The Japan Society for Analytical Chemistry

ノート

カルバゾール中の微量アントラセンの紫外吸光光度定量法

古沢源久，木羽鈴子*，武内次夫**

(1975 年 2 月 17 日受理)

1 緒　　言

カルバゾール中にはアントラセン以外に，2,3-ベンゾカルバゾールが不純物として含まれており，アントラセンの特性波長において吸収を示すので，紫外吸収を利用してアントラセンを定量するためには，この影響を除去する必要がある．この方法として，試料を無水マレイン酸で処理してアントラセンを除去した溶液を調製し，これを対照液として試料溶液の吸収を測定する定量法が提案されており[1]，0.1% まで定量可能である．しかし，アントラセンに比して 2,3-ベンゾカルバゾールが多量に含まれている試料の場合には定量が困難である．著者らはアントラセンのクロマトグラフ法による分離法を検討した結果，従来の方法より微量の 0.005%まで定量でき，かつ 2,3-ベンゾカルバゾールが比較的多量に含まれている試料にも適用可能なアントラセンの定量法を見いだしたので報告する．

2 実験及び結果

2・1 装置及び試薬

分光光度計：日立分光光度計 124 型を使用した．セルは 10 mm あるいは 50 mm の厚さのものを使用した．

カラム：内径 6 mmのガラス管の一端を 2 mm～3 mm の太さにし，脱脂綿を支えとして活性アルミナを 10cm の長さに充てんしたものを使用した．

アルミナ：Woelm 活性アルミナ（中性）を水で湿した後，乾燥し，更に 250°C で 2 時間加熱したものを使用した．

カルバゾール：市販品を *o*-ジクロルベンゼン中で無水マレイン酸処理してアントラセンを除去した．更に *o*-ジクロルベンゼンを溶媒として再結晶により精製した．

アントラセン：市販品をキシレンを溶媒として再結晶を繰り返して精製した．

o-ジクロルベンゼン：市販品を活性アルミナを充てんしたカラムを通して精製した．

2・2 定量操作法

試料 50 mg を正確にはかりとり，*o*-ジクロルベンゼン 10 ml に加熱溶解する．この溶液をアルミナを充てんしたカラム (6 ϕ×100 mm) に添加し，引き続いて *o*-ジクロルベンゼン 10 ml を加える．最初からの溶出液を 25 ml メスフラスコに取り，*o*-ジクロルベンゼンで希釈する．10 mm セルあるいは 50 mm セルを使用して，380 nm と 390 nm における吸光度を測定し，その差を求める．濃度既知のアントラセン溶液（50 mm セルで測定する場合には 0～4 μg/ ml）を使用して作成した検量線からアントラセン含有量を求める．

2・3 アントラセンの分離

アントラセンと無水マレイン酸との Diels-Alder 反応を利用する従来の方法[1]では，アントラセンに比して 2,3-ベンゾカルバゾールが多量に含まれている試料の場合には定量が困難である．本報においては，このような試料にも適用可能なアントラセンの分離法を種々検討した結果，アルミナを充てん剤としたクロマトグラフ法が有効であることを見いだした．溶媒はキシレンと *o*-ジクロルベンゼンを使用して比較検討した．アントラセンの分離に関しては両溶媒ともほとんど差が認められなかったが，*o*-ジクロルベンゼンを使用したほうがアルミナの充てんがはるかに容易である点を考慮して，*o*-ジクロルベンゼンを使用することにした．

o-ジクロルベンゼン 1 ml 中にアントラセン 24.8 μg，2,3-ベンゾカルバゾール 0.5mg 及びカルバゾール 5 mg を含む混合溶液を調製した．この溶液 10 ml を 10cm のアルミナカラムに添加し，続いて *o*-ジクロルベンゼンで展開した．アントラセンは 380nm に 2,3-ベンゾカルバゾールは 388 nm に吸収の極大を示すので，溶出液のこれらの波長における吸光度を測定し，二成分としての同時定量法により，各成分が示す吸光度を算出した．この結果は Table 1 に示すとおりであり，2,3-ベンゾカルバゾールはアルミナに吸着されるが，アントラセンはほとんど吸着されずに溶出し，両成分は分離しうることが認められる．次にカラムの長さを変えてアントラセンと 2,3-ベンゾカルバゾールとの分離状況を検討した．この結果，両成分が完全に分離しうるのは約 7cm が限度であった．従って，カラムは 10cm の長さのものを

* 山梨大学工学部工学基礎教室：山梨県甲府市武田 4-3-11

** 名古屋大学工学部合成化学科：愛知県名古屋市千種区不老町

NII-Electronic Library Service

The Japan Society for Analytical Chemistry

使用することにし，Table 1の結果に基づいて溶出液を20 ml 採取することにした．

Table 1 Elution of anthracene and 2,3-benzocarbazole

Effluent (ml)	Absorbance of anthracene† (380 nm)	Absorbance of 2,3-benzocarbazole† (388 nm)
0～10	0.716	0.000
10～15	0.507	0.000
15～20	0.000	0.000
20～100	0.000	0.000

† The absorbance is measured with a 10 mm cell.

