技術報告

生分解性液体シンチレータの化学成分

栗原紀夫, 斉藤和實

京都大学放射同位元素総合センター

606 京都市左京区吉田近衛町

1990年3月20日 受理

Key Words: biodegradable liquid scintillators, Ecosint, chemical constituents, gas chromatography/mass spectrometry

1. はじめに

液体シンチレーション測定に伴って生じる放射性有機廃液の廃棄方法として、現在一定の基準に従う焼却処分が可能となり、一応の解決を見ているが、焼却装置の運転、保守管理等に相当な労力と費用を要する点から、必ずしも理想的な方法とはいえない。

最近、活性汚泥等で相当速やかに分解されて BOD も落ちるという「生分解性」有機シンチレータが製造され、米国・英国において、下水処理可能で廃棄の簡易な有機シンチレータとして販売が許可されている、という情報が入った。

わが国で放射性廃棄物の廃棄方法を考えるとき、放射線障害防止法とともに、水質汚濁法等の各種公害関係の法令や条例に従わなければならないことは言うまでもないが、まず製品についての科学的データを手にすることが先決であると考え、本研究ではこの生分解性液体シンチレータの主成分の化学的本体を明らかにすることを目的として実験を行った。その結果、調査した4種の製品に関して、主成分である有機溶媒の化学組成、構造等を明らかにすることができたので、ここに公表し、関係各位のご参考に供することとした。

2. 試薬、装置および方法

2.1 液体シンチレータ

エコシント™(以下ECO), エコシント-O™(ECO-O), エコシント-A™(ECO-A) (以上ナショナルダイアグノスティック社製, セントラル科学貿易販売), および BCS™(以下AM-B) (アマシャム社製造販売)。以上のシンチレータは関係販売会社から提供を受けた。ここに記して謝意を表する。

2.2 装置

ガスクロマトグラフ質量分析計(以下GC-MS)はヒューレットパッカード社製 HP 5970 B 型質量選択性検出器, HP 5890 A 型ガスクロマトグラフおよび HP 59940 A 型ケムステーション=データ処理装置より構成されている。

2.3 方法

上記液体シンチレータを減圧蒸留した。沸点 155 - 165 °C (1.33 - 2.00 kPa) にて, ECO-O の大部分は留出し, 他のシンチレータでは, 泡立ちの激しい界面活性剤が大部分と思われる残渣 20 - 30% を残して留出した。これら留出物を「低沸点部」, 残渣を「高沸点部」として, 以下の分析に用いた。

高沸点部は水酸基を含む界面活性剤の存在が予想されたので, これを GC-MS 分析に適するよう無水ペンタフルオロプロピオン酸 (pentafluoropropionic anhydride) により処理し, 「高沸点部 PFP 化物」とした。「低沸点部」, 「高沸点部 PFP 化物」はヘキサンで希釈後 GC-MS 分析を行った。HP-1, 12 m の石英キャピラリカラムを用いスプリットレス注入, 各種条件の昇温分析を行った。ヘリウムのヘッド圧は 35 kPa とした。ケムステーションに取り込んだマススペクトルを適宜呼び出してフラグメンテーションパターンにより解析するとともに, 内蔵の NBS ライブラリーとの照合により, 同定した。一部の化合物は別項(4)に述べるように合成を試み, GC-MS, および 90 MHz プロトン NMR (以下 PMR) により比較検討し, 同定した。PMR は日立 R-22 NMR を用い, 液体そのまま, あるいは CDCl₃ 溶液で測定した。(PMR 測定には本学教養部化学教室山本行男助教授のご協力を得た。)

3. 結 果

3.1 ECO と AM-B

ECO, AM-B おおのの低沸点部, 高沸点部 PFP 化物の GC-MS におけるトータルイオンクロマトグラム (TIC) (Fig. 1 A, B; Fig. 2 A, B) と, そのマススペクトルにより同定した結果 (Fig. 説明) を示す。これらはすべて NBS ライブラリーに収録されているスペクトルとよく一致した。

