

interferences of salts of metals, in the presence of 1000-fold amount as metal, were not serious except for cupric chloride, ferric chloride, ferric nitrate, potassium nitrate, sodium chromate, and ammonium molybdate. It is supposed that the interferences with these salts are owing to the formation of nonvolatile vanadium compounds. The addition of aluminum chloride was effective for the suppression of interferences with iron, copper, and chromate, presumably because of the increased population of vanadium atom by the formation of stable aluminum oxide. Interferences with molybdenum and potassium could not be suppressed by aluminum salts. For the determination of vanadium in water, the following method is recom-

mended. After successive injections of 20 μ l of sample and 20 μ l of 5% aluminum chloride solutions into the graphite tube, vanadium was determined directly under the conditions mentioned above. This method gave a fairly good agreement with the standard addition method.

(Received May 13, 1976)

Keywords

Atomic absorption spectrometry

Graphite tube

Vanadium

熱分解ガスクロマトグラフィー及び熱分解 GC-MS 法 による第4級アンモニウム塩の分析

大野 幸雄* , 葉山 良子** , 田中 誠之***

(1976年5月19日受理)

界面活性剤、殺菌剤及び繊維処理剤として利用されている第4級アンモニウム塩の親油基分析に熱分解ガスクロマトグラフィーと熱分解 GC-MS 法を併用して分解生成物を直接かつ迅速に同定する方法を検討した。アルキル及びベンジルトリメチルアンモニウム塩、ベンジルエチル、ベンジルフェニルジメチルアンモニウム塩、ベンザルコニウム塩、アルキルピリジニウム塩は水溶液のオンカラム導入で分解し、分解生成物はすべて OV-101 カラムで完全に分離できた。又、熱分解生成物の質量スペクトルによる同定は極めて容易で、元の第4級アンモニウム塩の構造確認に利用できた。ベンザルコニウム塩の熱分解ではアルキルベンジルメチルアミンが生成する新たな分解様式も存在し、これらの熱分解機構を明確にすることができた。

1 緒 言

殺菌、消毒、防腐及び種々の繊維処理剤として広範な用途を持ち、カチオン界面活性剤に代表される第4級アンモニウム塩の分析に関しては、これまで親水基のイオン性による分離^{1)~4)}、定量分析^{5)~8)}が主として行われてきた。親油基分析に関するものは極めて少なく、第4級アンモニウム塩の熱分解性を利用し、ガスクロマトグラフの試料室で熱分解し、生成物のガスクロマトグラムから親油基分析を行う方法が Metcalfe⁹⁾、Grossi ら¹⁰⁾ 及

び宇野ら^{11)~13)}により報告され、実用化に至っている。この方法は第4級アンモニウム塩の純度、親油基分布を知るうえに極めて有用で、著者らは輸入品の分析に利用してきた。しかし、熱分解法は特殊な分解装置を用いずに行える簡便さがあるが、分解生成物の確認は標準品の保持時間を対比して行うため未知試料の分析に適用する場合には、各種第4級アンモニウム塩の熱分解機構を熟知するとともに分解生成物の同定に用いる標準品の多くは市販品の入手が困難なためあらかじめ合成しておく必要があった。又、ベンザルコニウム塩などはカラム分離条件を変えた場合、これまで報告されていないピークが出現し、実用上分解機構の再検討を必要とした。そこで、著者らは分解生成物の確認に標準品を必要とせず、未知

* 大蔵省関税中央分析所：千葉県松戸市岩瀬 531

** 横浜関税分析室：神奈川県横浜市中区海岸通 1-1

*** 東京大学工学部：東京都文京区本郷 7-3-1

試料にも迅速かつ容易に適用できる方法として熱分解 GC-MS 法の利用を試みたところ, 第 4 級アンモニウム塩の分析に極めて有用な方法であることが判明した. 又ベンザルコニウム塩の熱分解機構も解明できたので報告する.

