

ガスクロマトグラフィーによる直鎖型 アルキルベンゼンスルホン酸塩の定量

月岡 忠^{①*}，村上 徹朗^{**}

(1983 年 4 月 4 日受理)

直鎖型アルキルベンゼンスルホン酸塩 (LAS) をメチレンブルーとのイオン対として抽出し、五塩化リンでスルホニルクロライドとした後、更にフッ化カリウムでフッ素置換し、スルホニルフルオライドとして電子捕獲型検出器付きガスクロマトグラフ (ECD-GC) で定量した。この結果、LAS をスルホニルクロライドとして ECD-GC で定量する方法に比べ、カラム吸着や熱分解がなく、再現性に優れており、約 50 倍の感度が得られた。精製水、河川水からの回収実験は回収率 (約 90 %), 変動係数 {(2~3) %} とともに満足できる結果が得られた。本法を実際の河川水に応用したところ、すべての試料から LAS が検出された。又、本法による測定値 (GC 値) とメチレンブルー法による測定値 (MB 値) との相関関係を求めたところ、 $GC \text{ 値} = 0.730 \times MB \text{ 値} - 0.015$ (相関係数 0.963) が得られた。

1 緒 言

直鎖型アルキルベンゼンスルホン酸塩 (LAS) の定量には従来から Abott 法¹⁾に代表されるメチレンブルー (MB) 法が用いられているが、この方法は操作が簡単である反面、共存物質の影響を受けやすい欠点がある^{2)~4)}。

LAS の分離定量については薄層クロマトグラフィー (TLC 法)⁵⁾、赤外吸収スペクトル法 (IR 法)^{6)~8)}、紫外吸収スペクトル法 (UV 法)⁹⁾、高速液体クロマトグラフィー (HPLC 法)^{4) 10)~15)}、ガスクロマトグラフィー (GC 法)^{2) 3) 16)~19)}などが報告されている。これらの中で GC 法による定量は LAS が不揮発性であるため、脱スルホン化、アルカリ熔融、スルホニルクロライド化、スルホニルメチルエステル化などにより揮発性を高めた後に行われている。又、Parsons はベンゼンスルホン酸塩をスルホニルフルオライドに変換して分析する方法¹⁹⁾を報告しているが、LAS への応用はなされていない。更に、GC 法を実際の環境試料中の LAS の分析に応用した例は少なく、著者が LAS をスルホニルクロライド (LAS-Cl) として電子捕獲型検出器付きガスクロマトグラフ (ECD-GC) で定量する方法¹⁶⁾を報告した外には、LAS をスルホニルメチルエステル (LAS-O-Me) としてガスクロマトグラフ質量分析計 (GC/MS) で定量す

る方法¹⁸⁾が報告されているにすぎない。しかしながら、Parsons も指摘するように¹⁹⁾、LAS-Cl、LAS-O-Me は熱に不安定であり、熱分解やカラム吸着を起こしやすいため、微量分析では再現性に問題がみられた。そこで、LAS 定量の微量化及び精度の向上を目的として、Parsons の方法を LAS に応用し、LAS-Cl を更にフッ素置換し、スルホニルフルオライド (LAS-F) として ECD-GC で定量する方法を検討した。この結果、LAS-F として定量する方法は、LAS-Cl として定量する方法に比べ、再現性及び感度面で優れており、実際の環境試料に応用した場合にも回収率、変動係数ともに良好であったので報告する。

2 実 験

2.1 試 薬

ヘキサン、ベンゼン、無水硫酸ナトリウムは残留農薬試験用、クロロホルム、リン酸二水素ナトリウム、硫酸、フッ化カリウムは試薬特級、五塩化リンは試薬一級。

シリカゲル：ワコーゲル S-1 (和光純薬製) を 130 °C で 12 時間活性化して使用した。

メチレンブルー (MB) 溶液：水 500 ml に MB 0.1 g、硫酸 (95 % 以上) 6.8 ml、リン酸二水素ナトリウム 50 g を加えて溶かし、更に水を加えて 1 l とした。

ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (DBS)：和光純薬製。

LAS：ネオベレックス F-60 (花王石鹼製) を今井田らの方法³⁾で精製した。

分枝鎖型アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム

* 長野県衛生公害研究所：長野県長野市安茂里米村 1978

** 工学院大学工業化学科：東京都新宿区西新宿1-24-2

(ABS) : サンデット 60 (三洋化成製) を今井田らの方法³⁾で精製した。

α -オレフィンスルホン酸ナトリウム (AOS) : ソフトデタージェント W (ライオン脂製), 純度 30 %。

2.2 装置及び測定条件

2.2.1 GC 条件

装置 : 島津製, GC-3BE 型

記録計 : 島津製, クロマトパック C-R1A 型

カラム充てん剤 : 2 % Silicone OV-17 on Gas-Chrom Q, (80~100) mesh

カラム : 内径 3 mm × 長さ 2.1 m, ガラス製カラム

カラム及び検出器温度 : 230 °C

注入口温度 : 250 °C

キャリアーガス : 窒素, 流速 50 ml/min

2.2.2 GC/MS 条件

装置 : 日本電子製, JMS-D300 型

カラム充てん剤, カラム温度及び注入口温度 : 2.2.1 に同じ

カラム : 内径 2 mm × 長さ 2 m, ガラス製カラム

キャリアーガス : ヘリウム, 流速 40 ml/min

イオン化電圧 : 70 eV

エンリッチャー温度 : 270 °C

イオン源温度 : 300 °C

2.3 分析操作

試料 200 ml を 300 ml の分液漏斗に採り, MB 溶液 10 ml, クロロホルム 30 ml を加えて激しく振り混ぜる。これを静置分離後, クロロホルム相を 100 ml の分液漏斗に移す。更に試料を 20 ml のクロロホルムで抽出し, 抽出液を先の抽出液に合わせる。抽出液を綿栓戸越し, 100 ml のナス型フラスコへ移しロータリーエバポレーターで濃縮乾固する。これに五塩化リン 1 g, ヘキサン 2 ml を加え, 冷却管を付け, (120~130) °C の油浴中で 15 分間還流させ, LAS-Cl とする。放冷後, ナス型フラスコの内部を (20~30) ml のヘキサンを用いて洗い, 液を 100 ml の分液漏斗へ移す。フラスコ内に残っている五塩化リンを少量の水で分解し, 液を先の分液漏斗に合わせる。分液漏斗のヘキサン相を 20 % の塩化ナトリウム溶液 30 ml ずつで 3 回洗浄する。ヘキサン相をフラスコに採り, 無水硫酸ナトリウムを加えて乾燥後, クデルナ・ダニッシュ (KD) 濃縮器で 5 ml 以下に濃縮する。濃縮液を, シリカゲル 3 g を内径 1 cm のカラムにヘキサンを用いて湿式充てんして作製したカラムに移し, ヘキサン 100 ml を流して洗った後, ベンゼン : ヘキサン (6 : 94) 100 ml で溶出し, 溶出液をロータリーエバポレーターで濃縮乾固する。これにフッ化カリウム 0.5 g, ヘキサン 2 ml を加え, 冷却管を付け (120~130) °C の油浴中で 15 分間還流し, フッ素置換反応を行う。得ら

れた LAS-F を (20~30) ml のヘキサンで抽出し, ヘキサン相を 20 % の塩化ナトリウム溶液 10 ml ずつで 2 回洗浄後, 無水硫酸ナトリウムで乾燥する。これを KD 濃縮器で濃縮後, 定容とし, ECD-GC により定量する。空試験は精製水 200 ml を用いて同様に操作する。

3 結果及び考察

3.1 塩素化条件

LAS などのベンゼンスルホン酸塩の塩素化剤として五塩化リン^{2) 16) 18) 19)}, 塩化チオニル^{3) 17)}, ホスゲン¹⁷⁾などが報告されているが, 本法では反応後の残余の塩素化剤を水を加えるだけで簡単に分解除去できる五塩化リンによる塩素化条件の検討を行った。五塩化リンによるベンゼンスルホン酸塩の塩素化法としては, これまでに五塩化リンだけで反応させる方法¹⁸⁾, 五塩化リンにごく少量の水を添加して反応させる方法^{2) 16) 19)}が報告されているが, これらの方法是对応するスルホンクロライドの収率が低かったり, 反応時間に対する収率の変動が大きい欠点があった。

そこで本法では, ヘキサンを加え還流させながら反応させる方法を検討した。まず, 五塩化リンの添加量を決めるため, LAS 1 mg, ヘキサン 2 ml, 油浴温度 (120~130) °C, 反応時間 15 分の条件で, 五塩化リン量を (0.1~3) g の範囲で変化させ LAS-Cl の収率との関係を検討した。この結果, LAS 1 mg に対して五塩化リン量が 0.5 g 以上であれば一定の収率が得られた。次に, 油浴温度を決めるため, LAS 1 mg, 五塩化リン 1 g, ヘキサン 2 ml, 反応時間 15 分の条件で, 油浴温度を (110~140) °C の間で変化させ収率との関係を検討した結果, 油浴温度が (120~130) °C の場合に最も高い収率が得られた。又, ヘキサンの添加量を決めるため, LAS 1 mg, 五塩化リン 1 g, 油浴温度 (120~130) °C, 反応時間 15 分の条件で, ヘキサン量を 0~8 ml の間で変化させ収率との関係を検討した。その結果を Fig. 1 に示す。LAS-Cl の収率はヘキサン量が (1~3) ml の間で最も高く, それ以上では徐々に低下した。更に, LAS 1 mg, 五塩化リン 1 g, ヘキサン 2 ml, 油浴温度 (120~130) °C の条件で, 反応時間を (10~50) 分の間で変化させ, 反応時間と収率の関係を検討した。Fig. 2 に示したように, 収率は反応時間が (10~30) 分の間で最も高く, それ以上では徐々に低下した。以上の結果から, 本法では LAS の塩素化には五塩化リン 1 g とヘキサン 2 ml を加え, (120~130) °C の油浴中で 15 分間反応させることにした。

