

報 文

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(第 2 報)* - 輸入品分析への応用

大 野 幸 雄 **, 葉 山 良 子 ***, 三 輪 三 郎 **

熱分解ガスクロマトグラフィー及び熱分解 GC - MS 法を併用した迅速分析法の輸入試料への応用について検討した。界面活性剤、殺菌剤、繊維処理剤及びメッキ添加剤として輸入された第 4 級アンモニウム塩の親油基の分布及び構造解析において、これらの分解能成物はすべて OV - 101 カラムによって完全に分離でき、質量スペクトルによる熱分解生成物の同定は容易であった。水酸化物の熱分解ではハロゲン化物と異なりランダム分解が進行することが認められ、また、均染剤として用いられるジベンジル型のジメチルアンモニウム塩もベンザルコニウム塩と同じ機構で分解の起ることが明らかになった。

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もち、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)~7)}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なう方法が Metcalfe⁸⁾、 Grossi⁹⁾及び宇野ら^{10)~12)}により報告され実用化に至っている。最近、高速液体クロマトグラフィーによる第 4 級アンモニウム塩の分離、定量の報告¹³⁾もみられるが、熱分解法は特殊な分解装置を用いずにオンカラムで行える簡便さがあるため、第 4 級アンモニウム塩の純度、親油基分布を知る上で極めて有用な方法と考えられる。著者らは既報^{1)~4)}において、熱分解 GC - MS 法を併用した第 4 級アンモニウム塩の分析法を検討し、塩化ベンザルコニウムについて新たな熱分解様式の存在を明らかにした。ここでは塩化物と水酸化物の熱分解機構を比較、考察すると共に、

種々の輸入品の分析に本法を応用して、適用上の諸問題を検討した。

2 実験方法

2・1 試 料

実験に供した主な第 4 級アンモニウム塩は前報¹⁴⁾で用いたものと同一であり、熱分解構造の検討には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°で真空乾燥後赤外吸収スペクトル及び NMR スペクトルを測定して合成過程に伴なう不純物が存在しないことを確認して用いた。輸入試料は、繊維柔軟剤、メッキ添加剤、界面活性剤あるいは染色用均染剤などに使用するため輸入されたもので、これらはいずれも関税率表上の分類のために構造の究明あるいは組成分析を必要としたものである。

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、カラムはクロモソルブ 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 50~200, 100~280 の温度範囲を選び 4

* 前報は大野幸雄、葉山良子、田中誠之: 分析化学, 25, 736 (1976)

** 大蔵省関税中央分析所 271 松戸市岩瀬 531

*** 横浜税關輸入部分析室 231 横浜市中区海岸通り 1 の 1

/min の昇温速度によつた。試料注入口温度はアルキルトリメチルアンモニウム塩で 250^o , その他の場合は 300^o とし, 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 を用いた。熱分解生成物の質量スペクトルは, 日立質量分析計 RMU - 6E に K - 53 型ガスクロマトグラフを接続した GC - MS 計を用いた。GC - MS 計における熱分解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 1.8kV, イオン化電圧 70eV, 電子電流 60 μA, イオン源温度 220^o である。

3 実験結果及び考察

3・1 第4級アンモニウム塩と水酸化物の熱分解

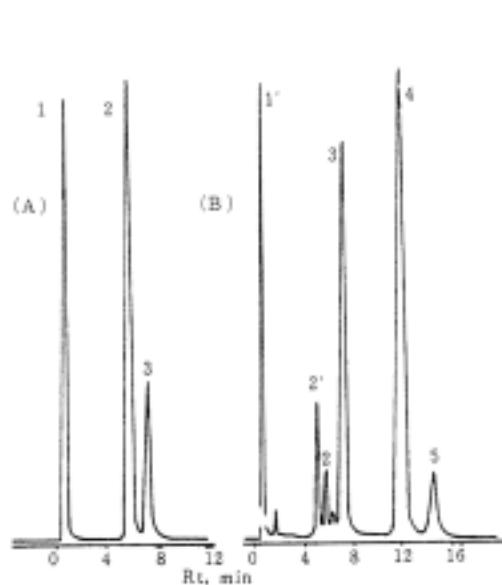


Fig.1 Pyrolysis gas chromatograms of benzyltrimethyl ammonium chloride(A) and hydroxide(B)