2 実験方法

2.1 試料

実験に供した主な第 4 級アンモニウム塩のうちアルキルトリメチルアンモニウム塩は, C_{10} , C_{12} , C_{14} , C_{16} , C_{18} のアルキル鎖長を持つ塩化物又は臭化物で, ライオン油脂工業^(株), 東京化成工業^(株)及び和光純薬工業^(株)製のものである. アルキル鎖長 C_{12} , C_{14} , C_{16} , C_{18} の塩化アルキルベンジルアンモニウムは東京化成工業^(株)製, 又, これらのアルキル鎖長をもつアルキルピリジニウム塩は和光純薬工業^(株)製及び東京化成工業^(株)製のものをを用いた. 第 4 級アンモニウム塩の純度は試薬特級又はこれに準ずるもので, すべてジエチルエーテル-無水エチルアルコールの混合溶媒で 2 回再結晶し, 50°C で真空乾燥後赤外吸収スペクトル, NMR スペクトルを測定して合成過程に伴う不純物が存在しないことを確認して用いた. なお, 市販の塩化ベンザルコニウムとして Kao-Atlas 社製サニゾール C 及び東京化成工業^(株)製塩化ベンザルコニウムを用いた.

2.2 装置及び測定条件

ガスクロマトグラフは島津 GC-5APF で, カラムは Chromosorb GAW DMCS, (80~100) メッシュを固定相担体とし, これにシリコン OV-101 を 5% コーティングしたものを充てんした長さ 2m, 内径 3mm のガラスカラムを用いた. カラム温度は第 4 級アンモニウム塩の種類により ($100\sim 250$) $^{\circ}\text{C}$ 及び ($100\sim 280$) $^{\circ}\text{C}$ の温度範囲を選び $4^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の昇温速度によった. 試料注入温度はアルキルトリメチルアンモニウム塩で 250°C , その他は 300°C とし, ピークの検出は FID 方式, ピーク面積の測定には島津デジタル積算計 ITG-2A を用いた. 又, 熱分解生成物の質量スペクトルの測定は日立質量分析計 RMU-6E に K-53 形ガスクロマトグラフを直結した GC-MS 計を用いて行った. 第 4 級アンモニウム塩の熱分解及び生成物の分離条件はガスクロマトグラフィーの場合に準じた. 質量スペクトルの測定条件はイオン加速電圧 1.8 kV, イオン化電圧 70 eV, 電子電流 $60\mu\text{A}$, イオン源温度 220°C である.

3 実験結果及び考察

3.1 トリメチルアンモニウム塩の熱分解と生成物の質量スペクトル

アルキルアニリニウム塩⁽⁹⁾やアルキルトリメチルアン

モニウム塩⁽⁹⁾はガスクロマトグラフの試料室温度を ($225\sim 250$) $^{\circ}\text{C}$ にし, 試料のアルコール溶液を注入すると瞬間的に熱分解し, ハロゲン化アルキルやアルキルジメチルアミン類を生成する. これらの分解生成物は Apiezon L, PEG-6000 又はこれに水酸化カリウムを含浸させたカラムを用い分離できることが知られている. この分解反応は試料注入口温度を 250°C に保ち, アルキルトリメチルアンモニウム塩水溶液をオンカラム導入した場合にも認められた. Fig. 1 (A, B) にシリコン OV-101 カラムで分離したラウリル及びセチルトリメチルアンモニウム塩の熱分解ガスクロマトグラムを示した. 又, GC-MS 計を同一条件に設定して熱分解を行い, 全イオンモニターで検知したクロマトグラムは Fig. 1 に近似し, 第 4 級アンモニウム塩の分解生成物の同定に GC-MS 法が利用できることが判明した. Fig. 1, Peak 2, 3 の質量スペクトルは分解生成物に対応したものである. 長鎖アルキルジメチルアミン類の質量スペクトルはすべて窒素に結合したアルキル基の α 位炭素の開裂で生成した m/e 58 が基準ピークとなり, アルキル鎖長に対応して m/e 213 (C_{12}), 241 (C_{14}), 269 (C_{16}) などに分子イ