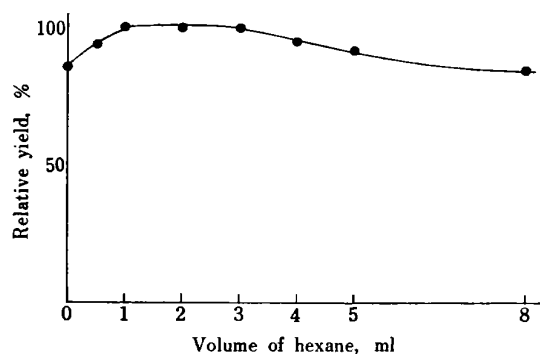


Fig. 1 Relationship between relative yield and added volume of hexane for the sulfonyl-chlorination of linear alkylbenzenesulfonate (LAS)

Conditions—LAS: 1 mg, PCl_5 : 1 g, Oil bath temperature: $(120\sim130)^\circ\text{C}$, Reaction time: 15 min

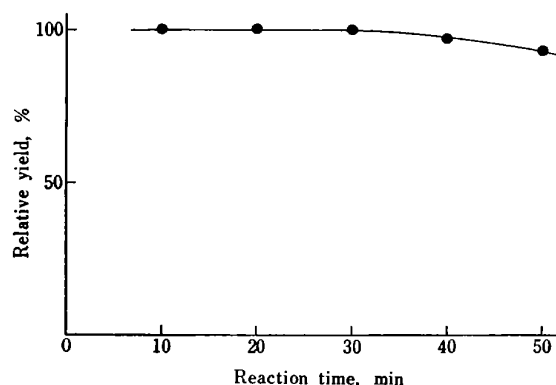


Fig. 2 Relationship between yield and reaction time for the sulfonyl-chlorination of LAS

Conditions—LAS: 1 mg, PCl_5 : 1 g, Hexane: 2 ml, Oil bath temperature: $(120\sim130)^\circ\text{C}$

3.2 カラムクロマトグラフィーによるクリンアップの検討

河川水や工場排水のような環境試料は農薬や鉱物油などの妨害物質を含むため, 3.1 で決定した条件により LAS を LAS-Cl とした後, シリカゲルカラムによりクリンアップすることを検討した. シリカゲル 3 g を内径 1 cm のカラムに湿式充てんして作製したカラムにより検討したところ, LAS-Cl はヘキサン 200 ml を流しても溶出せず, ヘキサンにエチルエーテル又はベンゼンを少量加えた混合溶媒により溶出した. 一方, 鉱物油はヘキサンによりほとんど溶出することが認められた. そこで, LAS-Cl の溶出溶媒を決めるため, エチルエーテル: ヘキサン (2: 98~10: 90), ベンゼン: ヘキサン (2: 98~10: 90) の混合溶媒 100 ml ずつを用いて検討した. この結果, エチルエーテル: ヘキサンよりもベンゼン: ヘキサンのほうがクリンアップ効果が大きく, 回収率も高い値が得られ, ベンゼンが 5% 以上であれば

LAS-Cl は 100% 回収された. 以上の結果から, 本法ではヘキサン 100 ml を流して妨害物質を除去した後, ベンゼン: ヘキサン (6: 94) 100 ml を流して LAS-Cl を溶出させることにした.

3.3 フッ素置換条件

Parsons の用いたフッ素置換条件は反応時間が長く, しかも, スルホニルフルオライドの収率が低い欠点があるため, 短時間で高収率が得られる条件を検討した. Fig. 3 に LAS-Cl 20 μg , フッ化カリウム 0.5 g を用い, $(120\sim130)^\circ\text{C}$ の油浴中でヘキサンを還流させながら LAS-Cl をフッ素置換する際の反応時間と収率の関係を示す. これから分かるように, LAS-F の収率は反応時間が (10~30) 分の間で最大値を示し, それ以後は徐々に低下した. 又, 油浴温度は $(110\sim140)^\circ\text{C}$ の間では収率に差は認められなかったが, 140°C 以上になると収率は徐々に低下した. 次に, この条件において一定の収率でフッ素置換される LAS-Cl 量の範囲を検討した結果を Fig. 4 に示す. これから分かるように, LAS-Cl 量 100 μg 以下ではフッ素置換反応により LAS-F が一定の収率で生成するが, 100 μg 以上では生成率が低下する.

