

報 文

ガスクロマトグラフィーによるアルキルキ サントゲン酸塩の定量

大 野 幸 雄*

ガスクロマトグラフィーによる金属硫化鉱の浮遊選鉱における捕收剤として用いられるアルキルキサントゲン酸塩の純度測定の方法を検討した。C₂ ~ C₈ のアルキルキサントゲン酸塩はアセトン : 水 (2 : 1) 溶液において 4 N 塩酸で分解し, 対応するアルコールを定量的に生成する。生成アルコールを GC 法で定量し, アルキルキサントゲン酸塩の含有量を知ることができた。標準アルキルキサントゲン酸塩を用いて定量した結果, 再現精度は変動係数で 0.5% 以下であった。不純物として通常存在する硫化ナトリウム, 硫酸塩, チオ硫酸塩, 炭酸塩及びジキサントゲン類は本法に影響せず, また異性体の混合物の場合にも, その組成比を求めることができた。

緒 言

アルキルキサントゲン酸塩が鉱石の浮遊選鉱における捕收剤として重要な役割りを成していることは良く知られているところで, これまで, 溶液物性をはじめとし数多くの研究が報告されている。現行輸入関税制度においてもアルキルキサントゲン酸塩の工業的重要性を考慮し, 比較的輸入量の多い单一のエチル, イソプロピル及びアミルキサントゲン酸塩を特に暫定税率の適用対象の一つとし, 他のアルキルキサントゲン酸塩と区別して取扱っている。この為 輸入されるアルキルキサントゲン酸塩の単一性あるいは純度の確認が必要となっている。

これまでアルキルキサントゲン酸塩の定量法として, JIS 法¹⁾, ポーラログラフ法²⁾³⁾, 滴定法⁴⁾⁵⁾, 吸光度法⁶⁾⁷⁾ 及び混合蛍光剤を含むシリカゲルプレートを用いた薄層クロマトグラフ⁸⁾などが報告されているが, これらの方法ではアルキルキサントゲン酸塩は一括して定量されるため 混合アルキルキサントゲン酸塩の組成分析を必要とする場合には適用できない。また, 定量操作に酢酸カドミウム¹⁾や水銀塩⁴⁾を用いるものもあり公害要因となり易い点も考えられる。著者は, アルキルキサントゲン酸塩が酸分解で定量的に対応するアルコールを生成することに着目し, 新たにガスクロマトグラフィーによるアルキルキサントゲン酸塩の間接定量法を開発し, 実際の

輸入試料の分析に応用して良好な結果が得られたので報告する。

2 実験方法

2・1 試料

標準アルキルキサントゲン酸塩は東京化成 KK 製, 試薬特級及び 1 級のメチル, エチル, n- プロピル, iso- プロピル, n- ブチル及び n- アミルキサントゲン酸カリウムを Dewitt ら¹⁰⁾ の方法で 2 回再結晶して精製し, 50 ~ 6 時間真空乾燥したものである。輸入試料は Dow chem . Co 製, エチルキサントゲン酸ナトリウム及びカリウム, アミルキサントゲン酸カリウムの 3 種を用いた。また, 検量線作成用の標準アルコールのうち, iso- ブチル, n- ブチル, iso- アルミ及び n- アミルアルコールは東京化成 KK 製, 試薬特級のもの, n- プロピルアルコール (アミノ酸配列分析用) 及びエチルアルコール (精密分析用) は和光純薬 KK 製のもので, あらかじめガスクロマトグラフィーにより純度を確認して使用した。検量線作成用標準溶液は, 標準アルコールを 0.7 ~ 1.8 g の範囲で 10 ml のメスフラスコに正確にはかりとり, これに内部標準に用いる標準アルコールをそれぞれ 0.1 g 正確に加え, 全量をアセトン : 水 (2 : 1) の混合溶媒で 10 ml に定容して調製した。