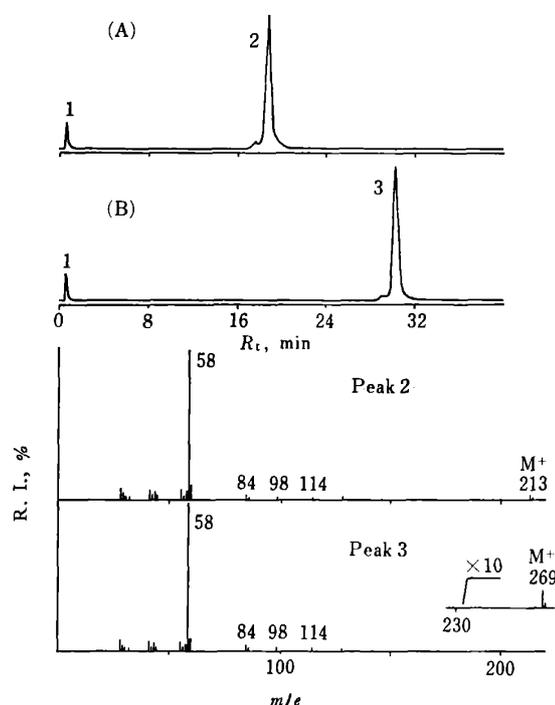


Fig. 1 Pyrolysis gas chromatograms of lauryl (A) and cetyl (B) trimethyl ammonium chlorides, and mass spectra of alkyl dimethylamines

Column : OV-101, 5% Chromosorb GAW/DMCS, 2m;
Temp. : Column, ($100\sim 250$) $^{\circ}\text{C}$, $4^{\circ}\text{C}/\text{min}$, inj., 250°C ;
Peak—1 : Methyl chloride, 2 : lauryldimethylamine,
3 : cetyldimethylamine

た場合, 保持時間が完全に一致することから試料の注入と同時に生成するものと考えられる. しかし, [III] の機構で分解が進行するとすればエチルジメチルアミンの生成もありうるはずであるが生成量の少ないこともあってこの成分は確認できなかった. 塩化物と臭化物の熱分解ガスクロマトグラムを Fig. 3 (A) に示した. 生成した塩化セチルと臭化セチルの保持時間の違いでピークの出現順位を異にするが, 生成物は変わらず同じ分解機構をとるものと考えられる. Metcalfe⁹⁾ も C₁₆ 及び C₁₈ の塩化アルキルエチルジメチルアンモニウムの熱分解を検討し, アルキルジメチルアミンとアルキルエチルメチルアミンの生成を認めているが塩化アルキルの生成については言及していない. なお, アルキル基に分布がある場合, 主分解生成物のアルキルエチルメチルアミンのピークを基準にすれば, この型の第 4 級アンモニウム塩のアルキル基組成を知ることが可能である.

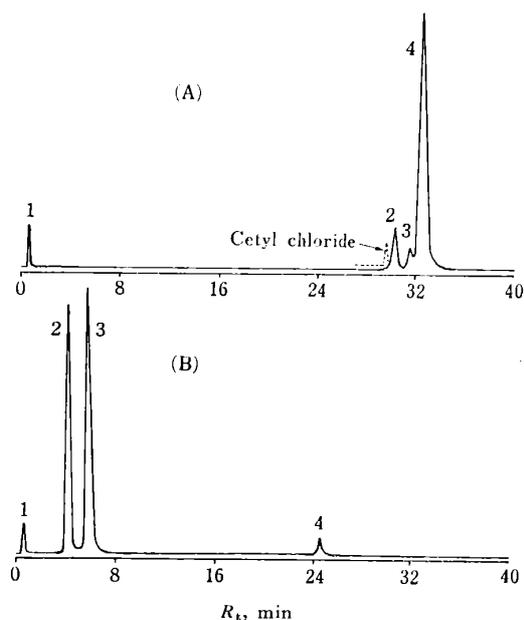
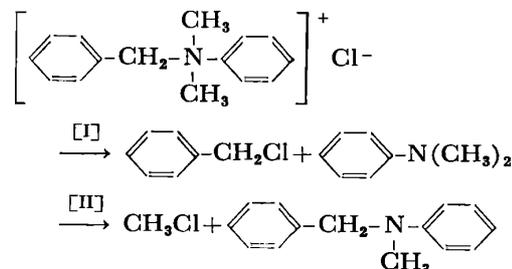