Column: OV - 101.5% Chromosorb GAW/

DMCS, 2 m

Temp. Column, 90^o, Inj., 300

Peak 1: Methyl chloride, Trimethylamine

1': Methyl alcohol Trimethylamine

2: Benzylchloride

2': Benzyl methyl ether

3: Benzylidemethylamine

4: N, N - Dimethylphenylethylamine

関税率表においては第4級アンモニウム塩とその水酸化物は区別して取扱っているため, 両者の識別は重要である。これまで, この区別にイオン交換法を利用してハロゲンイオンを検索したり, あるいは解離度の比較などを検討してきたがいずれも画一的に行なうことは困難であった。Fig.1 及び Fig.2 は塩化ベンジルトリメチルアンモニウムと水酸化ベンジルトリメチルアンモニウムの熱分解ガスクロマトグラムと分解生成物の質量スペクトルである。塩化物では次の構造で分解し, それぞれの生成物は質量スペクトルから確認できた。すなわち, この塩化物も塩化ベンザルコニウムと同じ様式で分解が進行することが判明した。

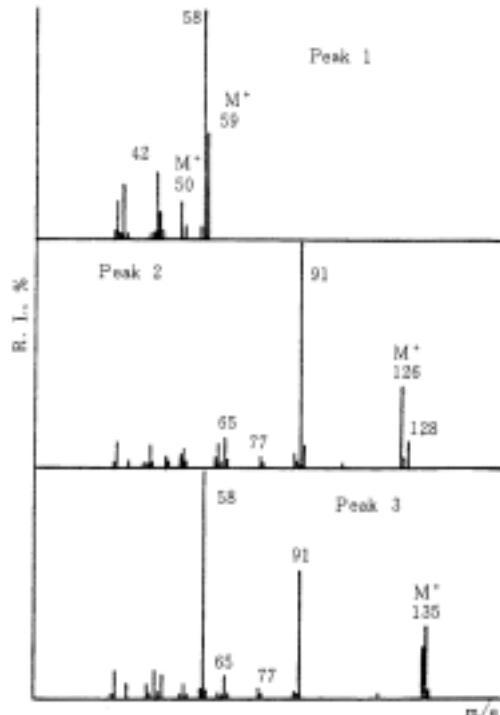


Fig.2 - A Mass spectra of pyrolyzates of benzyltrimethyl ammonium chloride
The peak numbers are the same as cited in Fig.1(A).

