- 9) A. K. Mukherji: "Analytical Chemistry of Zirconium and Hafnium", (1970), (Pergamon, Oxford).

☆

Determination of hafnium by atomic absorption spectrometry. Isao YOSHIDA, Hiroshi KOBAYASHI and Keihei UENO (Department of Organic Synthesis, Faculty of Engineering, Kyushu University, 6-10-1, Hakozaki, Higashi-ku, Fukuoka-shi, Fukuoka)

Optimum conditions for atomic absorption spectrophotometric determination of hafnium were investigated by use of a Jarrel-Ash AA-1 instrument which was equipped with a premixed gas burner slotted 50 mm in length and 0.4 mm in width. Absorption of hafnium, which was atomized in an nitrous oxide-acetylene flame, was measured on a resonance line at 307.29 nm. The absorption due to hafnium was enhanced in the presence of ammonium fluoride and iron(III) ion, as shown in Figs. 2 and 3, depending on their concentration. The highest absorption was attained by the addition of (0.15~0.3) M ammonium fluoride, 0.07 M of iron(III) ion and 0.05 M of hydrochloric acid. An excess of the additives decreased the absorption. The presence of zirconium, which caused a significant in-

terference in the ordinary analytical methods, did not affect the absorption due to hafnium, if the zirconium concentration is less than 0.2 M. A standard procedure was proposed; A sample containing a few mg of hafnium was dissolved in a 25-ml volumetric flask, and ammonium fluoride, ferric nitrate and hydrochloric acid were added so that the final concentrations were 0.3, 0.07 and 0.05 M, respectively. Atomic absorption was measured on the aqueous solution in a nitrous oxide-acetylene flame and the hafnium content was calculated from the absorbance. Sensitivity was as high as 12.5 μg of Hf/ml/1% absorption. The present method is especially recommendable to the direct determination of hafnium in samples containing zirconium.

(Received June 27, 1977)

Keywords

Ammonium fluoride

Atomic absorption spectrometry

Ferric ion

Hafnium

ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの放射線分解生成物の 高速液体クロマトグラフィー

滝本 和人, 佐藤 和夫*, 津田 覚**

(1977 年 5 月 27 日受理)

高速液体クロマトグラフィーによる水中のドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (DBS) 及びその放射線分解生成物の溶離条件を種々検討した。

分配クロマトグラフィー用充てん剤 Permaphase ETH を用い、*n*-ヘキサン-イソプロパノール-硫酸の混合溶媒を溶離液としてグラジエント溶出を行うことにより、DBS 及びその分解生成物を分離することができた。又、放射線照射によって生成した分解生成物として二量化体、アルキルフェノール、ヒドロキシフェニル脂肪酸、スルホフェニル脂肪酸、ヒドロキシスルホフェニル脂肪酸及び開環化合物が確認された。

DBS の分解は一次反応であり、その一次分解生成物は DBS が 50% 以上分解された段階で二次分解されはじめる。最終的に DBS は二酸化炭素に分解される。

1 緒言

廃水中の汚染物を放射線照射により分解する研究が種

種行われており、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム (ABS)^{1)~4)}、フェノール⁴⁾⁵⁾、フタル酸エステル⁶⁾、アントラキノン系染料⁷⁾ 及びシアン化物⁵⁾⁸⁾ においてその効果が報告されている。特に ABS は活性汚水法による微生物分解が十分でなく、放射線分解を試みている

* 広島大学工学部：広島県広島市千田町 3-8-2

** 広島工業大学：広島県佐伯郡五日市町三宅

が, 分解率のみに着目したものである. その場合の分析法は, 主として Jones 法⁹⁾, Abbott 法¹⁰⁾ に代表されるメチレンブルー比色法であるが, この方法は ABS 以外のメチレンブルー 活性物質を同時に定量するために, ABS の分解過程を詳細に検討するには適当でない. ABS の放射線照射による分解過程について, 赤外分光法を用いた研究¹⁾があるが, 分解生成物を混合物のまま分析しているため, 分解過程を十分解明するまでに至っていない.

