

本資料は 年 月 日付で登録区分、
2001. 6. 6
変更する。

[技術情報室]

TBP-ドデカン中のCMPO分析法の開発 (フーリエ変換赤外分光法及びガスクロマトグラフ法)

1991年8月

動力炉・核燃料開発事業団

東 海 事 業 所

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村大字村松4番地49
核燃料サイクル開発機構
技術展開部 技術協力課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:
Technical Cooperation Section,
Technology Management Division,
Japan Nuclear Cycle Development Institute
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-1184
Japan

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)
2001

東海事業所

技術開発推進部 技術管理室



T B P - ドデカン中の C M P O 分析法の開発

(フーリエ変換赤外分光法及びガスクロマトグラフ法)

富樫昭夫*，大内義房*
根本昌明*，八木沼龍治**
田口郷士**

要 旨

(目的)

C M P O (Octyl(phenyl)-N, N-diisobutylcarbamoylmethylphosphine oxide)を抽出剤とした湿式核種分離試験において、溶媒中のC M P O濃度を把握するためC M P Oの分析法を開発する。

(方法)

フーリエ変換赤外分光法及びガスクロマトグラフ法によるC M P Oの分析法を確立するため、C M P Oの標準試料を用いた添加回収試験及び種々の共存物質の影響調査を行った。

(結果)

- (1) フーリエ変換赤外分光法及びガスクロマトグラフ法とも、C M P Oの分析に適用できることが分った。
- (2) フーリエ変換赤外分光法を用いたC M P Oの定量範囲は $10^3 \sim 10^4$ ppmであり、そのときの変動係数は5%以下であった。
- (3) ガスクロマトグラフ法を用いたC M P Oの定量範囲は50~ 10^5 ppmであり、そのときの変動係数は3%以下であった。

(結論)

今回の試験によりC M P Oの分析が可能になった。今後さらに分析の高精度化および共存物質の影響補正法である内部標準法について検討を進めていく。

* 再処理技術開発部 プロセス・分析開発室
** 検査開発(株)

目 次

1. まえがき	1
2. 装置及び試薬	2
2. 1 分析装置	2
2. 2 測定原理	4
2. 2. 1 フーリエ変換赤外分光光度計	4
2. 2. 2 ガスクロマトグラフィ分析装置	4
2. 3 試 薬	6
3. 実験及び結果	7
3. 1 フーリエ変換赤外分光光度分析試験	7
3. 1. 1 特性吸収帯の調査	7
3. 1. 2 定量範囲	8
3. 1. 3 定量下限及び検出限界	8
3. 1. 4 共存物質の影響	8
3. 2 ガスクロマトグラフィ分析試験	11
3. 2. 1 カラム充填剤の選定	11
3. 2. 2 装置の設定条件	11
3. 2. 3 C M P O の熱重量分析	13
3. 2. 4 定量範囲	13
3. 2. 5 共存物質の影響	13
3. 2. 6 試料の分析	14
4. まとめ	53
4. 1 フーリエ変換赤外分光光度法	53
4. 2 ガスクロマトグラフ法	53
4. 3 フーリエ変換赤外分光光度法とガスクロマトグラフ法の比較	53
5. 今後の課題	55
6. 参考文献	56
A P P E N D I X	57

1. まえがき

高レベル廃液からT R U核種を分離する技術の確立を目指し、再処理技術開発部を中心として湿式核種分離技術の開発研究が実施されている。

現在行われている湿式核種分離試験は、二座配位中性有機リン化合物であるC M P O (Octyl (phenyl)-N, N-diisobutylcarbamoylmethylphosphine oxide : 0 φ D [iB] C M P O C₂₄H₄₂N O₂ P)¹⁾とT B Pの混合溶媒をベースとする“T R U E X法”であり、ガラス固化体の毒性指数減衰期間の短縮に十分なT R U (P u、N p、A m、C m)の除去効率が工学レベルで達成可能かどうか見極めることを目標として、核種分配特性、抽出特異現象等の解析試験がコールド及びホットで実施されている。

このC M P Oの調製及び抽出特性の評価には、溶媒中のC M P O濃度を把握することが必須な項目であり、早急にC M P Oの定量分析を実現する必要性があった。

しかし、C M P Oは新規の合成物質であるため国内での分析実績は皆無であり、海外においてもA N Lレポートにガスクロマトグラフ法による記述²⁾があるに止まるのが実状であった。そこで、プロセス・分析開発室では、当面の課題解決として既存の分析機器を用いた分析法の開発を計画した。使用機器はT B P等の有機溶媒の分析経験がある、フーリエ変換赤外分光光度計及びガスクロマトグラフィ分析装置を選定し、試験を行った。

本報告書は、上記機器分析法によるC M P Oの定量性を評価した結果について述べたものである。

2. 装 置 及 び 試 薬

2.1 分析装置

(1) フーリエ変換赤外分光光度計

型 式 : F T I R - 4 0 0 0 (株島津製作所 製)
 波数範囲 : 400~4000cm⁻¹
 分 解 : 2、4、8、16、32cm⁻¹
 波数精度 : ± 0.5cm⁻¹以下
 ミラー走査速度 : 3、10mm/sec
 測光レンジ : (透過率)
 フルスケール設定範囲 -1000~1000% T
 最小設定フルスケール範囲 1 % T
 (吸光度)
 フルスケール設定範囲 -5 ~ 5 A b s
 最小設定フルスケール範囲 0.01 A b s
 光学系 : シングルビーム方式、ダブルビーム方式切替可
 干渉計 : 形式 マイケルソン型
 ビームスプリッタ : Ge蒸着膜 (KBr基板)
 検出器 : T G S 検出器
 試料室 : 幅195 × 奥行450 × 高190 mm
 光 源 : グローバ光源

(2) ガスクロマトグラフィ分析装置

型 式 : G C - 1 5 A (株島津製作所 製)
 • カラム槽
 温度範囲 : 室温~ 399°C
 収容カラム : ステンレス鋼カラム (内径3mm、外径4mm) 10m × 2本
 ガラスカラム (内径3mm、外径5mm) 5 m × 2本
 キャピラリカラム 100m × 1本
 温度上昇時間 : 50°C→ 350°Cまで約15分

・温度プログラム（カラム槽）

初期温度 : 室温～399°C (1°Cステップ)

温度保持時間 : 0～655分 (0.1分ステップ)

昇温速度 : 0～40.0°C/min (0.1°C/minステップ)

・試料気化室

オンカラム式（ガラスインサート式共用）試料気化室、2式装備

温度範囲 : 室温～399°C (1°Cステップ)

・検出器

水素炎イオン化検出器（FID）

電極 : 円筒形電極 電極印加電圧 (± 200V)

最小検出感度 : 3×10^{-12} g/s (サンプル、ジフェニル)

ダイナミックレンジ : 10^7

最高温度 : 399°C

ノズル : 石英製

2.2 測定原理

2.2.1 フーリエ変換赤外分光光度計

赤外吸収スペクトルを利用した赤外分光法は物質系の構造解析に有効な手段であり、化学結合を反映した情報が得られる。

本装置は図-2.1示すように光源、干渉計、検出器及びコンピュータから構成される。光源から出た光はアパーチャを通り平行光となり、ビームスプリッタに入射する。ビームスプリッタは入射光を半分透過、半分反射するもので、赤外線領域ではKBrに蒸着されたGe膜が用いられている。ビームスプリッタにより二分割された光の一方の光束は固定鏡へ、もう一方の光束は移動鏡へ入射し、それぞれ反射されてビームスプリッタへ戻る。これらの反射光は重なり合い干渉光となり試料に照射される。

試料を構成する分子は、総て原子が結合して作られているが、これらの化学結合と原子はたえず伸縮したり、あるいは角度が変わる運動をしている。このような分子に、ある振動数をもった赤外線を照射すると、それと同じ振動数で振動している分子中の結合がその赤外線を吸収して運動は一層激しくなる。

従って、試料に赤外線の振動数を変えながら連続的に照射していくと、ある振動数の赤外線は吸収され、吸収された領域は弱くなり、試料を通ってきた赤外線の強さを波数に対して目盛ると、吸収帯のある赤外線吸収スペクトルが得られる。これらの吸収帯の位置は-OH基、>C=O基、-NH₂基などの官能基によってほぼ一定の位置に現れる。この吸収スペクトルは特性吸収帯と呼ばれる。このスペクトルを解析することによって、化合物の定性分析、定量分析、構造決定等ができる装置である。

2.2.2 ガスクロマトグラフィ分析装置

分離カラムを利用したガスクロマトグラフィは、固定相と移動相間の相互作用の平衡場における物質の挙動差によって、多成分の混合物から単一な成分を相互に分離し定性、定量分析を行うものである。本装置は図-2.2に示すように試料導入部、分離カラム、検出器等の並行ダブルカラム流路系から構成され、一方が試料測定側、他方がベースラインのバックグランド測定側になり、同時に測定することによりベースラインの乱れを打ち消すようになっている。キャリアガスはヘリウム、水素、窒素、アルゴン等が用いられボンベから連続的にカラムに供給される。この流速を一定とするため圧力はニードルバルブ等によって精密に調節される。試料導入部に少量の試料を導入すると瞬間に気化し、キャリアガスによってカラムへ運ばれる。カラムを出たガスは検出器に導かれガスクロマトグラ

ムが得られる。

カラム内には担体 (Uniport HP) に、使用温度で液化する固体 (固定相液体) を含浸させた充填剤が入っている。カラムに流入した試料成分分子はキャリアガスとともにカラム内を移動するが、固定相液体に溶解した成分分子はその位置に止まることになる。しかし、一定温度のもとでは分配係数は成分によって一定であるから、キャリアガスとともに前方に移動した成分分子が新しい液体表面に触れると、その一部は液体に溶解し分配平衡に達する。一方、後方にとり残された液体中の成分分子の上に新しいキャリアガスが流れてくると、分配平衡に達するまで、その一部は蒸発することになる。試料はこのようにして分配平衡を繰り返しながらカラム内を進行するが、分配係数の小さい成分ほどキャリアガス中に存在する成分分子数の割合が大きいから進行速度が早く、分配係数の大きい成分ほど逆に進行速度が遅くなる。従って分配係数の小さいものから順次分離され検出器に導かれる。

試料の分析には、保持時間 t_R 、保持容量 V_R が利用される。図-2.2 のガスクロマトグラムにおいて試料注入点を S、分配係数が 0 である成分のピークを O、試料成分のピークを G とすれば SG が保持時間で、保持容量はこれにキャリアガスの流速を乗じたものである。 t_R 、 V_R は実験条件が一定であれば、その物質に特有な値である。従って標準物質の値と比較することにより定性分析ができる、また検出されたピークの面積より定量分析ができる。

本試験には図-2.3 に示す、水素炎イオン化検出器 (FID) が使用された。ここで、測定試料はカラムから流出後、検出器に入る直前に水素を混ぜて噴出口からふき出させ燃焼させる。このとき、有機物が流入するとその分解物が炎の中でイオン化する、このイオン電流を電極で検出し、增幅記録する。この検出器は無機ガスに感知せず、C_nH_{2n+2} のような有機化合物とくに炭化水素に対し炭素数に比例した高いモル感度を有する特長がある。

2.3 試 薬

C M P O	:	SX-Grade (M&T Chemicals Inc. 製)
四塩化炭素	:	特級
アセトン	:	特級
T B P	:	特級
D B P	:	一級
硝 酸	:	特級
水酸化ナトリウム	:	特級
その他		

3. 実験及び結果

3.1 フーリエ変換赤外分光光度分析試験

3.1.1 特性吸収帯の調査

赤外スペクトルは原則として特定の官能基の吸収帯の重ね合わせであるが、分子を含む原子の微妙な相互作用が各化合物のスペクトルに個々の特徴を与える。定性分析における赤外スペクトルの最良の特色の一つは各特性振動領域に吸収が存在するか存在しないかが特性振動基及び変角振動、またある場合にはこれらの基と分子の残りの部分との関係に関連づけられることである。従ってスペクトルの解釈によってある官能基がその物質に存在し他のある官能基は存在しないことを知ることができる。この一つのデータでもって未知物質に対する可能性がしばしばはっきりと限定できるので標準スペクトル集との比較によって同定することができる。

CMP Oの特性吸収帯を調べるため、まず0.04M-CMP O／四塩化炭素の赤外スペクトルを測定した。図-3.1に示した結果から、分離された吸収帯を吸収の大きい順にまとめるところとなる。

第1吸収帯	1640cm^{-1} 付近
第2吸収帯	730cm^{-1} 付近
第3吸収帯	3000cm^{-1} 付近
第4吸収帯	1200cm^{-1} 付近
第5吸収帯	1450cm^{-1} 付近
その他	

上記の吸収帯を文献³⁾や標準スペクトル集⁴⁾による解析及び同一官能基を有する有機化合物の赤外スペクトル測定から次のように同定された。

第1吸収帯	第三級アミド	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{N}- \end{array}$
第2吸収帯	パラフィン系炭化水素	$-\text{CH}_2-$
第3吸収帯	パラフィン系炭化水素	$-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2-$
第4吸収帯	イソプロピル基	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}-\text{CH}_3 \end{array}$
第5吸収帯	パラフィン系炭化水素 ベンゼン環共役二重結合	$-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2-$ $\text{C}=\text{C}$

次いで、以下の有機化合物について赤外スペクトルを測定した。なお、測定は1mmK Brセルを用い四塩化炭素による溶液法にて実施した。

図-3.2 トルエン

図-3.3 n-ドデカン

図-3.4 N-ベンゾイル-N-フェニルヒドロキシルアミン

図-3.5 TBP

図-3.6 ベンゼン

図-3.7 イソプロピルアルコール

図-3.8 MIBK

これらの結果から、CMPOの特性吸収帯は強吸収帯であり湿式分離試験で使用する他の成分にない第三級アミド（吸光波数： 1640cm^{-1} 付近）を選定し、定量分析に用いることとした。

3.1.2 定量範囲

CMPO濃度と測定吸光度との関係を求め定量範囲を調べた。CMPO濃度範囲 $0 \sim 20\text{mg}/\text{ml}$ について測定を行い、関係線（検量線）を作成した。その結果、図-3.9、3.10に示すようにCMPO濃度の上限が $20\text{mg}/\text{ml}$ では直線性が得られないが、上限を $10\text{mg}/\text{ml}$ とすると検量線の相関係数が0.998となり直線性が得られることが認められた。また、 $1 \sim 10\text{mg}/\text{ml}$ のCMPO濃度範囲において、その変動係数は5%以下であることが確認された。

3.1.3 定量下限及び検出限界

CMPOの定量下限及び検出限界を調べるため、 $10\text{mg}/\text{ml}$ 以下の各濃度の溶液について5回ずつ測定した。ここで、定量下限は変動係数が5%以内の最小分析値とし、検出限界はプランク分析値の標準偏差の3倍とした。その結果、表-3.1に示したデータから定量下限は $1\text{mg}/\text{ml}$ 、検出限界は $0.2\text{mg}/\text{ml}$ であることが確認された。

3.1.4 共存物質の影響

CMPOの湿式分離試験での共存物質としてTBP、n-ドデカン、DBP、硝酸、ウラン、希土類元素、シュウ酸等が考えられる。そこで、これらの物質がCMPOの定量分析に影響があるかどうか調べた。

試験は、共存物質を四塩化炭素に可溶なものと、不溶なものに分けて実施した。

(1) 四塩化炭素に可溶な物質（TBP、n-ドデカン、DBP）

四塩化炭素中のCMPO濃度を定量範囲内の $2\text{mg}/\text{ml}$ と $8\text{mg}/\text{ml}$ について実施した。

TBP、n-ドデカンは、上記CMPDの濃度から分取比を約1/40、1/10として四塩化炭素溶液に添加した。また、DBPはCPFでの過去のDBP分析結果を考慮してやや多めに添加した。これらの結果、表-3.2に示すようにCMPDの添加濃度と分析値は、ほぼ一致しTBP、n-ドデカン、DBPの共存に対するCMPDの定量分析への影響はないことが確認された。

(2) 四塩化炭素に不溶な物質（硝酸、シュウ酸、希土類元素、ウラン等）

まず、硝酸、炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、シュウ酸について試験を行った。これらの物質は四塩化炭素に不溶なため、水溶液を作製し 0.2M-CMPD/30% TBP-n-ドデカン溶媒と接触させた。その後、有機相をサンプリングし四塩化炭素で定容後無水硫酸ナトリウムで脱水し、CMPDの分析を実施した。結果は表-3.3に示すように炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、シュウ酸については影響が認められないが、高濃度硝酸溶液（0.5N以上）との接触によって分析値に正の誤差を生じることが分った。そこで高濃度硝酸溶液との接触溶媒について赤外スペクトルをとり、CMPDの変化を調査したところ、ピークがやや高波数にシフトすること、及びバックグラウンドが上昇することが分った。次いで、これらの影響を除く方法として、10N硝酸と接触させたCMPD溶液を水、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウムで洗浄し、その効果を調べた。結果は表-3.4に示すように水、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム溶液いずれでも洗浄効果があり CMPDへの影響を除去できることが確認された。また、これらの赤外スペクトル測定の結果、特異なピークは検出されず、ピークの高波数側のシフト及びバックグラウンドの上昇は認められなかった。

次に希土類元素及びウランの影響について調べた。希土類元素としてはセリウムを選定した。セリウム及びウランの濃度は、CMPDの湿式分離試験で実施している核種濃度FC（ $0.2 \times 1/3 M$ ）とした。それぞれ、CMPD溶液：セリウム溶液（10mL: 10mL）、CMPD溶液：ウラン溶液（5mL: 5mL）で5分間振とうしたところ、ウラン溶液において有機相が2相に分かれたため下相を第3相として分析した。これら結果は表-3.5に示すようにセリウム溶液との接触では影響がないことが確認された。ウラン溶液については、有機相及び第3相とともにCMPD分析値が高値となり、物質収支からも考えられない結果となった。そこで接触後の水相側の酸濃度を測定したところ 4.9N であり、明らかに酸の影響と考えられた。

