

10^{-5} M to 1×10^{-3} M can be analyzed within 2 min.
(Received Nov. 8, 1979)

Keywords

Coulometry

Flow-coulometry

Flow-injection

Phosphate determination

Phosphomolybdate

カルバゾールの硫酸による抽出分離とけい光光度定量法

古沢 源久[®], 橘 正樹, 小玉 洋司*

(1979 年 11 月 1 日受理)

多環芳香族化合物中の少量のカルバゾールをけい光法で定量するための分離法として、硫酸による抽出法を考案した。シクロヘキサンを溶媒として使用し、カルバゾールを抽出するのに適した硫酸濃度を検討した結果、(84~85)% が最適であった。硫酸溶液のままでは、カルバゾールのけい光を測定することが困難であるので、水で希釈した後シクロヘキサンでカルバゾールを逆抽出して分離した。この方法により、試料 (1~10)mg 中に含まれている (0.5~80) μ g のカルバゾールを 97% の回収率で再現性よく分離することができた。キノン類などを除く多くの多環芳香族化合物の除去割合は 99.8% 以上であった。

1 緒 言

カルバゾールは通常 330 nm 付近に励起の極大を、345 nm 付近にけい光の極大を示すが、比較的短波長側であるために、共存する多環芳香族化合物の影響が大きい。この影響を小さくする方法として、Sawicki ら¹⁾が提案した方法と著者の一人である古沢ら²⁾が提案した方法とがある。これらはカルバゾールをイオン化することにより測定波長を長波長側にシフトさせる方法であり、古沢らは更にヨウ化物イオンによる消光を併用している。これらの方法により多環芳香族化合物の影響をかなり小さくしうるが、カルバゾールに比して多環芳香族化合物の共存量が多くなると定量が困難である。

著者らはこれらの試料中のカルバゾールを定量するために、その分離法を検討した。この結果、硫酸抽出法が有効であり、試料 (1~10)mg 中に含まれている (0.5~80) μ g のカルバゾールを 97% の回収率で再現性よく分離することができたので報告する。キノン類などを除く多くの多環芳香族化合物の除去割合は 99.8% 以上であった。

2 実験及び結果

2.1 装置及び試薬

分光けい光光度計：日立製 204 型を使用した。記録計は 056 型を、光源は 150 W キセノンランプを使用した。セルは 10 mm $\times$ 10 mm $\times$ 45 mm のものを使用した。

シクロヘキサン：市販特級品を硫酸で 2 回洗浄した後、水酸化ナトリウム水溶液と水で洗浄した。塩化カルシウムで乾燥した後蒸留して精製した。

硫酸：市販精密分析用を使用した。

カルバゾール：帯域溶融法により精製した。

アントラセン、フェナントレン、フルオレン、ジベンゾフラン、アセナフテン、フルオランテン、ピレン、ビフェニル、ナフタレン：いずれもシクロヘキサンに溶解し、84% 硫酸での洗浄を数回繰り返した。水洗した後溶媒を減圧下で揮発させて除去した。

アントラキノン、フェナントレンキノン、9-フルオレン：いずれも帯域溶融法により精製した。

2.2 定量操作法

試料 (1~10) mg を量り取り、シクロヘキサン 20 ml に溶解する。50 ml 分液漏斗中で (84~85)% 硫酸 10 ml とともに 2 分間振とうしてカルバゾールを抽出する。2 相に分離後はなるべく速やかに硫酸相を水約 70 ml 中

* 山梨大学工学部工学基礎教室：山梨県甲府市武田 4-3-11

へ加える. 硫酸 5 ml でシクロヘキサン相を洗浄し, これも同じ水の中へ加える. この溶液を 100 ml 分液漏斗中に移し, シクロヘキサン 10 ml を加えて 5 分間振とうしてカルバゾールを逆抽出する. 2 相に分離後, シクロヘキサン相の 345nm における相対けい光強度を 325nm で励起して測定する. この際, 1 $\mu\text{g/ml}$ カルバゾール溶液を標準として使用する. カルバゾールの検量線から含有量を求める. 検量線は, カルバゾールのシクロヘキサン溶液 (0~0.50 $\mu\text{g/ml}$) 20 ml を上記と同様の方法に従って処理し, けい光強度を測定して求めたものを使用する.

