

脂肪酸アルカノールアミド型非イオン界面活性剤の ガスクロマトグラフィー

岡 恒*，小島 次雄**

(1976年6月9日受理)

脂肪酸アルカノールアミド型非イオン界面活性剤を直接揮発性のトリメチルシリル誘導体として分離し、更に分析を容易にするため加水分解によってアミド結合を切断し、生成したアミン及び脂肪酸をトリメチルシリル誘導体に変えて分析する方法について検討した。カラムは2% OV-1/Chromosorb W 1m×3mmを使用し、昇温ガスクロマトグラフィーを行い、クロマトグラムを解析することによって、もとの脂肪酸アルカノールアミド型非イオン界面活性剤の疎水性基の鎮長の分布及び親水性基のタイプを容易に知ることができた。

1 緒 言

著者らは、先にエステル型非イオン性界面活性剤を水素化アルミニウムリチウム (LiAlH_4) で還元分解し、生成した多価アルコール及び高級アルコールを揮発性のトリメチルシリル (TMS) 誘導体に変えて、あるいはエーテル型非イオン性界面活性剤を直接 TMS 誘導体としてガスクロマトグラフィー (GC) を行い、親水性基、疎水性基の組成の同時決定及び分子量分布の決定を行う方法を報告した¹⁾。今回は、洗浄剤、潤滑剤及び安定剤などとして他の界面活性剤と広く併用されている脂肪酸アルカノールアミド型非イオン性界面活性剤の分析について検討した。

脂肪酸アルカノールアミドの GC については、Lee ら²⁾のクロロホルム-メタノール-濃硫酸の混合物と封管中で加熱分解する方法、Gross ら³⁾のメタノール塩酸と数時間還流することによって分解する方法が報告されているが、本研究では脂肪酸アルカノールアミドが比較的熱に安定であり、揮発性誘導体に導けば直接分析することが可能であることに着目し、TMS 誘導体に変えて分析する方法を検討した。更に同定、定量を容易にする目的で、加水分解によってアミド結合を切断し、生成した脂肪酸及びジエタノールアミンを同時に TMS 誘導体として分析する方法についても検討を行ったので報告す

* 国立衛生試験所大阪支所：大阪府大阪市東区法円坂町6

** 京都大学工学部工業化学教室：京都府京都市左京区吉田本町

る。

2 実 験

2.1 試料及び試薬

2.1.1 試料 脂肪酸アルカノールアミド非イオン界面活性剤：第一工業製薬より提供されたものを用いた。

2.1.2 試薬 ジエタノールアミン：和光純薬製の試薬特級品を減圧蒸留して用いた。bp 133.5°C/5 mm
カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、バルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸：半井化學薬品製試薬特級品

ラウリン酸ジエタノールアミド：2.1.4 に述べる方法で合成したもの用いた。

ラウロイルクロリド：キシダ化学製の試薬を2回減圧蒸留を行ったものを用いた。bp 108°C/2 mm

N,O-ビス(トリメチルシリル)アセトアミド (BSA)：東京化成工業製

アセトニトリル：片山化学工業製残留農薬分析用

2.1.3 試薬の精製 試料約5gを50%エタノール100 mlに溶かした溶液を、陽イオン交換樹脂柱 (Amberlite IR 120) 及び陰イオン交換樹脂柱 (Dowex 1-8) に通し、試料中の遊離のジエタノールアミン及び脂肪酸を除去した後、溶媒を蒸発させて精製試料とした。

2.1.4 ラウリン酸ジエタノールアミドの合成⁴⁾ ジエタノールアミン 4.5 g (0.045 mol) をかき混ぜ機、滴下漏斗、温度計を取り付けた 100 ml の三口フラスコにとり、クロロホルム 10 ml を加えて溶かす。フラスコを冷却し、反応液温度を (15~20) °C に保つように、ラウロイルクロリド 3.3 g (0.015 mol) をクロロホルム 5 ml に溶かした溶液を滴下漏斗よりゆっくり加える。更に

10分間かき混ぜた後、反応液を分液漏斗に移し、5%硫酸ナトリウム溶液で中性になるまで洗浄する。クロロホルム層を分離し、クロロホルムを留去した後残留物はリグロインで数回再結晶する。mp 43°C 白色結晶

2.2 装置及び操作条件

装置：島津製水素炎イオン化検出器付き GC-5A 型
分離カラム：2% OV-1/Chromosorb W DMCS {(80
~100) メッシュ}，1m×3 mm，ステンレススチール製
カラム温度：(80→250) °C
昇温速度：8°C/min
注入口温度及び検出器温度：270°C
キャリヤーガス：窒素ガス，75 ml/min