又, フッ化カリウム量を増加させると LAS-F の生成は増加するが, LAS-Cl 量によって収率が変化し, 一定の収率を示す LAS-Cl 量の範囲は得られなかった. 以上のことから, 本法ではフッ素置換条件をフッ化カリウム 0.5 g, LAS 100 μg 以下, ヘキサン 2 ml, 油浴温度 $(120\sim130)^\circ\text{C}$, 反応時間 15 分とした. この条件により, Parsons の用いた条件を準用した場合に比べ, 反応時間を 1/6 に短縮でき, LAS-F の収率も約 10% 向

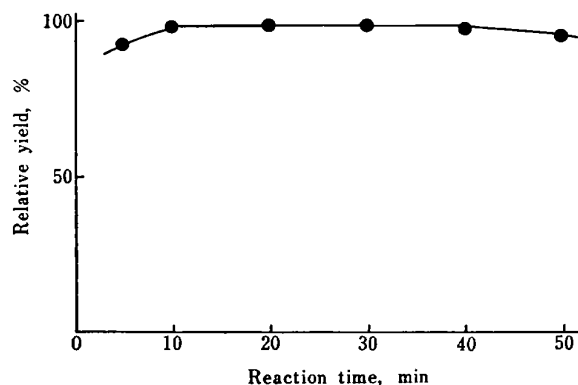


Fig. 3 Relationship between yield and reaction time for the sulfonyl-fluorination of LAS-Cl

Conditions—LAS-Cl: 20 μg , KF: 0.5 g, Hexane: 2 ml, Oil bath temperature: $(120\sim130)^\circ\text{C}$

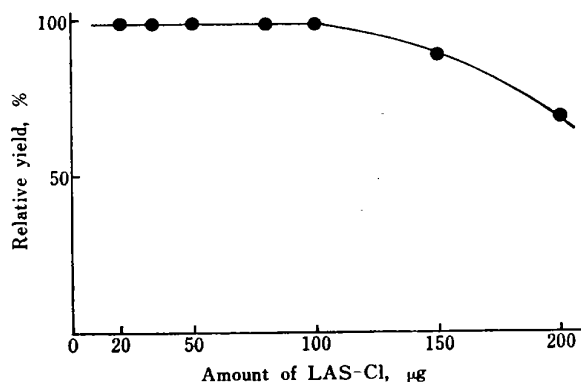


Fig. 4 Relationship between yield and amount of LAS-Cl for the sulfonyl-fluorination of LAS-Cl

Conditions—KF : 0.5 g, Hexane : 2 ml, Oil bath temperature : (120~130)°C, Reaction time : 15 min

上させることができた。

3.4 GC 用カラム充てん剤の選定と GC/MS による同定

LAS-F 分析用カラム充てん剤を選定するため、OV-1, OV-17, OV-101, QF-1, SE-30, DEGS, Thermon 3000, Apiezone Grease について検討した。この結果、OV-17 が最も良い分離パターンを示し、かつ、LAS-Cl 測定時¹⁶⁾に比べて低いカラム温度での分離が可能であった。又、LAS-F 2 ng を 10 回繰り返し測定した場合の変動係数は 1.1 % と低く、再現性の良いクロマトグラムが得られた。Fig. 5 に OV-17 を用いた場合のガスクロマトグラムを示す。次に、LAS-F を同定するため、GC/MS で測定した結果、アルキル基の炭素数 10 個の LAS-F (C_{10} -LAS-F) の分子イオンピーク (M^+) である m/z 300, C_{11} -LAS-F の M^+ である m/z 314, C_{12} -LAS-F の M^+ である m/z 328, C_{13} -LAS-F の M^+ である m/z 342 が測定され、LAS-F と同定された。Fig. 6 に C_{12} -LAS-F のマススペクトルを示す。

3.5 類似物質の影響

LAS 類似物質として ABS, AS, AOS, AES, ジアルキルスルホンこはく酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸塩、ナフタリン-ホルマリン縮合物のスルホン酸塩を 2.3 と同様に操作し LAS の定量への影響を検討した。この結果、これらの LAS 類似物質は、それぞれ単独では保持時間、ピークパターンから LAS と判別できるが、ABS 及び AOS が多量に共存する場合は正の誤差を与えることが認められた。

