鉄鋼中の希土類元素の分離法

渡 辺 四 郎*

鉄鋼中の全希土類元素およびセリウムの定量法が必要となり、一般に用いられているフッ化物分離法について検討するためセリウムの放射性同位元素を用い、重量法および光度法により分離法を種々実験した結果、次のような分離法が適当であった。試料を硫酸に溶解後ポリエチレンビーカーに移し硫酸酸性約 1N でフッ化水素酸 20 ml を加え 80°C で 10 分間加温し、少量のロ紙パルプを加えて沈降し、これをろ過しフッ化水素酸を含む硫酸溶液で十分洗浄し灼熱灰化後秤量して全希土類元素を定量する。この分離法は操作が簡易であり、また希土類元素の酸化物中には酸化鉄などが付着することがなく妨害元素の影響もほとんど認められない。

1 緒 言

最近、希土類元素を鉄鋼中に加えることにより加工性および表面状態が良好となり、機械的性質も上昇しイオウの除去などにも役立つといわれている。また球状鋳鉄の研究などのためミッシュメタルの使用が試みられ、全希土類元素およびセリウムの定量が要求されるようになった。鉄鋼中の希土類元素の分離法としては微硝酸酸性溶液より飽和シュウ酸溶液を過剰に加えてシュウ酸塩として分離する方法¹⁾、希土類元素の有機錯化合物を有機溶媒で抽出する方法²⁾、硝酸酸性で 4 価のセリウムをエーテルで抽出する方法³⁾、酸性溶液よりフッ化物として分離する方法⁴⁾ などがあるが、多量の鉄を含む溶液より微量の希土類元素を分離するには問題が多く概して不適当であり、ただ酸性溶液よりフッ化物として分離する方法がいろいろの点で良いように考えられたのでセリウムの放射性同位元素を追跡子として重量法および光度法によりフッ化物分離法を種々検討した結果、試料を硫酸で溶解後フッ化物として分離し灼熱灰化して酸化物とし全希土類元素を重量法で定量する。またセリウムは全希土類元素の酸化物をピロ硫酸カリウムで溶融しメチレン青を用いる光度法⁵⁾ で定量する。このようなフッ化物分離法は計数値百百分率で 99.5% 程度の分離精度であり操作も簡易である。また本法を前川⁶⁾ らが検討した結果、試料の分解も迅速であり以後の操作も簡易であると報告している。

2 試薬および機器

2.1 放射性追跡子溶液

用いた ^{144}Ce 中には β 崩壊をして生ずる ^{144}Pr が含ま

れているが、半減期が短かいので問題にする必要がないと考える。また ^{144}Ce は放射能純度としては差支えない純度であつたので；これら以外の不純物より精製するためフッ化物として沈殿分離し灼熱灰化後、ピロ硫酸カリウムで溶融し硫酸溶液に抽出し過硫酸カリウムで酸化後、過酸化水素で還元し過剰の過酸化水素を分解しフッ化物として沈殿分離する。このような操作を 3 回くりかえしおこなつた。

2.2 硫酸第二セリウム標準溶液

硫酸第二セリウム（特級品）の一定量を 1N 硫酸溶液に溶解したのち一定量を分取し、過硫酸カリウムで酸化したのち硫酸第一鉄-過マンガン酸カリウム滴定法および過酸化水素-過マンガン酸カリウム法でセリウム含有量を求める。Ce 濃度：0.66 mg/ml。

2.3 硫酸第一セリウム標準溶液

硫酸第二セリウム標準溶液の一定量をとり、これに 0.3% 過酸化水素を少量ずつ加えて第二セリウムの黄色を消失し、なお少量加えて第一セリウムに還元し加熱して過剰の過酸化水素を分解したのち水で一定量に希釈した。Ce 濃度：0.66 mg/ml。

2.4 放射性追跡子を含む硫酸第一セリウム標準溶液

非放射性硫酸第一セリウム溶液に放射性追跡子溶液を加えて調製するさい、ラジオコロイド⁷⁾の状態を考える必要がある。微量の放射性物質は溶液中でしばしばコロイド状に分散していることが種々問題とされている。