2.3 カルバゾールの励起及びけい光スペクトル

シクロヘキサンを溶媒とした場合, カルバゾールの励起スペクトルは, 291 nm と 325 nm に極大を, けい光スペクトルは, 335 nm と 345 nm に極大を示す. なるべく長波長側で測定したほうが共存物質の影響が小さくなるので, 325 nm で励起して 345 nm におけるけい光強度を測定することにした.

2.4 カルバゾールの抽出

多環芳香族化合物中に含まれている少量のカルバゾールの分離法を検討した結果, 硫酸で抽出する方法が有効であった. 溶媒としては, 振とう後 2 相に分離しやすかつ硫酸と反応しないシクロヘキサンを使用した. 最初にシクロヘキサン-硫酸系におけるカルバゾールの分配比を次のようにして測定した. カルバゾールのシクロヘキサン溶液 (1.00 $\mu\text{g/ml}$) を (5~20) ml の範囲で一定量使用し, これに各種の濃度の硫酸を (10~60) ml の範囲で一定量加え, 50 ml 又は 100 ml 分液漏斗中で振り混ぜた. 1 分近く振り混ぜれば平衡に達することが実験の結果認められたので, 振とう時間は 2 分間とした. 2 相に分離後, シクロヘキサン相中のカルバゾールの相対けい光強度を測定し, カルバゾールの分配比を算出した. これらの結果は Fig. 1 に示すとおりであった. Fig. 1 から, 83 % 程度以上の硫酸を使用すれば, カルバゾールをほぼ完全に硫酸相へ抽出しうることが認められる.

一方, 硫酸で抽出する際にカルバゾールがスルホン化されることが考えられるので, この点について検討した. カルバゾールを抽出分離する際の所要時間は (4~5) 分であるので, カルバゾールの硫酸溶液を 5 分間放置した場合のスルホン化割合を実験により求めた. この際, スルホン化量の測定を 50 分まで順次行い, グラフから 5 分間の値を求めた. 84.0 %, 85.0 % 及び 85.9 % の

硫酸を使用して, 23°C で実験した結果はそれぞれ 1.1 %, 0.7 %, 0.7 % であり, ほぼ一定値が得られた. しかし, これより硫酸濃度が低い 80 % と 82 % のものを使用した場合には, スルホン化が増大する傾向が認められ, スルホン化割合を小さくする効果は期待できなかった. 従って, 抽出には (84~85) % の硫酸を使用するのが適当であると考えられる. 又, 抽出後はなるべく速やかに次の操作を行うことにすれば, スルホン化による損失量は 1 % 程度である.