2・2 装置

ガスクロマトグラフは島津 GC- 5 APF で, カラムは chro-

* 大蔵省関税中央分析所 千葉県松戸市岩瀬 531

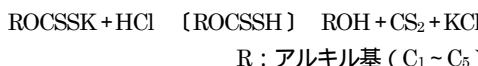
mosorb GAW, DMCS, 80~100 メッシュを固定相担体とし, これに PEG-20M を 5% コーティングしたものを充填した長さ 4m, 内径 3mm のガラスカラムを用いた。カラム温度は定量成分によって 70~90℃ に, また注入口温度も 150~200℃ に選択した。ピークの検出は FID 方式, ピーク面積の測定は島津デジタル積算計 ITG-2A を用い, 積算条件は定量時におけるピークの分離性状及びピークの形状より Thresh old (μv): 1, Delay(sec): 0, Peak detector (μv/min): 30, Digital: 100, Noise level: M を選び測定した。

アルキルキサントゲン酸塩の酸分解生成物の確認は, 日立質量分析計(R MU-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。分離条件は, ガスクロマトグラフィーの測定条件に近似させ, また, 質量スペクトルの測定はイオン加速電圧 1.8KV, イオン化電圧 70eV, 電子電流 60 μA, イオン源温度 220℃ の条件によった。

3 実験結果及び考察

3・1 アルキルキサントゲン酸塩の酸分解生成物

アルキルキサントゲン酸塩は酸によって容易に分解し, 次式に従いアルキル基に対応するアルコールを生成することが知られている⁹⁾。



したがって, この分解反応が定量的に進行し, 且つ, アルコールの異性化などが起らない場合には, 生成したアルコールをガスクロマトグラフィーで定量することによってアルキルキサントゲン酸塩の含有量は容易に計算できる。そこで, C₁~C₅ の標準キサントゲン酸カリウムを Fig 1 によって酸分解し, ガスクロマトグラフィー及び GC-MS 法で生成アルコールの検索を行った。分解条件は定量操作を考慮して設定し, 希釈用溶媒は反応生成物とくに二硫化炭素を完全に溶解し均一溶液を得るためにアセトン:水(2:1)の混合溶媒を用いた。

分解液のガスクロマトグラムを Fig 2 に示した。各ピークの同定は標準アルコールの保持時間と対照し, さらに質量スペクトルから行った。この結果から, C₂~C₅ の標準アルキルキサントゲン酸カリウムは酸分解でアルキル基に対応するアルコールをそれぞれ生成し, 异性化などに起因する副反応物のピークは全く認められなかった。また, n-プロピルアルコールを内部標準として添加し, エチル, プチル及び n-アミルキサントゲン酸カリウムの酸分解を行った結果も生成アルコールとのピーク面積比には経時変化が認められず, この分解反応は酸の添加と

A Alkylxanthogonate (0.3-0.4g)

Dissolve with 2ml of acetone: water(2:1) solution in 10 ml flask

Add 0.7ml of 4N HCl solution

Neutralize with 1-2 drops of conc. NH₄OH solution

(Add 0.1g of internal standard alcohol)

Filled to 10 ml with acetone: water(2:1) solution

Inject to gas chromatograph

Fig.1 Procedure for acid decomposition of alkylxanthogenates.

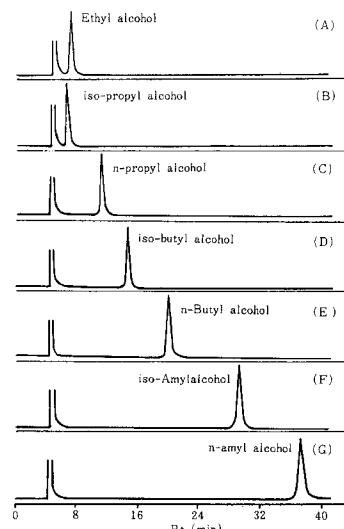


Fig.2 Gas chromatograms of acid decomposition product of alkylxanthogenates.

Column: PEG-20M, 5% Chromosorb GAW DMCS.4m

Temp: Column, 70℃, Inj., 150

A: Potassium ethylxanthogenate.

B: Potassium iso-propylxanthogenate.

C: Potassium n-propylxanthogenate.

D: Potassium iso-butylxanthogenate.

(E) Potassium n-butylxanthogenate.

(F) Potassium iso-amylxanthogenate.

(G) Potassium n-amylxanthogenate.