次いで、低濃度硝酸中のウラン及び高濃度硝酸中のウラン、セリウムとの接触による

CMP Oへの影響を調べた。また、放射性廃液との接触によるCMP Oへの影響を調べるため、模擬廃液 SW-30（表-3.6参照）との接触を行った。ここで、高濃度硝酸中のウラン、セリウム及び模擬廃液 SW-30との接触については洗浄操作を実施し、その効果を調べた。これら結果は表-3.7に示すように、低濃度硝酸（0.11N）中のウランとの接触では影響を受けないことが確認された。高濃度硝酸（4.06、4.25N）中のウラン及びセリウムについては、接触後第3相が生成するが純水で洗浄することにより、硝酸の妨害を除去できることが確認された。また、模擬廃液 SW-30との接触では、有機相に白色の浮遊物が生成され赤外スペクトルの測定が不可能になったが、酸及び水洗浄を繰り返すことにより浮遊物を除去することができ、模擬廃液と接触させた有機相でもCMP Oへの影響を受けないことが確認された。これらの結果においても、測定した赤外スペクトルに特異なピークは検出されなかった。

以上の、共存物質の影響の検討結果から、選定された CMP O分析のための試料の抽出、洗浄及び測定操作のフローを図-3.11に示した。

3.2 ガスクロマトグラフィ分析試験

3.2.1 カラム充填剤の選定

ガスクロマトグラフ装置の心臓部である分離カラムについて、その充填剤を選定するため種々のカラム充填剤を用いて CMP O の分離、吸着、分解等の状態を調べて、比較試験を行った。試験条件の一覧を表-3.8 に示した。

ここで、CMP O 分析で固定相液体の具備すべき条件は、①試料成分の溶解能力を有すること②試料の各成分のそれら溶液への分配係数の異なること③耐熱安定性のあること④カラム温度において蒸気圧の低いこと等である⁵⁾。

これらを考慮し、選択した 9 種類のカラム充填剤を用い 30% TBP / ドデカン中の 0.2 M-CMP O について、昇温分析を行い得られたクロマトグラムを図-3.12~3.20 に示した。これらの結果から図-3.13 の OV-17 (50% Phenyl methyl silicone) が TBP、ドデカンとの分離が良好であり、固定相液体への吸着、また液相との接触による CMP O の分解もなく定量性のあるシャープなピークが得られることが認められた。

よって、CMP O の定量分析に用いる固定相液体は OV-17 (50% Phenyl methyl silicone) を選定した。

3.2.2 装置の設定条件

CMP O 定量分析法において、ガスクロマトグラフ装置の設定条件の検討を行った。測定の設定条件にはカラム温度、気化室温度、検出器温度、キャリアガス流量があり、これらの適切な設定が重要となる。試験手順は最初にカラム温度及びキャリアガス流量を選定し、次いで気化室温度、検出器温度の選定を行う。ここで、各パラメータの選定条件として、まず CMP O の保持時間は、以後に実施する内部標準法による定量分析及び劣化生成物の定性、定量分析を考慮して約 10 分とし、また CMP O のピーク面積は、安定し十分な強度が得られることとした。

(1) カラム温度及びキャリアガス流量

カラム温度及びキャリアガス流量は、CMP O の保持時間に直接影響するパラメータである。まずカラム温度と気化室温度を同時に変化 (250~300°C) させ、キャリアガス流量 (50 mL/min)、検出器温度 (350°C) は一定として、CMP O の保持時間及びピーク面積を調べた。

結果は図-3.21 に示すようにカラム温度が 250~260°C において CMP O の保持時間は約 10 分になり、ピーク面積は最大値を示した。

次に、カラム温度が 250～265°Cにおいてキャリアガス流量を変化（40～60ml/min）させ、C M P Oの保持時間及びピーク面積を調べた。結果は図-3.22に示すようになり、カラム温度 260°Cではキャリアガス流量が40ml/min のときC M P Oの保持時間は 8.9 分となり良い条件であると判断した。カラム温度 255°Cでは、キャリアガス流量が50ml/min のときC M P Oの保持時間は 9.2分となり、これも良い条件であると判断した。ここで、カラム内圧が高くなるとマイクロシリンジでの試料注入に支障が出てくるので、カラム内圧は低く抑えたいことから、カラム温度を低く、キャリアガス流量を50ml/min 程度にしたい。よって、カラム温度は 255°C、キャリアガス流量は50ml/min に設定することにした。

(2) 気化室温度

試料注入部の気化室温度は、試料注入が再現性良く行われ、液体試料が瞬間に気化する必要があり、かなりの熱量を必要とする。しかし気化時に試料が分解してはならないし、圧力も変動してはならない。

試験は、気化室温度を変化させC M P Oの保持時間及びピーク面積を調べた。ここで、気化室温度は通常、カラム温度（255°C）より高めに設定するので温度変化は 265～325°Cとした。

結果は図-3.23に示すようになり、C M P Oの保持時間は変化せず、ピーク面積は、気化室温度の上昇に伴い減少した。この感度減少は、溶媒効果（C M P O気化効率の変化）とC M P Oの熱分解によるものと考えられる。また、ピーク面積は 265～275°Cで高い値を示した。ここで、気化室温度の設定もカラム温度と同様にできるだけ低く抑えたいが、もし高沸点物質の存在があると十分に気化されないことがあるが、湿式分離試験での抽出操作においては、高沸点物質の生成、混入等はないと判断できる。従って、気化室温度は 265°Cと 275°Cの中間を取り 270°Cに設定することにした。

(3) 検出器温度

検出器温度の設定条件は、C M P Oが完全燃焼できる必要がある。

試験は、検出器温度を変化させC M P Oの保持時間及びピーク面積を調べた。ここで、検出器温度は通常、気化室温度（270°C）より高めに設定するので温度変化は 270～350°Cとした。

結果は図-3.24に示すようになり、C M P Oの保持時間は変化せず、ピーク面積は、検出器温度の下降に伴い減少した。この感度減少は、C M P Oの不完全燃焼によるものと

考えられる。また、ピーク面積は330～350 °Cで高い値を示し、C M P Oの完全燃焼が認められた。しかし、検出器への不必要的加熱は、検出器近傍のカラム充填剤への負荷がかかり劣化を早めることになる。

従って検出器温度は320°Cと330°Cの中間を取り325°Cに設定することにした。

以上のガスクロマトグラフ装置の設定条件の検討結果から、選定されたカラム温度、気化室温度、検出器温度、キャリアガス流量の一覧を表-3.9に示した。（以降のガスクロマトグラフ装置の設定条件は、本データを使用した）

3.2.3 C M P Oの熱重量分析

熱重量分析計によりC M P Oの物性評価を行い、その分析結果からガスクロマトグラフ装置の温度設定が適切かどうか調べた。

熱重量分析の結果、図-3.25に示すようにC M P Oの融点は42.3°C、融点は253.2°Cであった。これらのデータから、今回の試験によるガスクロマトグラフ装置の温度設定は適切であることが裏付けられた。

3.2.4 定量範囲

C M P O濃度と検出ピークの面積値との関係を求め定量範囲を調べた。

C M P Oのアセトン溶液を用い、濃度範囲 $10\sim10^5\text{ ppm}$ について測定を行い検量線を作成した。その結果、図-3.26に示すように、C M P O濃度が 10 ppm では直線からずれるが、 $50\sim10^5\text{ ppm}$ では相関係数が0.9999となり良好な直線性が得られること、及びその変動係数は3%以下であることが認められた。従って、C M P Oの定量下限は 50 ppm となり、定量範囲は $50\sim10^5\text{ ppm}$ と広いダイナミックレンジで測定が可能であることが確認された。

3.2.5 共存物質の影響

C M P O分析での共存物質として、n-ドデカン、T B P、D B P、水分、酸、アルカリについて、これらの物質がC M P Oの定量分析に影響があるかどうか調べた。

試験は、 $5\times10^3\text{ ppm}$ C M P O／アセトン溶液を基準として、各物質を任意の濃度で添加しC M P Oの分析を行った。

(1) n-ドデカン

n-ドデカン濃度、50及び100%の分析結果は表-3.10に示すようになり、n-ドデカンの共存は、C M P Oの分析に影響しないことが確認された。

(2) T B P

T B P濃度、0.05～100%の分析結果は表-3.11に示すようになり、T B Pの共存の

影響は 0.1%以下では認められないが、0.5%以上になると C M P O 分析の値は減少した。しかし、その影響に規則性は認められなかった。

(3) D B P

D B P 濃度、0.005 ~ 1 % の分析結果は表 - 3.12 に示すようになり、D B P の共存の影響はその濃度の増加に伴い C M P O 分析の値は減少する傾向が認められた。

(4) 水 分

水分濃度、1 ~ 40 % の分析結果は表 - 3.13 に示すようになり、水分の共存の影響は、1 % では認められないが、2 % 以上になると C M P O 分析の値は減少する傾向が認められた。

(5) 酸

硝酸濃度、0.01 ~ 1.0 N の分析結果は表 - 3.14 に示すようになり、酸の影響は、その濃度の増加に伴い C M P O 分析の値は減少する傾向が認められた。

(6) アルカリ

アルカリ濃度、0.01 ~ 1.0 N の分析結果は表 - 3.15 に示すようになり、アルカリは、C M P O の分析に影響しないことが確認された。

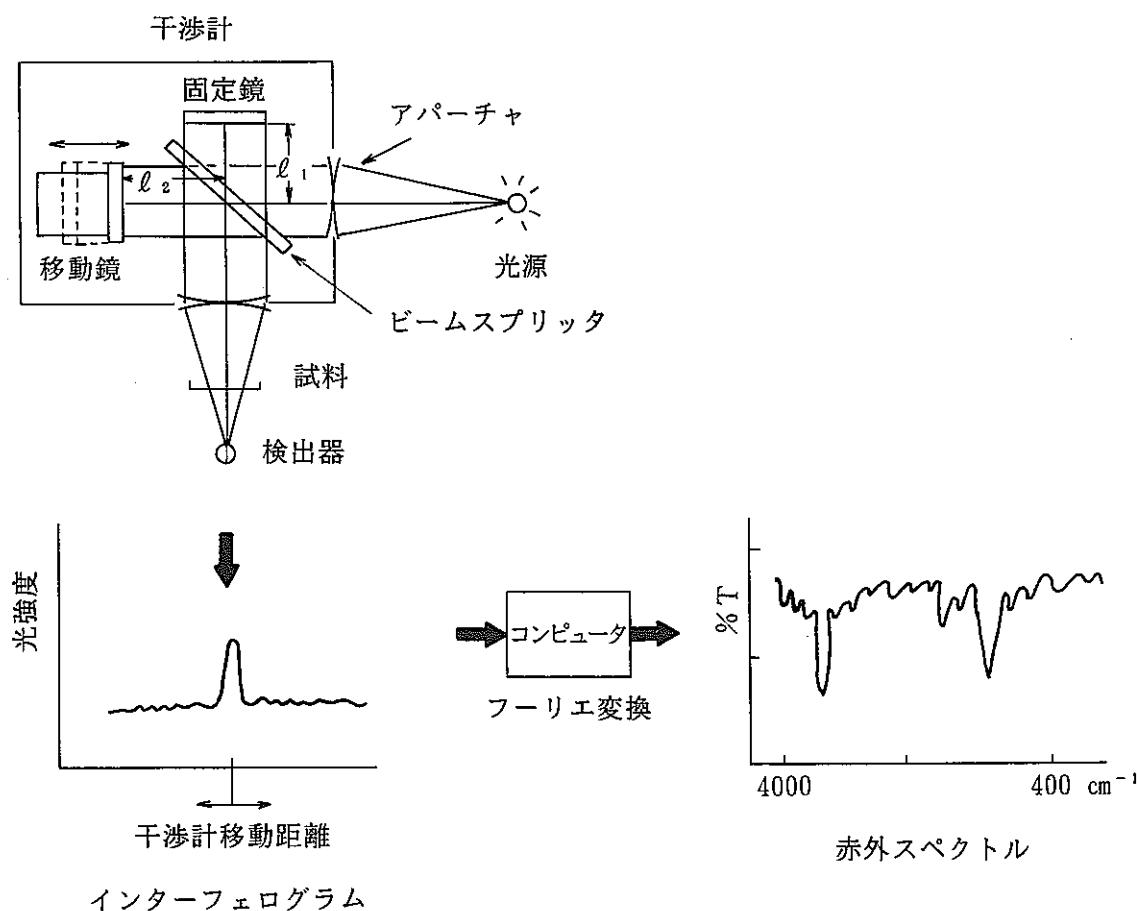
以上の結果から、これらの共存物質の影響を補正するには内部標準添加法による定量分析を検討する必要が示唆された。しかし、検量線用の標準試料に同量の共存物質を添加して行うマトリックスマッチング補正による検量線法また酸の影響については、アルカリ洗浄、水洗を行い中性にした後分析する方法が可能である。

3.2.6 試料の分析

模擬試料の分析を行い、C M P O の添加回収率を調べた。試験は 0.2M - C M P O · 30% T B P / n - ドデカン溶液を調製し C M P O を測定した。操作は、まず C M P O 100 mg を 20 ml のアセトンに溶解した試料により検量線を作成し、次いで 0.2M - C M P O · 30 T B P / n - ドデカンの調製溶液 1 g をアセトンに溶解して C M P O の分析を行った。

C M P O の添加回収率は、表 - 3.16 に示すように T B P の影響を受け 94.6 % となった。そこで、検量線作成の標準試料に同量の T B P を添加し再分析したところ回収率はほぼ 100 % になった。従って、マトリックスマッチング補正による検量線法が、ルーチン分析として対応できることが確認された。