Fig. 3 Pyrolysis gas chromatograms of cetyl ethyldimethyl ammonium bromide (A) and benzylphenyldimethyl ammonium chloride (B)

Column: OV-101, 5% Chromosorb GAW/DMCS;
Temp.: Column, (100~250)°C, 4°C/min, inj., 300°C;
(A) Peak—1: Methyl bromide, ethyl bromide, 2: cetyldimethylamine, 3: cetyl bromide, 4: cetyl ethyldimethylamine; (B) Peak—1: Methyl chloride, 2: benzyl chloride, 3: *N*-dimethylaniline, 4: benzylphenylmethylamine

次に, 塩化ベンジルフェニルジメチルアンモニウムの熱分解ガスクロマトグラムを Fig. 3 (B) に示した. 各ピークは質量スペクトルから塩化メチル, 塩化ベンジル,

フェニルジメチルアミン及びベンジルフェニルメチルアミンと同定した. この結果, 4 級アンモニウム窒素に結合した 3 種の置換基はベンジル>メチル>フェニルの順で熱的に脱離しやすくなり, [I] の分解が主として起こる.



同様な分解は, カチオン染料の均染剤に用いられている塩化ジベンジルジメチルアンモニウムでも起こり, [I] の分解の外 [II] として塩化メチルとジベンジルメチルアミンを生成した. これらの結果, 質量スペクトルで分解生成物を同定し, 置換基の熱的脱離性を考慮することにより均染剤などに用いられている第 4 級アンモニウム塩の構造決定が極めて容易になった.

このような傾向はフェニル基と同様熱的に安定な長鎖アルキル基で置換されたアルキルベンジルジメチルアン

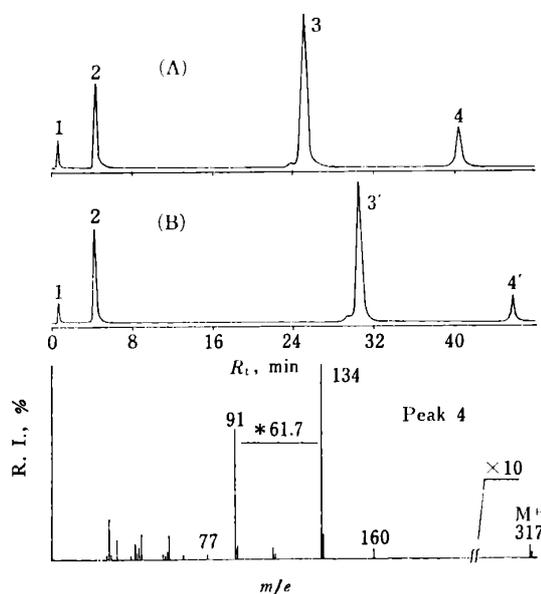


Fig. 4 Pyrolysis gas chromatograms of myristyl (A) and cetyl (B) benzyl dimethyl ammonium chlorides and mass spectrum of myristylbenzylmethylamine

Column: OV-101, 5% Chromosorb GAW/DMCS, 2m;
Temp.: Column, (100~280)°C, 4°C/min, inj., 300°C;
Peak—1: Methyl chloride, 2: benzyl chloride, 3: myristyldimethylamine, 3': cetyldimethylamine, 4: myristylbenzylmethylamine, 4': cetylbenzylmethylamine