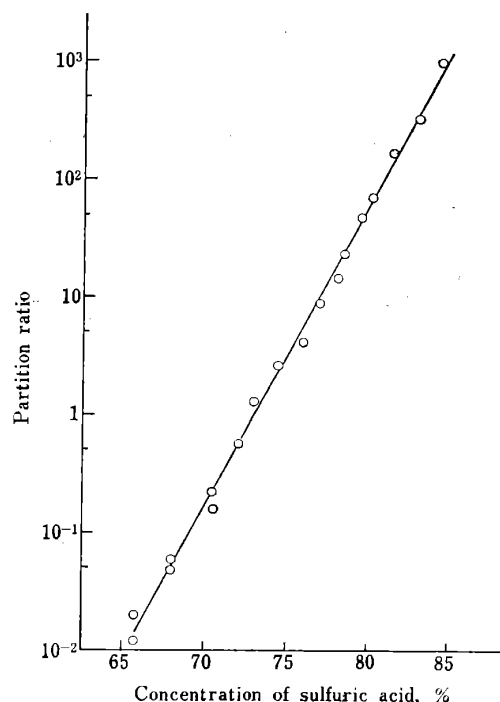


Fig. 1 Partition ratio of carbazole between cyclohexane and sulfuric acid

Partition ratio, D , is calculated using equation $D = V_1(F_0 - F)/V_2F$, where F_0 and F are relative fluorescence intensities of carbazole in initial and final cyclohexane phase respectively, V_1 is volume of cyclohexane, and V_2 is volume of sulfuric acid; Temp.: 30°C

2.5 カルバゾールの逆抽出

硫酸中ではカルバゾールのけい光を測定することが困難であるので, 硫酸から分離することが必要である. この方法として, 硫酸を水で希釈した後, シクロヘキサンで逆抽出する方法を検討した. カルバゾールのシクロヘキサン溶液 (0.50 $\mu\text{g/ml}$) 20 ml に 84.0 % 硫酸 10 ml を加えて, 分液漏斗中で 2 分間振とうした. 2 分間放置した後, 硫酸相を水の中へ加えた. この際, 水の量を (40~110) ml の範囲で変えて実験した. 分液漏斗を硫酸 5 ml で洗浄し, これも同じ水の中へ加えた. この溶液

にシクロヘキサン 10 ml を加えて振り混ぜ、カルバゾールを逆抽出した結果は Fig. 2 に示すとおりであった。この際、4 分近く振とうすれば一定値を示すことが実験の結果分かったので、5 分間振とうした。Fig. 2 から、水を 50 ml 以上使用すればほぼ一定値を示すことが認められるので、70 ml の水を使用することにした。カルバゾールのシクロヘキサン溶液を硫酸とともに振とうして実験した結果、硫酸相中に残るカルバゾールの量は約 1.5 % になることが分かった。又、硫酸 5 ml で洗浄した際のカルバゾール残存量は 0.4 % 程度であった。

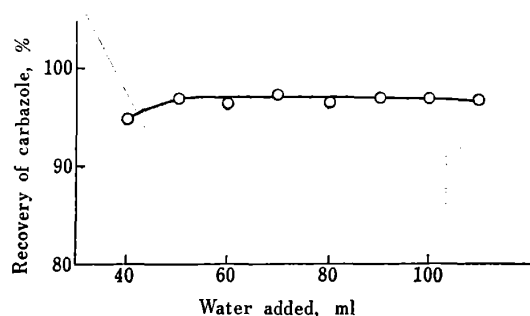


Fig. 2 Effect of addition of water on back-extraction of carbazole

2.6 カルバゾールの回収率及び検量線

カルバゾールのシクロヘキサン溶液を定量操作法に従って処理し、カルバゾールの回収率を求めた。この際、硫酸濃度を変えた場合と抽出温度を変えた場合についても実験した。これらの結果は Table 1 に示すとおりであった。Table 1 No. 1~No. 3 から、(83.5~85.5)% の硫酸を使用した場合、一定の回収率が得られたので、(84~85)% の硫酸を使用するのが適当であることが認められる。No. 4~No. 11 から、平均回収率は 97.1 % であり、この際の変動係数は 0.53 % で、再現性は良好である。又、これらの値と No. 1, No. 12~No. 14 の値とから、抽出温度が多少変化しても、回収率は測定の実差範囲内で一致することが認められる。No. 4~No. 8 から、カルバゾールのシクロヘキサン溶液を定量操作法に従って処理して検量線を作成すれば、この検量線は原点を通る直線関係を示すことが認められる。又、このようにして作成した検量線を使用すれば、回収の不足分を同時に補正することができる。回収率が約 3 % 不足するのは、先に述べたようにスルホン化により約 1 %, 逆抽出の際に全体として約 2 % 損失するためである。