この結果, つぎの諸点が明らかになった。

(1) 主成分は各種アルキルベンゼンの混合物である (この点まではメーカーも公表している)。その側鎖は炭素数 10-13 で, すべて 1 位で枝分かれがある。ECO での最多成分は GC-MS のピーク面積で見ると, 1-メチルデシルベンゼン, AM-B では 1-ペンチルヘプチルベンゼンが最多であるが, わずかな差で 1-ブチルヘプチルベンゼンも多く含まれていた。両製品の製造原料, 製造方法には若干相違があると考えられる。

(2) 高沸点部 PFP 化物中には C_{12} , C_{13} 等の側鎖を持つアルキルベンゼン (上述) のほかに, 界面活性剤の PFP 誘導体と考えられるピークが GC-MS の TIC に見られた。参照するため, 繁用される Triton-X 100™ の PFP 化物の TIC を Fig. 3 に示す。おもなフラグメントイオンのうち, ほとんどすべての成分に共通するものは m/z 191 ($CF_3CF_2CO_2CH_2CH_2^+$), 135 ($C_3H_7-C_6H_4-O^+$), 119 ($CF_3CF_2^+$) 等であり, $457(C_2H_5-C_6H_4-O(CH_2CH_2O)_7-CO^+)$, $427(C_2H_5-C_6H_4-O(CH_2CH_2O)_6-CO^+)$ や, $413(C_2H_5-C_6H_4-O(CH_2CH_2O)_5-CO^+)$ などの存在するスペクトルもあった。これにより, ECO 等に含まれる界面活性剤も, Triton-X 100™ 等と同様, エチレングリコール縮合物を含む中性界面活性剤と類似の構造を持つと推定した。

(3) 高沸点部 PFP 化物中に PPO のマススペクトルを示すピークが見い出された。

Fig. 1 Total ion chromatogram of the distillate (b.p. 155-165 °C / 1.33-2 kPa) from (A) (above) Ecoscint™ and (B) (below) BCS™.

Column: HP-1, 12 m; 80 °C (3 min), then 1 °C/min to 260 °C. Peaks identified with their mass spectra (NBS library): (1) 1-butylhexyl-, (2) 1-propylheptyl-, (3) 1-ethyloctyl-, (4) 1-methylnonyl-, (5) 1-pentylhexyl-, (6) 1-butylheptyl-, (7) 1-propyloctyl-, (8) 1-ethylnonyl-, (9) 1-methyldecyl-, (10) 1-pentylheptyl-, (11) 1-butyloctyl-, (12) 1-propylnonyl-, (13) 1-ethyldecyl-, (14) 1-methylundecyl-, (15) 1-pentyloctyl-, (16) 1-butylnonyl-benzene; PPO = 2,5-diphenyloxazole.

Fig. 2 Total ion chromatogram of the pentafluoropropionic anhydride-treated residue after the distillation: Fraction of the boiling point over 165 °C / 1.3-2 kPa.

Peaks identified with their mass spectra: (17) 1-propyldecyl-, (18) 1-ethylundecyl-, (19) (unidentified), (20) 1-methyldodecyl-benzene. Other numberings correspond to those in Fig. 1. (A) (above) from Ecoscint™, (B) (below) from BCS™. Column: HP-1, 12 m; 80 °C (3 min), then 10 °C/min to 270 °C.

Fig. 3 Total ion chromatogram of the pentafluoropropionic anhydride-treated Triton-X-100™. GC conditions are the same as in Fig. 2.

Fig. 4 Total ion chromatogram and mass spectrum of the peak obtained for Ecoscint-O™ distillate (b.p. 160 °C/1.33 kPa).

GC conditions: HP-1, 12 m; 40 °C (5 min), then 5 °C/min to 260 °C.

Fig. 5 Proton magnetic resonance spectrum of the distillate from Ecoscint-O™ (b.p. 160 °C/1.33 kPa), in CDCl₃ at 90 MHz.