モニウム塩（ベンザルコニウム塩）の熱分解の場合にも認められた。Fig. 4はアルキル鎖長 C_{14} 及び C_{16} の熱分解ガスクロマトグラムである。Peak 2, 3, 3' は塩化ベンジル及びアルキルジメチルアミンで、これらは塩化ベンジルフェニルジメチルアンモニウムの主分解生成物に相当する。Peak 4 の質量スペクトルは Fig. 4 に示した。分子イオンは m/e 317 で、 m/e 134 は窒素に結合した長鎖アルキル基の α 位で開裂したフラグメントイオン、 m/e 91 は m/e 134 から生成したトロピリウムカチオンで、この開裂は準安定イオン (m/e 61.7) の存在から明らかである。従って、Peak 4 はミリスチルベンジルメチルアミンと同一の開裂パターンを示すことよりセチルベンジルメチルアミンと同一とされた。このような分解はアルキル鎖長が C_{10} , C_{12} , C_{18} のものにも共通して認められた。注入口温度 250°C 、カラム温度 240°C の条件で相対面積比法により求めた両者の生成割合は、アルキル鎖長 C_{12} , C_{14} , C_{16} の場合アルキルジメチルアミンはそれぞれ 84.0%, 85.0%, 85.7% で、アルキルベンジルメチルアミンの生成は 15% 程度となり、アルキル鎖長による顕著な違いは見られなかった。注入口温度 300°C ではアルキルジメチルアミンの生成がそれぞれ 1% 増加したが、クロホルム溶液を用いた場合、分解温度 ($250\sim 300$) $^\circ\text{C}$ 間でアルキルジメチルアミンの生成比はいずれも 90% であった。又、ガスクロマトグラフの試料室での分解もオンカラム導入と同様にアルキルベンジルメチルアミンの生成がみられた。ベンザルコニウム塩の熱分解は既に Metcalfe⁹⁾、宇野ら¹¹⁾ により検討されているが、アルキルベンジルメチルアミンの生成は報告されていない。しかし、アルキルベンジルジメチ

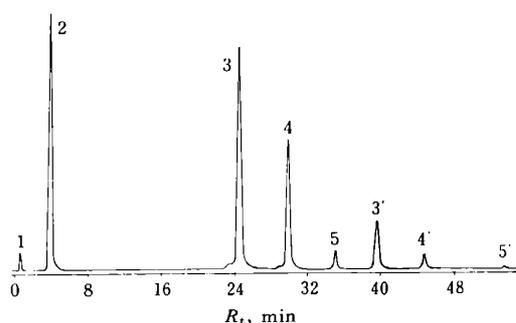
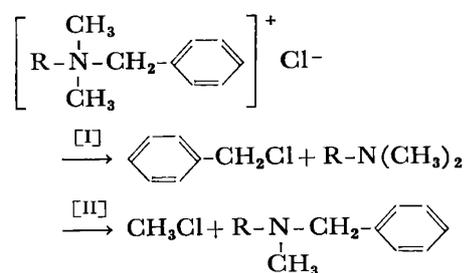


Fig. 5 Pyrolysis gas chromatogram of benzalkonium chloride

Column: OV-101, 5% Chromosorb GAW/DMCS, 2 m;
Temp.: Column, ($100\sim 280$) $^\circ\text{C}$, $4^\circ\text{C}/\text{min}$, inj., 300°C ;
Peak—1: Methyl chloride, 2: benzyl chloride, 3: lauryldimethylamine, 4: myristyldimethylamine, 5: cetyldimethylamine, 3': laurylbenzylmethylamine, 4': myristylbenzylmethylamine, 5': cetylbenzylmethylamine

ルアンモニウム塩は分解条件で生成比には多少の違いはあるがアルキルジメチルアミンとアルキルベンジルメチルアミンの熱分解が起こるものと考えられる。Fig. 5に市販塩化ベンザルコニウムの熱分解ガスクロマトグラムを示した。GC-MS法で分解生成物を同定した結果、これらのピークはアルキル基の分布に対応した一連のアルキルジメチルアミン類とアルキルベンジルメチルアミン類であった。又、カラム温度 200°C で測定した場合、同族体ピークのアルキル基炭素数と保持時間の対数の間には直線関係が認められた。従って、ベンザルコニウム塩の熱分解は主として次に示す [I] と [II] の分解が同時に起こり、[I] の過程が優先することが明らかになった。