Peak 1: Methylchloride, Trimethyl - amine

2: Benzylchloride

3: Benzylidemethylamine

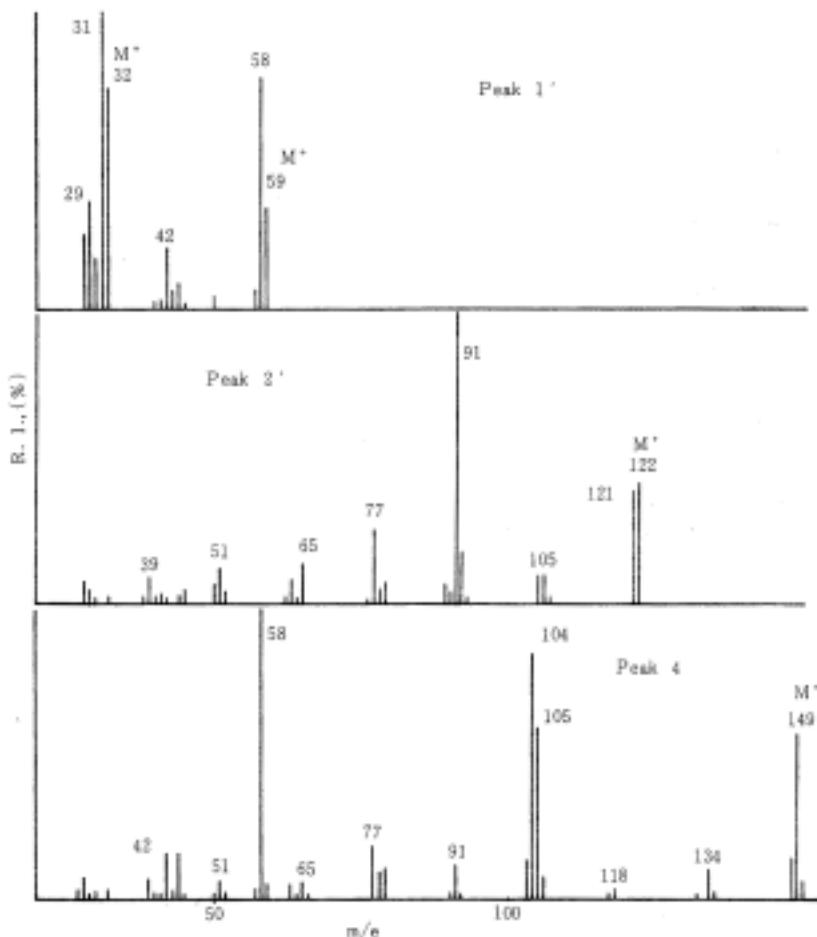


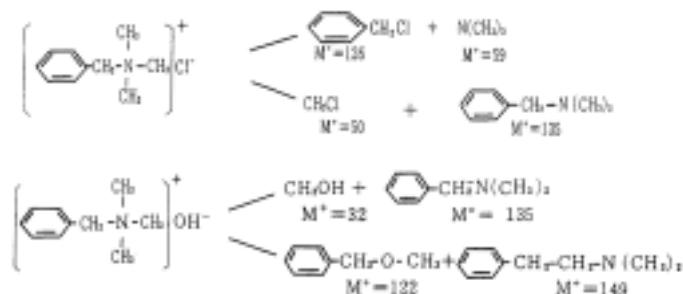
Fig.2 - B Mass spectra of pyrolyzates of benzyltrimethyl ammonium hydroxide

The peak numbers are the same as cited in Fig.1(B).

Peak 1' : Methyl alcohol, Trimethylamine

Peak 2' : Benzyl methyl ether

Peak 4 : N, N - Dimethylphenylethylamine



これに対し、水酸化物ではメチルアルコールとベンジルジメチルアミンの生成する分解の他に、ベンジルメチルエーテルや N, N - ジメチルフェニルエチルアミンなどの生成もみられた。

このうち、ベンジルメチルエーテルや N, N - ジメチルフェニルエチルアミンなどは正常な分解では生成し得ないので、明らかに再結合を含んだランダム分解が起っていることを示唆する。したがって、単純な第 4 級アンモニ

ウム化合物では塩化物又は臭化物などと熱分解ガスクロマトグラムを比較するか、あるいはハロゲン化メチルとメチルアルコールのいずれが生成するかによって両者の区別が可能になるものと考えられる。

3・2 輸入品分析への応用

3・2・1 繊維処理剤の分析

Fig.3は繊維柔軟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。分解生成物は質量スペクトルによりピリジン、 C_{12} 、 C_{14} 、及び C_{16} の臭化アルキルであることを確認し、親油基分布をもつ臭化アルキルピリジニウムと判定できた。Fig.4はGC-MS法で測定した熱分解生成物の質量スペクトル及び全ガラス製間接導入系を用いて測定したFixanolの質量スペクトルである。臭化アルキルの分子イオン強度は0.5%程度で弱いが、 Br^{79} 、 Br^{81} の同位体比に準じた強度の分子イオンを示すので識別し易い。また、開裂イオンは CnH_{2n+1} イオンと $CnH_{2n}Br(n=4$ 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、これらの特徴的パターンから臭化アルキルであることは容易に判定できる。アルキル基分布をもち、

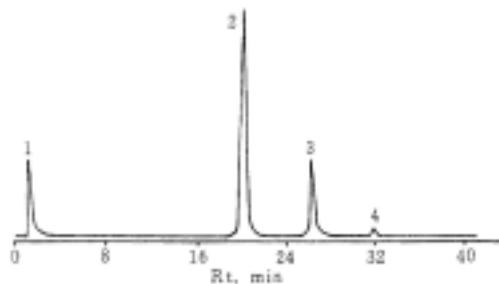


Fig.3 Pyrolysis gas chromatogram of textile softner "Fixanol"
Column: 0V - 101.5% Chromosorb CAW/
DMCS, 2 m
Temp. : Column, 100 - 280 , 4 /min
Inj., 300
Peak 1 : Pyridine
Peak 2 : Lauryl bromide
Peak 3 : Myristyl bromide
Peak 4 : Cetyl bromide