3・2 ECO-O と ECO-A

ECO-OとECO-Aは、改良品として後発で市販に供されたもので、後者は前者に界面活性剤が加わっている以外、前者と大差はない。これらの低沸点部のTICでは単一のピークが見られ、3・1で述べた製品と著しい相違を示した。

またこのピークのマスペクトルに対応する化合物は手持ちのNBSライブラリー中に見られなかったが、マスペクトルの解析とPMR、ならびに後述の合成品との比較により、1-(3,4-ジメチルフェニル)-1-フェニルエタンと同定した。マスペクトルをFig. 4に、PMRをFig. 5に示す。

4. ECO-O, ECO-A の有機溶媒部分の構造解析と合成

Fig. 4に示したマスペクトルより、 M^+ は210であり、 m/z 195はメチル基が脱離したフラグメント、さらに m/z 180, 165のピークからメチル基はさらに2個存在し、都合3個である、と考えた。

PMR解析結果からFig. 6のような構造の可能性が考えられたので、比較的入手しやすい出発原料を用いて合成した。合成は対応する市販カルピノールと芳香環との縮合により、また対応カルピノールが市販されていない場合は対応するケトンのNaBH₄還元により調製して、これを用いた。

合成法の一例を示す。

1-フェニルエタノール(*RS*体) 8.33 g とオルトキシレン(7.63 g)の混合物を氷冷下攪拌しつつ、そこへ濃硫酸/発煙硫酸(5:1 v/v) 1.8 mlをゆっくりと滴下する。そのまま2時間攪拌、ついで室温で一晩攪拌し、氷水へ投入、エーテル抽出、蒸留等、常法通りの処理で行い、沸点160 °C(1.33 kPa)付近の液体を70-80%の収率で得た。これはGC-MSにより、単一ピークを示し、別途1-(3,4-ジメチルフェニル)エタノールとベンゼンとかから同様にして合成した化合物と一致することにより、1-(3,4-ジメチルフェニル)-

Fig. 6 (A) Structures of synthesized model compounds for Ecoscint-OTM and Ecoscint-ATM solvent. (B) The identified structure: 1-(3,4-dimethylphenyl)-1-phenylethane

Table 1 Gas chromatographic data

Structure*	Retention time (min)		
ECOSCINT	26.933	26.927	26.918
3-, 4'-	26.356	—	—
2-, 4'-	26.380	26.388	—
4-, 4'-	—	26.792	—
2-, 4-, -	—	—	26.322
3-, 4-, -	—	—	26.903
2-, 5-, -	—	—	(Solidify)

HP-1, 12 m, 40 °C (3 min)-5 °C/min-260 °C

*: Corresponding to the structural formula (A) in Fig. 6.

1-フェニルエタンであることを確認した。なお、この場合、後者の合成法では収率が低く、カルビノールの脱水縮合物と考えられる副生成物が多量に生じた。合成品と ECO-O, ECO-A の低沸点物とは GC-MS におけるマススペクトルのみならず、ガスクロマトグラフの保持時間において完全に一致し、PMR においても一致した。他の合成品も含めたデータを Table 1 に示す。

5. 考 察

いわゆる生分解性有機シンチレータの主成分の構造は上述のように、いずれもアルキルベンゼンであるから、有機シンチレータ溶媒として有用であることは充分理解できる。しかし、これらがどのような理由により、生分解されやすいのか、あるいはどのような経路を経てどのような化合物に変化していくのか、等についてはほとんど不明のままである。化合物の分解過程については、ECO-O, ECO-A の主成分について実験を準備中である。

本研究は昭和63年度および平成元年度の文部省特定研究経費「放射性有機廃液の新たな廃棄方法の開発に関する研究」(研究代表者栗原紀夫)の補助を受けて行ったものの一部である。また、名古屋大学アイソトープ総合センターを中心とし国立10大学アイソトープセンターの教官技官の共同で行っている「廃液焼却処理を要しないシンチレーション測定法に関する研究」の一環をなすものである。本研究の中間段階で実験データの検討等に加わっていただいた関係各位に謝意を表したい。

Abstract

Chemical Constituents of Some Biodegradable Liquid Scintillators. Norio KURIHARA and Kazumi SAITO: Radioisotope Research Center, Kyoto University, Yoshida Konoe-cho, Sakyo-ku, Kyoto 606.

Chemical constituents of the commercially available "biodegradable" liquid scintillator solvents were elucidated by means of GC/MS analysis etc. as either the mixture of monosubstituted benzenes with the alkyl chain of carbon 10 to 13, or 1-(3,4-dimethylphenyl)-1-phenylethane.

(Received March 20, 1990)