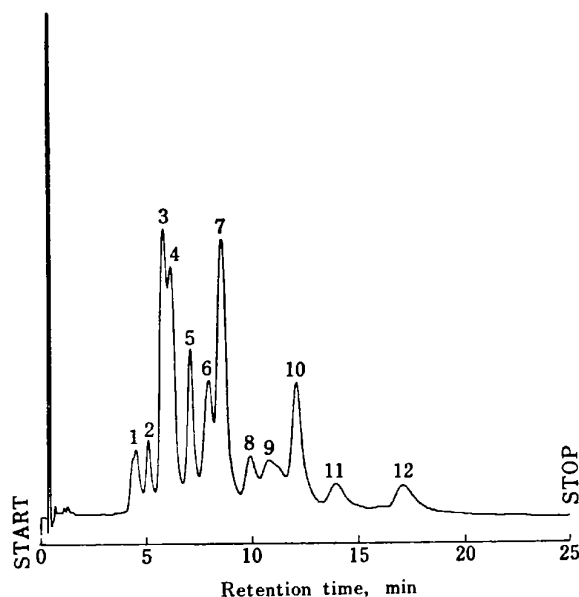


Fig. 5 Gas chromatogram of LAS-F

Conditions—Column : 2 % OV-17 on Gas-Chrom Q (3 mm i. d. × 2.1 m glass column), Column temperature : 230 °C, Detector temperature : 230 °C, Injection temperature : 250 °C, Carrier gas : N_2 50 ml/min; C_{10} -LAS-F : Peak 1, 2, 4, C_{11} -LAS-F : Peak 2, 3, 4, 5, 7, C_{12} -LAS-F : Peak 6, 7, 8, 10, C_{13} -LAS-F : Peak 9, 10, 11, 12

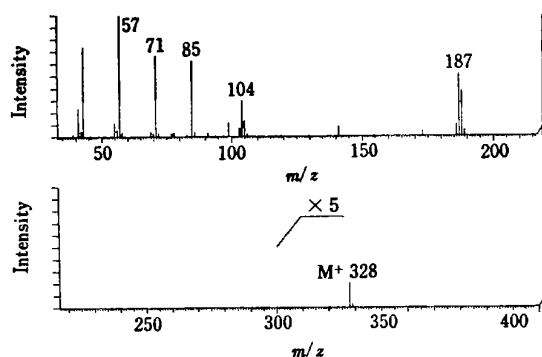


Fig. 6 Mass spectrum of C_{12} -LAS-F

Conditions—Column : 2 % OV-17 on Gas-Chrom Q (2 mm i. d. × 2.0 m glass column), Column temperature : 230 °C, Injection temperature : 250 °C, Ion source temperature : 300 °C, Enricher temperature : 270 °C, Ionizing voltage : 70 eV, Carrier gas : He 40 ml/min

しかし、ABS は国内では現在使用されておらず、AOS も LAS に比べて使用量が少ないため、実際の環境試料では定量上大きな妨害を与えないものと考えられる。Fig. 7 に ABS, Fig. 8 に AOS のクロマトグラムを示す。

3.6 検量線及び添加回収実験

LAS のアルコール溶液 (1 μg/ml) を LAS 量として

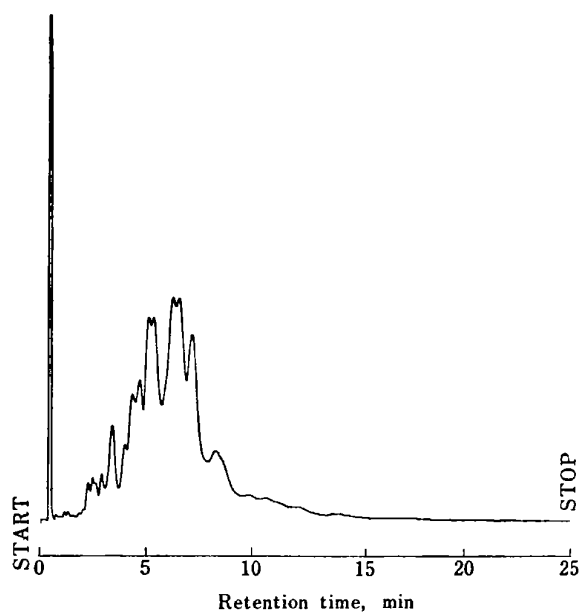


Fig. 7 Gas chromatogram of sodium alkylbenzene sulfonate (ABS) as ABS-F

Conditions were the same one as indicated in Fig. 5.