以上のことより、これらのことを最少限に防ぐには沈殿状態または溶液に数回くりかえせばよいように考えられるので、非放射性セリウム溶液の一定量に放射性追跡

* 富士製鉄株式会社釜石製鉄所研究所：釜石市鈴子町

子溶液の一定量を加え硫酸酸性とし、フッ化物として沈殿分離したのち灼熱灰化しピロ硫酸カリウムで溶融し、2・1 の操作と同様に濃度 0.1 mg/ml のセリウム溶液とした。また放射性追跡子溶液 10 ml 中の計数値は GM 計数装置の分解時間を考慮して 6000 cpm 程度とした。

2・5 セリウム以外の希土類元素溶液 (La, Nd, Pr, Sm など)

実際の鉄鋼試料中に希土類元素を加える場合ミッシュメタルを用いるのが普通であるのでセリウム以外の希土類元素について実験するためミッシュメタル (例 Ce 50.5%, La 24.5%, Nd 15.0%, Pr 5.0%, Sm など 2%) を用いて通常おこなわれている臭素酸カリウム法⁹⁾を2回くりかえしおこないセリウムを除き溶液中の希土類元素をシュウ酸塩として沈殿し灼熱灰化したのちピロ硫酸カリウムで溶融し硫酸溶液とした。希土類元素含有濃度: 12.03 mg/10 ml 。

2・6 計数器

計数測定には神戸工業製 100 進型 Geiger-Muller 計数器を用いた。GM 管は β 線用で試料と窓との距離は 50 mm とした。

3 フッ化物としての希土類元素の分離

希土類元素を分離する方法は種々知られているが、鉄鋼中の全希土類元素およびセリウムをおおのの定量するための分離法としては酸性溶液よりフッ化物として沈殿分離するのが適当と考えられる。このようなことよりセリウムの放射性追跡子溶液による方法、希土類元素を酸化物とし重量法による方法およびメチレン青を用いる光度法などによりフッ化物分離法を検討した。なお、以後おこなった種々の検討実験を光度法によらず重量法でおこなったことは、実際試料の場合、全希土類元素を定量したのちセリウムを定量するには、全希土類元素を重量法で定量したのちセリウムを光度法により定量するのが適当と考えられたことによる。

3・1 実験方法

3・1・1 ^{144}Ce 放射性追跡子溶液の場合 300 ml のポリエチレンビーカーに ^{144}Ce 放射性追跡子を含む非放射性硫酸第一セリウム標準溶液の一定量、硫酸溶液およびフッ化水素酸を加えて全容を 100 ml とし、これに少量のろ紙パルプを加えて沈殿を生成する。沈殿を Fig. 1 に示した石英製の口過装置でろ紙 (No. 5 C) をつけて吸引口過する。沈殿を十分洗浄したのち口過装置よりと

り出し、計数用試料皿で灼熱灰化し皿上に沈殿を均一にし 10 分間の計数値を求める。実験結果の計数値は 1 分間 (cpm) に換算した値で 3 回の測定の平均値を示した。

Fig. 1 石英製口過器

A: 沈殿およびろ紙パルプ B: ろ紙
C: 摺り合せ D: ゴム輪 E: ゴム栓

3・1・2 重量法の場合 3・1・1 の実験方法と同様に操作して沈殿を生成し沈殿をポリエチレン漏斗に No. 6 無灰ろ紙をつけて口過し沈殿を洗浄後、重量既知の白金ルツボに移し灼熱灰化しメトラー直示天秤で酸化物を秤量する。

3・1・3 メチレン青を用いる光度法の場合 全希土類元素を定量した酸化物に約 1 g のピロ硫酸カリウムを加えて溶融する。冷却後、溶融物を $2 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ 30 ml に抽出し、 0.01% 硝酸銀溶液 1 ml および過硫酸カリウム 1 g を加え液量を約 80 ml とし加熱酸化する。過剰の過硫酸カリウムを分解したのち冷却し、溶液を 100 ml のメスフラスコに移し水で標線まで希釈する。これより 10 ml をビーカーに分取しメチルレッドを指示薬として 2 N 水酸化ナトリウム溶液で中和し中和量を知る。