同時に起るものと考えられる。

3・2 検量線の検定と標準アルキルキサントゲン酸塩の回収率

ガスクロマトグラフィーによりアルキルキサントゲン酸塩の酸分解で生成するアルコールを定量する際の内部標準物質には、安定性、純度、保持時間及び相対モル感度などを考慮し、エチル、iso-プロピル、iso-ブチル及びn-ブチルキサントゲン酸塩の定量の場合にはn-プロピルアルコールを、また、n-アミル及びiso-アミルキサントゲン酸塩ではiso-ブチルアルコールを用いた。これらのアルコールを内部標準に用いて調製した検量線用標準液を1μlずつ3回ガスクロマトグラフに注入し、面積比を求めて作成した検量線をFig. 3に示した。重量比とデジタル積算計で求めた面積比との関係を、各回帰直線の

t検定及び一元配置法による分散分析を行って検討し、Table 1に示した。

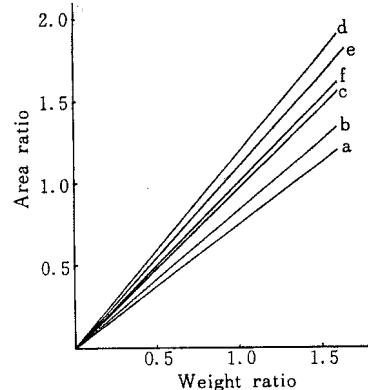


Fig.3 Calibration curve
a~f are the same as cited in Table 1

Table 1 Test of regression line

No.	Alcohol (Int. standard)	Regression line	σ	t-Test* (P=5, $t_a = \frac{\sigma}{\sigma_{\text{st}}}$)	F-Test** (P = 5)	Range of Weight ratio
a	Ethyl (n-Propyl)	$Y = 0.7498X + 0.0026$	0.018	0.14	4.22 ^a	0.7~1.5
b	iso-Propyl (n-Propyl)	$Y = 0.8353X - 0.0045$	0.040	0.06	0.43 ^b	0.4~1.5
c	n-Propyl (n-Butyl)	$Y = 0.9568X + 0.0081$	0.003	1.06	0.23 ^a	0.7~1.5
d	iso-Butyl (n-Propyl)	$Y = 1.1908X - 0.0059$	0.002	1.95	3.40 ^a	0.5~1.4
e	n-Butyl (n-Propyl)	$Y = 1.1217X - 0.0104$	0.004	1.69	2.86 ^a	0.7~1.6
f	iso-Amyl (iso-Butyl)	$Y = 1.0152X - 0.0116$	0.007	0.96	0.16 ^b	0.7~1.6
f	n-Amyl (iso-Butyl)	$Y = 1.0119X - 0.0104$	0.003	2.06	2.94 ^a	0.7~1.7

*t-Distribution table(P = 5, n = 5) : 2,571

**F-Distribution table(P = 5), a : $F_{\frac{1}{2}}^2 = 4.4590$, b : $F_{10}^3 = 3.7083$

すなわち、いずれの検定値もこの測定条件においては5%有意水準におけるt-値およびF-値より小さく、回帰からの偏差は同一濃度における繰り返しの誤差以上に大きくなく、したがって、測定範囲における重量比と面積比の関係は原点を通る直線とみなせるものと考えられる。

つぎに、標準アルキルキサントゲン酸塩を用い、3・1の条件で分解し、生成したアルコール類をそれぞれ定量し、これらのキサントゲン酸塩から生成するアルコールの理論量と比較して回収率を求めTable 2に示した。

これらの結果から、アルキルキサントゲン酸塩は3・1の条件で完全に分解し、それぞれアルキル基に対応するアルコールを生成する。また、このアルコールはガスクロマトグラフィーにより標準偏差0.55%以下でいずれの場合も精度よく定量できることが判明した。

3・3 共存成分の影響

浮遊錫鉛剤の原料として用いられる工業用のアルキル

キサントゲン酸塩中には合成過程で副成する不純物として硫酸化ナトリウム、硫酸塩、チオ硫酸塩、炭酸塩などを含んでいる^{6,9}。また、長期保存の製品では空気酸化で生成したジキサントゲン $[(ROCS)_2S_2]^{9)}$ あるいはジキサントゲン酸塩 $[(ROCS)_2M]^{6)}$ などを含む場合が考えられる。これらの不純物のうち、無機のうるさい化合物は含有量に関係なく影響を受けない。このことは吸光度法⁶⁾とくらべ本法の特長と考えられる。これに対し、ジキサントゲンやジキサントゲン酸塩は酸分解でアルコールを生成する可能性があった。そこで、過硫酸カリウム酸化法⁹⁾で合成したアルキルジキサントゲンを用いて検討した結果、これらの化合物は本法の酸分解条件では殆んど分解されないことが判明した。なお、アルキルジキサントゲンはアセトン:水(2:1)の混合溶媒に難溶であることも分解反応を抑制するのに役立っているものと考える。一方、ジキサントゲン酸塩は酸分解で容易に対応するアルコールを生成した。実際、輸入エチルキサント