2.3 実験方法

2.3.1 TMS 化 試料約 50mg を共せん小試験管にとり、アセトニトリル 1 ml を加えて溶かし、BSA 0.2 ml を加え、(70~80) °C の水浴中で 10 分間加温した。

2.3.2 加水分解 2.1.3 で得た精製試料約 50mg を 50 ml のナシ型フラスコにとり、6N 塩酸 3 ml を加え約 130°C の油浴中で 1 時間還流して加水分解した。反応液はロータリーエバボレーターで蒸発濃縮し、デシケーター中で乾燥した後アセトニトリル 1 ml 及び BSA 0.2 ml を加えて TMS 化した。

3 結果及び考察

3.1 TMS 誘導体の分析

市販の脂肪酸ジエタノールアミド型非イオン界面活性剤は、脂肪酸 1 mol とジエタノールアミン 2 mol を (150~170) °C で加熱縮合して合成され、脂肪酸ジエタノールアミド 1 mol とジエタノールアミン 1 mol の混合物であるといわれている⁵⁾。この市販の試料を 2.3.1 の方法で直接 TMS 化し、GC を行ったときのクロマトグラムを Fig. 1 に示す。試料中に含まれている遊離のジエタノールアミン（ピーク①）及び脂肪酸（ピーク②、③、④、⑤、⑥、⑦、⑧）とともに脂肪酸ジエタノールアミド（ピーク⑨、⑩、⑪、⑫、⑬、⑭、⑮）のピークが認められた。

2.1.3 の方法で精製した試料を TMS 化して GC を行うと、ジエタノールアミン及び脂肪酸のピークは消失し、Fig. 2 に示したように脂肪酸ジエタノールアミドのピークだけを描くことができる。ピーク⑪は、ラウリン酸ジエタノールアミドのピークであり、その前後に見られる 6 個のピークは、鎖長の異なる脂肪酸のジエタノールアミドのピークである。従って保持温度 (170~250) °C の範囲に現れる 7 個のピークの大きさを測定すること

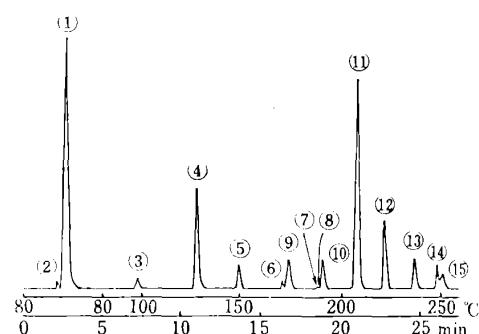


Fig. 1 Gas chromatogram of a commercial fatty acid diethanolamide

① Diethanolamine; ② Octanoic acid; ③ Decanoic acid; ④ Lauric acid; ⑤ Myristic acid; ⑥ Palmitic acid; ⑦ Oleic acid; ⑧ Stearic acid; ⑨ *N,N*-Diethanoloctanamide; ⑩ *N,N*-Diethanoldecanamide; ⑪ *N,N*-Diethanolauramide; ⑫ *N,N*-Diethanolmyristamide; ⑬ *N,N*-Diethanolpalmitamide; ⑭ *N,N*-Diethanololeamide; ⑮ *N,N*-Diethanolstearamide

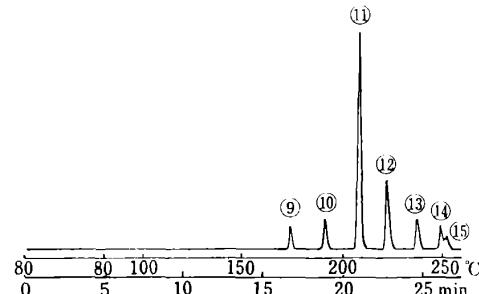


Fig. 2 Gas chromatogram of the purified fatty acid diethanolamide by ion exchange resin
Peak numbers are the same as cited in Fig. 1.