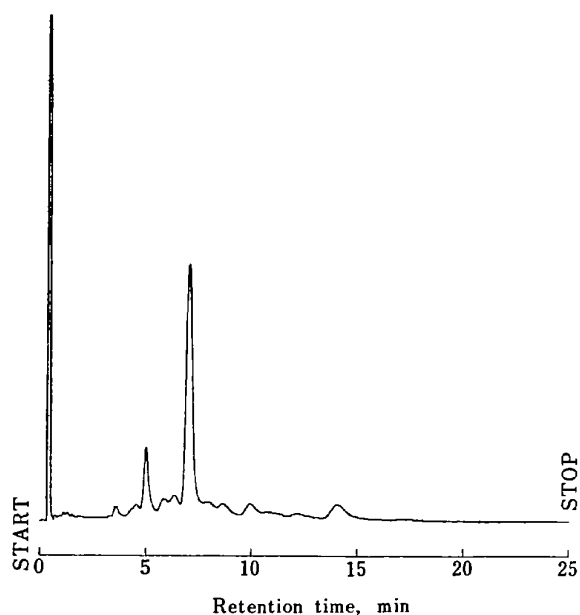


Fig. 8 Gas chromatogram of α -sodium olefin sulfonate (AOS) as AOS-F

Conditions were the same one as indicated in Fig. 5.

(1~10) μg になるように量り採り, アルコールを蒸発乾固させ, 2・3 の塩素化以後の操作によりピーク総面積から検量線を作成した。この結果, 原点を通る直線性の良い検量線が得られた。検出限界は GC 注入量で 0.1 ng であり, これは LAS を LAS-Cl として定量する場合の約 50 倍の感度に相当した。次に, 精製水及び河川水に LAS を添加し, 回収実験を行った結果を Table 1 に示す。Table 1 にみられるように河川水の場合は精製水に比べて, 回収率が若干低い値を示したが, 回収

Table 1 Recovery of LAS from pure water and river water

Sample	Sample taken (ml)	Amount of LAS (μg)			Recovery† (%)
		Originally present	Added	Found	
Pure water	200	0	10.0	9.13	91.3
	200	0	10.0	9.33	93.3
	200	0	10.0	9.30	93.0
	200	0	10.0	8.77	87.7
		$\bar{x} (\%) = 91.3$, C. V. (%) = 2.81			
River water	200	3.55	10.0	12.36	88.1
	200	3.55	10.0	12.62	90.7
	200	3.55	10.0	12.52	89.7
	200	3.55	10.0	11.89	83.4
	200	3.55	10.0	12.49	89.4
	200	3.55	10.0	12.68	91.3
		$\bar{x} (\%) = 88.9$, C. V. (%) = 3.34			

†: Mean value, C. V.: Coefficient of variation

率, 変動係数ともほぼ満足できる結果が得られた。

3・7 環境試料への応用

本法により長野市内の中小河川水を分析した結果, すべての試料から (0.018~0.59) $\mu\text{g}/\text{ml}$ の範囲で LAS が検出された ($n=22$, 回収率補正せず)。又同時に MB 法による測定を行い, 本法による測定値 (GC 値) と MB 法による測定値 (MB 値) の比較を行った。Fig. 9 にその測定結果を示す。本法と MB 法の関係式は, GC 値 = $0.730 \times \text{MB 値} - 0.015$ (相関係数 0.963) が得られた。この関係式からも明らかなように, MB 値は GC 値よりかなり高い値を与え, LAS 以外の MB 活性物質がかなり含まれていると考えられる。

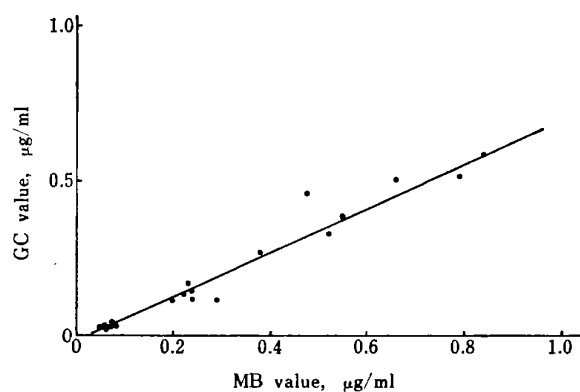


Fig. 9 Relation between analytical results of river waters by methylene blue method (MB value) and this gas chromatographic method (GC value)

4 結 語

LAS を LAS-F として ECD-GC で定量する方法を

検討し以下の結果を得た。

(1) LAS を LAS-F とすることにより, LAS-Cl として定量する場合の欠点であるカラム吸着や熱分解を防止することができ, 再現性の良いクロマトグラムが得られた。又検出限界は 0.1 ng であり, LAS-Cl に比べ約 50 倍の感度であった。

(2) 五塩化リンによる塩素化反応は, 五塩化リンに少量のヘキサンを添加し還流させながら塩素化させることにより, 従来よりも安定で高い収率が得られた。

(3) LAS-Cl のフッ素置換反応は, フッ化カリウムと少量のヘキサンを加え, 還流させながら反応させることによって, Parsons の用いた条件を準用した場合より高い収率が得られた。しかし, この反応は LAS-Cl として 100 µg 以上では LAS-F の収率が一定とはならなかった。

