

## 報 文

# 高速液体クロマトグラフィーによるアルキルトリメチルアンモニウム塩同族体の分離\*

佐 藤 宗 衛, 大 野 幸 雄\*\*

イオン対クロマトグラフィーにより長鎖アルキルトリメチルアンモニウム塩同族体の分離を新たに検討した。アルキルトリメチルアンモニウム塩はペンタンスルホン酸をカウンターイオンに用いてイオン対を形成させ、 $\mu$  Bondapak CN を固定相として分配的に分離すると、同族体相互の分離が可能であり、アルキル基の炭素数と各ピークの保持容量の対数値との間には直線関係が認められた。本法はアルキルトリメチルアンモニウム塩の組成分析法として有用であることが判明した。

## 1 緒 言

長鎖アルキル基を有する第4級アンモニウム塩はその多様な性質を利用して界面活性剤、殺菌剤及び繊維処理剤等に広く用いられているが、これらのものは組成及び用途により関税率表の取扱いが異なるので、輸入に際しては成分分析とともに単一性の確認が必要となっている。

アルキル第4級アンモニウム塩の組成分析法としてはクロマト法が一般的であり、これまで、ペーパークロマト法<sup>1)</sup>、イオン交換樹脂を用いた塩析クロマト法<sup>2)</sup>、ポラスポリマーを用いた高速液体クロマト法<sup>3)</sup>、熱分解 GC-Mass 法<sup>4),5)</sup>等が報告されている。一方、最近これらイオン性化合物をイオン対クロマト法により分離する研究が行われている。この方法はイオン性物質と対イオンとの間でイオン対を生成させ分配型で分離する方法であり、従来のイオン交換分離法に比較して分離条件の選択、固定相の洗浄、再生等が容易で、さらに迅速分析に適していることなど多くの特長を持っている。従って、第4級アンモニウム塩やスルホン酸塩のような強いイオン性化合物の直接分離法として

広範囲な試料への応用が期待される。既に、スルホン酸塩<sup>6),7)</sup>、有機酸塩<sup>6),7)</sup>、ジアゾニウム塩<sup>8)</sup>及び低級アルキル第4級アンモニウム塩<sup>9)</sup>の分離等に応用されており、著者らも代表的な長鎖アルキル第4級アンモニウム塩であるベンザルコニウム塩及びアルキルピリジニウム塩の組成分析に本法を適用し、その有用性を報告<sup>10)</sup>した。

ここでは、前報に引き続き、高速液体クロマトグラフィーによるアルキルトリメチルアンモニウム塩同族体の分離法として、イオン対クロマト法による分離を検討したので報告する。

## 2 実験方法

### 2・1 試料及び試薬

アルキルトリメチルアンモニウム塩の標準として、東京化成 K.K.製デシルトリメチルアンモニウムクロライド、ドデシルトリメチルアンモニウムクロライド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロライド及びオクタデシルトリメチルアンモニウムクロライドを用いた。また、応用例として、Quatamine 24 P, ARQ-UAD16-29, ARQUAD12-50 の市販品3種類を用いた。

イオン対形成用カウンターイオンとして、東京化成 k.k.製1-プロパンスルホン酸、和光純薬 k.k.製D-

\* 本報を「イオン対クロマトグラフィーによる有機イオン性化合物の分離に関する研究」の第2報とする。

\*\* 大蔵省関税中央分析所 271 千葉県松戸市岩瀬 531

カンファー-10 - スルホン酸及びウオーターズ社製 PIC 試薬 B - 5 ( 1 - ペンタンスルホン酸の希酢酸溶液 ), PIC 試薬 B - 7 , ( 1 - ヘプタンスルホン酸の希酢酸溶液 ) の 4 種類を用いた。

なお, 1 - プロパンスルホン酸及び D - カンファー-10 - スルホン酸は PIC 試薬と条件的に近似させるために, 希酢酸溶液に調製して用いた。

## 2・2 装置及び測定条件

液体クロマトグラフ装置: ウオーターズ社製高速液体クロマトグラフ ALC/GPC244 型を用い, ピークの検出は, 試料成分が化学構造的に紫外領域に吸収を有しないので示差屈折計によった。

カラム: 30cm × 4.0 mm I.D. のステンレスカラムに固定相として  $\mu$  - Bondapak CN ( 粒径 10  $\mu$  ) を充てんしたもの。

移動相: イオン対形成用カウンターイオンの濃度が, 0.0025M ~ 0.015M になるように高速液体クロマトグラフィー用メタノール, 水の混合溶媒で調製したものを用いた。pH は 3.5 ~ 4.1 程度である。

移動相の流速: 0.7 ~ 1.2 ml / min.