によって、構成脂肪酸の鎖長の分布を知ることができる。

3.2 加水分解生成物の分析

アミド結合を切って脂肪酸とジエタノールアミンを生成させ、生成物の GC を行って脂肪酸のピークを測定する方法によっても、3.1 と同様に、脂肪酸の鎖長分布の決定をすることは可能であり、この方法のほうが分析時間は長くかかるが、標準試料の入手が容易であるから、アルキル基の同定、定量を簡単に行いうるという点では有利である。

既に著者らは、エステル型非イオン性界面活性剤¹⁾ や陽イオン性界面活性剤⁶⁾ の分析法として水素化アルミニウムリチウムを用いる還元分解法を提案したが、この方法はアミド型非イオン性界面活性剤のアミド結合を切る場合にも適用することが可能であると考えられる。酸アミドの水素化アルミニウムリチウム還元の正常反応は、

カルボニル基がメチレン基にまで還元されてアミンを生成する反応であるが、アミド基の窒素に立体障害の大きい基が結合している場合には、反応条件によって C-N 結合が還元的に切断されジエタノールアミンと高級アルコールが生成するからである。アミド結合切断のもう一つの方法は加水分解法である。前者の方法については後日報告することにし、ここでは後者の方法によって得られた結果について述べる。

Gross ら³⁾は 8% 塩酸-メタノールで 4 時間以上還流して分解した後、石油エーテルで抽出して脂肪酸メチルエステルとアルカノールアミンを得、これらを別々に分析する方法を採用している。著者らは 2.3.2 に述べたように少量の 6N 塩酸を用い 1 時間還流して加水分解し、生成したジエタノールアミンと脂肪酸を同時に TMS 誘導体に変えて GC を行う方法を採用した。Fig. 3 に示すように 1 時間還流で加水分解は完全であり、ジエタノールアミン及び脂肪酸のピーク以外は認められなかった。

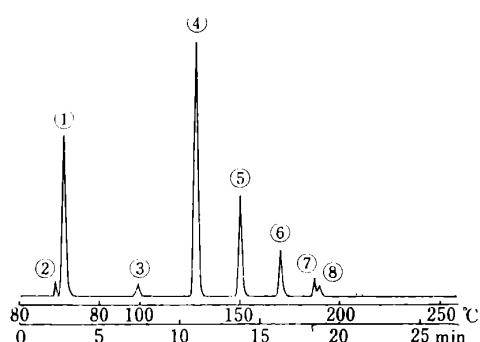


Fig. 3 Gas chromatogram of hydrolysis products of the fatty acid diethanolamide

Peak numbers are the same as cited in Fig. 1.

3.3 ジエタノールアミン TMS 誘導体のピーク

ジエタノールアミン TMS 誘導体のピークは Fig. 1 及び Fig. 3 に示したように、カラム温度 80°C で保持時間 2.8 分に流出している。しかしジエタノールアミンを脱水アセトニトリル中で BSA で TMS 化した直後には保持時間 6 分にピークが認められた。このピークは、試料を溶媒で希釈するかあるいは空気中に放置しておくと、保持時間 2.8 分に完全にシフトする。更に N-TMS 化は困難であるとされているヘキサメチルジシラザン・トリメチルクロルシランでジエタノールアミンを TMS 化した場合には、保持時間 2.8 分にピークが認められた。以上の実験事実から、ジエタノールアミンの BSA による TMS 化では、2 個の水酸基及びアミノ基がすべ

て TMS 化されるが (このものの保持時間は 6 分), N-トリメチルシリル基は不安定で、わずかの水分でトリメチルシリル基が脱離し、容易に *O,O*-ビス (トリメチルシリル) ジエタノールアミン (保持時間 2.8 分) に変化する考えることができる。

4 結 言

脂肪酸ジエタノールアミド型非イオン界面活性剤は、直接 TMS 誘導体に変えてカラム温度 (80~250) °C で昇温 GC を行うことによって分析可能であった。更に加水分解によってアミド結合を切断した後 TMS 化する方法についても検討し、比較的短時間で簡単に分析できることが分かった。これらの方法のいずれかを行うことにより、疎水性基の鎖長分布の定量及び親水性基のタイプの決定を簡単に行うことができる。

終わりに、本研究の機会を与えて頂いた国立衛生試験所大阪支所長朝比奈晴世氏、薬品部長持田研秀氏及び試料を提供して頂いた第一工業製薬株式会社に感謝します。

文 献

- 1) 小島次雄, 岡 恒: 工化, **70**, 448 (1967).
- 2) S. Lee, N. A. Puttnam: *J. Amer. Oil Chemists' Soc.*, **42**, 744 (1965).
- 3) F. C. Gross, J. H. Jones: *J. Ass. Offic. Anal. Chem.*, **49**, 1192 (1966).
- 4) J. R. Trowbridge, R. A. Falk, I. J. Krems: *J. Org. Chem.*, **20**, 990 (1955).
- 5) 若林他家男: “新しい界面活性剤”, 新しい合成化学 8 卷, p. 85 (1965), (共立出版).
- 6) 小島次雄, 岡 恒: 工化, **71**, 1844 (1968).