2.7 共存物質の挙動及び影響

試料中に主成分又は不純物としてカルバゾールとともに

Table 1 Recovery of carbazole

No.	Temp. (°C)	H ₂ SO ₄ concentration (%)	Carbazole added (μg)	Recovery (%)
1	33	84.5	10.00	97.0, 97.3
2	32	83.5	"	96.8, 97.0
3	"	85.5	"	96.9, 97.1
4	25	84.5	2.00	96.2, 96.7
5	"	"	4.00	96.9, 97.0
6	"	"	6.00	96.9, 96.5
7	"	"	8.00	96.4, 97.4
8	"	"	10.00	97.4, 97.5
9	"	"	20.00	96.9, 98.2
10	"	"	40.0	97.1, 97.4
11	"	"	80.0	97.4, 97.8
12	17	"	4.00	96.0, 97.0
13	"	"	6.00	97.7, 97.4
14	"	"	10.00	97.6, 97.2

$\bar{x}=97.1\%$
 $\sigma=0.51$
 $c.v.=0.53\%$

に存在が予想される多環芳香族化合物を定量操作法に従って処理した場合の挙動について実験した。それぞれの物質のシクロヘキサン溶液を定量操作法に従って処理した後、逆抽出液中への混入量をけい光法又は紫外吸収法により測定した。この結果は Table 2 に示すとおりであった。Table 2 から、実験した芳香族炭化水素とジベンゾフランはいずれも混入量が 0.2 % 以下であり、99.8 % 以上除去されるが、不純物として共存する可能性があるアントラキノン、フェナントレンキノン、9-フルオレンオンは除去されない。

Table 2 Behavior of diverse substances on the extraction

Substances added (mg)		Amount of substance in cyclohexane	
		(μg/ml)	(%)
Anthracene	1	0.2	0.2
"	10	1.1	0.11
Phenanthrene	10	0.6	0.06
Fluorene	10	0.4	0.04
Dibenzofuran	10	0.2	0.02
Acenaphthene	5	0.2	0.04
"	10	0.5	0.05
Fluoranthene	1	0.05	0.05
"	10	0.9	0.09
Pyrene	0.5	0.05	0.1
"	10	2.3	0.23
Biphenyl	10	0.2	0.02
Naphthalene	10	0.4	0.04
Anthraquinone	0.1	9.8	98
Phenanthrenequinone	0.1	7.0	70
9-Fluorenone	0.1	9.9	99

次に、これらの物質が共存する場合のカルバゾールのけい光強度に及ぼす影響について実験した。シクロヘキサン中にカルバゾール (1.00 μg/ml) とこれらの物質と

Table 3 Effect of diverse substances on the fluorescence intensity of carbazole

Substances added (μg/ml)	Relative fluorescence intensity†	Difference
None	80.0	—
Anthracene 0.2	79.3	-0.7
" 0.4	78.4	-1.6
Phenanthrene 5	80.4	+0.4
Fluorene 5	80.2	+0.2
Dibenzofuran 5	80.1	+0.1
Acenaphthene 0.2	80.4	+0.4
" 0.6	81.3	+1.3
Fluoranthene 0.05	79.6	-0.4
" 0.4	77.2	-2.8
Pyrene 0.05	79.5	-0.5
" 0.2	77.9	-2.1
Biphenyl 5	80.0	±0.0
Naphthalene 5	80.0	±0.0
Anthraquinone 0.1	79.7	-0.3
" 0.4	78.8	-1.2
Phenanthrenequinone 0.1	79.7	-0.3
" 0.4	78.9	-1.1
9-Fluorenone 5	78.3	-1.7

† Standard: 1.00 μg/ml carbazole solution in cyclohexane

が共存している溶液を調製し, 345 nm におけるけい光強度を測定して, カルバゾールのみの場合と比較した. この結果は Table 3 に示すとおりであった. Table 2, Table 3 から, 試料 10 mg を使用してカルバゾールを定量する場合, フェナントレン, フルオレン, ジベンゾフラン, ビフェニル, ナフタレンは 10 mg, アセナフテンは 5 mg, アントラセンとフルオランテンは 1 mg, ピレンは 0.5 mg, アントラキノンとフェナントレンキノンは 2 μg, 9-フルオレノンは 20 μg まで含まれていてもその影響は 1% 以内である.