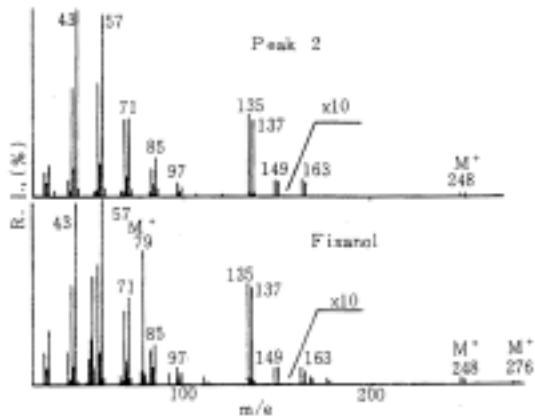


Fig.4 Mass spectra of textile softner 'Fixanol' and a pyrolyzate
The peak number is the same as cited in
Fig.3. Mass spectrum of Fixanol was measured with indirect inlet system at 230 .

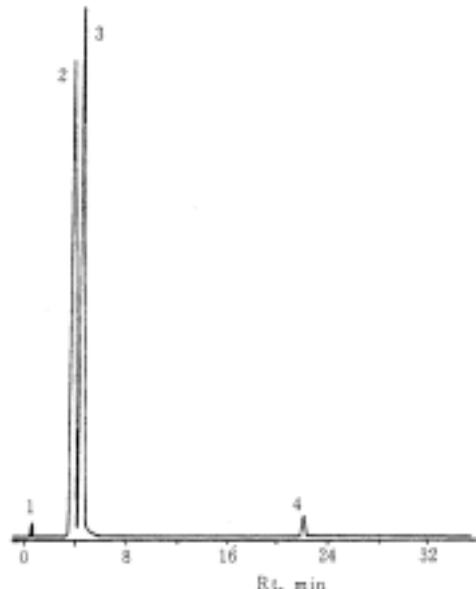


Fig.5 Pyrolysis gas chromatogram of dibenzyl - dimethyl ammonium chloride
Column : 0V - 101.5% Chromosorb GAW/
DMCS, 2m
Temp. : Column, 100 - 250 , 4 /min
Inj., 280
Peak 1 : Methyl chloride
Peak 2 : Benzyl chloride
Peak 3 : Benzylidimethylamine
Peak 4 : Dibenzylmethylamine

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はピリジンと臭化アルキルの混合した質量スペクトルが得られる。したがって、臭化アルキルの分子イオン、例えば m/e 248, 250; m/e 276, 278などを検索することにより C_{12} , C_{14} などのアルキル基分布をもつことを直接知ることができた。しかし、この目的には QM⁺ イオン強度がはるかに大きい化学イオン化法は電子衝撃法よりもはるかに有利になると考えられる。

3.2.2 均染剤の分析

カチオン染料によるポリアクリロニトリル繊維染色用

均染剤として輸入された第4級アンモニウム塩の水溶液は、赤外吸収スペクトル及びNMRスペクトルよりジベンジルジメチルアンモニウム塩と推定されたが、純度及び構造確認のために熱分解法を応用した。

ガスクロマトグラムの試料注入温度を 280 に設定し、10%水溶液を 0.2 μ l 注入して得た熱分解ガスクロマトグラムを Fig.5 に示した。主要なピークが低温部に出現するこのパターンは構造中に長鎖アルキル基が存在しないことを示唆する。GC-MS 法で測定した分解生成物の質量スペクトルを Fig.6 に示す。熱分解により試料は塩化メチル、塩化ベンジル、ベンジルジメチルアミン