また別に 10 ml を 100 ml の分液漏斗に分取し前の実験で要した 2 N 水酸化ナトリウム溶液および 1 N 硫酸溶液 1 ml を加え、のちに加えるメチレン青溶液および 2 N 水酸化ナトリウム溶液の添加量を考慮したうえで最終の水溶液の全量が 20 ml となるように水を加え 0.01% メチレン青溶液 1 ml 、ベンゼン 5 ml および 2 N 水酸化ナトリウム溶液 2 ml を、この順に加えて約 1 分間激しく振盪し二層に分離するのをまつ。下層をすてたのちベンゼン層を厚さ 10 mm の液槽に移し波長 $510 \text{ m}\mu$ における吸光度を測定しあらかじめ作成してある検量線によりセリウムを定量する。

3.2 硫酸の濃度

最適の硫酸の濃度を知るため3.1.1および3.1.2の実験方法にしたがって実験した結果 0.5~2N の範囲で定量的に沈殿することを知った。結果を Table I に示す。

Table I 硫酸の濃度

H ₂ SO ₄ 濃度 (N)	計数值 (cpm)	計数值 平均値 (cpm)	Ce 定量 値 (mg)	誤 差 (mg)	Ce 定量 値 (mg)	誤 差 (mg)
0	—	—	0.57	—	1.14	—
0.5	{ 6353 6375 6381	6369	0.55 0.56	-0.02 -0.01	1.16 1.14	+0.02 ±0.00
1.0	{ 6361 6368 6330	6353	0.58 0.58	+0.01 +0.01	1.18 1.16	+0.04 +0.02
1.5	{ 6361 6330 6322	6341	0.56 0.58	-0.01 +0.01	1.13 1.15	-0.01 +0.01
2.0	{ 6364 6368 6336	6356	0.60 0.58	+0.03 +0.01	1.16 1.15	+0.02 +0.01

HF 20ml, 80°C 10分加温 30分放置, 0.5N H₂SO₄+5% HF 溶液で8回洗浄, ロ紙パルプ少量添加。

3.3 フッ化水素酸の添加量

硫酸の濃度を 1N としてフッ化水素酸の種々量を加え, 3.1.1 および 3.1.2 の実験方法にしたがって最適の添加量を求めた結果 5~20 ml の範囲で一定値を示すが, 実際の試料の場合, 鉄と鉛塩をつくるに必要とする量をも考慮し 15~20 ml 程度加えれば十分である。結果を Table II に示す。

Table II フッ化水素酸の量

HF 量 (ml)	計数值 (cpm)	計数值 平均値 (cpm)	Ce 定量 値 (mg)	誤 差 (mg)	Ce 定量 値 (mg)	誤 差 (mg)
0	—	—	0.57	—	1.14	—
5	{ 6365 6382 6374	6373	0.55 0.58	-0.02 +0.01	1.16 1.13	+0.02 -0.01
10	{ 6372 6329 6339	6363	0.56 0.55	-0.01 -0.02	1.18 1.15	+0.04 +0.01
15	{ 6380 6360 6388	6376	0.53 0.58	-0.04 +0.01	1.12 1.15	-0.02 +0.01
20	{ 6372 6329 6339	6363	0.55 0.56	-0.02 -0.01	1.15 1.13	+0.01 -0.01

1N H₂SO₄, その他は Table I と同様

3.4 沈殿生成条件

フッ化物分離法の最適沈殿生成条件を見出すため, Table III に示した条件で実験した結果, これらの沈殿生成条件では一定値を示した。しかし実際の場合, 沈殿のろ過を早めるため約 80°C で 10 分間加温しろ過するのが最適である。結果を Table III に示す。