(4) 河川水への添加回収実験は, 回収率, 変動係数ともほぼ満足できる結果が得られた。

(5) 本法を長野市内の中小河川水に応用したところ, すべての試料から LAS が検出された。又本法による測定値 (GC 値) と MB 法による測定値 (MB 値) との相関関係を求めたところ,

$$\text{GC 値} = 0.730 \times \text{MB 値} - 0.015 \quad (\text{相関係数 } 0.963)$$

が得られた。

本法は MB 法や従来の GC 法に比べ, 環境試料中の LAS 定量に適しており, 特に微量 LAS の定量に有効と考えられる。

終わりに, 本研究を行うに当たり, 有益な助言をいただいた西沢前研究管理部長, 奥原研究管理部長, 山浦環境化学部長, 清水研究員に深謝します。

(1982 年 9 月, 日本分析化学会)
(第 31 年会において一部発表)

文 献

- 1) D. C. Abott : *Analyst* (London), **87**, 286 (1972).
- 2) 渡辺重信, 貫山道子, 高木芙美子, 飯田勝彦, 貝瀬利一, 和田 裕 : 食品衛生学雑誌, **16**, 212 (1975).
- 3) 今井田雅示, 住本建夫, 矢田光子, 吉田政晴, 児山健策, 国田信治 : 食品衛生学雑誌, **16**, 218 (1975).
- 4) 田中靖志, 中西 弘 : 分化, **30**, 569 (1981).
- 5) R. Takeshita, N. Jinnai, H. Yoshida : *J. Chromatogr.*, **123**, 301 (1976).
- 6) 永井敏雄, 橋本 茂, 森 昭, 山根巖美 : 工化, **73**, 1968 (1970).
- 7) 橋本 茂, 徳若 博, 永井敏雄 : 分化, **22**, 559 (1973).
- 8) K. Oba, K. Miura, H. Sekiguchi : *Water Res.*, **10**, 149 (1976).

- 9) M. Uchiyama : *Water Res.*, **11**, 205 (1977).
- 10) 国弘和雄, 中柴篤男, 武藤義一 : 分化, **24**, 188 (1975).
- 11) 高野 敏, 八木典子, 国弘和雄 : 油化学, **24**, 389 (1975).
- 12) 高野 敏, 高崎智恵子, 国弘和雄, 中山 実 : 油化学, **25**, 31 (1976).
- 13) 橋本 茂, 桜井健三, 永井敏雄 : 分化, **25**, 639 (1976).
- 14) 宇都宮暁子, 池田辰男, 高松和幸, 内藤昭治 : 分化, **29**, 837 (1980).
- 15) 松枝隆彦, 大崎靖彦, 重江伸也 : 分化, **31**, 59 (1982).
- 16) 月岡 忠 : “化学物質環境分析手法”, p. 198 (1980), (講談社サイエンティフィック).
- 17) J. J. Kirkland : *Anal. Chem.*, **32**, 1388 (1960).
- 18) H. Honnami, T. Hanya : *J. Chromatogr.*, **161**, 205 (1978).
- 19) J. S. Parsons : *J. Gas Chromatogr.*, **5**, 254 (1967).

☆

Determination of linear-alkylbenzenesulfonate by gas chromatography. Tadashi TSUKIOKA* and Tetsuro MURAKAMI** (*Nagano Research Institute for Health and Pollution, 1978, Komemura, Amori, Nagano-shi, Nagano; **Department of Chemical Engineering, Kogakuin University, 1-24-2, Nishishinjuku, Shinjuku-ku, Tokyo)

A method for the determination of trace amount of LAS (linear-alkylbenzenesulfonate) in environmental waters is described, in which LAS is converted to its sulfonyl-fluoride (LAS-F) and measured by gas chromatograph equipped with electron capture detector (ECD-GC). LAS was extracted into chloroform as the ion-pair with methylene blue and the extract was evaporated to dryness. One gram of phosphorus pentachloride and 2 ml of hexane were added to the residue and hexane was allowed to reflux on an oil bath at (120~130) °C for effecting the sulfonyl-chlorination. Then, sulfonyl-chloride of LAS (LAS-Cl) was extracted with hexane, and the extract was applied to a Silicagel column. After 100 ml of hexane was poured to the column, LAS-Cl was eluted by 100 ml of hexane : benzene (94 : 6) from the column, and the eluate was evaporated to dryness. To the residue were added 0.5 g of potassium fluoride and 2 ml of hexane, and hexane was allowed to reflux in an oil bath at (120~130) °C for effecting the fluoro-substitution. LAS-F was extracted with hexane and measured by ECD-GC using 2 % OV-17 on Gas-Chrom Q as the GC column packing. The proposed method is superior to the method measuring LAS as LAS-Cl in the following point: 1) Neither thermal decomposition nor column adsorption were observed for LAS-F, 2) improved reproducibility was obtained, and 3) the former is 50 times of sensitivity of the latter. Recovery of LAS in river water was 89 % of averaged recovery (coefficient of variation: 3.3 %). LAS could be detected in all of 22 samples of river water. A correlation among the analytical results of these river waters by the proposed method (GC value) and methylene blue method (MB value) was showed

by the equation of

GC value = $0.730 \times \text{MB value} - 0.015$ (correlation coefficient 0.963).