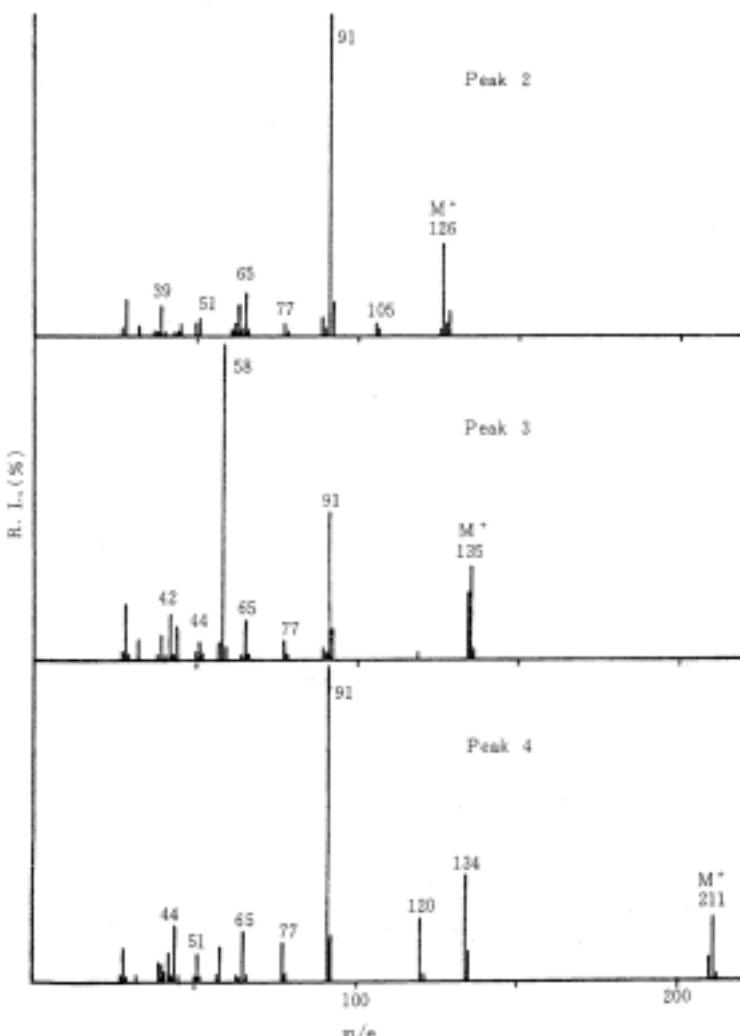
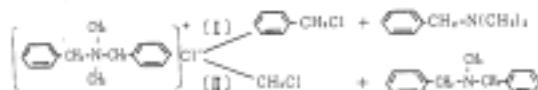


Fig.6 Mass spectra of pyrolyzates of dibenzylidimethyl ammonium chloride

The peak numbers are the same as cited in Fig.5.

Peak 2 : Benzyl chloride Peak 3 : Benzylidimethylamine Peak 4 : Dibenzylmethylamine

及びジベンジルメチルアミンを生成することが確認された。したがって、分解生成物と第4級アンモニウム塩との関係は次のような。



デジタル積算計で求めたベンジルジメチルアミンとジベンジルメチルアミンのピーク面積より()及び()の分解率を求めるとき 95:5 となり、()が主分解反応であることを示している。この分解様式は著者らが前報で明らかにした塩化ベンザルコニウムの熱分解機構に対応するものであり、また、第4級アンモニウム塩と結合した置換基ではメチル基よりもベンジル基が熱的に脱離し易いことを示し、定性分析に利用できると考えられる。このように、熱分解ガスクロマトグラフィーによって、試料中の第4級アンモニウム塩は高純度の塩化ジベンジルジメチルアンモニウムであることが判明した。

3・2・3 メッキ添加剤の分析

ニッケルメッキの添加剤として輸入されたN-(1,2-ジクロロプロピル)ビリジニウムクロライドは暗褐色の結晶で、アセトン-エチルアルコール(7:3)混合溶媒から再結晶すると白色の結晶が得られる。原試料と再結晶物のNMRスペクトルをFig. 7に示した。再結晶物のNMRスペクトルの帰属は5.80 ppm (s), 2 H, $\text{---} \text{C}=\text{CH}_2$; 7.58 ppm (s), 1 H, $\text{---} \text{CH}=\text{C}=\text{Cl}$; 8.1-9.3 ppm, 5 H ($\text{---} \text{N}^+$)となり、N-(1,2-ジクロロプロペニル)ビリジニウムクロライドと推定された。しかし、原試料のNMRスペクトルにはこれらの吸収の他に5.91, 7.15 ppmにも吸収があり、相互のプロトン比は2:1、ビリジン環プロトンに対し、7.58, 7.15 ppmの吸収強度の和が1 H, 5.91, 5.80 ppmの吸収強度の和が2 Hに相当した。そこで、これらの吸収が異性体あるいは類似した成分に基因するかを明らかにするため熱分解ガスクロマトグラフィーで検討した。Fig. 8は試料及び再結晶物の熱分解ガスクロマトグラムと分解生成物の質量スペクトルである。両者のクロマトグラムにみられるPeak 1及びPeak 3の成分は質量スペクトルによりビリジン及び1,1,2-トリクロロプロパンと同定した。Peak 2は再結晶物に殆んど現われず、Peak 3と質量スペクト