☆

Gas-liquid chromatographic analysis of fatty acid alkanolamides. Hisashi OKA* and Tsugio Kojima** (*National Institute of Hygienic Science, Osaka Branch, 6, Hoenzaka-machi, Higashi-ku, Osaka-shi, Osaka; **Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Kyoto University, Yoshidahon-machi, Sakyo-ku, Kyoto-shi, Kyoto)

Two procedures have been presented for the analysis of fatty acid alkanolamides by a programmed temperature gas-liquid chromatography. In the direct method, the samples were converted directly to trimethylsilyl derivatives with *N,O*-bis(trimethylsilyl)acetamide(BSA) and the products were analysed on a column (1m × 3mm) packed with 2% of OV-1 on Chromosorb W DMCS {(80~100) mesh} and operated with temperature programming from 80°C to 250°C at 8°C/min. Using the peaks of fatty acid alkanolamides, the distribution of long alkyl groups can be determined. In the hydrolysis method, the samples were hydrolysed with 6N hydrochloric acid. The resulting amine and fatty acids were converted simultaneously to trimethylsilyl derivatives with BSA and chromatographed in the same

manner as the direct method. Using the peaks of fatty acids, the distribution of long alkyl groups in the original amide sample can be easily determined. These procedures have been applied successfully for determining the type of hydrophilic groups and the composition of hydrophobic groups of fatty acid alkanolamide type non-ionic surfactants.

(Received June 9, 1976)

Keywords

Fatty acid alkanolamides

Gas chromatography

Surfactant

カーボンチューブ・アトマイザーによる海水懸濁物中のカドミウムの定量

平田 静子, 滝村 修*

(1976年4月23日受理)

海水中の懸濁物 (SS) は一般には数 ppm と少なく、11程度の試水中に含まれる SS 中のカドミウムを原子吸光法で測定することは、その感度からみて一般的に不可能に近い。カーボンチューブ・アトマイザーを用いるフレームレス原子吸光法により、SS 中の極微量のカドミウムを定量する方法を検討した。海水をミリポアフィルターで汎過し、フィルター上の SS をフィルターとともに酸処理して得た水溶液を直接、測定にかける場合には、溶液中の成分によるマトリックス効果が現れるため、重水素ランプを併用した検量線を用いて定量を行った。感度 (1% 吸収) は、重水素ランプを併用した検量線では 0.2 ppb であり、又、5回の繰り返し実験で求めた精度は、標準偏差パーセントで約 6% であった。

1 緒 言

近年、工場排水などによる海洋汚染により、沿岸海域の重金属濃度が増大し、種々の問題を起こしている。これらの問題を解決するためには、沿岸海域における重金属の挙動を追跡する必要がある。その一つとして、河川供給物が、海底たい積物となる輸送過程の中間物質ともいべき SS 中の重金属濃度を知ることは重要である。底質中に含まれるカドミウムの測定においては、試料を多量に用いることで目的を達することができる。しかし、海水の場合には、SS は一般には数 ppm レベルで非常に少なく、多量の SS を集めるためには長時間を要する。最近、実用化されはじめたカーボンチューブを用いるフレームレス原子吸光法^{1)~3)}は、通常フレーム原子吸光法に比べて数十~数千倍の感度を持っている。しかしながら、共存塩の影響、特にアルカリ金属塩やアルカリ土類金属塩⁴⁾が多量に共存する場合には、それらの影響

を受けやすい欠点がある。従って、海水のような試水中に多量の塩類を含む溶液に対しては、溶媒抽出法⁵⁾やイオン交換法⁶⁾によって、あらかじめ共存する塩類と分離する必要がある。

本報では、ミリポアフィルターを用いて海水試料を汎過し、捕集した SS をフィルターとともに酸処理して得た水溶液をフレームレス原子吸光分析に供試して、SS 中のカドミウムを定量する方法を検討した。この際、汎過時に SS とともにフィルター上に残る塩分（主に塩化ナトリウム）による分子吸収や、ミリポアフィルター中の不純物によるバックグラウンド吸収がかなり大きく、かつ変動することが認められた。瞬時に原子化電流に設定した場合には、カドミウムと塩分は同時に原子化するのに対し、ランプモードを 0.5 に設定した場合には、カドミウムは塩分より低い温度で原子化する。そこで著者らは、ランプモードを 0.5 に設定し、カドミウムと塩分の吸収を分離し、かつ重水素ランプによってバックグラウンド吸収の補正を行った。又、溶媒抽出法により、塩

* 中国工業技術試験所：広島県呉市広町 15000 番地