(Received April 4, 1983)

Keyword phrases

anionic surfactant; determination of linear-alkylbenzenesulfonate as its sulfonyl-fluoride; gas chromatography with ECD; environmental water.

カルセインによる微量鉛の常温りん光分析

西川泰治[®], 平木敬三, 森重清利, 村田雄司*, 重松恒信**

(1983 年 6 月 22 日受理)

カルセインは鉛(II)と pH 4 で錯体 (カルセイン: 鉛 = 1:2) を生成し、濾紙上で強い常温りん光 (RTP) を発する。本錯体の RTP 特性を検討し、微量鉛の常温りん光分析法を確立した。鉛(II)及びカルセインを濾紙上にスポット固定した状態で次のような RTP 特性を示す。励起極大波長 490 nm, 発光極大波長 620 nm, $\tau_{\text{RTP}} = (4.5 \pm 0.1) \text{ ms}$ で、錯体内の鉛の内部重原子効果により RTP 強度は著しく強められる。(0.1~20) ng Pb(II)/5 mm ϕ スポットの濃度範囲で選択的、高感度定量が可能であることを明らかにした。鉄(III), ニッケル(II), 銅(II) が負誤差を与え妨害する。これら妨害イオンの分離除去並びに鉛の濃縮のため、硫化亜鉛紙による濾過法を検討し、93% 以上の回収率で迅速簡便に鉛を RTP 法で定量する方法を確立した。植物標準試料 (リュウブ) 並びに河川水、下水中の鉛(II)の分析に応用した。

1 緒 言

カルセイン {3,3'-ビス [N,N-ジ (カルボキシメチル) アミノメチル] フルオレッセイン} は酸性溶液で黄緑色の強い蛍光 (励起極大波長: 472 nm, 蛍光極大波長: 515 nm, 蛍光量子収率 ϕ_f : 0.56) を発し、強アルカリ性ではその蛍光を消失する。しかし、pH 7.4 でアルミニウム、マグネシウムと、又 pH 12 でカルシウムと蛍光性錯体を形成するので古くから金属イオンの蛍光定量試薬、あるいは蛍光指示薬として用いられている^{1)~4)}。

このような蛍光性を有するカルセインを濾紙にスポットし、鉛イオンを添加すると錯形成し、乾燥状態で鉛(II)の内部重原子効果によりスピン-軌道相互作用の結果、極めて特異的な常温りん光 (RTP と略記、励起極大波長 490 nm, 発光極大波長 620 nm) を発することを発見した。そこで、本 RTP 発光を用いる鉛の微量分析法の基礎的条件を検討するとともに、環境試料、特に植物試料、水試料中の鉛の分離濃縮法を検討し、微量鉛

の特異的、選択的分析法を確立した。

2 実 験

2.1 装 置

日立分光蛍光光度計 650-10S 型 (150 W キセノンランプ, R928F 光電子増倍管) に同付属りん光測定装置を使用した。同付属装置の低温ジュワーフラスコを取り外し、試料挿入部に薄層スポットの基質固定板を保持する取り付け装置を試作、使用した⁵⁾⁶⁾。

2.2 試 薬

硝酸鉛(II) は和光純薬製特級品を、カルセインは同仁化学研究所製のものを使用した。いずれも酢酸-酢酸アンモニウム溶液 (0.1 mol dm⁻³, pH 4 に調製) に溶解し、それぞれ 1×10^{-2} mol dm⁻³ 鉛(II) 標準溶液、 2×10^{-4} mol dm⁻³ カルセイン溶液を調製した。なお、鉛標準溶液は使用の都度適宜希釈して用いた。精密分析用超特級硝酸以外の試薬はすべて特級品を用いた。

硫化亜鉛紙: 0.01 mol dm⁻³ の酢酸亜鉛溶液に東洋濾紙 No. 5A (ϕ 5.5 cm) を十分浸した後 {(10~20) 秒間}, 直ちに温風乾燥器を用いて 40 °C で乾燥する。この濾紙を硫化水素水溶液に浸し、濾紙上に硫化亜鉛を形成させる。速やかに水で洗浄し、濾紙上に付着した過剰の硫化物イオンを除去する。これを再び乾燥し、デンケ

* 近畿大学理工学部化学教室: 大阪府東大阪市小若江 3-4-1

** 近畿大学教養部: 大阪府東大阪市小若江 3-4-1