以上の検討結果から選定された C M P O 分析のフローを図 - 3.27 に示した。



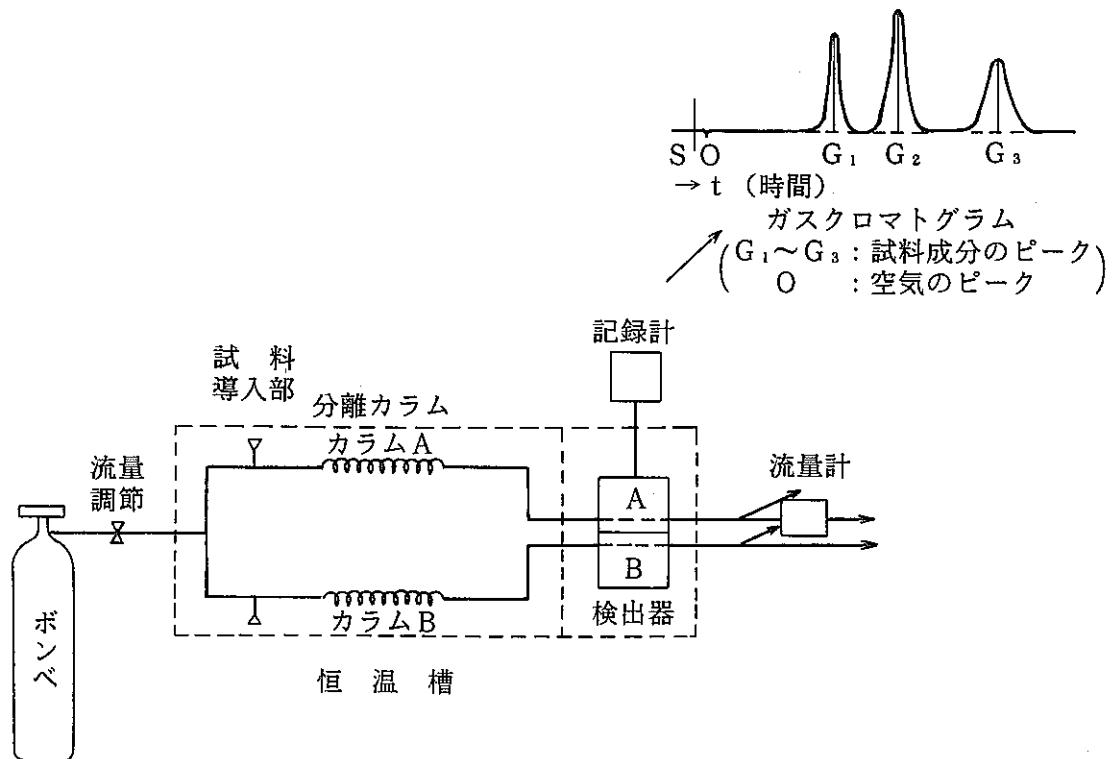


図-2.2 ガスクロマトグラフィ分析装置の構成

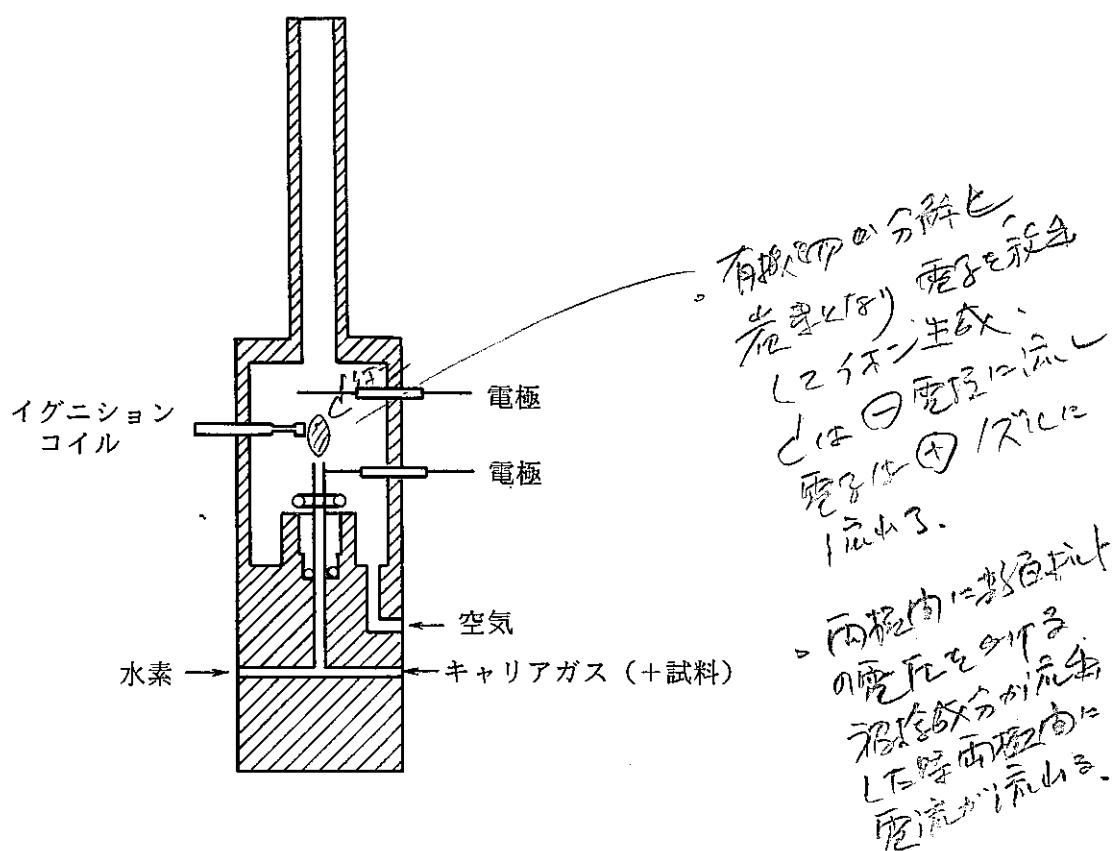


図-2.3 水素炎イオン化検出器

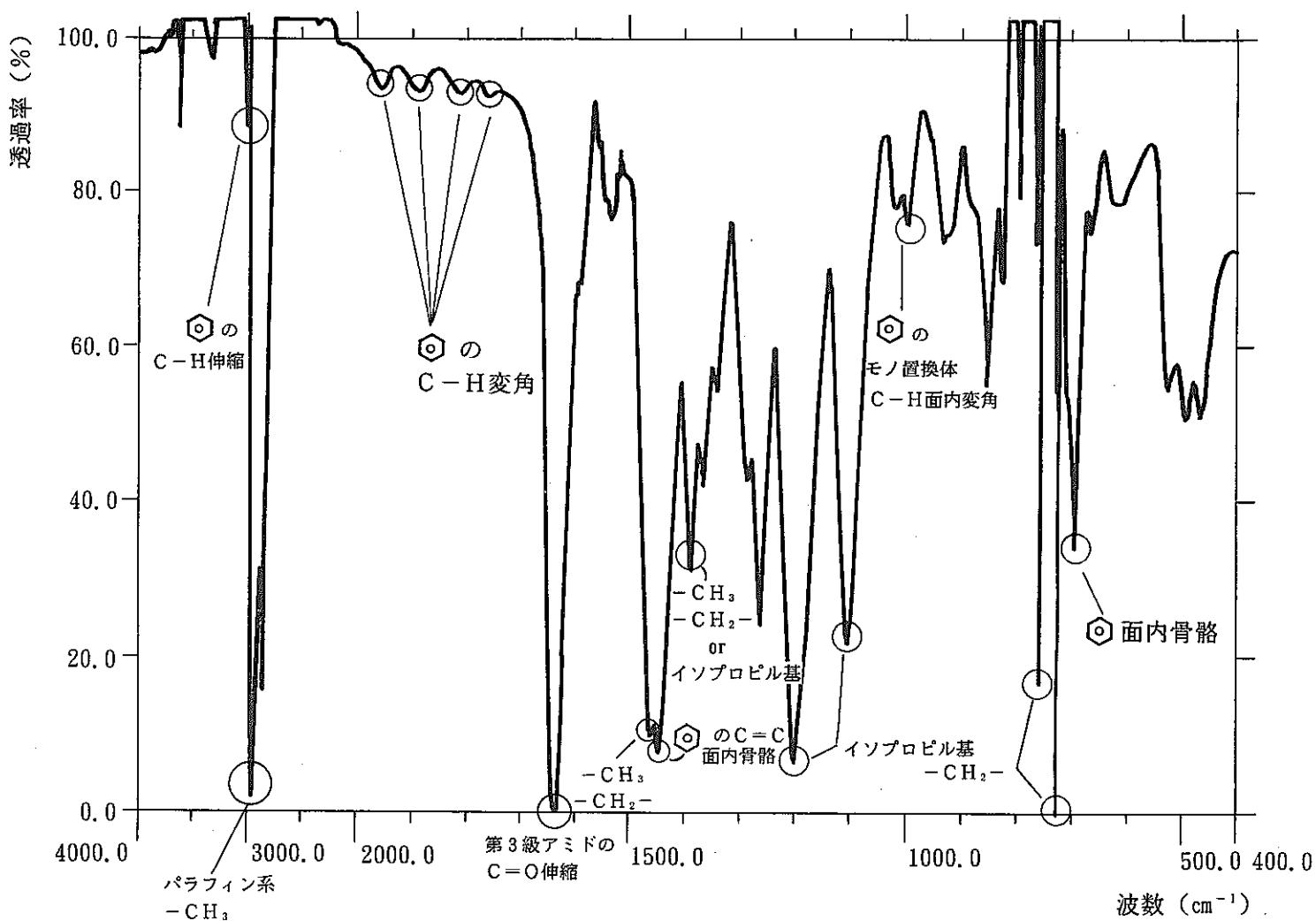
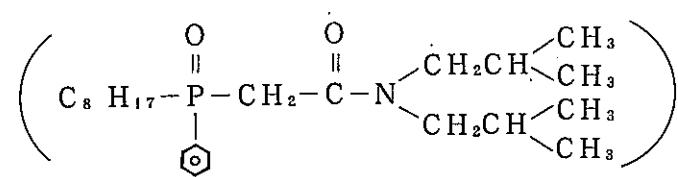
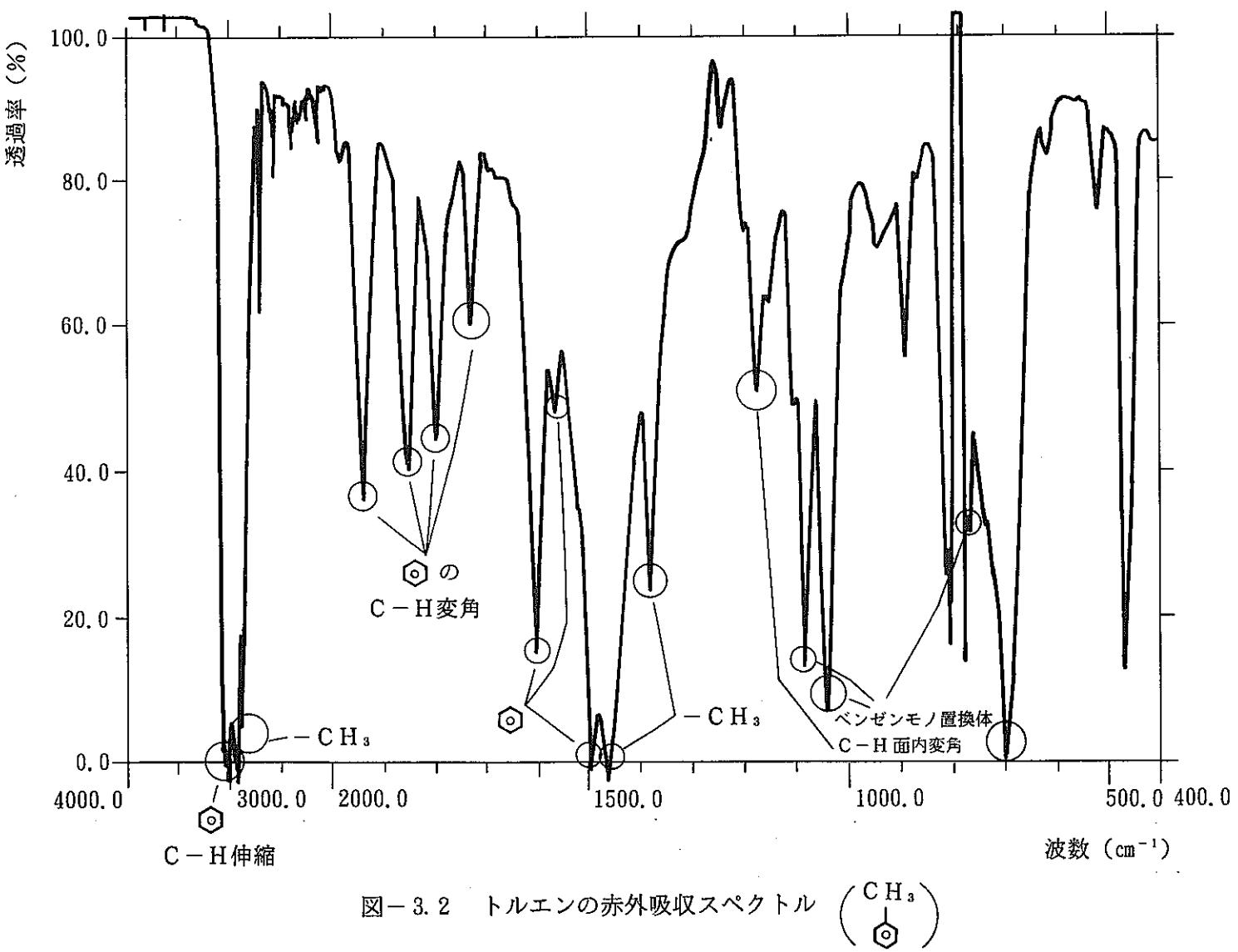


図-3.1 CMP Oの赤外吸収スペクトル





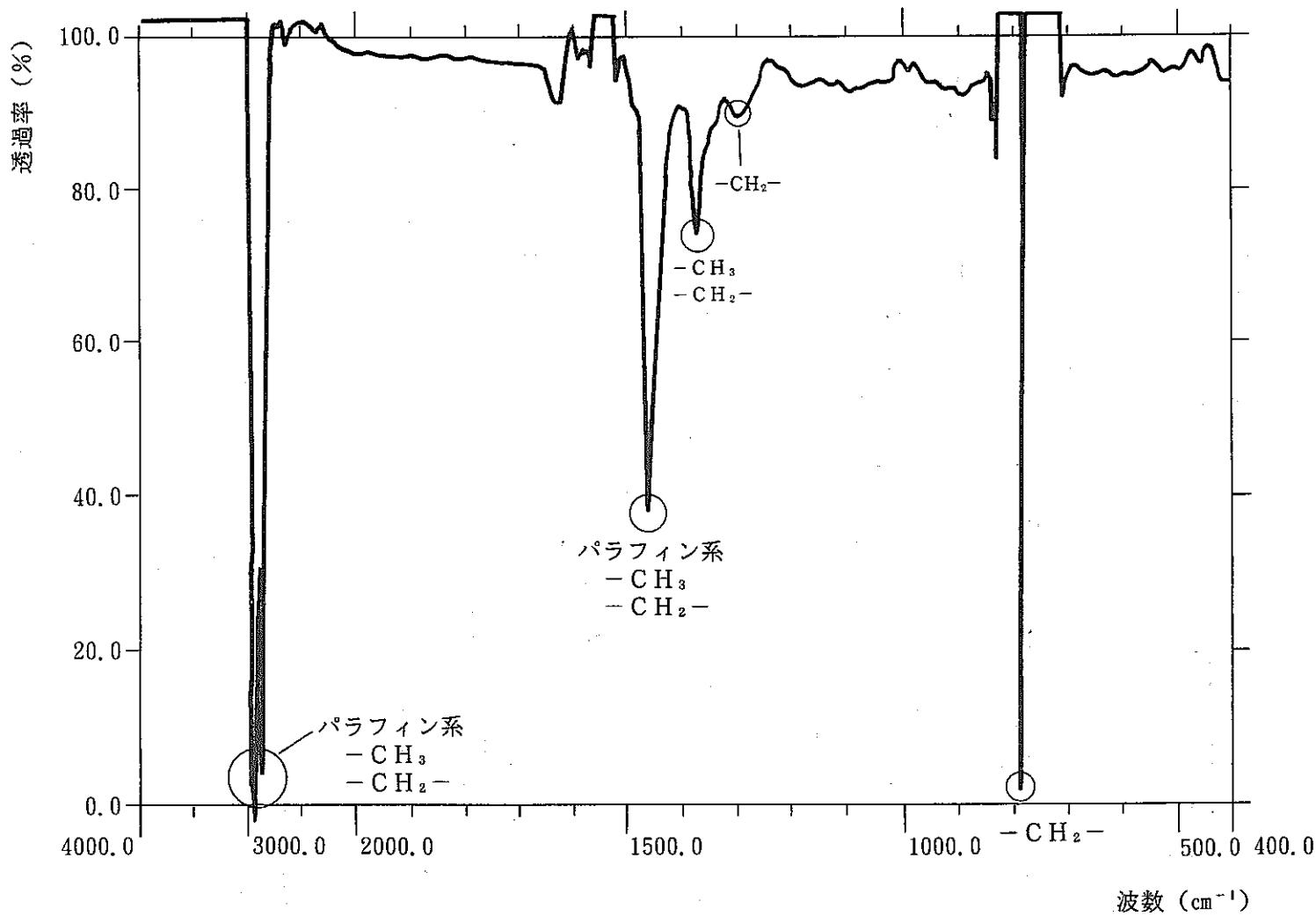


図-3.3 n-ドデカンの赤外吸収スペクトル
 $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3)$

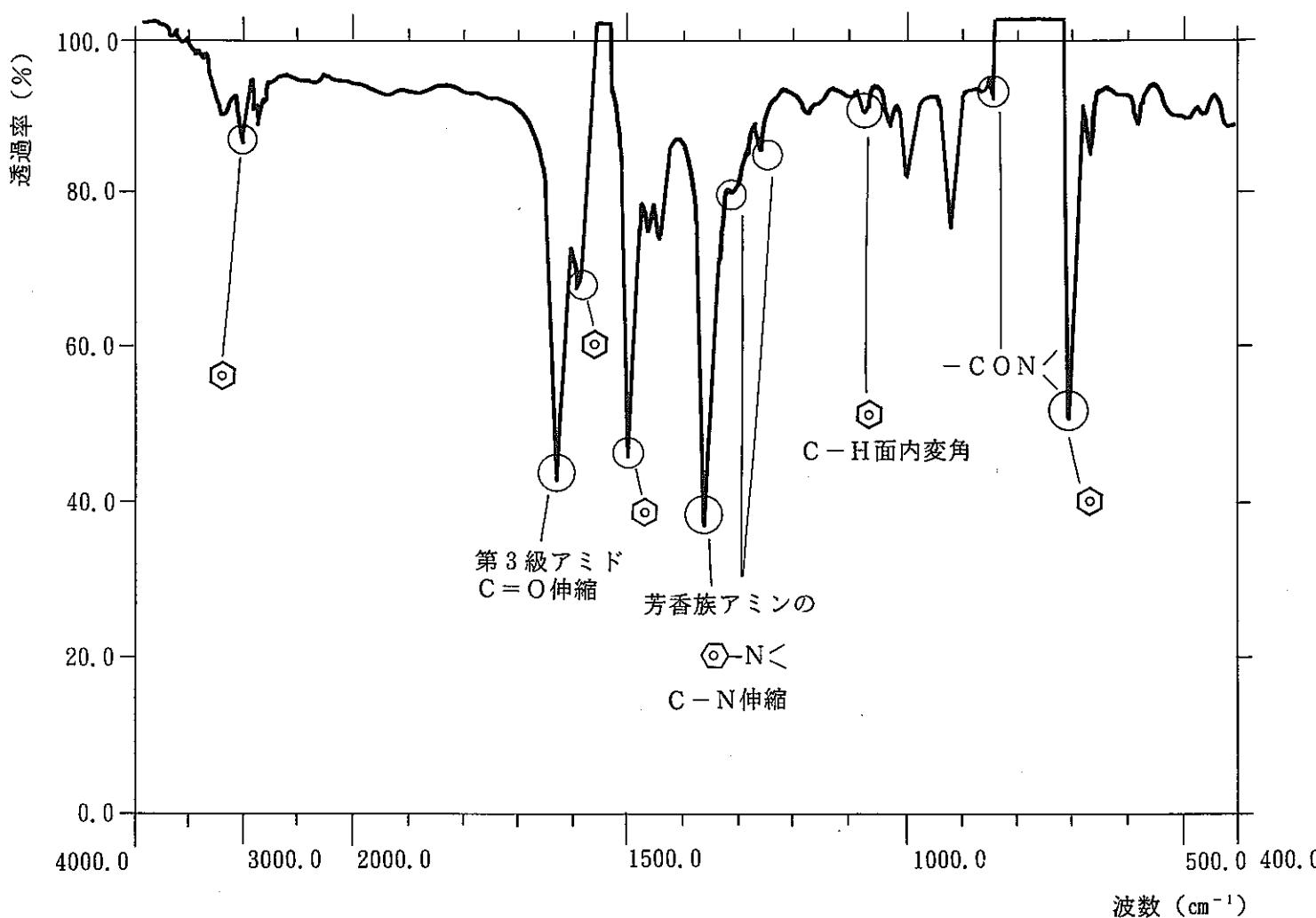
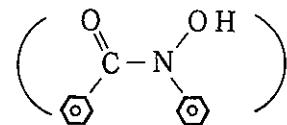