Table 2 Recovery of standard alkylxanthogenate

Potassium alkylxanthogenate	Sample taken(g)	Alcohol			σ	C. V. (%)
		Theoretical(g)	Found(g)	Recovery (%)		
Ethyl	0.3815	0.1096	0.1090	99.5	0.28	0.28
	0.4130	0.1187	0.1180	99.4		
	0.4011	0.1153	0.1145	99.3		
	0.3169	0.0911	0.0905	99.4		
	0.4504	0.1295	0.1295	100.0		
iso-Propyl	0.3054	0.1053	0.1043	99.1	0.16	0.17
	0.3421	0.1179	0.1172	99.4		
	0.3634	0.1253	0.1244	99.3		
	0.3967	0.1368	0.1357	99.3		
	0.3468	0.1196	0.1184	99.0		
n-Propyl	0.3091	0.1066	0.1056	99.1	0.55	0.55
	0.3507	0.1209	0.1202	99.4		
	0.3199	0.1103	0.1097	99.5		
	0.3900	0.1345	0.1353	100.6		
	0.3346	0.1154	0.1145	99.3		
iso-Butyl	0.3254	0.1281	0.1280	99.9	0.28	0.28
	0.3088	0.1215	0.1213	99.8		
	0.3386	0.1333	0.1331	99.8		
	0.3629	0.1428	0.1423	99.6		
	0.3118	0.1227	0.1217	99.2		
n-Butyl	0.3269	0.1287	0.1280	99.9	0.31	0.31
	0.3281	0.1291	0.1285	99.5		
	0.3172	0.1248	0.1250	100.2		
	0.3440	0.1354	0.1347	99.5		
	0.2926	0.1152	0.1146	99.5		
n-Amyl	0.2880	0.1254	0.1259	100.4	0.31	0.31
	0.3016	0.1314	0.1314	100.0		
	0.3241	0.1412	0.1416	100.3		
	0.3151	0.1373	0.1370	99.8		
	0.3498	0.1524	0.1520	99.7		

ゲン酸ナトリウム、カリウム及びアミルキサントゲン酸カリウム中の不純物を明らかにするため、これらを室温でアセトン抽出し、不溶物を分離して赤外吸収スペクトル法及びX線回折法で検討した。赤外吸収スペクトルの一例はFig. 4に示すように、不溶物の主体はいずれも炭酸ナトリウム、硫酸ナトリウムであった。また、試料をエチルエーテルで6時間抽出すると0.1~0.3%程度の抽出物が得られた。抽出物を薄層クロマトグラフィーにより分離し、赤外吸収スペクトルで同定した結果それぞれ、エチルジキサントゲン、アミルジキサントゲンであることが判明し、ジキサントゲン酸塩は検出されなかった。これらの結果から、本法では合成過程や空気酸化で生成

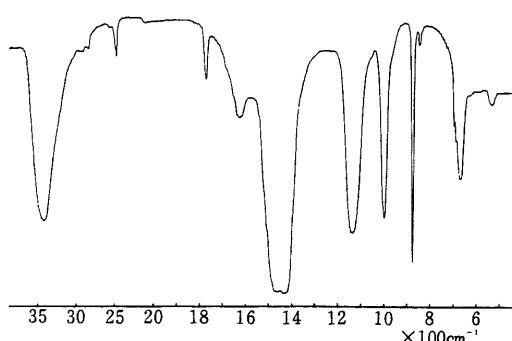


Fig. 4 Infrared spectrum of acetone extraction residue of potassium ethylxanthogenate (KBr disc method).

報文 ガスクロマトグラフィーによるアルキルキサントゲン酸塩の定量

Table 3 Analysis of imported alkylxanthogenates.