R: アルキル基 (C_{10} , C_{12} , C_{14} , C_{16} , C_{18})

3.3 アルキルピリジニウム塩の熱分解と生成物の質量スペクトル

長鎖アルキルピリジニウム塩は 300°C で熱分解し、ピリジンと対応するハロゲン化アルキルを生成する¹²⁾。Fig. 6(A)は塩化ラウリル及びセチルピリジニウム水溶液のオンカラム導入でそれぞれ測定した熱分解ガスクロマトグラムを重ねたものである。GC-MS計の試料注入口温度を 300°C に設定し、全イオンモニターで記録したクロマトグラムも Fig. 6(A)に対応したもので、アルキルピリジニウム塩の熱分解生成物の検索にも GC-MS法が利用できた。Fig. 6(B)は塩化セチルピリジニウムの熱分解で生成した塩化セチルの質量スペクトルである。分子イオン強度は約 2% と弱いが $n=4$ を基準ピークとする $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ イオンとヘテロ原子を含む $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{Cl}$ イオン ($n=4$ 以上) が重複した特徴的なパターンを示す。臭化アルキルピリジニウムも同様にピリジンと臭化アルキルを生成する。従って、親油基分布を有するアルキルピリジニウム塩は炭素数の異なる一連のハロゲン化アルキルのピークを示すので、これらは質量スペクトルから直接同定することができた。一般に、低級アルキルピリジニウム塩は 300°C でアルキル基がピリジン核の α 位又は γ 位に転位し α -又は γ -アルキルピリジンを生成するラーデンブルク転位¹⁴⁾が知られているが、

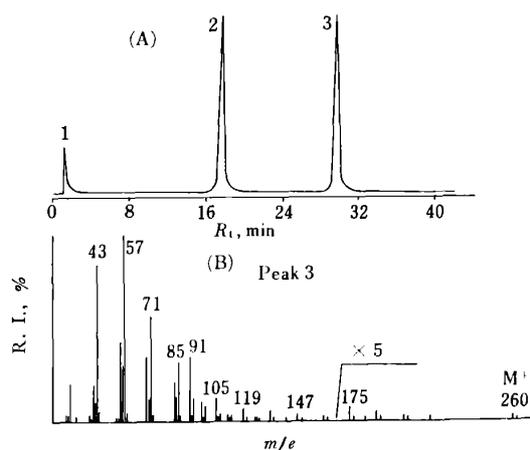


Fig. 6 Combined pyrolysis gas chromatograms of laurylpyridinium chloride and cetylpyridinium chloride, mass spectrum of cetyl chloride

Column: OV-101, 5% Chromosorb GAW/DMCS, 2 m;
Temp.: Column, (100~280)°C, 4°C/min, inj., 300°C;
Peak—1: Pyridine, 2: lauryl chloride, 3: cetyl chloride (B)

C_{10} 以上の長鎖アルキルピリジニウム塩の場合はカラム温度を (100~300)°C に昇温しても転移生成物のピークはみられなかった。なお、標準ハロゲン化アルキルを添加したアルキルピリジニウム塩の熱分解において、生成したハロゲン化アルキルは単一ピークを示すことよりピリジニウム塩からハロゲン化アルキルの脱離は瞬間的に起こるものと考えられる。

Fig. 7 は繊維処理剤として輸入された Fixanol の熱分解ガスクロマトグラムである。分解生成物の質量スペクトルよりピリジン, C_{12} , C_{14} 及び C_{16} の臭化アルキルを確認し、このものは親油基分布をもつ臭化アルキルピリジニウムと判定された。又、Fig. 7 の質量スペクトルは Peak 2 及び Fixanol を全ガラス製間接導入系を用いて測定したものである。臭化アルキルの分子イオン強度も 0.5% 程度で弱い、 ^{79}Br , ^{81}Br の同位体比に準じた分子イオンを示すので確認はできる。又、開裂イオンは $C_n\text{H}_{2n+1}$ イオンと $C_n\text{H}_{2n}\text{Br}$ ($n=4$ 以上) イオンの重複したパターンを示し、特にヘテロ原子を含むイオンのうち $n=4, 5, 6$ (m/e 135, 137; 149, 151; 163, 165) のイオン強度は大きく、これらのパターンから臭化アルキルであることの判定は容易であった。アルキル基分布を持ち単純な熱分解を起こす Fixanol の質量スペクトルを直接測定した場合、ピリジン ($M^+=79$) と臭化アルキル混合物の質量スペクトルが得られ、臭化アルキルの分子イオン (m/e 248, 250; 276, 278) を検索することによってアルキル基分布を直接知ることにも可能であった。