図-3.4 N-ベンゾイル-N-フェニルヒドロキシルアミンの赤外吸収スペクトル



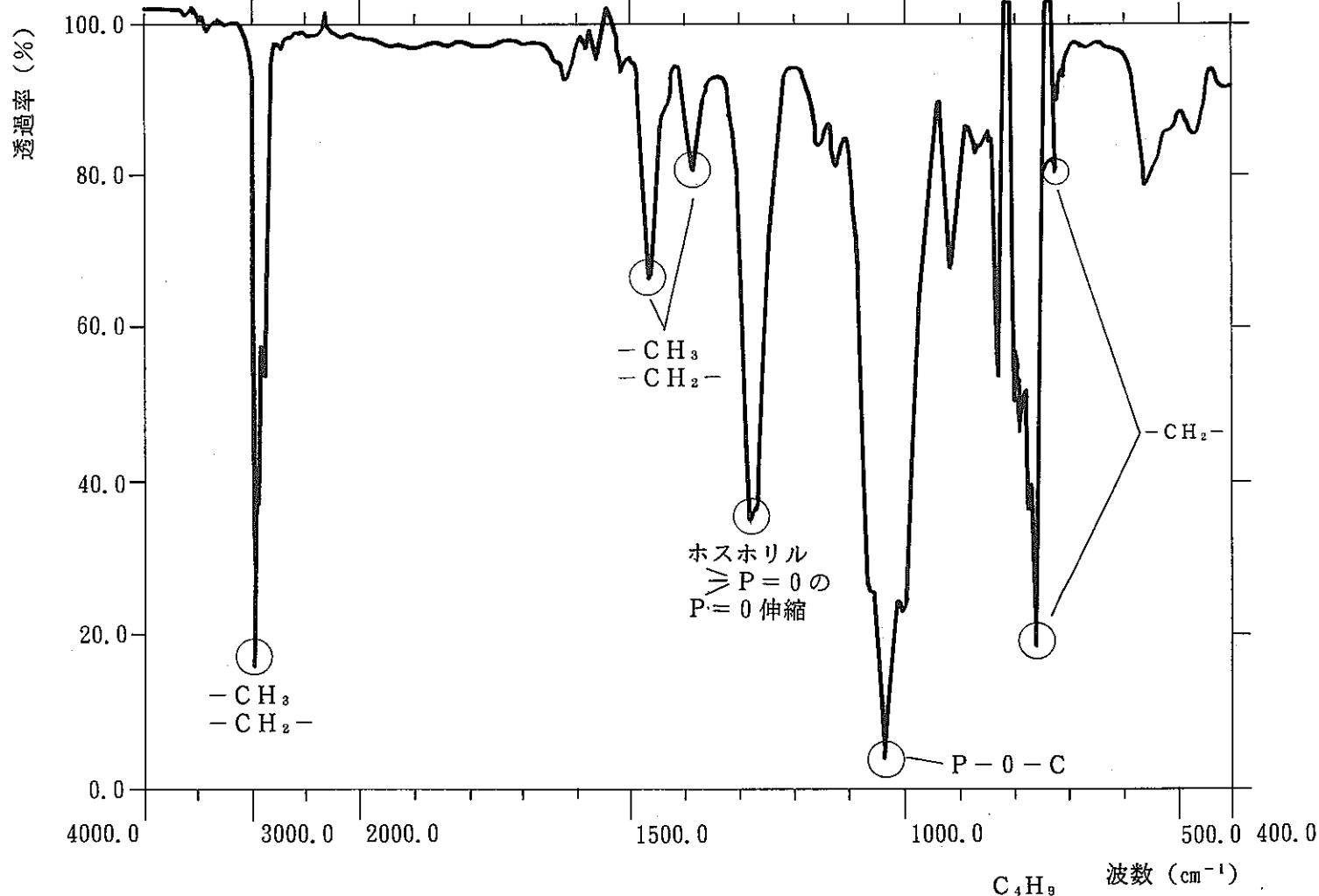


図-3.5 TBP (りん酸トリ-n-ブチル) の赤外吸収スペクトル

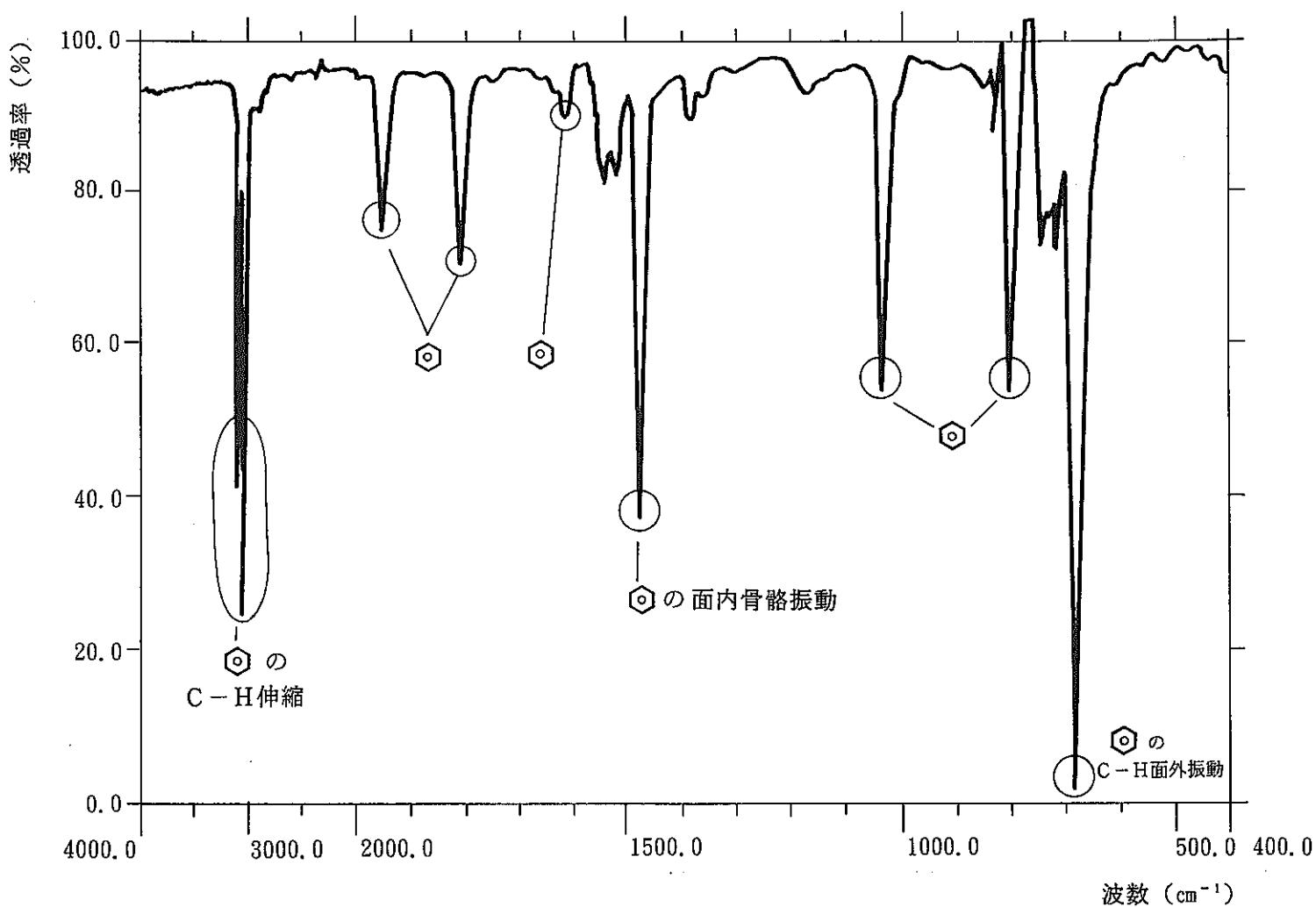


図-3.6 ベンゼンの赤外吸収スペクトル

(○)

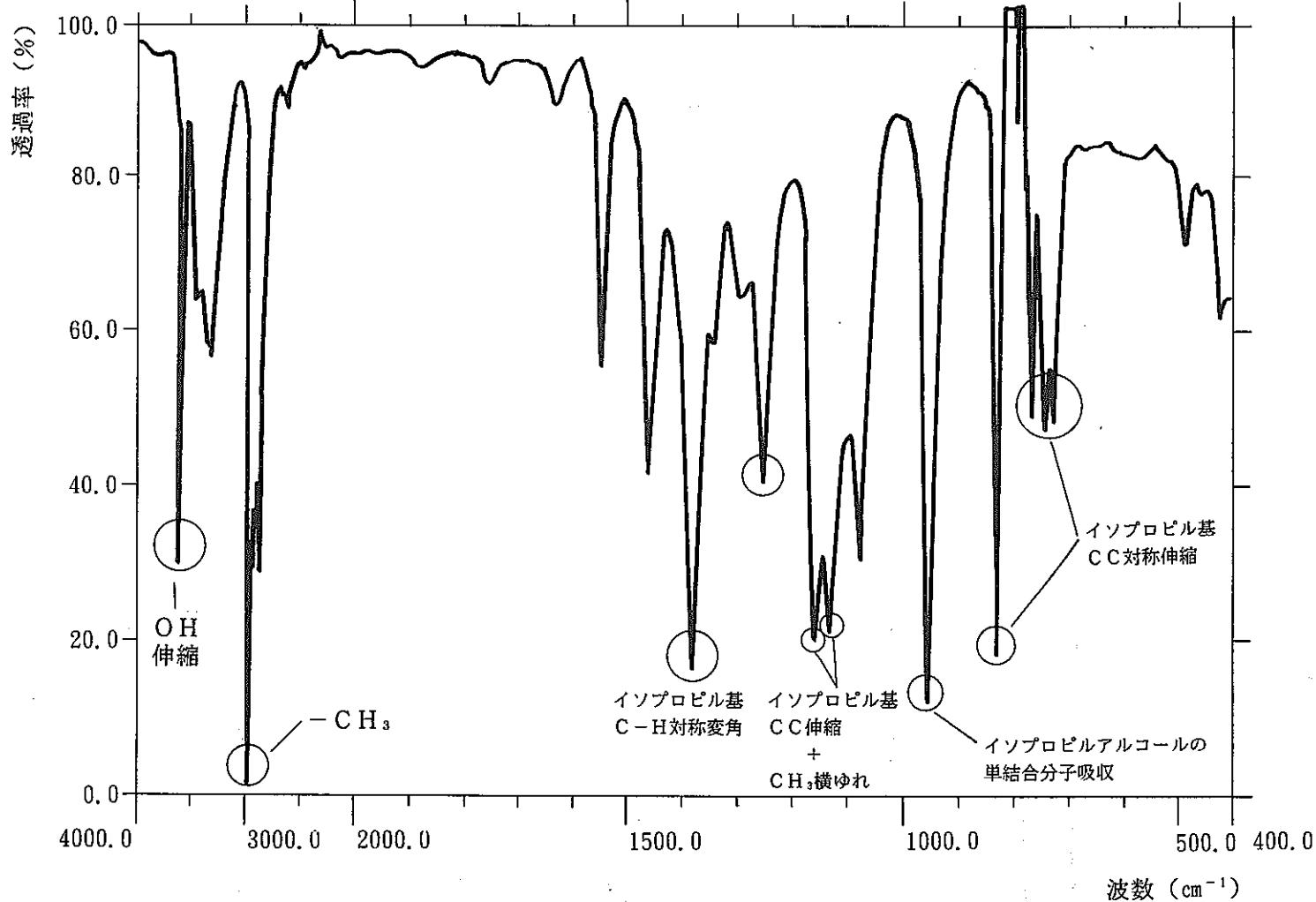
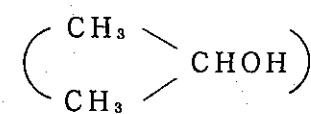


図-3.7 イソプロピルアルコールの赤外吸収スペクトル



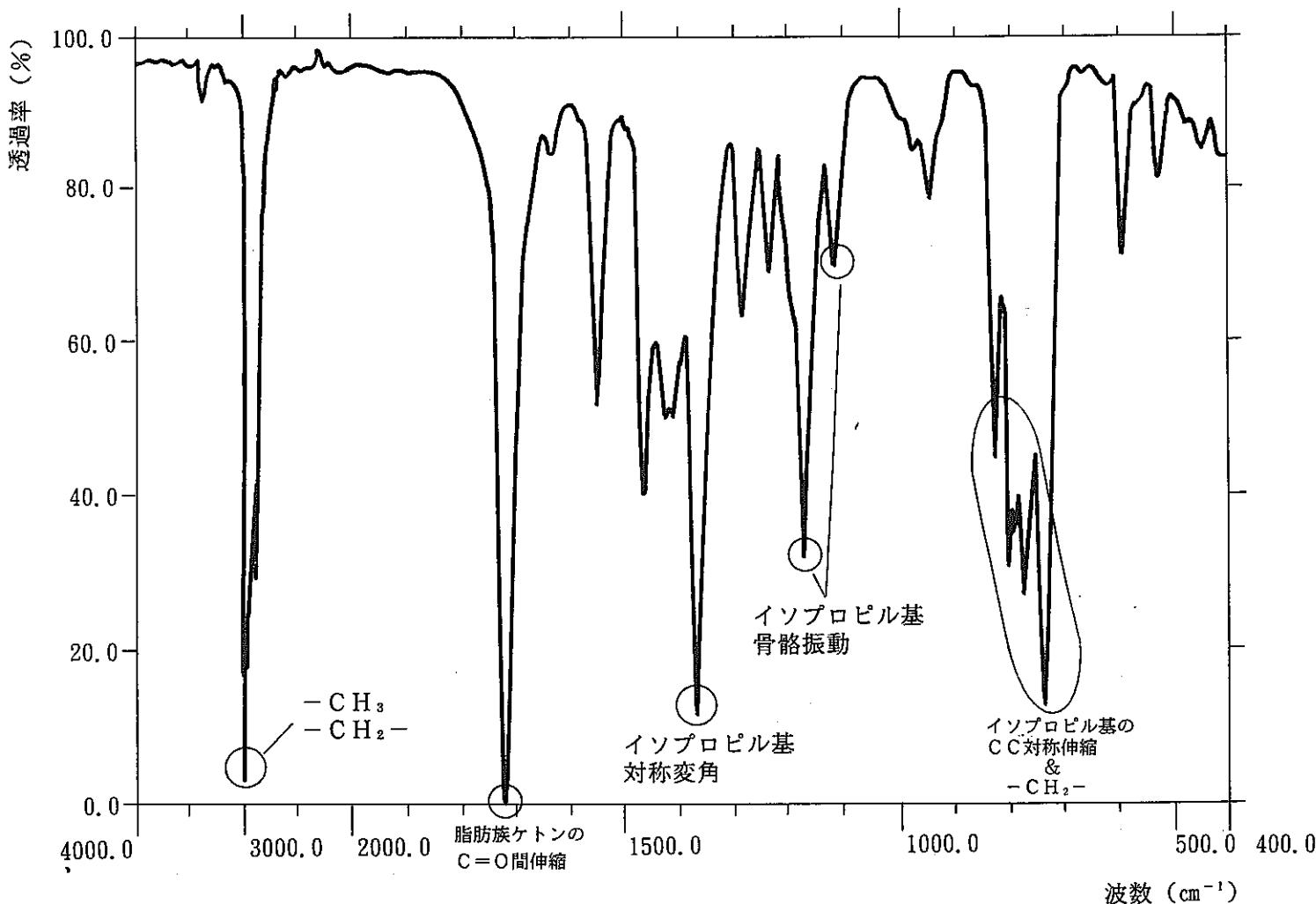
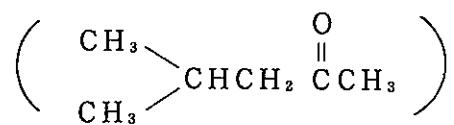


図-3.8 M I B K (メチル イソブチル ケトン) の赤外吸収スペクトル



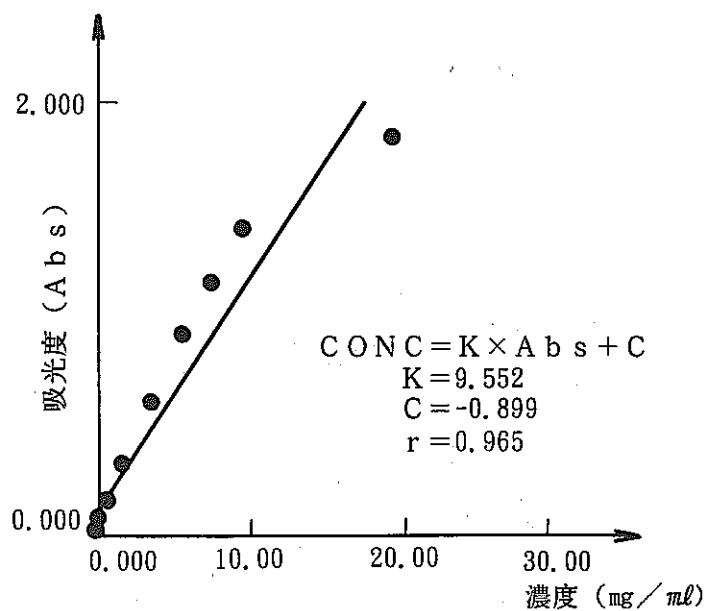


図-3.9 CMP Oの検量線 I (0~20mg/ml)

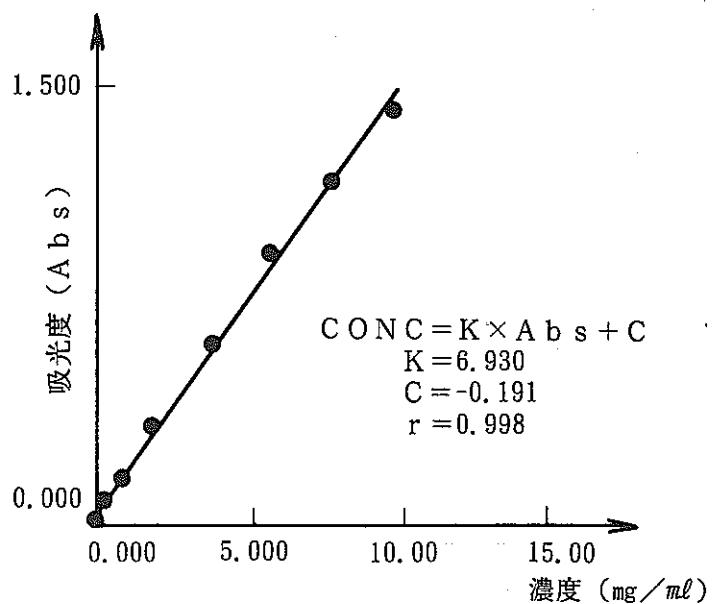


図-3.10 CMP Oの検量線 II (0~10mg/ml)