Table III 沈殿生成条件

沈殿生成 条件	計数值 (cpm)	計数值 平均値 (cpm)	Ce 定量 値 (mg)	誤 差 (mg)	Ce 定量 値 (mg)	誤 差 (mg)
—	—	—	0.57	—	1.14	—
室温放置 (10分)	{ 6382 8389 6427	6399	0.55 0.54	-0.02 -0.03	1.16 1.15	+0.02 +0.01
室温放置 (30分)	{ 6388 6421 6362	6390	0.59 0.56	+0.02 -0.01	1.14 1.14	±0.00 ±0.00
80°C 10分 加温, 10分 放置	{ 6369 6348 6332	6349	0.55 0.57	-0.02 ±0.00	1.18 1.16	+0.04 +0.02
80°C 20分 加温, 10分 放置	{ 6385 6331 6378	6364	0.53 0.55	-0.04 -0.01	1.13 1.17	-0.01 +0.03

実験条件は Table I と同様

3.5 洗浄液について

フッ化物を洗浄する際の洗浄液によりフッ化物の沈殿が溶解するか否かを検討するため, Table IV に示した洗浄液約 100 ml を用いて実験した結果, 放射性追跡子を用いた実験結果により, 冷水および温水では少し溶解することを認めた。また重量法による実験結果では一致した値を示しているのは溶解量が少ないため定量値に影響しないものと考ええる。このようなことと実験試料の場合を考慮し 5% フッ化水素酸を含む 0.5% 硫酸溶液で洗浄するのが最適である。

Table IV 洗 浄 液

洗 浄 液	計数值 (cpm)	計数值 平均値 (cpm)	Ce 定量 値 (mg)	誤 差 (mg)	Ce 定量 値 (mg)	誤 差 (mg)
—	—	—	0.56	—	1.14	—
温 水	{ 6213 6221 6228	6220	0.56 0.56	-0.01 -0.01	1.16 1.12	+0.02 -0.02
0.5N H ₂ SO ₄	{ 6352 6373 6338	6354	0.56 0.56	-0.01 -0.01	1.13 1.14	-0.01 ±0.00
1N H ₂ SO ₄	{ 6360 6386 6345	6363	0.58 0.55	+0.01 -0.02	1.12 1.15	-0.02 +0.01
0.5N H ₂ SO ₄ +5% HF	{ 6372 6348 6350	6356	0.56 0.58	-0.01 +0.01	1.15 1.17	+0.01 +0.03
1N H ₂ SO ₄ +5% HF	{ 6360 6351 6380	6363	0.54 0.59	-0.03 +0.02	1.16 1.16	+0.02 +0.02
冷 水	{ 6252 6256 6238	6248	0.56 0.58	-0.01 +0.01	1.17 1.15	+0.03 +0.01

実験条件は Table I と同様

3.6 ロ紙パルプ添加の有無

希土類元素のフッ化物の沈殿は細かいうえに微量であるので, 沈殿を完全に集めるにはロ紙パルプなどを加えてろ過すれば完全であるように考えられるが, 鉄鋼中の分離の場合はあまり多く加えることにより鉄などが付着し洗浄によってもなかなか除きにくい。このようなこと

よりロ紙パルプの添加の有無の影響について実験するため 3・1・1 および 3・1・2 の実験方法により実験した結果、重量法による定量値が一致した値を示しているのにもかかわらず放射性追跡子を用いた定量値が一致せず低値を示している。このことはロ紙パルプを加えない条件では少量の沈殿が通り、放射性追跡子法では低値を示しているにもかかわらず、重量法の精度が低いことおよび重量法では No. 6 C のロ紙を用いていることのためと考えられる。結果を Table V に示す。なお No. 6 C のロ紙で吸引口過せずにポリエチレン漏斗で口過した場合も同様の結果を得た。