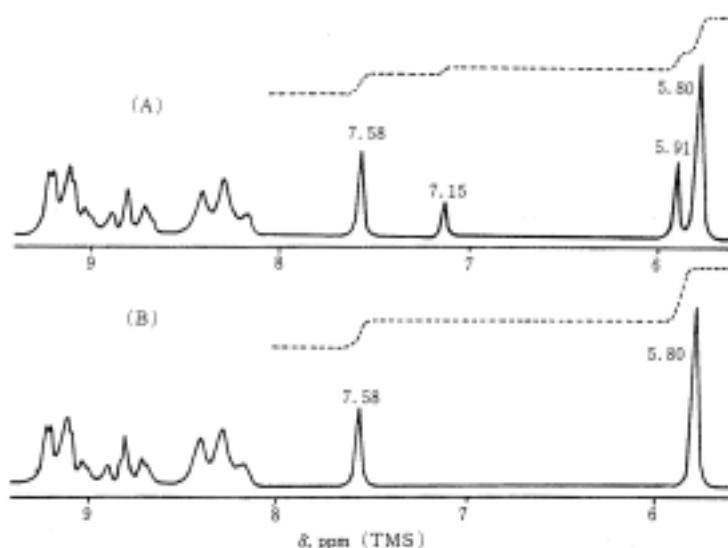


Fig.7 NMR spectra of imported alkenylpyridinium salt

A : Sample, 50 mg /ml CD₃OD

B : Purified of A by recrystallization, 50 mg /ml CD₃OD

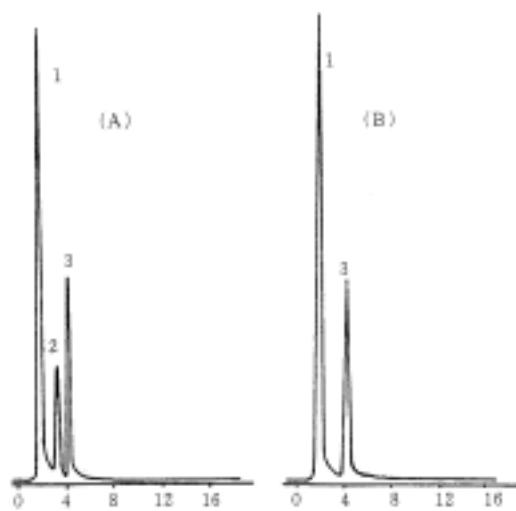


Fig.8 - A Pyrolysis gas chromatograms of N - (1, 2 - dichloropropenyl) pyridinium chloride
 A: Sample
 B: Purified by recrystallization of A
 Column: OV - 101, 5% / Chromosorb
 GAW DMCS, 2m
 Temp. : Column, 60 - 240, 4 /min,
 Inj., 280

ルに有意差が認められなかった。この結果、原試料中に
 は熱分解で 1, 1, 2 - トリクロロプロペレンを生成し、か
 つNMR的に N - (1, 2 - ジクロロプロペニル) ピリジ
 ニウム塩と異なるプロトンシグナルを示す成分が共存し、
 このようなものとして、N - (2, 3 - ジクロロプロペニル) ピリジニウムクロライドあるいは N に対し 1 位, 2
 位の炭素に結合した塩素原子の配列がシス, トランスの
 関係にある場合が考えられた。前者の化合物では熱分解
 により $\text{N} + \text{CH}_3$ の切断が起れば 1, 2, 3 - トリクロ
 ロプロペレンの生成が予想される。しかし、Peak2 の質量
 スペクトルには 1, 2, 3 - トリクロロプロペレンに顕著に
 みられる m/e 97, 99, 101 の開裂イオン¹⁵⁾ は僅かに出
 現する程度であった。そこで、熱分解の過程で次に示す
 ような 1, 2 - ジクロロプロペニルカチオンが中間に生
 成し、これが塩素イオンを付加して 1, 1, 2 - トリクロ
 ロプロペレンを生成すると考えると、Peak 2 及び Peak 3
 の質量スペクトルに差がないことは理解できる。