Table 4 Analytical results for carbazole in synthetic mixtures

Carbazole added (μg)	Relative fluorescence intensity	Carbazole found (μg)
0.50	5.0, 4.9	0.5 ₂ , 0.5 ₁
2.00	20.0, 19.9	2.0 ₆ , 2.0 ₅
4.00	38.3, 39.4	3.9 ₄ , 4.0 ₆
5.00	49.3, 49.6	5.0 ₈ , 5.1 ₁
10.00	97.6, 97.9	10.0 ₅ , 10.0 ₈
"	96.7, 97.0	9.9 ₆ , 9.9 ₉
"	96.5, 97.7	9.9 ₄ , 10.0 ₆
"	97.0, 97.8	9.9 ₃ , 10.0 ₇

 $\bar{x} = 10.0_2$
 $\sigma = 0.050$
 c. v. = 0.50 %

2.8 調合試料についての測定

カルバゾールにアントラセン, フェナントレン, フルオレン, ジベンゾフラン, アセナフテン, フルオランテン, ピレン, ビフェニル, ナフタレンをそれぞれ (0.2~1.6) mg, 不純物としてアントラキノン, フェナントレ

ンキノン, 9-フルオレノンをそれぞれ (1~5) μg, 総量で 10 mg 添加して調合試料を調製し, 本定量法によりカルバゾールを定量した. その結果は, Table 4 に示すとおりであり, 調合値と定量値とが一致した. 従って, 本定量法により, これら多成分中のカルバゾールを 0.50 μg まで定量しうることが認められる. これは試料 10 mg を使用した場合 0.005% に相当する.

2.9 実際試料についての測定

フェナントレン, フルオレン及びアントラセン中にはカルバゾールが不純物として含まれており, その品位検定などのために定量法が必要であるので, 市販品中のカルバゾールを本定量法により分析した. この結果は, それぞれ 0.047%, 0.101%, 0.24% であった. 次に, けい光強度の測定に使用したシクロヘキサン溶液のけい光スペクトルを測定し, 純カルバゾールのそれと比較した. この結果いずれの場合にもその形状が良く一致しており (アントラセンの場合には 360 nm より長波長側に表れるアントラセンのけい光を考慮した), 本定量法はこれらの試料の分析に応用しうることが分かった. フェナントレンとフルオレン中のカルバゾールは 0.005% まで, アントラセンの場合には 0.05% まで定量可能である. 本法はナトリウムメトキシドとヨウ化カリウムを使用する定量法²⁾に比して, 定量操作はやや複雑になるが, 1/10~1/40 の少量のカルバゾールを定量しうる.

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.

(1979 年 10 月, 本会第 28 年会において一部発表)

文 献

- 1) E. Sawicki, T. R. Hauser, T. W. Stanley, W. Elbert, F. T. Fox: *Anal. Chem.*, **33**, 1574 (1961).
- 2) 橘 正樹, 古沢源久: 分化, **28**, 356 (1979).