Bhatia¹¹⁾ は *p*-ブロムフェノール水溶液の放射線分解の研究において, 高速液体クロマトグラフ (HLC) を導入し, フェノール, ビフェニル及びテルフェニル誘導体を分離同定して分解過程を考察するに至った.

ABS の分解生成物の分離分析と分解過程の研究は, それらの分析法が問題点を有しているため困難であるが, ABS のような不揮発性物質の迅速な分析法として HLC は適しており, 特に放射線照射による分解過程の解明には有利な分析法と考えられる. ABS の定量のため中榮ら¹²⁾は HLC を適用する場合, 球状ポーラスシリカゲルを充てん剤として用い, *n*-ヘキサン-エタノールに少量の硫酸を添加する溶離液で ABS の (1~5) μg の分析を可能にしている.

本報では, ABS のうち DBS の放射線分解過程を明らかにするため, 充てん剤として分配クロマトグラフィー用の化学結合型 Permaphase ETH を用い, その溶離条件を検討して, 分解生成物の分離同定を行い, 分離過程を考察したので報告する.

2 実 験

2.1 装 置

2.1.1 HLC 島津-デュボン社製 830 型を用いた. カラムは内径 2.1 mm, 長さ 1 m のステンレス製で, 空気循環方式の恒温装置により 50°C に保った. 検出は容量 8 μl , 光路長 8 mm のマイクロフローセルを島津 UV-200 型分光光度計に組み込んで行い, グラジエント溶出は HLC に島津製グラジエント溶出装置を取り付けて行った.

2.1.2 同定に併用した装置 質量分析計: 直接試料導入装置を付属した島津 LKB-9000 型ガスクロマト-質量分析計

紫外分光光度計: 島津 UV-200 型分光光度計

赤外分光光度計: 島津 IR-400 型赤外分光光度計

2.2 試 薬

カラム 充てん剤: デュボン社製の化学結合型充てん剤, Permaphase ETH (シリカ多孔質粒子の表面に固定

相として脂肪族エーテルを化学結合させたもの) を使用した.

DBS: DBS は文献記載の方法^{13)~16)}で合成し使用に供した. 合成した DBS は, 赤外吸収スペクトル及び液体クロマトグラムの測定で不純物が認められないものであった.

溶離液としてスペクトル用 *n*-ヘキサンを用い, その他は試薬特級をそのまま用いた.

2.3 実験操作

放射線照射は 200 Ci ⁶⁰Co γ 線照射装置を用い, パイレックス試験管に DBS 水溶液 10 ml を入れ, 酸素飽和後ポリエチレン製のせんをして常温下で一定時間照射した. その場合の線量率は 5.3×10^4 R/h であった.

照射後, 溶液をロータリーエバポレーターを用い (30~40)°C の水浴上で蒸発乾固させ, 残留物をエタノールに溶解した. その溶液 10 μl をマイクロシリンジで HLC に注入して分析した.

3 結果と考察

3.1 DBS の分離定量

3.1.1 DBS の溶離条件 DBS 水溶液の紫外 (UV) 吸収スペクトルは 223 nm に吸収極大を有しているため, 検出は 223 nm で行った.

Permaphase ETH の溶離液として, 通常非極性溶媒が用いられている. 本実験では, *n*-ヘキサン-イソプロパノール系に硫酸を添加した混合溶媒を溶離液として用いた. Table 1~4 に溶離液の組成を変えた場合の, キャパシティーファクター (k') 及び理論段数当たりの高さ (HETP) の結果を示す.

n-ヘキサン-イソプロパノール系 (硫酸無添加) の溶離液を用いた場合の DBS の溶出結果を Table 1 に示す. イソプロパノール含量が増加するにつれて k' 及び HETP はともに減少する. 又, イソプロパノールが (5~10) % で k' は最適となるが, テーリングが激しく, 定量には不適であった.