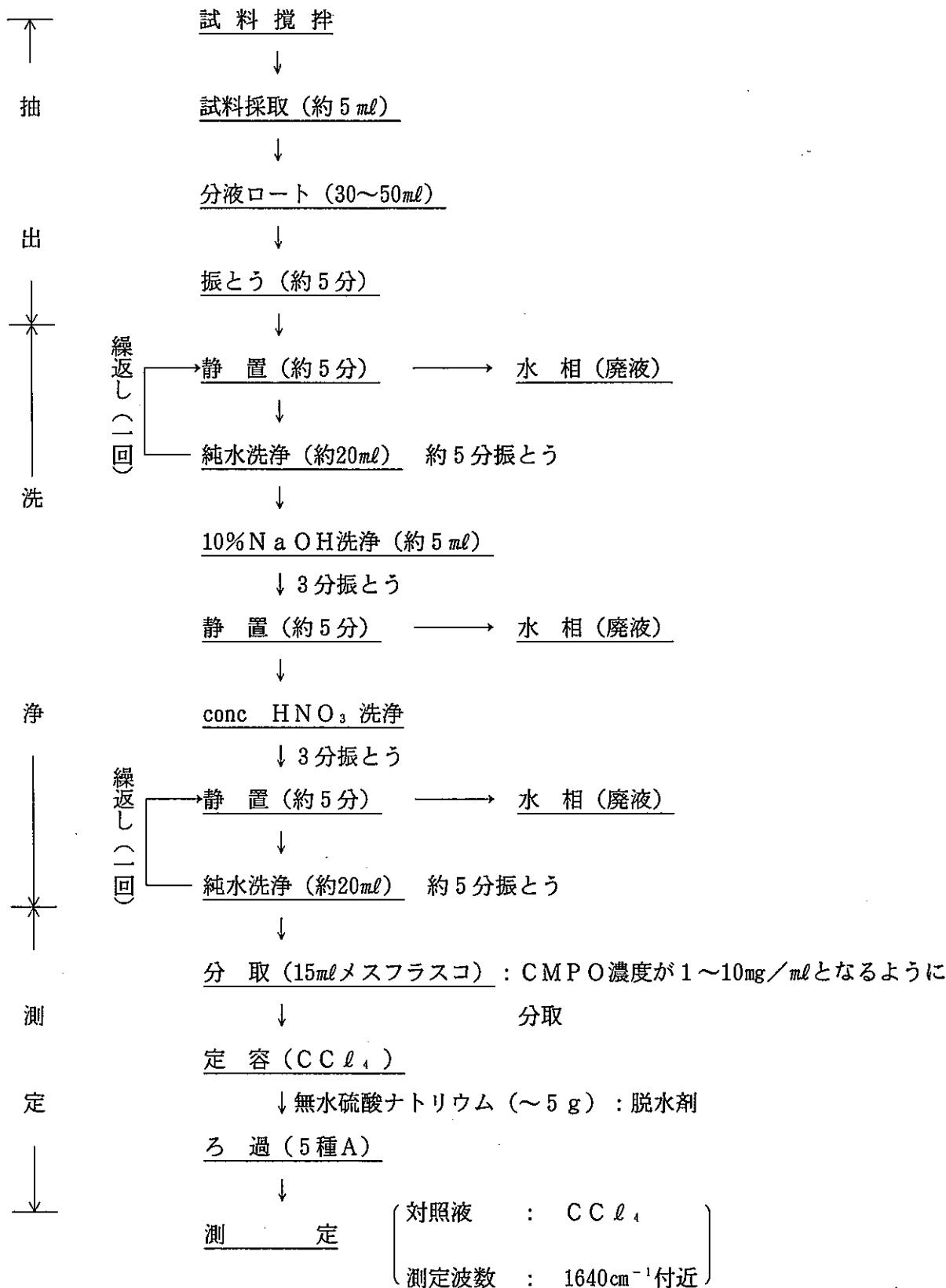


図-3.11 CMP O分析操作フロー

(赤外分光法)

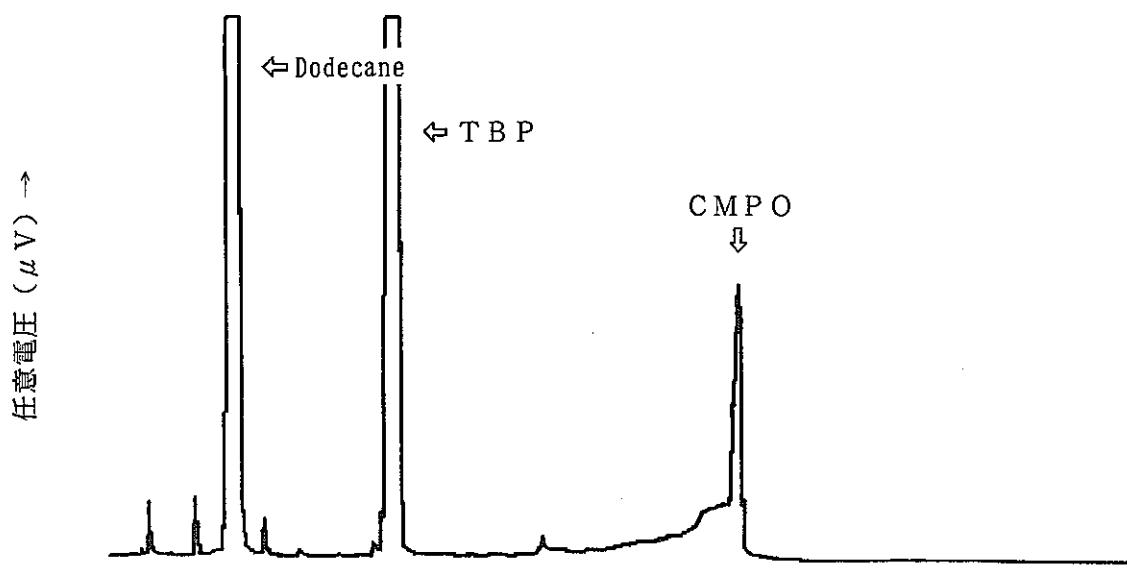


図-3.12 カラム充填剤: OV-1/Uniport HP
(OV-1: Dimethyl silicone gum)

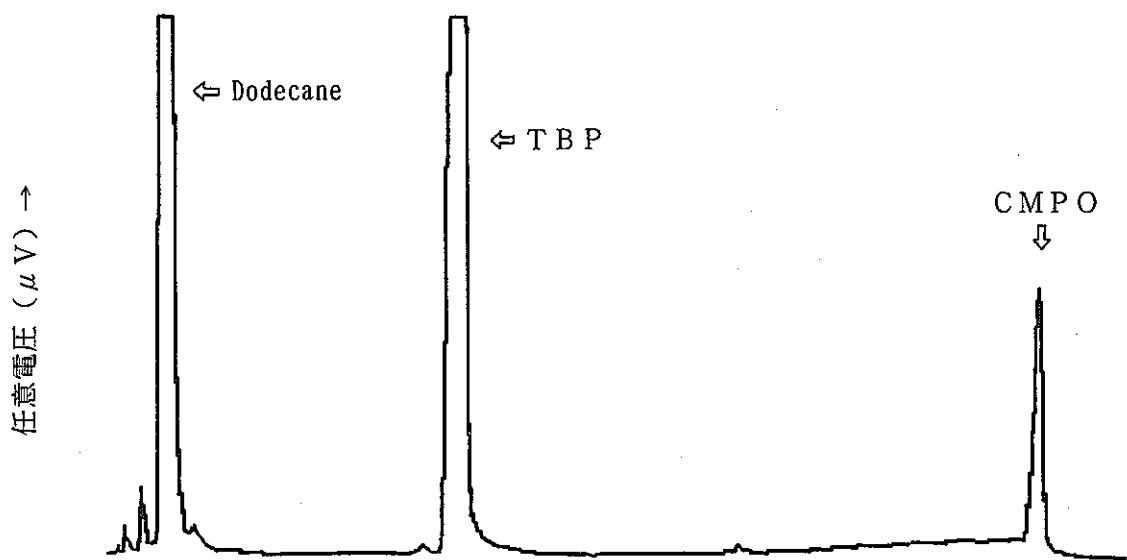


図-3.13 カラム充填剤: OV-17/Uniport HP
(OV-17: 50% Phenyl methyl silicone)

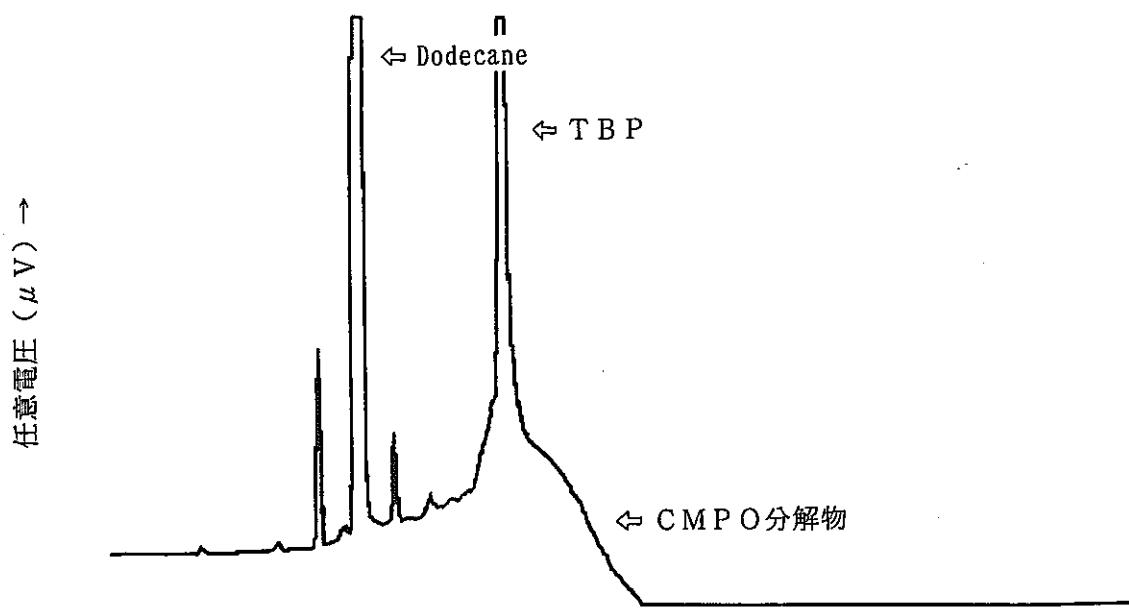


図-3.14 カラム充填剤: OV-101/Uniport C
(OV-101: Dimethyl silicone fluid)

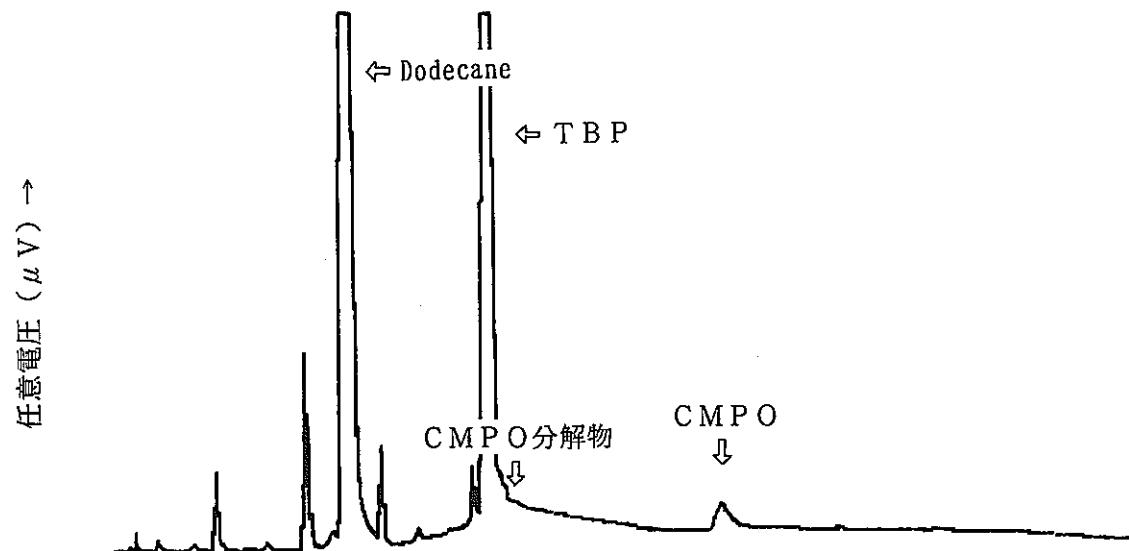


図-3.15 カラム充填剤: OV-101/Uniport R
(OV-101: Dimethyl silicone fluid)

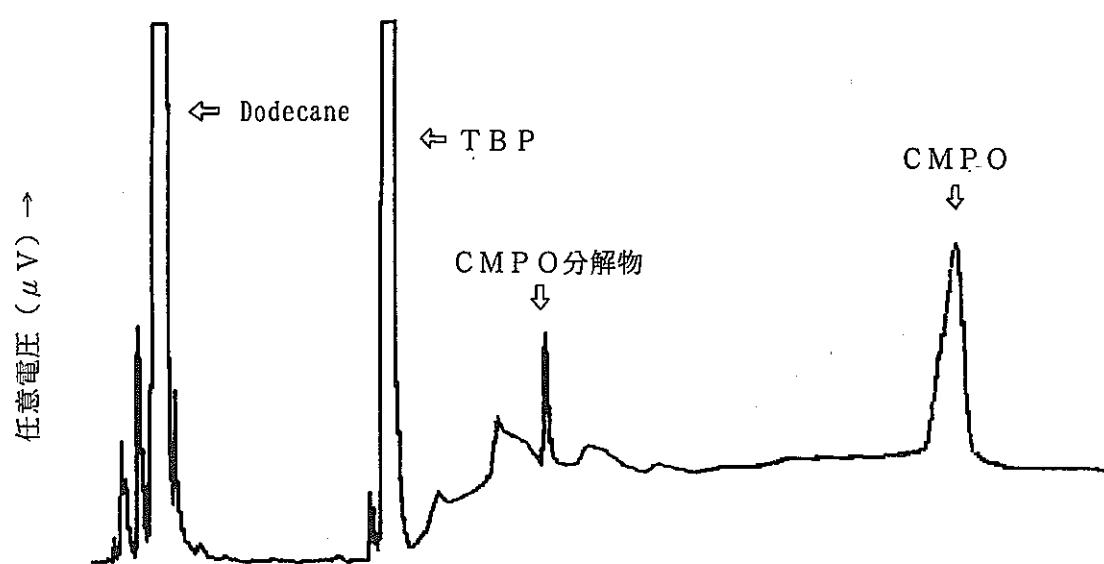


図-3.16 カラム充填剤: OV-202/Uniport HP
(OV-202: Trifluoropropyl methyl silicone)

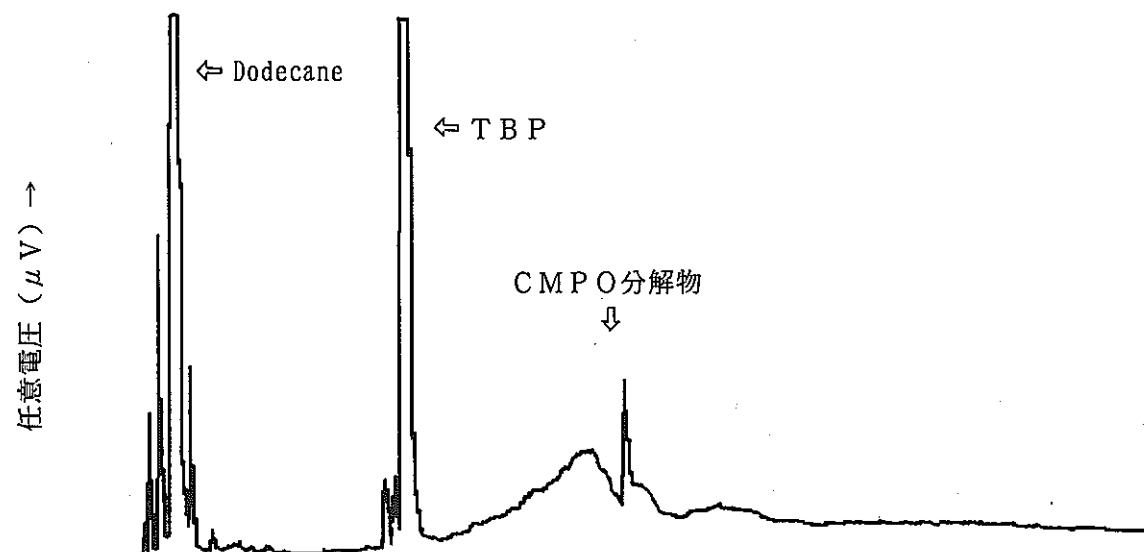


図-3.17 カラム充填剤: PEG-HT/Uniport HP
(PEG-HT: Polyethylene glycol-HT)

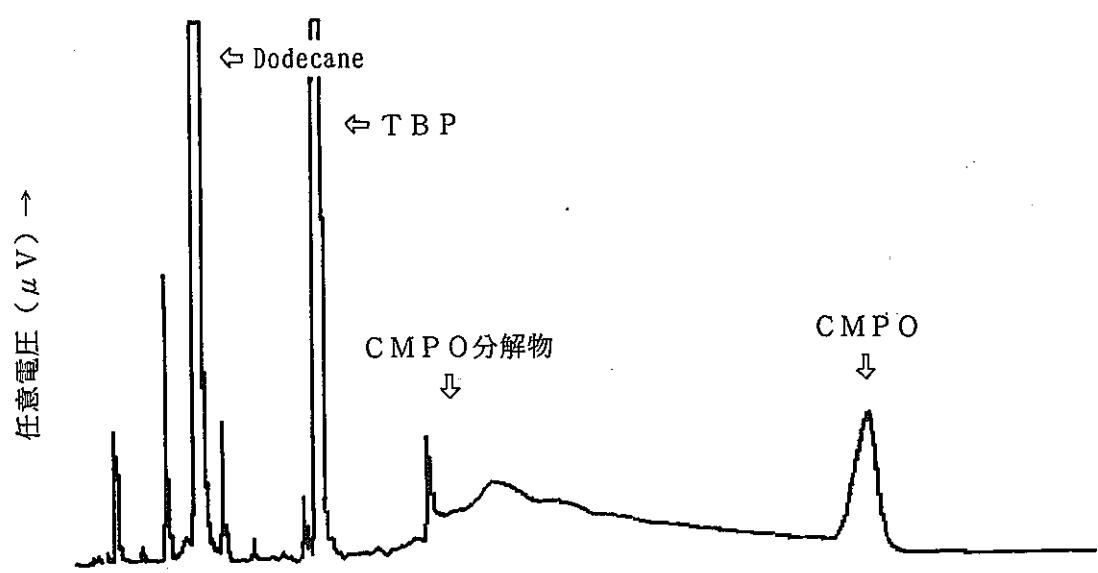


図-3.18 カラム充填剤: Silicone DC-200/Uniport HP
(DC-202: Dimethyl silicone)