2・4 アントラセンの回収率

濃度既知のアントラセン溶液 10 ml にカルバゾール 50 mg と 2,3-ベンゾカルバゾール 2.5 mg を加え加熱溶解した．これを定量操作法に従って処理してアントラセンの回収率を求めた．この結果は Table 2 に示すとおりであり，約 99% の回収率でほぼ定量的にアントラセンを回収しうることが認められる．

Table 2 Recovery of anthracene from large amounts of carbazole containing 2,3-benzocarbazole

Anthracene added (μg)	Absorbance	Anthracene found (μg)	Recovery (%)
512.1	0.797†	510	99.6
302.1	0.468†	299	99.0
165.8	0.256†	164	98.9
46.1	0.360††	46.0	99.8
15.1	0.117††	15.0	99
8.8	0.068††	8.7	99

† The absorbance is measured with a 10 mm cell. †† The absorbance is measured with a 50 mm cell.

2・5 不純物の影響

カルバゾール中に通常含まれている不純物のうち，2,3-ベンゾカルバゾール以外はアントラセンの特性波長である 380 nm において吸収を示さない．しかし，この波長において吸収を示す物質が微量混入する場合も考えられるので，この点を考慮すれば 380 nm と 390 nm とにおける吸光度の差より定量するのが適当である．

2・6 調合試料及び実際試料についての測定

カルバゾールにアントラセンを一定量加え，更に不純物として 2,3-ベンゾカルバゾール，フェナントレン，ジフェニレンオキシド，フルオレン及びアセナフテンなどを添加して調合試料を調製し，アントラセンを定量した．この結果は Table 3 に示すとおりであり，アントラセンを定量しうることが認められる．

Table 3 Analytical results for anthracene in synthetic mixtures

Content(%)	Absorbance	Found(%)	
1.01	0.654†	1.01	
0.607	0.475†	0.60$_3$	
0.313	0.245†	0.31$_2$	
0.075	0.306††	0.075	
0.027	0.118††	0.027	
0.012	0.054††	0.011	
0.006	0.026††	0.006	
0.064	0.250††	0.064	σ=0.0005 Coefficient of variation =0.8%
〃	0.250††	0.064	
〃	0.248††	0.063	
〃	0.249††	0.064	
〃	0.249††	0.064	

† The absorbance is measured with a 10 mm cell. †† The absorbance is measured with a 50 mm cell.

アントラセンが少量で，2,3-ベンゾカルバゾールが比較的多量に含まれている2種類の市販カルバゾールを使用して，アントラセンを定量した．分析結果は 0.20%，0.04%であった．この定量に使用した溶液の吸収スペクトルと純アントラセンの吸収スペクトルを比較した結果，吸収の極大波長及び形状がよく一致した．従って，本定量法は実際試料中のアントラセンの分析に応用しうることが認められる．

本研究の研究費の一部は，文部省科学研究費を使用した．記して厚く感謝の意を表する．

文 献

1) 古沢源久，武内次夫，小倉和子，松下 篤：工化，**69**, 629 (1966)．

☆

Ultraviolet spectrophotometric determination of small amounts of anthracene in carbazole.

Motohisa FURUSAWA, Suzuko KIBA* and Tsugio TAKEUCHI** (*Faculty of Engineering, Yamanashi University, 4-3-11, Takeda, Kofu-shi, Yamanashi; **Faculty of Engineering, Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya-shi, Aichi)

In the commercial material of carbazole containing 2,3-benzocarbazole as impurity, the absorption of anthracene could not immediately be measured for the interference of the impurity. Therefore, a method for the separation of anthracene by chromatographic technique was studied. The separation of anthracene from large amounts of carbazole and 2,3-benzocarbazole was carried out by using a 6 $\phi \times 100$ mm column packed with alumina.

About 50 mg of the sample is dissolved in 10 ml of *o*-dichlorobenzene. The sample solution is passed through the column, then the column is washed with 10 m*l* of *o*-dichlorobenzene. About 99% of anthracene in carbazole can be recovered by this process. The effluent is diluted to 25 ml. Anthracene is determined by the difference between the absorbance at 380 nm and that of 390 nm. By this method, anthracene in

NII-Electronic Library Service

The Japan Society for Analytical Chemistry

carbazole can be determined down to 0.005%.