Table 1 Effect of eluent composition on k' and HETP

<i>n</i> -Hexane/ <i>iso</i> -PrOH	k'	HETP (mm)
60/40	0.36	26.9
80/20	0.76	41.3
90/10	2.00	62.5
95/5	5.21	72.1

Conditions: flow rate=1 ml/min, column temp.=50°C

n-ヘキサン-イソプロパノール-硫酸系で溶出を行った結果を Table 2 及び 3 に示す. 中榮ら¹²⁾ はテーリング

Table 2 Effect of eluent composition on k' and HETP

<i>n</i> -Hexane/ <i>iso</i> -PrOH†	k'	HETP (mm)
60/40	0.093	2.26
90/10	0.088	3.04

Conditions : flow rate = 1 ml/min, column temp. = 50°C; † *iso*-PrOH contains 0.01 M sulfuric acid

Table 3 Effect of sulfuric acid concentration in eluent on k' and HETP

Sulfuric acid concentration (M)	k'	HETP (mm)
10 ⁻³	0.088	3.04
10 ⁻⁴	0.073	15.0

Conditions : flow rate = 1 ml/min, column temp. = 50°C, eluent composition = *n*-hexane/*iso*-PrOH (90/10)

を防ぐために硫酸を添加して良好な結果を得たので、本実験でも硫酸を添加すると、テーリングは極めて少なくなり、対称性のよいピークが得られた。しかしながら、DBS の溶出が速く、 k' は非常に小さくなった。

n-ヘキサン-イソプロパノール-硫酸系でグラジエント溶出を行った結果を Table 4 に示す。*n*-ヘキサンに対して 0.01 M 硫酸-イソプロパノールのグラジエント溶出を行ったところ、濃度こう配が 2%/min 付近で最適の k' を示し、テーリングも少なく、DBS の定量分析が可能となった。

Table 4 Effect of gradient rate on k' and HETP

Gradient rate (a%/min)†	k'	HETP (mm)
1.0	2.95	17.5
2.0	1.83	13.9
3.0	1.60	14.5
5.0	1.37	6.13
10.0	1.25	5.52

Conditions : column pressure = 30 kg/cm², column temp. = 50°C;

† a%/min : Linear gradient rate of 0.01 M H₂SO₄-*iso*-PrOH to *n*-hexane

3.1.2 DBS の検量線 (50~1000)μg/ml の DBS のエタノール溶液 10μl を HLC に注入し、ピーク高さより検量線を作成した。その結果 (50~500)μg/ml の濃度範囲で原点を通る直線性のある検量線が得られた。

3.2 DBS の放射線分解生成物の分離同定

3.2.1 照射液の UV スペクトル 照射液の UV スペクトルを Fig. 1 に示す。照射時間とともに 223nm の吸収は減少し、(240~300)nm の吸収が全体的に増加する。照射 10 時間後には、低波長になるにつれて増大

Fig. 1 UV spectra of irradiated DBS solution

Initial concentration of DBS : 100 ppm; A : 0 h, B : 2.5 h, C : 5 h, D : 10 h, E : 30 h

するブロードな吸収となる。そこで、分解生成物も未分解の DBS も同時に検出できるように 220nm で測定した。

3.2.2 分解生成物の溶離条件の検討 照射液を分析する場合、分解生成物が共存するため、これらの生成物を DBS と分離する条件を検討する必要がある。DBS の放射線分解生成物の分離同定についての報告は見当たらないが、一般的にベンゼン環のオキシ化反応及びアルキル側鎖の酸化反応などが考えられる。そこで、これらの反応に伴って生成する極性官能基を持つ化合物が、3.1.1 で述べた *n*-ヘキサンに対する 0.01 M 硫酸-イソプロパノールのグラジエント溶出 (2%/min) の溶離条件で分離できるかどうかを検討した。

ABS のうちでアルキル側鎖の最も短い *p*-トルエンサルホン酸ナトリウム及びその種々の誘導体を用いて保持時間を測定した。その結果を Table 5 に示す。各々のピークはテーリングが少なく、対称性の良いピークが得られた。特に、保持時間の長いピークはグラジエント溶出を行うことにより、シャープなピークとなった。Table 5 によれば、極性官能基の相違は保持時間にかなりの相違を与え、それらを含む化合物の相互分離が可能