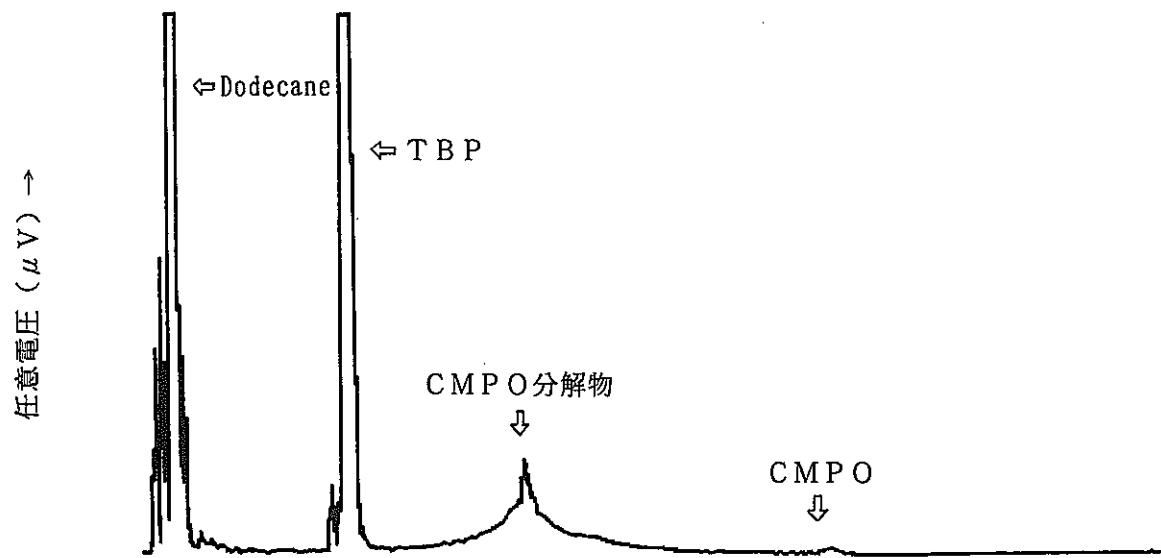


図-3.19 カラム充填剤: Unisole 10T/Uniport HP

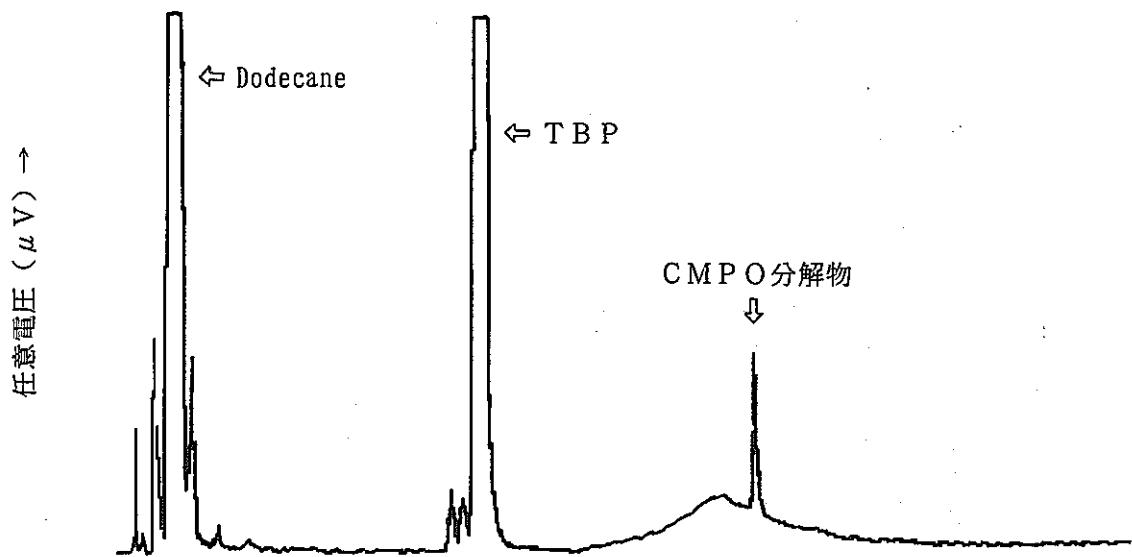


図-3.20 カラム充填剤: Unisole 30T/Uniport HP

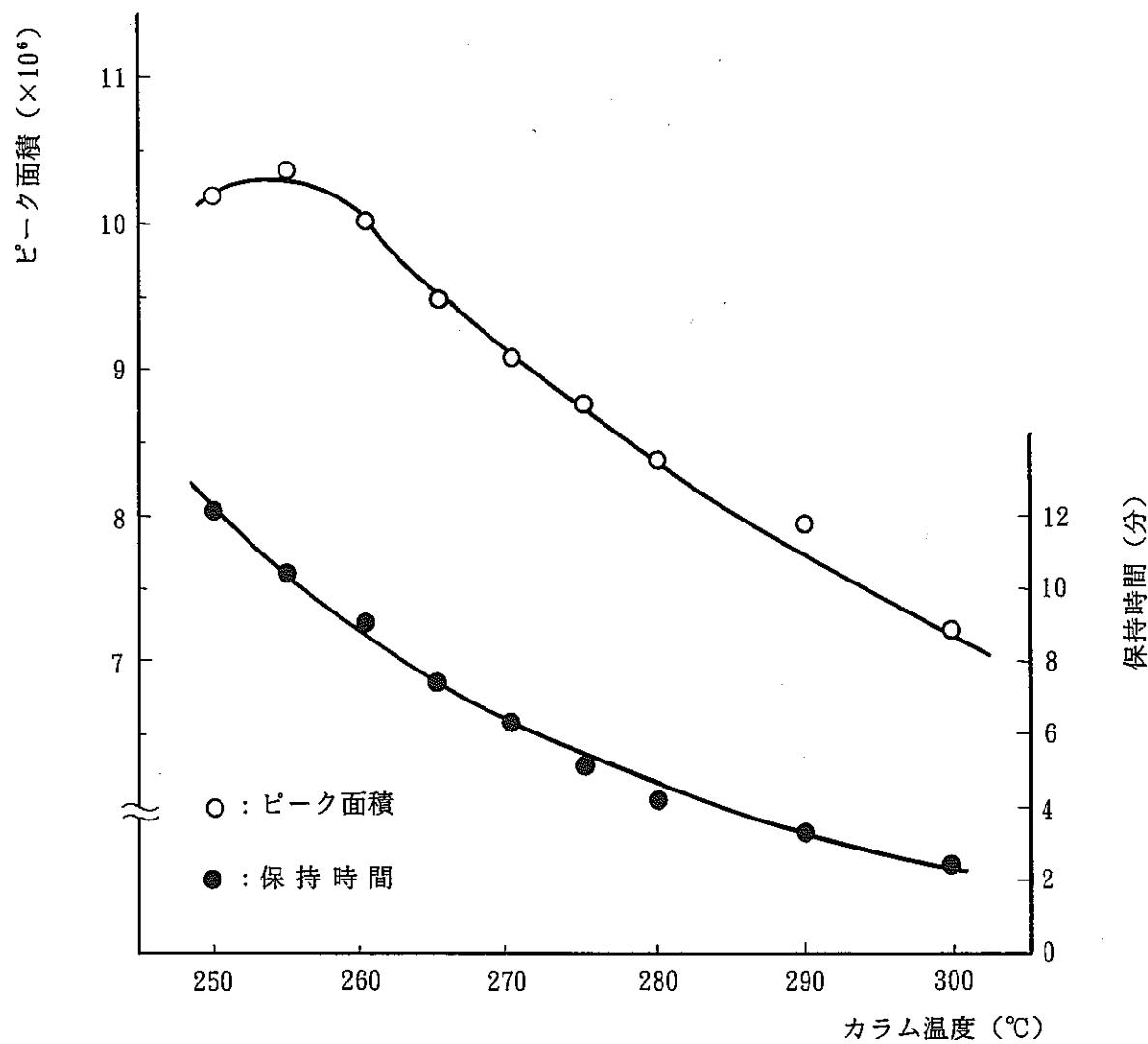


図-3.21 カラム温度とピーグ面積、保持時間の関係

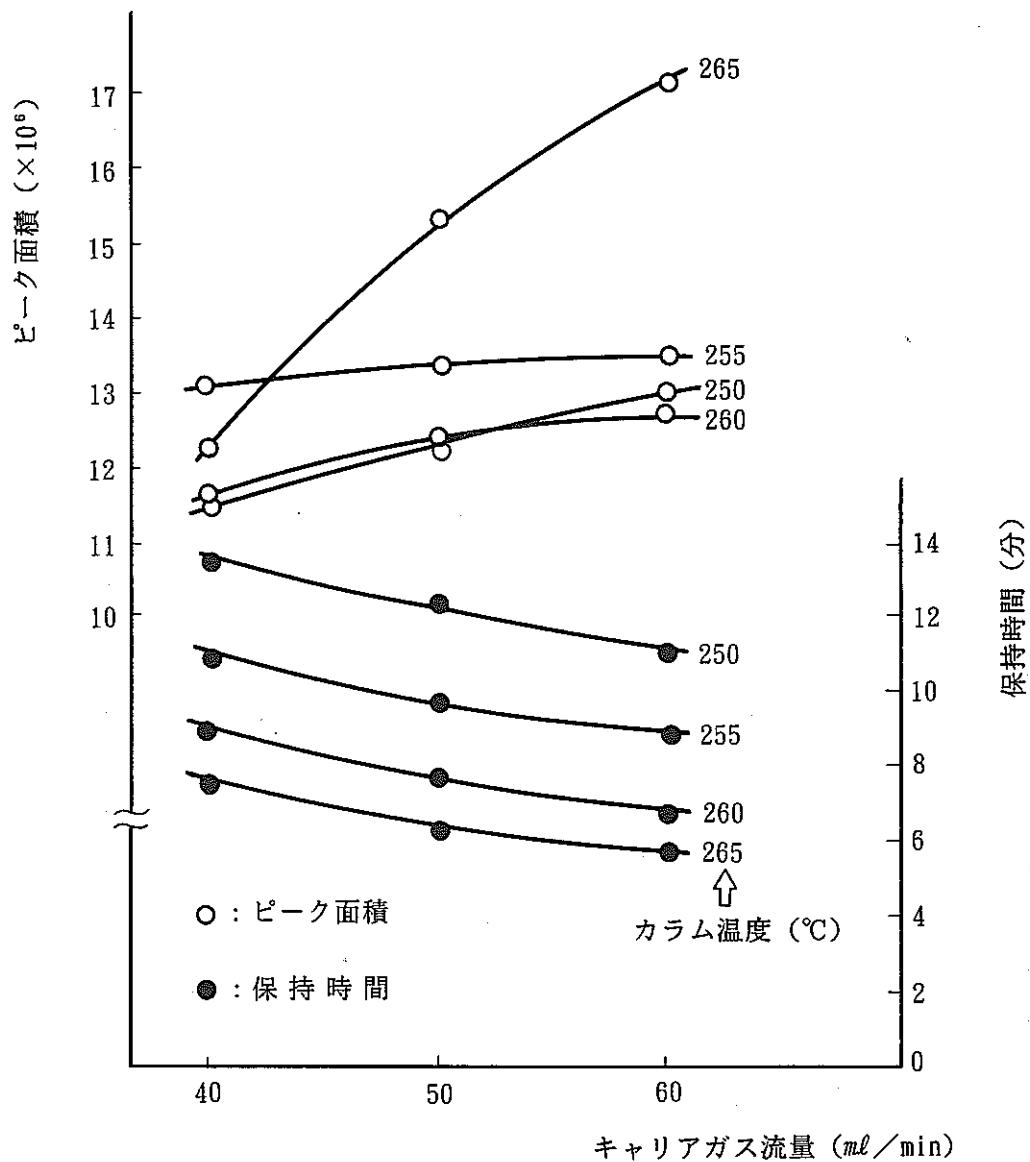


図-3.22 キャリアガス流量とピーク面積、保持時間の関係

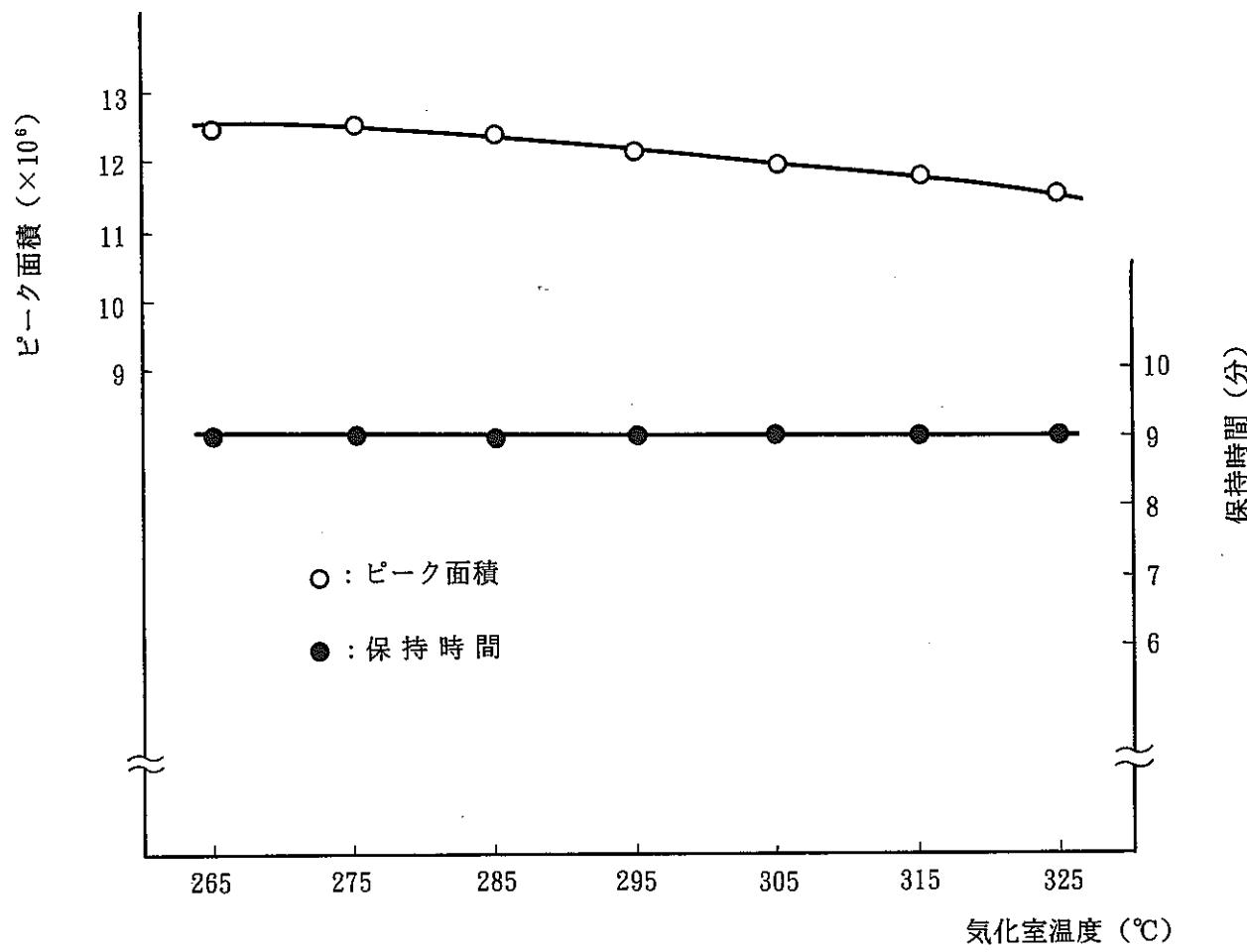


図-3.23 気化室温度とピーク面積、保持時間の関係

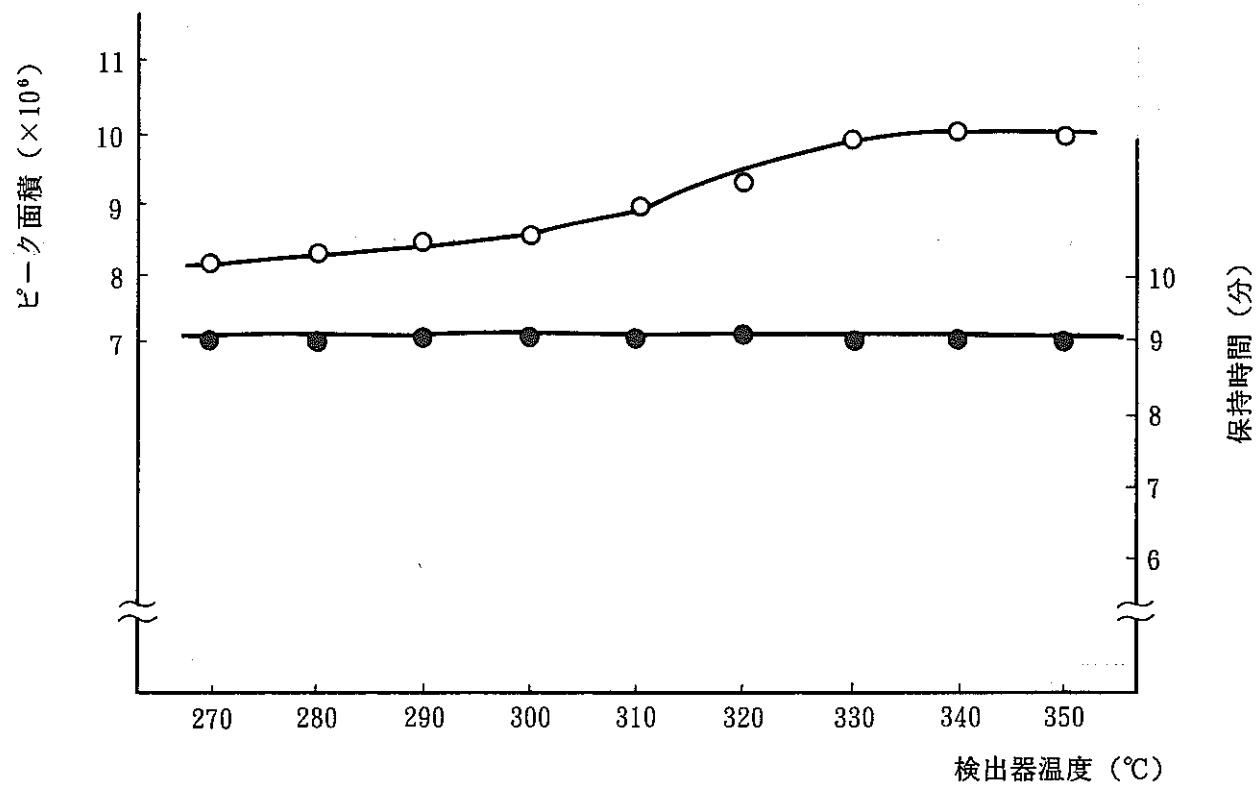


図-3.24 検出器温度とピーク面積、保持時間の関係

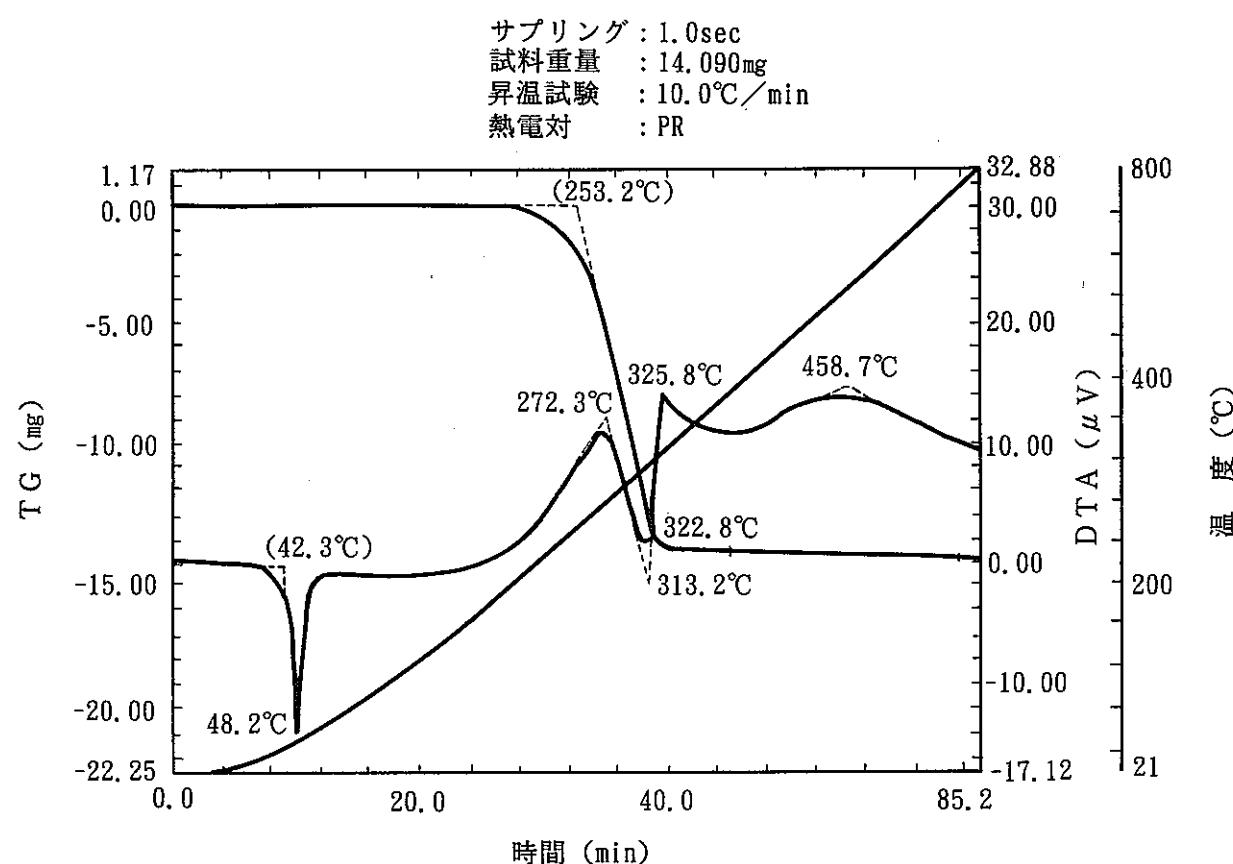


図-3.25 CMP Oの熱重量分析結果

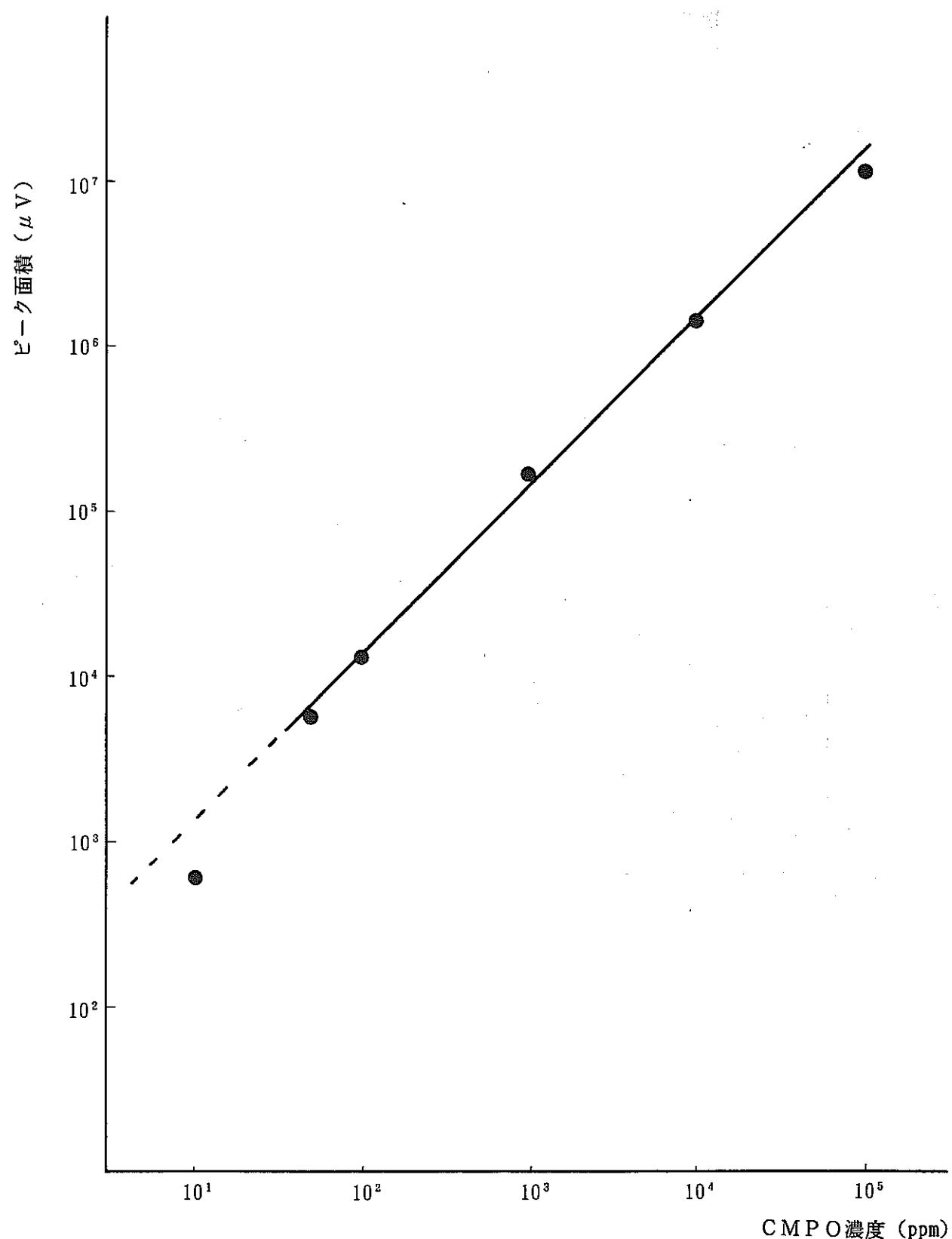


図-3.26 CMP Oの検量線（ガスクロマトグラフ法）

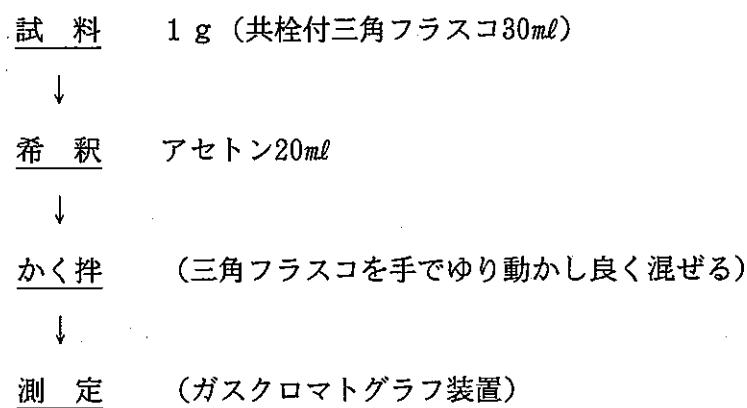


図-3.27 CMO分析操作フロー

(ガスクロマトグラフ法)

表-3.1 C M P O の測定データ

(単位 mg/ml)

濃度 (mg/ml)	1	2	3	4	5	σ	\bar{X}	C V (%)
0	0	0	0.047	0.113	0.136	0.063	0.059	106.5
0.02	0	0.097	0.003	0.008	0.019	0.040	0.025	157.9
0.04	0.025	0.003	0.197	0.030	0	0.082	0.051	161.3
0.06	0.036	0.086	0	0.069	0	0.039	0.038	102.5
0.08	0.141	0.097	0.208	0.119	0.047	0.059	0.122	48.3
0.1	0.102	0.113	0.063	0.113	0.124	0.023	0.103	22.7
0.2	0.180	0.214	0.191	0.113	0.141	0.040	0.168	23.9
0.4	0.326	0.343	0.394	0.456	0.320	0.057	0.368	15.5
1	0.971	0.983	1.054	0.989	0.995	0.032	0.998	3.2
2	1.858	1.964	1.852	1.995	1.952	0.064	1.924	3.3
4	4.013	3.814	3.999	4.277	3.993	0.165	4.019	4.1
6	5.665	5.673	6.211	6.234	6.098	0.285	5.976	4.7
8	7.910	8.055	8.168	8.265	8.281	0.155	8.136	1.9
10	10.23	9.668	9.779	9.967	9.950	0.214	9.919	2.1

表-3.2 共存物質の影響-1

C M P O 濃度 (mg/ml)	共存物質	分析値 (mg/ml)
2	C C ℓ₄ のみ	1.9
	n-ドデカン 2×10^4 ppm	2.0
	T B P 7.5×10^3 ppm	2.0
	D B P 400ppm	2.0
8	C C ℓ₄ のみ	8.3
	n-ドデカン 1×10^5 ppm	8.5
	T B P 3×10^4 ppm	8.1
	D B P 500ppm	8.2

表-3.3 共存物質の影響-2

CMPO濃度 (mg/ml)	接觸溶液	分取比	分析値 (mg/ml)	mol/l換算値
4	CCl ₄ のみ	1/1	3.93	—
81 (0.2mol/l)	30% TBP+n-ドデカン	1/15	80.9	0.2
	H ₂ O	"	80.8	0.2
	0.01N-HNO ₃	"	83.2	0.2
	0.3 N-HNO ₃	"	83.2	0.2
	0.5 N-HNO ₃	"	92.2	0.2 ²
	1 N-HNO ₃	"	109	0.2 ⁶
	3 N-HNO ₃	"	163	0.4 ⁰
	5 N-HNO ₃	"	204	0.5 ⁰
	10N-HNO ₃	"	207	0.5 ⁰
	25g/l Na ₂ CO ₃	"	78.7	0.2
	1 N-NaOH	"	80.2	0.2
0.2 M-シュウ酸 in 0.1N-HNO ₃		"	79.0	0.2

(CMPO 溶液 : 接触 溶液 = 5 ml : 5 ml)

表-3.4 洗浄効果確認

CMPO濃度 (mg/ml)	洗浄溶液	分取比	分析値 (mg/ml)	mol/l換算値
4	—	1/1	3.98	—
81 (0.2mol/l)	なし	1/15	206	0.50
	H ₂ O	1/15	89.2	0.21
	10% NaOH	1/15	79.2	0.19
	10% Na ₂ CO ₃	1/15	81.5	0.20

10N-HNO₃ 振とう時間 = 5 分
 CMPO 溶液 : 洗浄溶液 = 5 ml : 5 ml
 洗浄回数 = 2 回
 洗浄時間 = 5 分/回

表-3.5 共存物質の影響-3