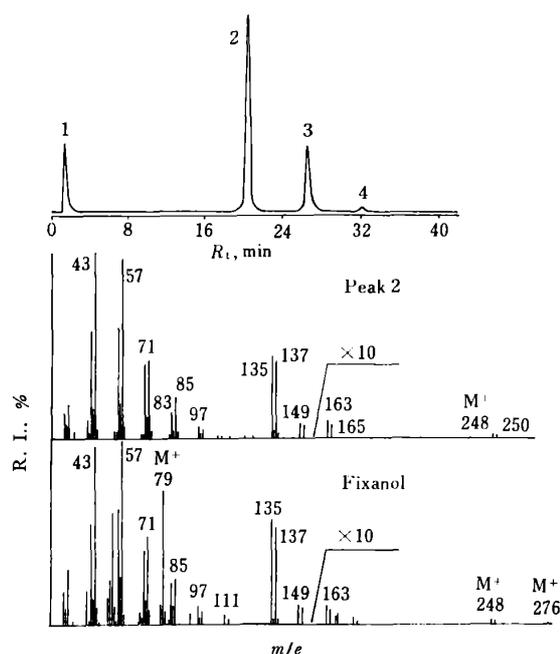


Fig. 7 Pyrolysis gas chromatogram of textile softener "Fixanol" and mass spectra of pyrolyzates

Column: OV-101, 5% Chromosorb GAW/DMCS, 2 m;
Temp.: Column, (100~280)°C, 4°C/min, inj., 300°C;
Peak—1: Pyridine, 2: lauryl bromide, 3: myristyl bromide, 4: cetyl bromide; Mass spectrum of fixanol was measured with indirect inlet system at 230°C

終わりに、本研究を行うに当たり標準試料の入手に御協力頂いたライオン油脂工業(株)中央研究所橋本 茂氏並びに御助言を頂いた関税中央分析所第3分析室長三輪 三郎氏に感謝する。

文 献

- 1) 宮岸重好, 西田守衛: 油化学, **18**, 309 (1969).
- 2) H. K. Mangold, R. Kammerer: *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **39**, 201 (1962).
- 3) 中柴篤男, 国弘和雄: 中部化学関係学会支部連合秋季大会講演要旨集, p. 145 (1974).
- 4) S. Fudano, K. Konishi: *J. Chromatogr.*, **87**, 117 (1973).
- 5) J. T. Cross: *Analyst*, **90**, 315 (1965).
- 6) 笠井幸郎, 矢野 弥, 木村和二郎: 工化, **74**, 668 (1971).
- 7) E. L. Colichman: *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **73**, 3385 (1975).
- 8) A. Nakae, G. Muto: *J. Chromatogr.*, **120**, 47 (1976).
- 9) L. D. Metcalfe: *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **40**, 251 (1963).
- 10) G. Grossi, R. Vece: *J. Gas Chromatogr.*, **3**, 170 (1965).
- 11) 宇野豊三, 宮嶋孝一郎, 中川照真: 本誌, **15**, 584 (1966).
- 12) 宇野豊三, 宮嶋孝一郎, 中川照真: 同上, **16**, 344 (1967).

- 13) 宇野豊三, 宮嶋孝一郎, 中川照真: 同上, **19**, 513 (1970).
 14) A. Ladenburg: *Ann.*, **247**, 1 (1883); *Ber.*, **16**, 1410, 2057 (1883).