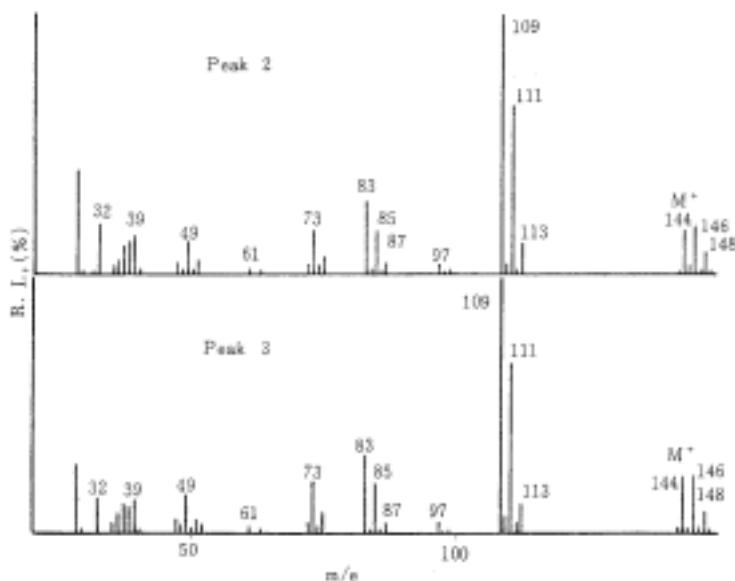
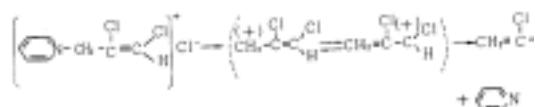


Fig.8 - B Mass spectra of pyrolyzates of N - (1,2 - dichloropropenyl) pyridinium chloride
 The peak numbers are the same as cited in Fig.8 - A.
 Peak 2 : 1, 1, 2 - Trichloropropene
 Peak 3 : 1, 1, 2 - Trichloropropene

しかし、このような分解様式では熱分解ガスクロマトグラムにみられるピークの保持時間の違いは説明できない。すなわち、第4級アンモニウム塩の熱分解は瞬間的に起るので保持時間の差異は分解生成物の構造に直接関係するものと考えられる。また、質量スペクトルによる異性体相互の識別は必ずしも十分でないことを考慮すると、Peak 2成分は後者のPeak 3成分と塩素原子の立体配置を異にした1,1,2-トリクロロプロパンが妥当な構造となり、試料はN-(1,2-ジクロロプロペニル)ビリジニウムクロライドのシス、トランス異性体の混合物と結論された。

3・2・4 アルキルピリジニウム塩のアルキル基分布
シャンプーの原料に用いる界面活性剤として輸入された西ドイツ産の塩化ラウリルピリジニウムの赤外及びNMRスペクトルは標準スペクトルと殆んど一致しているが、単一性の点で問題があるため、熱分解法を用いてアルキル基分布の有無を検討した。輸入試料の熱分解ガスクロマトグラムはFig. 9である。質量スペクトルにより分解生成物をピリジン及び塩化ラウリルと同定した。その他、塩化セチルが微量に存在する程度で、試料は单一物と認められた。

長鎖塩化アルキルの質量スペクトルには分子イオンが基準ピークの2%程度しか現われないが、 $n=4$ を基準ピークとした CnH_{2n+1} 系列の開裂イオンとヘテロ原子を含む $CnH_{2n}Cl$ 系列($n=4$)の開裂イオンが重複した特徴的パターンを示す(Fig.10)。臭化アルキルピリジニウムも熱分解でピリジンと臭化アルキルを生成するが、3・2・1で示したようにハロゲン類の同位体存在比の

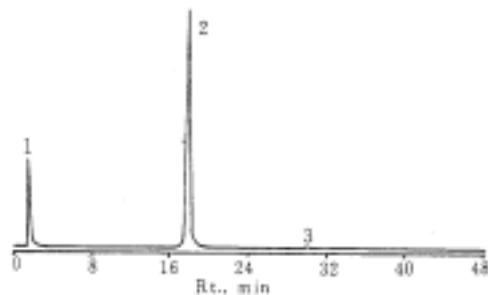


Fig.9 Pyrolysis gas chromatogram of imported laurylpyridinium chloride
Column: OV - 101, 5% Chromosorb GAW/DMCS, 2m
Temp., Column, 100 - 250, 4 /min,
Inj., 300
Peak 1: Pyridine
Peak 2: Lauryl chloride
Peak 3: Cetyl chloride

違いに基づく分子イオン又は開裂イオンのパターンから塩の種類は容易に判定することができた。なお、熱分解で生成したハロゲン化アルキル類は、カラム温度を固定してガスクロマトグラムを測定すれば炭素数と保持時間の対数値との間に直線関係があるので、ガスクロマトグラフィーによってもこれら第4級アンモニウム塩のアルキル基分布を迅速に知ることができる。