C M P O濃度 (mg/ml)	接触溶液	分取比	分析値 (mg/ml)	mol/l換算値
81 (0.2mol/l)	Ce溶液	1/15	80.5	0.20
	U溶液 (有機相)	1/15	104	0.25
	U溶液 (第3相)	0.1/15	278	0.68
		0.1/5	350	0.85

表-3.6 模擬廃液(SW-30)の組成

元素	原子量	濃度	
		mol/l	g/l
H ⁺	1.008	1.251	1.271
N a	22.990	8.01×10 ⁻¹	18.415
P	30.974	2.05×10 ⁻²	0.635
F e	55.847	1.07×10 ⁻¹	9.494
C r	51.996	3.35×10 ⁻²	1.742
N i	58.700	2.97×10 ⁻²	1.743
R b	85.467	8.97×10 ⁻³	0.767
C s	132.905	4.37×10 ⁻²	5.808
S r	87.620	2.10×10 ⁻²	1.840
B a	137.340	2.53×10 ⁻²	3.475
Z r	91.220	8.56×10 ⁻²	7.808
M o	95.940	6.16×10 ⁻²	5.910
M n	54.938	2.47×10 ⁻²	1.357
R u	101.070	4.41×10 ⁻²	4.457
R h	102.906	6.71×10 ⁻³	0.690
P d	106.400	2.24×10 ⁻²	2.383
A g	107.868	1.42×10 ⁻³	0.153
C d	112.400	2.16×10 ⁻³	0.243
S n	118.690	1.54×10 ⁻³	0.183
S b	121.750	3.96×10 ⁻⁴	0.048
S e	78.960	1.55×10 ⁻³	0.122
T e	127.600	8.33×10 ⁻³	1.063
Y	88.906	1.14×10 ⁻²	1.014
L a	138.910	1.90×10 ⁻²	2.639
C e	140.120	6.04×10 ⁻²	8.463
P r	140.908	1.71×10 ⁻²	2.410
N d	144.240	6.09×10 ⁻²	8.784
S m	150.400	1.05×10 ⁻²	1.579
E u	151.960	2.12×10 ⁻³	0.322
G d	157.250	1.02×10 ⁻¹	16.040
合計			110.390

表-3.7 共存物質の影響-4

C M P O濃度 (mg/ml)	接触溶液	分取比	分析値 (mg/ml)	mol/l換算値
81 (0.2mol/l)	無	1/15	80.8	0.20
	U 溶液 (15.8 g U/l in 0.11N-HNO ₃)	1/15	76.9	0.19
	U 溶液 (15.8 g U/l in 4.06N-HNO ₃)	1/15	77.6	0.19
	Ce 溶液 (0.2 × $\frac{1}{3}$ M in 4.25N-HNO ₃)	1/15	80.2	0.20
	S W - 3 0 (1.77N-HNO ₃)	1/15	77.6	0.19

表-3.8 カラム充填剤の選定試験条件

① 昇温分析条件

カラム温度* (°C)	気化室温度 (°C)	検出器温度 (°C)	キャリアガス流量** (ml/min)
100 ~300	300	330	25

*: 昇温プログラム (5 °C/min) **: N₂ガス

② カラム充填剤

固定相 液 体	固定相 担 体
<ul style="list-style-type: none"> • OV-1 • OV-101R • Unisole 10T • Silicone DC-200 • OV-17 • OV-202 • Unisole 30T • OV-101C • PEG-HT 	<ul style="list-style-type: none"> • Uniport HP(C, R)

表-3.9 C M P O分析の設定条件

カラム温度 (°C)	気化室温度 (°C)	検出器温度 (°C)	キャリアガス流量 (ml/min)
255	270	325	50

表-3.10 n-ドデカンの影響

CMPO 採取量 (g)	n-Dodecane 添加濃度 (%)	モル比 n-Dodecane/CMPO	分析結果 CMPO (g)	*Recovery (%)
0.1300	50	230.07	0.1335	102.72
0.1262	100	473.99	0.1273	100.88

表-3.11 TBPの影響

CMPO 採取量 (g)	TBP 添加濃度 (%)	モル比 TBP/CMPO	分析結果 CMPO (g)	*Recovery (%)
0.1274	0.05	0.15	0.1284	100.86
0.1252	0.1	0.30	0.1231	98.34
0.1310	0.5	1.46	0.1205	92.03
0.1342	1.0	2.85	0.1278	95.29
0.1353	2.5	7.06	0.1026	75.90
0.1356	5.0	14.10	0.1199	88.45
0.1294	30.0	88.70	0.0957	74.00
0.1262	40.0	121.26	0.1182	93.68
0.1272	50.0	150.39	0.1080	84.94
0.1252	100.0	305.59	0.1073	85.73