Alkylxanthogenate	Taken (g)	Found (g)	Found (%)	σ	C. V. (%)
Sodium ethylxanthogenate	0.4201	0.4000	95.2	0.46	0.49
	0.4132	0.3921	94.9		
	0.4280	0.4084	95.4		
	0.3327	0.3145	94.5		
	0.3718	0.3505	94.3		
Potassium ethylxanthogenate	0.3983	0.3815	95.7	0.18	0.17
	0.4572	0.4397	96.0		
	0.4547	0.4355	95.7		
	0.3952	0.3805	96.1		
	0.4615	0.4407	95.9		
Potassium amylyxanthogenate	0.5436	iso-, 0.2176	40.0	iso : 0.09 n : 0.16	iso : 0.22 n : 0.31
		n-, 0.2924	53.8		
	0.6698	iso-, 0.2668	39.8		
		n-, 0.3596	53.7		
	0.5410	iso-, 0.2151	39.8		
		n-, 0.2912	53.7		
	0.5540	iso-, 0.2209	39.9		
		n-, 0.2959	53.4		
	0.5812	iso-, 0.2313	39.8		
		n-, 0.3133	53.7		

する不純物の影響は特に考慮する必要がないものと考えられる。しかし、ジキサントゲン酸塩が存在する場合は、あらかじめ、エチルエーテル、四塩化炭素などでこれらを分離後、酸分解法を行う必要がある。

3・4 輸入アルキルキサントゲン酸塩の分析

輸入されたエチルキサントゲン酸ナトリウム、カリウム及びアミルキサントゲン酸カリウムを用い、3・2により定量しその結果をTable 3に示した。

これらの結果から、アルキルキサントゲン酸塩はいずれも標準偏差 0.5, 变動係数 0.5%以下の精度で定量することができた。なお、輸入アミルキサントゲン酸カリウ

ムは n- 体, iso- 体の混合物で、試料の赤外吸収スペクトルや NMR スペクトルからは異性体の混合物であることの判定が困難であったが、塩酸分解物のガスクロマトグラフィーでこの確認ができた。

本法は、分解操作を必要とするが、従来法では不可能であった混合アルキルキサントゲン酸塩の定性、定量分析ができる点に特長があるものと考えられる。

終りに、本研究を行うにあたり、種々の御助言をいただいた当所、第2分析室長、出来三男博士、第3分析室長、三輪三郎氏に感謝いたします。

(本研究の一部は第11回税関分析研究発表会で発表し、また、分析化学に投稿中のものである。)

文 献

- 日本規格協会: JIS-K3410 (1955).
- S. C. Sun, R. T. Holzmann: *Anal. chem.*, **29**, 1298 (1957).
- 佐々木弘、臼井進之助: 日鉱業会春季大会講演要旨集 225 (1974).
- L. Kekedy, F. Makkay: *Ser. chem.*, **9**, 55 (1964), C. A. **61**, 12641g.
- A. L. Lincii: *Anal. chem.*, **23**, 293 (1951).

- 6) A. L. J. Rao, S. Singh : *Ind. J. chem.*, **11** 1072 (1973).
- 7) J. Dyer, L. H. Parter : *Macromolecules* 111 (1969).
- 8) H. Nakamura, Z. Tamura : *J. of chromato.*, **96** 211 (1974).
- 9) Kirk-oth-mer : *Encyclopedia of chemical technology* vol 22 420 Interscience (1966).
- 10) C. C. Dewitt, E. E. Roper : *J. Am. chem. Soc.*, **54** 414 (1932).

Determination of Alkylxanthogenates by Gas Chromatography

Yukio ŌNO*

*Central Customs Laboratory, Ministry of Finance, 531, Iwase, Matsudo-shi, Chiba-ken, Japan.

Gas chromatographic determination of alkylxanthogenates used as collector in the flotation of metallic sulphide ores has been investigated. Alkylxanthogenates of C₂ to C₅ were decomposed to liberate alcohols quantitatively by 4N HCl in acetone:water (2:1) solution. From the amount of alcohol which was determined by gas chromatography, the alkylxanthogenate content was obtained. In the case of standard alkylxanthogenates, the reproducibility of this method was below 0.5% as coefficient of variation.

Impurities like sodium sulphide, sulphates, thiosulphates, carbonates and dixanthogenes do not interfere. Moreover, compositional analysis of mixture of isomers was possible in this method.

Received Sep. 13, 1975