本研究を行なうにあたり、終始ご懇意など指導を賜つ

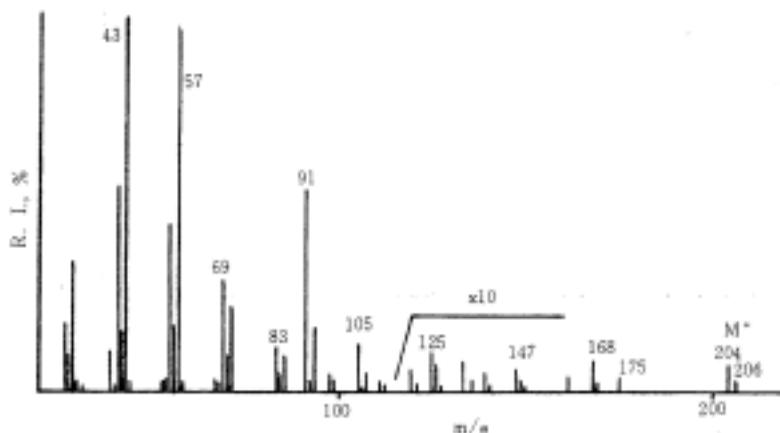


Fig.10 Mass spectra of peak 2(lauryl chloride)

た東京大学工学部工業分析化学教室, 田中誠之教授に
深謝いたします。

(本研究の一部は昭和51年3月, 第12回税関分析
研究発表会において講演した。)

文 献

- 1) 宮岸重好, 西田守衛: 油化学, **18**, 309 (1969).
- 2) H. K. Mangold, R. Kammereck: J. Am. Oil Chemists' Soc., **39**, 201 (1962).
- 3) 中栄篤男, 国弘和雄: 中部化学関係学協会支部連合秋季大会講演要旨集, 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, 木村和三郎: 工化, **74**, 668 (1971).
- 7) E. L. Colichman: J. Am. Oil Chemists' Soc., **73**, 3385 (1975).
- 8) L. D. Metcalfe: J. Am. Oil Chemists' Soc., **40**, 251 (1963).
- 9) G. Grossi, R. Vece: J. gas chromatogr., **3**, 170 (1965).
- 10) 宇野豊三, 宮嶋孝一郎, 中川照真: 分化, **15**, 584 (1966).
- 11) 宇野豊三, 宮嶋孝一郎, 中川照真: 分化, **16**, 344 (1967).
- 12) 宇野豊三, 宮嶋孝一郎, 中川照真: 分化, **19**, 513 (1970).
- 13) G. Muto, A. Nakae: Chem. Lett., **6**, 549 (1974).
- 14) 大野幸雄, 葉山良子, 田中誠之: 分化, **25**, 736 (1976).
- 15) E. Stenhammar, S. Abrahamsson, F. W. McLafferty: Atlas of Mass Spectral Data vol 2 787 Inter - science Pub (1969).

Analysis of Quaternary Ammonium Salts by Gas Chromatography and GC - MS Method Using Pyrolysis Technique (2)

Yukio OHNO*, Yoshiko HAYAMA**, Samuro MIWA*

* Central Customs Laboratory, Ministry of Finance

531, Iwase, Matsudo - shi, Chiba - ken

271 Japan

** Yokohama Customs Laboratory, 1 - 1, Kaigandori, Naka - ku, Yokohama - shi
231 Japan

Mass spectrometric identification of the pyrolyzates of quaternary ammonium salts used as surfaceactive agent, germicide, textile softener and additives for electroplating was investigated. In the analysis of homologue composition of quaternary ammonium compounds having long chain alkyl group attached to nitrogen atom or in the structural analysis of these unknown compounds, the separation of the pyrolyzates was gas chromatographically achieved using silicone OV - 101,5% chromosorb GAW,2m glass column. The mass spectrometric identification suggests a convenient way to study the structure of unknown compounds. The pyrolysis of benzyltrimethyl ammonium hydroxide indicates that the very complicated random reaction occurs. The pyrolysis gas chromatogram of hydroxide was different from chloride and bromides. It was found that the pyrolysis mechanism of dibenzylidimethyl ammonium salt used as dyeing auxiliary was similar to that of benzalkonium chloride previously reported.