Table V ロ紙パルプの添加の有無

ロ紙パルプの有無	計数值 (cpm)	計数值平均 (cpm)	Ce 定量値 (mg)	誤差 (mg)	Ce 定量値 (mg)	誤差 (mg)
—	—	—	0.57	—	1.14	—
加えす	5895	5888 (91.85%)†	0.56	-0.01	1.16	+0.02
	5908					
	5939					
	5864					
	5837					
少量添加	6385	6391 (99.77%)†	0.55	-0.02	1.12	-0.02
	6402					
	6388					
	6388					
			0.58	+0.01	1.14	±0.00

† 分離精度、実験条件は Table I と同様

3・7 セリウム以外の希土類元素 (La, Nd, Pr, Sm) をフッ化物として分離した結果

鉄鋼中にはセリウム以外の希土類元素が含まれているがその定量が要求されている。セリウム以外の希土類元素についてこれまでセリウムのみによって種々検討した最適の沈殿条件が適用できるか否かを検討するため 3・1・2 の実験方法にしたがって実験した。その結果を Table VI に示す。これより知られるようにセリウム以外の希土類元素も同じ条件で定量的に沈殿することを知った。

Table VI 希土類元素 (La, Nd, Pr, Sm) をフッ化物として分離した結果

希土類元素の添加量 (La, Nd, Pr, Sm) (mg)	希土類元素の定量値 (mg)	誤差 (mg)
0.40	0.43	+0.03
	0.40	±0.00
	0.42	+0.02
0.80	0.81	+0.01
	0.78	-0.02
	0.78	-0.02

実験条件は Table I と同様

3・8 セリウムをフッ化物として分離し光度法による定量をした結果

これまでのセリウムの最適分離条件を再度検討するた

めと、全希土類元素を重量法により定量したのち、その酸化物よりセリウムを定量するため、3・1・3 の光度法により種々実験した結果、セリウムは一致した結果を示した。結果を Table VII に示す。

Table VII セリウムのフッ化物を光度定量した結果

Ce 量 (r)	吸光度 (-log T)	Ce 定量値 (r)	誤差 (r)
32.5 (0.325mg の 1/10 分液)	0.300	31.5	-1.0
	0.310	33.0	+0.5
	0.305	32.5	±0.0
98.5 (0.985mg の 1/10 分液)	0.810	99.0	+0.5
	0.800	98.0	-0.5
	0.800	98.0	-0.5

3・9 セリウムのフッ化物分離法の精度

これまでの最適分離条件で分離法の精度を確認するため Fig. 2 のような方法で実験した。すなわち、セリウムを含む溶液を二つとり、一方に放射性追跡子を加えてセリウム量が等しくなるようにし、両方全く同様に操作し、放射性追跡子を添加した溶液から得た沈殿を P_1 とし、 P_1 を分離したロ洗液を濃縮し、これに非放射性セリウム溶液を加えてふたたび沈殿操作をおこない沈殿 P_2 を得る。ロ液にさらにセリウムの非放射性溶液を加えて沈殿 P_3 を得る。この P_1, P_2, P_3 の計数值を測定したのち $100 \times P_1 / (P_1 + P_2 + P_3)$ とすると P_1 中に含まれる ^{144}Ce の 100 分率が求められ、これを計数值 % として表わすこととした。結果を Table VIII に示す。これより知られるように 1 回目の沈殿中にセリウムは計数值 % で 99.5% 程度含まれることを知った。このようなことよりフッ化分離法は満足すべき方法である。

Fig. 2 セリウムのフッ化物分離精度の分析操作略図 (単一沈殿法)

Table VIII 分離法の精度

実験 No.	沈殿	計数値 (cpm)	計数値平均値 (cpm)	計数値 (%)
1	P ₁	{ 6338 6342 6358	6346	99.44
	P ₂	{ 34 38 30	34	0.53
	P ₃	{ 2 3 0	2	0.03
2	P ₁	{ 6340 6364 6331	6345	99.56
	P ₂	{ 28 21 32	27	0.42
	P ₃	{ 1 0 1	1	0.02
3	P ₁	{ 6350 6382 6368	6366	99.55
	P ₂	{ 32 25 27	28	0.43
	P ₃	{ 2 0 0	1	0.02