Table 5 Retention times of *p*-toluenesulfonate and its derivatives

Compound	Retention time (min)
Biphenyl	1.6 (0.28)†
<i>p</i> -Ethylphenol	2.0 (0.34)†
Sodium dodecylbenzenesulfonate	4.5 (0.77)†
Sodium <i>p</i> -toluenesulfonate	5.8 (1.00)†
Sodium benzenesulfonate	6.2 (1.07)†
<i>m</i> -Hydroxyphenylacetic acid	7.0 (1.21)†
Sulfosalicylic acid	9.6 (1.66)†
<i>m</i> -Sulfobenzoic acid monosodium salt	10.0 (1.72)†
<i>p</i> -Phenolsulfonic acid sodium salt	11.2 (1.93)†

† Retention relative to *p*-toluenesulfonate

であることを示している。これらの結果より、3・1・1 で述べた溶離条件はスルホン酸基、カルボキシル基及びフェノール性水酸基などの極性官能基を有する芳香族化合物の分離に適用できることが分かる。

3・2・3 照射液のクロマトグラム 3・1・1 で述べた溶離条件下で、*n*-ヘキサンに対する 0.01 M 硫酸-イソプロパノールのグラジエント溶出を (1~10)%/min まで行った。5%/min 以上では各ピークが近接し、分離が不十分であったが、2%/min 付近では Fig. 2 に示すように良好なクロマトグラムが得られた。放射線分解生成物として 6 個のピークが測定された。

Fig. 2 Liquid chromatogram of irradiated DBS solution

Initial concentration of DBS: 100 ppm; Total dose— 2×10^5 R

分解生成物を同定するため、各ピークの吸収が最大を示す位置でポンプを止め、ストップフロー波長スキャンを行い、UV スペクトルを測定した。更に、各フラクションを分取後、前述のロータリーエバポレーターにより濃縮を行い、赤外 (IR) 吸収スペクトル及び質量スペクトル (MS) の測定も行った。これらの結果を Table 6 に示す。

ピーク 1: 保持時間から判断すると、ピーク 1 は非極性物質によるものであることが示唆される。その UV スペクトルは、アルキルビフェニルのスペクトルと類似している。更に、MS の測定により、下記のようなアルキルベンゼンの二量化体であることが判明した。

ピーク 2: ピーク 2 の UV スペクトルはエチルフェノールの実測スペクトルと類似しているので、保持時間を参考にする、長い側鎖を持つ下記のようなアルキルフェノールであることが示唆される。

ピーク 3: 未分解の DBS である。

ピーク 4: ジアゾ化したスルファニル酸あるいは *p*-ニトロアニリンを用いる呈色反応により、フェノール性化合物であることが確認された。又、ピーク 4 の UV スペクトルはヒドロキシフェニル酢酸の実測スペクトルに類似していたが、保持時間はヒドロキシフェニル酢酸に比べ小さい値であった。これは、カルボキシル基とベンゼン環の間に疎水基 $(\text{CH}_2)_n$ が存在するためと考えられる。これらの結果より、ピーク 4 は下記のようなヒドロキシフェニル脂肪酸であることが考えられる。

ピーク 5: 分取が不十分で有益な知見は得られなかったが、スルホ安息香酸の保持時間とカルボキシル基とベンゼン環の間の疎水基 $(\text{CH}_2)_n$ の存在を考慮すると、下記のようなスルホフェニル脂肪酸と推定される。

ピーク 6: MS の測定より、フェニル脂肪酸タイプであることが判明した。又、前述の呈色反応より、フェノール性水酸基を有することが認められた。保持時間を考慮すると、水酸基及びカルボキシル基以外に極性官能基を有することが考えられる。ピーク 6 の UV スペクトルは、スルホサリチル酸の実測スペクトルと類似している。これらの結果から、ピーク 6 は下記のようなヒドロキシスルホフェニル脂肪酸と同定された。

ピーク 7: MS の測定から、ベンゼン環に相当するフラグメントピークが検出されず、開環化合物であることが確認された。IR スペクトルの測定から、カルボキシル基及びスルホン酸基の存在が認められた。