☆

Analysis of quaternary ammonium salts by gas chromatography and GC-MS method using pyrolysis technique. Yukio ŌNO*, Yoshiko HAYAMA** and Shigeyuki TANAKA*** (*Central Customs Laboratory, Ministry of Finance, 531, Iwase, Matsudo-shi, Chiba; **Analytical Section of Yokohama Customs, 1-1, Kaigandori, Naka-ku, Yokohama-shi, Kanagawa; ***Faculty of Engineering, University of Tokyo, 7-3-1, Bunkyo-ku, Tokyo)

Mass spectrometric identification of pyrolyzates from quaternary ammonium salts was investigated with a Hitachi RMU-6E spectrometer coupled with a K-53 gas chromatograph {5% OV-101, 2m×3 mm i. d., (100~250)°C, 4°C/min}. Gas chromatography was carried out on a Shimadzu GC5A PF equipped with an FID {5% OV-101, 2m×3 mm i. d., (100~280)°C, 4°C/min}. Aqueous solutions of alkyl- and benzyl-trimethylammonium salts, benzylethyl- and benzylphenyl-dimethylammonium salts, benzalkonium salts and alkylpyridinium salts were applied to a gas chromatograph

with the temperature range of (250~300)°C at the injection port. Gas chromatographic and GC-MS methods gave identical chromatograms. Long chain quaternary ammonium compounds such as alkyltrimethylammonium salts and alkylpyridinium salts gave alkyl-dimethylamines and alkyl halides by pyrolysis. Quaternary ammonium compounds with ethyl, phenyl or benzyl groups attached to the nitrogen atom yielded different decomposition products. The carbon-nitrogen bond cleavage occurs preferentially in the following decreasing order; benzyl>methyl>ethyl: Pyrolysis of benzalkonium chlorides at 300°C yields methyl chloride, benzyl chloride, a series of alkyl-dimethylamines and alkylbenzylmethylamines. The mechanisms of pyrolysis for these salts were discussed from the above results.

(Received May 19, 1976)

Keywords

Lipophilic group analysis
 Pyrolysis gas chromatography
 Pyrolysis GC-MS method
 Quaternary ammonium salts

pH 緩衝液を用いる低濃度シアン化水素の発生*

橋本 芳一, 上野 克幸**

(1976年4月27日受理)

シアン化水素の希薄標準ガスの調製法として, シアン化カリウム溶液の表面からのシアン化水素ガスの発生を利用する方法を開発した. シアン化カリウム溶液は緩衝液を用いて pH を一定にしてガス発生びん中に入れ, この溶液上に定流量の空気を通過させることによってシアン化水素の希薄標準ガスを得た. pH の上昇とともに標準ガス濃度は減少し, 又溶液濃度及び液温の増大に伴ってガス濃度は増加した. 発生ガスの温度依存性はパーミエーション管法に比較してはるかに小さかった. シアン化カリウム溶液濃度と調製標準ガス濃度の間には対数グラフ用紙上で直線関係が成立した. 標準ガスは通気開始後 30 分程度で濃度が一定となり, 溶液 pH 11.7, 発生液温度 40.0°C, 通気流量 300 ml min⁻¹ の条件において, 30 分間隔で発生シアン化水素ガス濃度を 8 回測定したところ, 1.24 ppm のガスにおいては変動係数 3.0%, 1.72 ppm においては変動係数 2.3% であった.

1 緒 言

微量ガス分析及び微量ガス測定用機器の校正に必要な

* 希薄標準ガスの新しい調製法に関する研究(第1報)

** 慶応義塾大学工学部: 神奈川県横浜市港北区日吉町 832

希薄標準ガスの調製には種々の問題点があり, その調製については古くから研究されている. 窒素酸化物, 硫酸酸化物及び炭化水素系ガスなど数種のガスについては, パーミエーションチューブ法¹⁾²⁾及び蒸気圧法³⁾による調製が報告され, 実用化に至っている. しかし, 現在までに分析の対象となる機会がそれほど多くなかった極低濃