☆

Separation of carbazole by sulfuric acid extraction followed by spectrofluorometric determination. Motohisa FURUSAWA, Masaki TACHIBANA and Hiroshi KODAMA (Faculty of Engineering, Yamanashi University, 4-3-11, Takeda, Kofu-shi, Yamanashi)

A liquid-liquid extraction procedure has been developed for separating carbazole from the related polynuclear aromatic compounds. Carbazole was first extracted from the cyclohexane solution into (84~85)% sulfuric acid, and then back-extracted into fresh cyclohexane by diluting the sulfuric acid with water. After separation, the subsequent determination was carried out by spectrofluorometry. Carbazole in 20 ml of the sample solution was extracted into 10 ml of sulfuric acid at room temperature. On separating

two layers, the sulfuric acid layer was separated from the cyclohexane and poured into 70 ml of water. The cyclohexane layer was washed with 5 ml of sulfuric acid and this sulfuric acid was combined with the preceding one. Then, carbazole was back-extracted into 10 ml of fresh cyclohexane. By this method, (0.5~80) μg of carbazole in (1~10) mg of the sample could be separated. The recovery was 97 % with 0.53 % of coefficient of variation. Carbazole could be determined by measuring the relative fluorescence intensity at 345 nm with excitation at 325 nm. As a standard, 1 $\mu\text{g}/\text{ml}$ solution of carbazole was used. Incompleteness of the recovery was corrected by using the calibration curve obtained under the identical conditions as the sample. The method was not inter-

fered by the presence of 10 mg of phenanthrene, fluorene, dibenzofuran, and biphenyl, 5 mg of acenaphthene, 1 mg of anthracene and fluoranthene, 0.5 mg of pyrene, 2 μg of anthraquinone and phenanthrenequinone, and 20 μg of 9-fluorenone.

(Received Nov. 1, 1979)

Keywords

Carbazole

Solvent extraction

Spectrofluorometry

Sulfuric acid

赤外吸収法とプロトン核磁気共鳴法の併用による 原油の分類法の研究

手塚真知子[®], 中柳みちえ*, 柳生不二子, 田中誠之**

(1979 年 11 月 9 日受理)

原油の機器分析による簡単に迅速な分類法を試みた。

世界各地の原油 60 試料を、そのままの状態に測定した赤外吸収 (IR) 及びプロトン核磁気共鳴 (NMR) スペクトルについて比較検討した結果、IR では 1600 cm^{-1} の芳香族に基づく吸光度が、NMR では (0.5~2.0) ppm のアルカンのメチル及びメチレン・メチンプロトンに基づく吸収強度の比が原油ごとに異なる値を持つこと、又それらを大きさの順に並べると、両者は異なる序列を示すことを見いだした。従って、それぞれを縦軸と横軸にとって二次元的にプロットした図は、いずれか一方だけでは不分明であった原油相互の差異を明確にすることができた。

分析の繰り返し精度もよい (標準偏差は IR で約 2.3 %, NMR で約 1.2 %) ので、測定条件を同一にすれば、図表上のプロットは各原油の特性値とみなしうるし、殊に国産原油と中東産原油は全く重なり合わない別々のグループを形成していることから、産出地域の大まかな推定ができる。

IR, NMR スペクトルとも 100 mg 程度の試料とわずかの時間で測定できるので、両者を組み合わせた本方法は特に試料の量や時間に制約の多い、未知試料の出处を求めるための分析のような場合の有力な手段になりうるものと考えられる。

1 緒 言

原油は炭化水素を主体とする数多くの化合物の混合体でその性状は実に様々であり、極端に言えば同じ油田の産出油でも各層、各坑井ごとに、又原油の採油経過や産出後の処理によっても異なるが、大きく見ればその産出

地域ごとの特徴があると思われる。従って、例えば露頭鉱油の鑑別のようなときには、従来からある原油の性状表¹⁾に照らして比重、粘度、硫黄分、種々の特性係数などからの推定はできるはずであるが、実際問題としては多くの重なりや例外があるため、これらの手段で高い確度をもってその出处を判定することはかなり困難である。しかし、もし国内産と外国産の原油を明確に区別することだけでもできれば、問題の解決が容易になる場合が多いと考えられる。

* 帝国石油(株)技術研究所：東京都世田谷区北鳥山 9-23-30

** 東京大学工学部：東京都文京区本郷 7-3-1