又、ジニトロフェニルヒドラジン試薬の添加により沈殿が生じ、フェノール性化合物に対する呈色反応もプラ

Table 6 Spectral data of chromatographic peaks 1~7

Peak No. (Fig. 2)	Retention time (min)	UV spectra max. (nm)	IR spectra frequencies (cm ⁻¹)	Mass spectra fragment ion (<i>m/e</i>)
1	1.6 (0.36)†	226 275	—	43, 55, 71, 85, 99 (alkyl group) 91, 105, 119, 113 (alkyl benzene group) 154, 167, 181, 195, 209 (alkyl biphenyl group)
2	2.0 (0.50)†	220 280	—	—
4	5.6 (1.24)†	226 280~300	—	—
5	7.0 (1.56)†	—	—	—
6	8.0 (1.78)†	226 245~255 280	—	43, 57, 71, 85, 95 (alkyl group) 91, 105, 119, 147, 175, 189 (alkyl benzene group) 45, 60, 74, 87 (carboxyl group)
7	9.8 (2.18)†	—	3600~2500 (ν _{OH}) 2900 (ν _{CH}) 1700 (ν _{C=O}) 1600~1800 (ν _{C=C}) 1400 1200~1000 (ν _{S=O})	43, 57, 71, 85 (alkyl group) 60, 73, 45 (carboxyl group)

† Retention relative to DBS (DBS eluted in 4.5 min)

スであった。これらの結果から、ピーク7は下記のようなケト酸タイプの開環化合物であると同定される。

低線量の放射線照射によって生成した分解生成物のアルキル側鎖の炭素数は、ゲルパーミエーションクロマトグラフによる分子量分布の測定より、DBSのアルキル側鎖の炭素数と大きな差異はないように思われる。又、同定した分解生成物は、それらの標準物質が入手できず定量するには至らなかった。

3.3 DBSの分解過程

100 ppmのDBSの水溶液では、10⁵ radsの照射で約50%のDBSが分解し、5×10⁵ radsの照射でほぼ98%が分解した。又、その分解は一次反応で進行している。DBSの50%分解における減少収率(100 eVのエネルギーが反応系に吸収されたとき、消滅した化合物の分子数)、G(-DBS)は1.2であった。

Fig. 3に照射時間と分解生成物の相対量との関係を示す。各々の分解生成物は、ある照射線量で極大を示す。これはDBSの一次分解生成物が、更に二次分解することによるものと思われる。ピーク4及び5はDBSが約50%分解した段階で、又、ピーク6及び7はほぼ(80~90)%分解した段階で極大を示す。しかしながら、本研究では二次分解生成物は検出することができなかった。

高線量の放射線照射によって、DBS水溶液からガス状生成物が発生するが、そのほとんどはガスクロマト質量分析計によって二酸化炭素であることが判明した。従って、DBSは最終的に二酸化炭素に分解されると考え

Fig. 3 Relation between time and yield of degradation products

Initial concentration of DBS: 100 ppm; ○ Hydroxy phenyl alkanic acid (peak 4); □ Sulfophenyl alkanic acid (peak 5); ● Hydroxy sulfophenyl alkanic acid (peak 6); △ Ring cleavage product (peak 7)

られる。

文 献

- 1) USAEC Report COO-275, Unidynamics (Sept. 6, 1963). "Investigation of the Effect of Ionizing Radiation on Synthetic Detergents, Sewage Colloidal Characteristics and Sewage Sedimentation".
- 2) M. Fleishman, P. H. Price: *Environ. Sci. Technol.*, **1**, 571 (1967).
- 3) L. M. Makarochkina, A. K. Mikhailov, A. I. Gershenovich, D. I. Danilin, R. V. Dzhagatspanyan, M. T. Filippov: *Khim. Prom. (U. S. S. R.)*, **45**, 905 (1969).
- 4) 砂田 毅: 原子力工業, **13**, 34 (1967).
- 5) C. J. Touhill, E. C. Martin, M. P. Fujihata, D. E. Olesen, J. E. Stein, G. McDonnell: *J. Water Pollut. Contr. Fed.*, **41**, R44 (1969).
- 6) 宮田定次郎, 作本彰久, 鷲野正光: 日本化学会第32春季年会講演予稿集, II, 4027 (1975).
- 7) 長井武司, 鈴木伸武, 鷲野正光: 日本化学会第