(Received Feb. 17, 1975)

Keywords

Anthracene in carbazole

Removal of benzocarbazole

Ultraviolet spectrophotometry

イオン交換クロマトグラフィーによる水中の極微量塩素イオンの定量

高田 芳矩*

(1975 年 3 月 3 日受理)

1 緒　　言

塩素イオンは，現行の分析法では外部からの汚染が避けられず，ppb オーダーの分析は困難であるとされている．そこで，イオン交換樹脂の濃縮作用と，クーロメトリー検出法[1]とを応用して，試料採取後は外気からほぼ完全にしゃ断され，汚染されずに分析できる装置を試作した．これは，比較的きれいな水の微量成分分析に便利に使用できることが分かったので報告する．

2 実　　験

2・1 装　置

試作した装置の構成を Fig. 1 に示した．日立製液体クロマトグラフ，034 型の溶離液送液ポンプと分離カラムとの間に，Fig. 1 中の一点鎖線で囲まれる手製の試料供給装置を取り付け，分離カラムの出口に検出器として日立製クーロメトリックモニター，630C 型を接続したものである．装置は 2 個のタイマーにより自動的に作動するが，その動作を表すタイムチャートを Fig. 2 に示した．

試料はあらかじめ試料容器に入れ，装置にセットしておく．はじめは，溶離液は送液ポンプで，連動四方コック ③ を経て試料容器 No. 1 に送り込まれる．試料容器 (有効容積 53 ml) はその構造を Fig. 3 に示したが，送り込まれた溶離液が円板状のピストンを押し上げ，等量の試料液を連動コック ③′ を経てカラム上へと送り出す．それに先立って，あらかじめ蓄えられたコイル II 中の純水 2 ml でカラムが洗浄される．一定量の試料がカラムに注入されると，連動四方コック ③ 及び ③′ は，

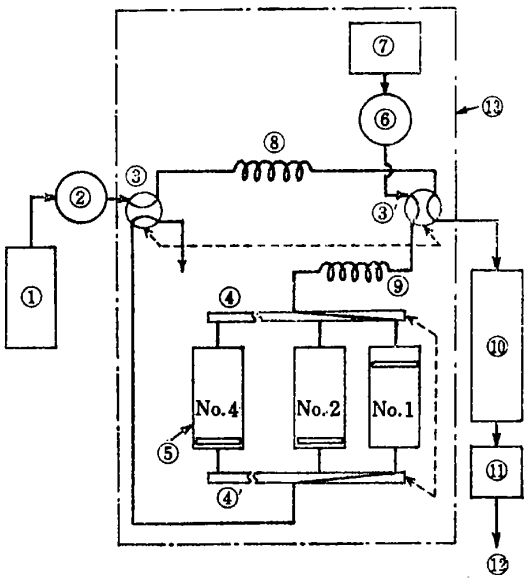

Fig. 1 Flow diagram of liquid chromatograph with a sample feeder of large volume

① Eluent; ② Pump for eluent; ③ and ③′ 4-way cocks; ④ and ④′ 4-way switching cocks; ⑥ Sampling vessel; ⑥ Pump for washing; ⑦ Pure water; ⑧ Accumulation coil I; ⑨Accumulation coil II; ⑩ Separation column; ⑪ Coulometric detector; ⑫ Waste; ⑬ Sample feeder

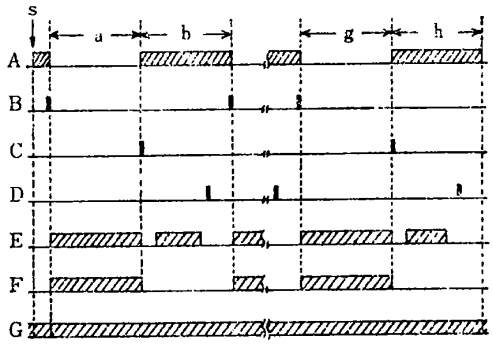

Fig. 2 Time chart for procedures

A : Timer I; B : 4-way cocks(right turn); C : 4-way cocks (left turn); D : 4-way switching cocks (stepwise); E : Pump for washing; F : Timer II; G : Pump for eluent; s : Start; a : Feed of sample No. 1; b and h : Elution; g : Feed of sample No. 4

タンデム型ロータリーソレノイド（ウシオ電機製，7T-10-90 型）により駆動され，切り替わって，コイル I 中に蓄えられている純水で配管などが洗浄された後溶離液がカラムに導かれる．カラム上端に濃縮された試料成分はこれによって展開され，検出器に至る．

試料 No. 1 が溶離検出されている間に，洗浄用ポンプ ⑥ により一定時間だけ純水が送られ，流路が洗浄され，コイル II 中に純水が蓄えられる．ポンプ⑥が停止後，1 対の連動四方口切替弁（手製，すり合わせ面を持つ回転式[2]）が，90 度歩進ロータリーソレノイド（ウシオ電機製，75R-12-0-1-0-S-90 型）により駆動され切

* 株式会社日立製作所日立研究所：茨城県日立市久慈町 4026

NII-Electronic Library Service