3・10 鉄を含む際の分離法の精度

これまでの実験よりセリウムはフッ化物として定量的に沈殿することを知ったが、実際試料の場合、多量の鉄がフッ化水素酸により錯塩となるため、このような条件の分離法の精度をたしかめた。すなわち、電解鉄 2g を用い 3・9 と同様に計数値を求める。また別に沈殿を重量法の点および光度法の点からも分離の精度を確かめるようにした。結果を Table IX および X に示す。これより知られるように鉄を含まない場合と同様 99.5% 程度の計数値を示した。また重量法および光度法の結果もよく一致した結果を示した。このようなことよりフッ化鉄の錯塩によりセリウムのフッ化物の沈殿生成が妨害されないことを知った。

4 鉄鋼中の希土類元素の分離法

試料 2g をビーカーに秤取し、6N 硫酸 40ml を加えて加熱溶解する。冷却後、溶液を 300ml のポリエチレンビーカーに No. 5 B の口紙で口過し残サおよび口紙を (1+100) 硫酸で洗浄する。液量を約 100ml とし、これにフッ化水素酸 20ml および少量の口紙パルプ (No. 5 A の口紙の直径 2mm 相当) を添加して少し攪拌し 10~20 分間湯煎上で加温する。しばらく静置したのち沈殿は No. 6 (径 60mm, 無灰) の口紙をポリエチレンロートにつけて口過し、5% フッ化水素酸を含む 0.5% 硫酸溶液で約 10 回洗浄する。沈殿および口紙は重量既知の白金ルツボに移し灼熱灰化し全希土類元素を酸化物と

Table IX 鉄を含む際の分離法の精度

実験 No.	沈殿	計数値 (cpm)	計数値平均値 (cpm)	計数値 (%)
1	P ₁	{ 6345 6381 6356	6361	99.58
	P ₂	{ 29 31 22	27	0.42
	P ₃	{ 0 1 0	—	—
2	P ₁	{ 6350 6371 6360	6360	99.47
	P ₂	{ 33 30 41	34	0.53
	P ₃	{ 0 0 0	—	—
3	P ₁	{ 6323 6359 6370	6351	99.62
	P ₂	{ 24 20 21	22	0.35
	P ₃	{ 2 2 1	2	0.03

Fe 2.0(g)

Table X 鉄を含む際の分離法の精度
(重量法および光度法)

Ce 添加量 (mg)	Ce 定 量 値 (mg)			
	重量法	誤 差	光度法	誤 差
0.33	0.35	+0.02	0.32	-0.01
	0.31	-0.02	0.30	-0.03
	0.36	+0.03	0.35	+0.02
	0.32	-0.01	0.30	-0.03
0.99	0.97	-0.02	0.98	-0.01
	1.03	+0.04	1.01	+0.02
	1.02	+0.03	0.98	-0.01
	1.02	+0.03	1.04	+0.05

Fe 2.0 (g)

して秤量する。またセリウムを定量する場合は、この酸化物をピロ硫酸カリウムで溶融し硫酸溶液に抽出したのち、メチレン青を用いる光度法による。特殊鋼のように試料中にタンゲステンを多量に含む場合は、溶解残サを白金ルツボに移して灼熱灰化したのち炭酸ナトリウム 5~10g を加えて溶融し硫酸溶液に抽出し No. 5 B の口紙で主液に口過し合する。

終りに臨み本研究をおこなうにあたり御懇篤な御指導を賜った大倉課長ならびに実験に協力された多田正君に深謝する。

(昭和34年4月、日本金属学会春期大会で発表)

文 献

- 1) 加藤虎郎: “標準定量分析法”, p. 633 (1941), (丸善).
- 2) E. D. Sandell: “Colorimetric Determination