表-3.12 DBPの影響

CMPO 採取量 (g)	DBP 添加濃度 (%)	モル比 DBP/CMPO	分析結果 CMPO (g)	*Recovery (%)
0.1261	0.005	0.019	0.1161	93.23
0.1244	0.01	0.038	0.1139	91.63
0.1224	0.05	0.190	0.1054	86.12
0.1264	0.1	0.398	0.1006	79.58
0.1260	0.3	1.067	0.0862	68.45
0.1244	1.0	4.036	0.0602	48.44

表-3.13 水分の影響

CMPO 採取量 (g)	水分 添加濃度 (%)	モル比 H ₂ O/CMPO	分析結果 CMPO (g)	*Recovery (%)
0.1296	1.0	43.67	0.1304	100.68
0.1234	2.0	91.74	0.1148	93.11
0.1231	3.0	137.95	0.1164	94.58
0.1230	4.0	184.09	0.1165	94.78
0.1315	5.0	215.24	0.1243	94.55
0.1509	40.0	1500.55	0.1267	83.96

表-3.14 酸の影響

CMPO 採取量 (g)	酸 添加濃度 (N)	モル比 HNO_3/CMPO	分析結果 CMPO (g)	*Recovery (%)
0.1277	0.01	0.797	0.1197	93.77
0.1267	0.1	8.042	0.0796	62.83
0.1470	0.5	34.658	0.0874	59.47
0.1252	1.0	81.385	0.0719	57.46

表-3.15 アルカリの影響

CMPO 採取量 (g)	アルカリ 添加濃度 (N)	モル比 アルカリ/CMPO	分析結果 CMPO (g)	*Recovery (%)
0.1275	0.01	0.799	0.1222	95.86
0.1302	0.10	7.826	0.1252	96.19
0.1241	0.25	20.526	0.1223	98.56
0.1428	0.50	35.677	0.1464	102.53

表-3.16 模擬試料の分析結果（補正なし）

試料採取量 CMPO (g)	Peak Area (μ V/min)	分析結果 CMPO (g)	分析結果 (重量%)	*Recovery (%)
1.0164	652981	0.9615	9.462	94.62

4. まとめ

4.1 フーリエ変換赤外分光光度法

- (1) 赤外スペクトルによるC M P Oの定量分析において、C M P Oが有する官能基による特性吸収帯として第三級アミドのピーク（吸光波数： 1640cm^{-1} 附近）を見出し、この波数での吸光度とC M P O濃度に関係があることが確認できた。
- (2) C M P Oの定量範囲は $10^3 \sim 10^4\text{ppm}$ であり、そのときの変動係数は5%以下であることが確認できた。
- (3) C M P Oの定量分析における共存物質の影響については、T B P、D B P、n-ドデカン、アルカリ、セリウム（希土類）、ウランは影響が認められなかった。また、酸及び模擬廃液では影響があることが分ったが、純水等による洗浄で影響を除去できることが確認できた。

4.2 ガスクロマトグラフ法

- (1) ガスクロマトグラフ法でC M P Oの定量分析を行うためには、分離カラムの充填剤である固定相液体・担体は、50% Phenyl methyl silicone・Uniport HPが最適であることが確認できた。また、ガスクロマトグラフ装置の設定条件は、気化室温度は 270°C 、キャリアガス流量は $50\text{ml}/\text{min}$ 、カラム温度は 255°C 、検出器温度は 325°C が最適であることが確認できた。
- (2) C M P Oの定量範囲は、 $50 \sim 10^5\text{ppm}$ であり、そのときの変動係数は3%以下であることが確認できた。
- (3) C M P Oの定量分析における共存物質の影響については、アルカリは影響が認められなかった。また、T B P、D B P、n-ドデカン、酸では影響があることが分ったが、マトリックスマッチング補正による検量線法及びアルカリ洗浄を行い中性にする方法で影響を除去できることが確認できた。

4.3 フーリエ変換赤外分光光度法とガスクロマトグラフ法の比較

両者の比較一覧は表-4-1のようになり、C M P O分析の定量範囲及びその精度とも、ガスクロマトグラフ法が良値を示した。従って、C M P O分析はガスクロマトグラフ法をメインとし、フーリエ変換赤外分光光度法はバックアップとして実施することにした。

表-4.1 比較一覧

定量範囲 (変動係数)	定量下限	検出限界	分析時間 (h / サンプル)
フーリエ変換赤外法 (< 5 %)	$10^3 \sim 10^4$ ppm	10^3 ppm	2×10^2 ppm 3 ~ 4
ガスクロマトグラフ 法 (< 3 %)	$50 \sim 10^5$ ppm	50 ppm	10 ppm 1

5. 今後の課題

今後検討すべき課題として、以下の項目が上げられる。

(1) フーリエ変換赤外分光光度法はCMPOそのものの分析ではなく、その分子構造の一部を測定するものであり、今回の測定対象としては第三級アミドの特性吸収帯を選定した。

従って、今後工程中に第三級アミドを有する物質が混入する場合には、他の特性吸収帯の利用を検討するか、またはガスクロマトグラフ法を適用する必要がある。

(2) ガスクロマトグラフ法における共存物質の影響の除去法として、今回はマトリックスマッチング補正による検量線法を適用したが、より分析の高精度化及び操作の簡便化を考慮し、内部標準添加法を検討する必要がある。

6. 参考文献

- 1) Technical Information 「M&T CMPO Sx-Grade」, Sheet No. 393. 2/89 M&T Chemicals Inc.
- 2) K. L. Nash et al. ; Sep. Sci. Technol., 23, 1355, 1988
- 3) 日本化学会編 ; 実験化学ガイドブック (1984) 丸善
- 3) 島内 武彦, 他 ; 赤外線吸収スペクトル解析法 (1976) 南江堂
- 3) 中西 香爾, 他 ; 赤外線吸収スペクトル一定性と演習一 (1978) 南江堂
- 3) 田中 誠之, 他 ; 機器分析 (1974) 裳華房
- 4) 堀口 博 ; 赤外吸光図説総覧 (1977) 三共
- 5) 日本化学会訳編 ; 機器による化学分析 (1981) 丸善
- 5) 原 昭二, 他 ; クロマトグラフィ分離システム (1981) 丸善

APPENDIX

本試験によって確立された、CMPDの分析法を添付した。

Appendix-1 : フーリエ変換赤外分光光度計によるCMPD分析法

Appendix-2 : ガスクロマトグラフィ分析装置によるCMPD分析法

PNC ZN8410 91-241

A p p e n d i x - 1

フーリエ変換赤外分光光度計によるC M P O分析法

(1) 要 旨

試料を水、水酸化ナトリウム、硝酸などで十分洗浄したのち分取し、四塩化炭素で定容し無水硫酸ナトリウムを加え脱水する。その後赤外分光光度計を用いて波数 1640cm^{-1} 付近の吸光度を測定し、あらかじめ作成してある検量線からC M P O含有量を求める。

(2) 適用範囲

本法は、C M P O以外に第三級アミドを有しない有機相試料中のC M P Oの分析に適用する。適用範囲は、C M P O量として $1\text{mg}/\text{ml}$ 以上含む試料の分析に適用できる。

(3) 試薬及び装置

- | | |
|---|------|
| ① 四塩化炭素（赤外吸収スペクトル用） | 試薬特級 |
| ② 無水硫酸ナトリウム（粉末） | 試薬特級 |
| ③ 硝 酸 | 試薬特級 |
| ④ 水酸化ナトリウム | 試薬特級 |
| ⑤ C M P O標準溶液 ($10\text{mg}/\text{ml}$) | |

C M P O試薬 [Octyl (phenyl)-N, N-diisobutylcarbamoylmethylphosphine oxide]

1.0000 gを正しく秤り取り、四塩化炭素で 100mlに定容する。

- ⑥ 赤外分光光度計
- ⑦ 試料セル：K B r - 1.0mm (溶液用)

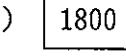
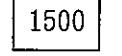
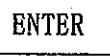
(4) 安 全

- ① 酸類、アルカリ類の皮膚、眼への飛散および濃厚ガスの吸入などないように取扱いは十分注意する。
- ② 有機溶媒を取扱う時は、周辺において火気使用を禁止し、また高温体との接触を避ける。
- ③ 有機溶媒を取扱う作業は、フードの前あるいは風上で行い有機溶媒の蒸気の吸入を避ける。
- ④ C M P Oを含む溶剤及び試料は密栓して保管し、時々ガス抜きを行う。
- ⑤ F T I Rの試料室内を通過する光軸調整用レーザー光線を直接目に入れないようする。

(5) 分析操作

操 作	備 考
<p>1) 試料約 5 ml を分液ロート (50ml) に入れる。</p> <p>2) 純水約 20ml を分液ロートに加え 3 分間振とうし、約 5 分間静置したのち、水相を捨てる。</p> <p>3) 操作 2) を再度行う。</p> <p>4) 水酸化ナトリウム溶液 (10%) 5 ml を分液ロートに加え 3 分間振とうし、約 5 分間静置したのち水相を捨てる。</p> <p>5) 硝酸 (Conc. 約 13.4N) 5 ml を軽く振りませながら少しづつ添加し、3 分間振とうし、約 5 分間静置したのち水相を捨てる。</p> <p>6) 純水約 20ml を加え 3 分間振とうし、約 5 分間静置したのち水相を捨てる。</p> <p>7) 純水約 20ml を加え 3 分間振とうし、約 5 分間静置する。</p> <p>8) 有機相 1.0ml を正確に採取し、メスフラスコ (15 ml) に入れる。その後、四塩化炭素をメスフラスコに加え標線に合わせる。</p> <p>9) 無水硫酸ナトリウム数 g を加え、ふり混ぜ脱水する。</p>	<p>1) 試料はあらかじめ、よく攪拌しておく。</p> <p>2) 振とうは電動シェーカーを使用すると良い。</p> <p>5) 中和熱が出るので注意する。</p> <p>6) 有機相中の硝酸を取り除く。</p> <p>7) 有機相に浮遊物があるときは操作 5) ~ 7) を繰り返す。</p> <p>8) 分取した結果、測定溶液が 1~10mg / ml の濃度となるようにする。(できれば検量線の中間位になるよう分取した方がよい。)</p> <p>9) 水分を含む試料では白濁状態となるので白濁が消えるまで無水硫酸ナトリウムを加える。</p>

操 作	備 考
10) 秤量ビンにろ紙5種Aを用いてろ過する。	10) 秤量ビンは、よく乾燥させておく。
11) 試料採取装置（エッペンドルフ）を用いて、KBr(1.0mm)セル内に、測定溶液を注入する。 [F T I R操作手順]	11) ①セル内は、測定溶液で2回洗浄する。 ②B. Gの場合は、純粋な四塩化炭素で洗浄する。
12) 圧縮乾燥空気供給装置電源 ON	12) 併せて、室内のエアコンによる除湿、温調も行う。
13) F T I R測光部の乾燥空気コック OPEN	13) 10分以上流す。
14) 乾燥空気コック CLOSE	
15) データ処理用フロッピーディスク(DPS-1)をDRIVE 0、オートスキャンプログラムCMP0分析用フロッピーディスクをDRIVE 1に入れる。	
16) F T I R測光部の電源ON	
17) パワースペクトルの点検 ① レコーダーキーON ② グリッドキーON ③ 記録モードキーON (SEQにする) ④ ライン選択キーで直線(ー)に設定 ⑤ パラメーター設定キー群のフォトモードキーをシングルビームに設定 ⑥ ORDINATEキーでPOWERに設定 ⑦ スタートキーON	17) パワースペクトルの点検は試料室に何も入れないで測定する。

操作	備考												
以下の規格値以上であることを確認する。													
<table border="1" data-bbox="254 539 896 662"> <tr> <td>波数 (cm^{-1})</td><td>4000</td><td>3000</td><td>1200</td><td>700</td><td>400</td></tr> <tr> <td>規 格 値</td><td>1.5</td><td>5</td><td>30</td><td>15</td><td>0.8</td></tr> </table>	波数 (cm^{-1})	4000	3000	1200	700	400	規 格 値	1.5	5	30	15	0.8	規格値を満足しないときは、電源を切り、数時間後に再度行う。
波数 (cm^{-1})	4000	3000	1200	700	400								
規 格 値	1.5	5	30	15	0.8								
18) ORDINATEキーを ABSに設定													
19) パラメーターキーでDOUBLEに設定													
20) 操作部のAUTO SCAN/PROGキーをON													
21)  													
22)    	22) DRIVE 1 の 7 の C M P O 定量分析用プログラムを呼出す。												
23) VAR/FIX キー ON													
24) W. NO/RANGE キー ON													
25)      	25) 波数 $1800\text{cm}^{-1} \sim 1500\text{cm}^{-1}$ の記録となる。												
26) 操作部のMODEキーでPROGRAM に設定。													
27) KBrセルを2個用意し、一方に測定溶液、もう一方に対照液（対照液は奥側のセルホルダーにセットする）を入れる。	27) KBrセルは水に弱いので、必ず脱水したものを入れる。 対照液は四塩化炭素												
28) 乾燥空気を試料室内へ10秒以上流す。													
29) 操作部のスタートキー ON	29) 測定開始 試料側、対照液側各々10回ずつ、自動測定する。												

操作	備考															
<p>30) 測定終了後 ENTER キーを何回か押し、ピークを記録用紙に書き出させ波数1640cm^{-1}付近（通常は1637.7cm^{-1}）のピーク A B S 値を読みとる。</p> <p>31) MODEキーを押しLOCAL にする。</p> <p>32)</p> <table border="0" data-bbox="213 682 884 928"> <tr> <td>DEL</td> <td>1</td> <td>ENTER</td> <td>MEMORY</td> <td>1</td> </tr> <tr> <td>ENTER</td> <td>DEL</td> <td>1</td> <td>ENTER</td> <td>MEMORY</td> </tr> <tr> <td>2</td> <td>ENTER</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> </table> <p>33) 試料室のサンプル用セルを取り出し、次の測定溶液に入れ替える。</p> <p>34) 操作部のMODEキーでPROGRAM に設定し、操作29) 以降を繰り返す。</p> <p>35) 停止</p> <ul style="list-style-type: none"> ① 乾燥空気を2分以上流す。 ② フロッピーディスク2枚を抜き出す。 ③ 乾燥空気を止める。 ④ F T I R測光部の電源スイッチ OFF ⑤ 圧縮乾燥空気供給装置電源 OFF <p>36) あらかじめ作成してある検量線からC M P O量を求め、次式によってC M P O含有量を算出する。</p> $\text{C M P O含有量 } (\text{mg}/\text{ml}) = \frac{\text{A}}{\text{B}}$ <p>A : 測定溶液のC M P O量 (mg/ml)</p> <p>B : 分取比</p>	DEL	1	ENTER	MEMORY	1	ENTER	DEL	1	ENTER	MEMORY	2	ENTER				<p>30) プログラムで、スムージング処理、ベースライン補正、ピークサーチを自動に行う。</p>
DEL	1	ENTER	MEMORY	1												
ENTER	DEL	1	ENTER	MEMORY												
2	ENTER															

(6) 検量線の作成

C M P O 標準溶液 ($10\text{mg}/\text{ml}$) から 0、1.0、3.0、5.0、7.0、9.0、 10.0ml をそれぞれ
メスフラスコ (10ml) に取り、四塩化炭素で標線までうすめて分析操作17) 以降に従って
操作し、吸光度と C M P O 量との関係線を作成して検量線とする。

(7) その他

試料洗浄の必要がなく、水分を含まない試料は操作9) 以降とする。

PNC ZN8410 91-241

Appendix - 2

ガスクロマトグラフィ分析装置によるC M P O分析法

(1) 要 旨

試料をガスクロマトグラフィー装置の気化室で蒸発させ、キャリアガスにより分配平衡に達したカラム内に運び固定相液体により分配した後、水素炎イオン化検出器によりイオン化してこのイオン電流を増幅してピーク面積、またはピーク高さにより定量する。

(2) 適用範囲

本法は有機溶媒中のC M P O濃度 $50\sim10^5\text{ ppm}$ の分析に使用する。

(3) 試薬および装置

- 1) アセトン：特級
- 2) T B P : 特級
- 3) ガスクロマトグラフィー装置 島津製作所社製 GC-15A (FID)
- 4) データ処理装置 島津製作所社製 クロマトパック C-R 4 A

(4) 安 全

- 1) 有機溶媒の皮膚、眼への飛散および溶媒ガスの吸入などのないように注意する。
- 2) 溶媒試料等は多量にピットへ流さないこと。
- 3) マイクロシリンジの洗浄は十分に行いクロスコンタミを避ける。

(5) 分析操作

操 作	備 考
1) 試料の適量を三角フラスコ (30mL) にはかりとる。	1) 試料が 0.2 M-C M P O の場合 1 g の試料採取を行う。

操 作	備 考
<p>2) アセトン20mlを正確に加え栓をしてよく攪拌し、測定溶液とする。</p> <p>3) 検量線溶液、試料溶液をマイクロシリンジを用いてガスクロマトグラフへ2μl注入しCMP Oのピーク面積を測定する。</p> <p>4) 得られたピーク面積から、次式により試料中のCMP O含有率を算出する。</p> $\text{CMP O (\%)} = \frac{X \times A}{B \times W} \times 100$ <p>A : 検量線溶液のピーク面積 (μV/min) B : 試料溶液のピーク面積 (μV/min) X : 検量線溶液中のCMP O秤取り量 (g) W : 試料秤取り量 (g)</p>	<p>3) 測定条件を表-1に示す。</p> <p>4) 試料の比重を測定しておけば、モル濃度換算できる。 この分析法は一点検量線法をとっている。</p>

表-1 測定条件

型 式	島津製 GC-15A
Column Temp.	255 °C
Injector Temp.	270 °C
Detector Temp.	325 °C
Carrier Velocity	50ml/min

(6) 検量線の作成

30mlの三角メスフラスコにC M P O標準を 100mg秤取り、アセトン20mlを正確に加えた後、
T B P量を測定溶液と同量加えて栓をして良く攪拌し検量線溶液とする。