 陰イオン交換樹脂 5 ml のカラムに滴下する。この樹脂を水洗, 乾燥後 3 ml のポリエチレン製容器につめこむ。このようにして作製した試料 3 個とモニタリング用試料 1 個を中性子束  $5 \times 10^9 \sim 1 \times 10^{10}$  n/sec の中性子ビームで 20 分間同時照射する。これら試料を 100 分間冷却し, 各試料の  $\gamma$ -フォトピークの放射能を 10 分間ずつつぎつぎと計数する。

本分析操作により, 共存イオンの妨害なしに 1 ppm オーダーのフッ素イオンを定量できることがわかった。

---

北海道工業開発試験所報告  
第 9 号

昭和49年 3月30日 印刷  
昭和49年 3月31日 発行

発 行 所

工業技術院北海道工業開発試験所  
札幌市豊平区東月寒41-2  
電 話 札幌(851) 0 1 5 1

印 刷 所

岸 孝  
株式会社正文舎印刷所  
札幌市白石区菊水2条1丁目  
電 話 札幌(811) 7 1 5 1 ~ 3

---