- of Traces of Metals", p. 251, 504 (1950).
- 3) R. Bock, K. H. Meyer: *Chem. Eng. Tech.*, **25**, 141 (1953).
 - 4) 柴田雄次: "無機化学全書", IX-1, p. 107(1948), (丸善).
 - 5) 後藤秀弘, 柿田八千代: 日化, **79**, 1524 (1958).
 - 6) 前川静弥, 米山善夫, 藤森英一: 日本學術振興会, 第1分科会 19 委, 5199 (昭和 33 年).
 - 7) "アイソトープ実験技術", 第2集, 応用操作編 p. 20 (1956), (南江堂).
 - 8) 柴田雄次: "無機化学全書", IX-1 p. 333(1948), (丸善).
 - 加藤虎郎: "標準定量分析法", p. 649 (1941), (丸善).

☆

Separation of rare earth elements in iron and steel. Shirō WATANABE (Fuji Iron & Steel Co., Ltd. Kamaishi Iron Works)

Rare earth elements are often used recently

for cast iron and steel, and it makes us require the establishment of an adequate method of chemical analysis for total rare earth elements or cerium in iron and steel.

After some experiments using the radioactive cerium-144 as a tracer, the author recommended a procedure for the determination with fluoride separation of total rare earth elements in iron and steel as follows.

Two-grams sample is dissolved in 6N sulfuric acid, filtered into a polyethylene beaker (300 ml), diluted to 100 ml, hydrofluoric acid (46%) and small amount of filter paper added, heated for 10~20 minutes, then the fluoride precipitate filtered and washed thoroughly with a 0.5% sulfuric acid solution containing 5% hydrofluoric acid. The resultant total rare earth fluoride is ignited in a platinum crucible and weighed as an oxide.

(Received Aug. 26, 1959)

工業用コリジン留分のガスクロマトグラフィー

舟 阪 渡, 小 島 次雄*

ピリジン塩基はアルコール性 OH 基を有する静止液相で分離すると, 同沸点の成分でも置換基の位置によって水素結合に差があるため非常に異なった保持時間を示し, また紫外外部吸収スペクトルにおける極大吸収波長も 250~275 m μ の範囲に変化する. そこでこれらの値を測定すれば, 含有成分の構造を推定することが可能である. この方法によって工業用コリジン中の 178~200°C 留分中に含まれる成分を検索した. まずシリコン油 DC-550 を液相とするカラムを用い沸点順に分離をおこない, さらにジグリセロール, ポリエチレングリコールを液相とするカラムを用いて, 沸点順に分けられた各留分の分離をおこなった. その結果五つのジメチルエチルピリジン, 二つのメチルエチルピリジン, 二つのトリメチルピリジン, 3,4-ルチジン, 2,3-シクロペンテノピリジンが存在することを明らかにした.

1 緒 言

コールタール中のピリジン塩基については古くから多くの研究がおこなわれているが, ピリジン同族体はたがいに性質が似ているため, 従来の方法によって成分の分離, 確認をおこなうことは一般に困難なことである. ルチジン, コリジンなどの沸点の高い成分は異性体の数が多くなるので, これらの留分では組成が複雑となり, 蒸留法, 分別結晶法などのような方法のみで, その組成を明らかにすることはとくに困難である. ところがガスクロマトグラフィーは分離能が従来の方法に比べて非常に

すぐれているため, コールタールのように複雑な組成を持つものの研究にはとくに適しているものと思われる.

著者らはさきに高沸点ピコリン留分中の β -, γ -ピコリン, 2,6-ルチジンの定量¹⁾および工業用ルチジン留分の成分検索²⁾にガスクロマトグラフィーを応用し, 満足すべき結果を得たが, 今回はさらに沸点の高い工業用コリジン留分について検討を加えたのでここに報告する.

2 実験方法

静止液相としてシリコン油 DC-550, ポリエチレングリコール (P.E.G.) 1500, ジグリセロールを用い, これらを石油エーテル, アセトン, メチルアルコールなどの溶剤に溶かし, この溶液にセライト-545を加え, かき

* 京都大学工学部工業化学教室: 京都市左京区吉田本町