- 32 春季年会講演予稿集, II, 4028 (1975).
8) 横畑 明, 津田 寛: 同位体と放射線, **4**, 393 (1961).
9) J. H. Jones: *J. Assoc. Offic. Agr. Chemists*, **28**, 398 (1945).
10) D. G. Abbott: *Analyst*, **80**, 167 (1955).
11) K. Bhatia, R. H. Schuler: *J. Phys. Chem.*, **77**, 1356 (1973).
12) 国弘和雄, 中柴篤男, 武藤義一: 本誌, **24**, 188 (1975).
13) L. A. Mikeska, C. F. Smith, E. Lieber: *J. Org. Chem.*, **2**, 499 (1938).
14) D. Todd: *Org. Reaction*, **4**, 378 (1948).
15) 小川雅弥: 工化, **54**, 779 (1951).

☆

High-speed liquid chromatography of degradation products of sodium dodecylbenzenesulfonate by gamma rays irradiation. Kazuto TAKIMOTO, Kazuo SATO* and Satoru TSUDA** (*Department of Chemistry, Faculty of Engineering, Hiroshima University, 3-8-2, Senda-machi, Hiroshima-shi, Hiroshima; **Hiroshima Institute of Technology, Miyake, Itsukai-chi-cho, Saiki-gun, Hiroshima)

Gamma rays irradiation-induced degradation of sodium alkylbenzenesulfonate has been mainly studied on its removal by using methylene blue method. However, the degradation processes have been little revealed because of the difficulty of analysis of the degradation products. In this study, the isolation condition of sodium dodecylbenzenesulfonate (DBS) and its degrada-

tion products by gamma rays irradiation was studied by high-speed liquid chromatography (HLC). These compounds could be isolated under the following condition; Column: Permaphase ETH (Du Pont), Column pressure: 30 kg/cm², Mobile phase: Linear gradient from 0.01 M H₂SO₄-iso-propanol/*n*-hexane (1/99) to 0.01 M H₂SO₄-iso-propanol at 2%/min, Column temperature: 50°C, Detector: UV spectrophotometer (220 nm). The degradation products which were isolated and collected by HLC were identified by using gaschromato-massspectrometer, infrared and ultraviolet spectrophotometers. Dimer, alkylphenol, hydroxyphenyl alkanic acid, sulfophenyl alkanic acid, hydroxy-sulfophenyl alkanic acid and ring-cleavage product were detected as the degradation products in oxygenated aqueous solution of DBS. The degradation rate of DBS is recognized as first-order reaction and the products described above begin to be secondarily degraded at the stage of the consumption above 50% of DBS. Finally, DBS is degraded to carbon dioxide. (Received May 27, 1977)

Keywords

Alkylbenzenesulfonate
Dodecylbenzenesulfonate
Gamma rays irradiation products
High-speed liquid chromatography
Radiolysis
Water treatment

溶解剤としてのジメチルホルムアミド, ジメチルスルホキシド酸付加物の作用

吉村 長蔵, 内海 茂典*

(1976 年 12 月 15 日受理)

非プロトン極性溶媒のジメチルホルムアミド (DMF), ジメチルスルホキシド (DMSO) と塩化水素, フッ化水素, 硝酸との 1:1 の固体の酸付加物及びその混合物について, それらによる金属や塩の溶解性及び EDTA 伝導度滴定による金属の定量への応用について検討した。DMF, DMSO 酸付加物は塩化水素, フッ化水素, 二酸化窒素などのガスを発生しにくく金属や塩を比較的低温で溶解し, その溶解力は長時間持続する。なお溶解した金属は EDTA (4H) DMF 溶液で直接伝導度滴定することにより定量できる。スズ, チタン, アンチモンなどの塩化物等塩酸溶液中では揮散しやすいものも, 酸付加物により揮散による減量なく溶解できる。又ケイ酸塩も, DMSO·HCl, DMSO·HNO₃, DMSO·HF の混合物を用いて容易に溶解できる。応用例として従来操作が複雑で測定に長時間を要した, 有機物-金属酸化物複合材料中の金属, 及び潤滑油製品中の金属を酸付加物で溶解後, 定量することを検討した結果, 従来法による分析値とよく一致した。

* 近畿大学理工学部応用化学科工業分析研究室: 大阪府東大阪市小若江 3-4-1