測定温度: 25

注入用試料溶液: 試料濃度が 10mg / ml になるよう移動相に溶解して調製した。注入量は 5  $\mu$ l ( 50  $\mu$ g ) である。

また, 移動相及び試料溶液はすべてミリポア製 0.45  $\mu$  フィルターでろ過し, ろ液を用いた。

## 3 結果及び考察

### 3・1 分離条件の検討

イオン対クロマト法はイオン対形成用カウンターイオンを移動相に用いて分配する方法<sup>6),9)</sup>と, 固定相に用いて分配する方法<sup>9)</sup>の二つの実験方法が報告されているが, ここでは前報同様前者の方法に依った。

既に報告<sup>10)</sup>したようにベンザルコニウム塩やアルキルピリジニウム塩のような強いイオン性化合物を高速液体クロマトグラフィーで分離する場合, イオン対を生成させ中極性固定相を用いて分配的に分離すると同族体の分離が可能であり, その分離性状は主にカウンターイオンの種類, カウンターイオンの濃度及び移動相中の溶媒組成により影響された。そこで, アルキル

トリメチルアンモニウム塩の分離についてもこれらの要因を中心に検討した。

### 3・1・1 カウンターイオンの種類及び濃度と分離効果

Fig. 1 は固定相に  $\mu$  - Bondapak CN, 移動相として, メタノール, 水の混合溶媒系に各種スルホン酸をカウンターイオンとしてそれぞれ添加調製したものを用いてアルキルトリメチルアンモニウム塩の分離を行い, これらカウンターイオンの種類による分離挙動を検討したものである。

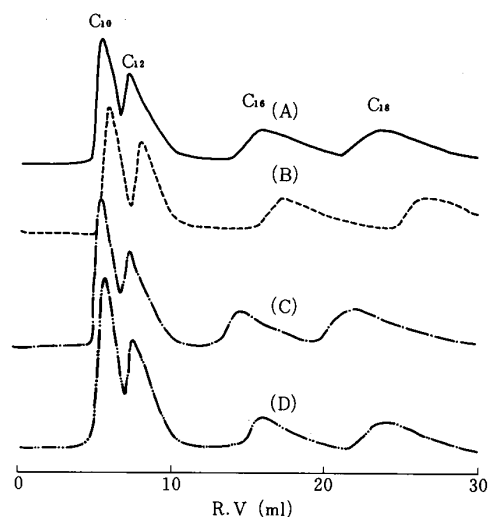


Fig. 1 Influence of the type of counter ion on the separation of alkyl trimethyl ammonium salts

(A) : 1-Propane sulphonic acid, (B) : 1-Pentane sulphonic acid, (C) : 1-Heptane sulphonic acid, (D) : D-Camphor-10-sulphonic acid

Stationary phase :  $\mu$  - Bondapak CN, 4mm × 30cm.

Solvent in mobile phase : CH<sub>3</sub>OH / H<sub>2</sub>O (55/45, v/v)

Counter ion concentration : 0.01 M, Flow rate : 1.0 ml/min.

Detector : R I, ×2

Fig. 1 からわかるように, アルキルトリメチルアンモニウム塩の各溶出ピークパターンはほぼ類似しているが, 1 - プロパンスルホン酸及び 1 - ペンタンスルホン酸をカウンターイオンに用いて分離したものは,

1 - ヘプタンスルホン酸及びD - カンファー10 - スルホン酸を用いて分離したものに比較して、やや固定相に保持される傾向を示し、各ピークの保持容量及びテーリング現象も増加する傾向がみられた。その傾向はとくにアルキル鎖の長いトリメチルアンモニウム塩ほど著しいように思われた。一方、アルキル鎖の短いトリメチルアンモニウム塩間の相互分離については、1 - ペンタンスルホン酸を用いた場合、比較的良好な分離が得られた。

しかし、アルキルトリメチルアンモニウム塩の分離用カウンターイオンとして、これら各スルホン酸の間では顕著な差がないと考えられるので、前報のベンザルコニウム塩及びアルキルピリジニウム塩の分離条件と近似させるために、ここでは、1 - ペンタンスルホン酸を用いることにした。

次に、移動相中のメタノール / 水の溶媒組成を一定にして、カウンターイオンの濃度変化によるアルキルトリメチルアンモニウム塩の分離に及ぼす影響につい

て検討し、Fig. 2 に示した。アルキルトリメチルアンモニウム塩の各ピークは、カウンターイオンの濃度が0.005 Mと0.0075 Mの間ではほとんど差がないが、0.0075 M以上になるとカウンターイオンの濃度が増加するに従い、各ピークの保持容量及びテーリング現象が減少し、ピーク間の相互分離も良好となる。しかし、必要以上にカウンターイオンの濃度が高くなると各ピークの保持容量が近接し、ピーク間の相互分離を低下する傾向がみられ、とくにアルキル基が短いトリメチルアンモニウム塩ほどその傾向は顕著であった。これらの実験事実は既報のベンザルコニウム塩及びアルキルピリジニウム塩の場合とよく類似している。従って、各ピークを良好に分離するには適当なカウンターイオン濃度が必要であり、本条件下では0.01 M程度が適当と考えられた。

### 3・1・2 移動相の溶媒組成と分離効果

移動相の溶媒組成によるアルキルトリメチルアンモニウム塩の分離に及ぼす影響を検討するために、カウンターイオン濃度を一定にし、溶媒組成を変化させ、分離して得られたクロマトグラム及び各ピークの保持容量の変化を Fig. 3 及び Fig. 4 に示した。

アルキルトリメチルアンモニウム塩の各ピークは移動相の溶媒がメタノールと水の混合溶媒の場合、水の量が増加すると保持容量が増し、各ピーク間の相互分離も良好となった。しかし、水の量が著しく多くなると、各ピークの保持容量が増し、テーリング現象も顕著になる傾向が認められた。この傾向はアルキル基の短いトリメチルアンモニウム塩ではわずかであるが、アルキル基が増加するに従い顕著であることが分かった。従って、各ピークの相互分離を良好にし、テーリング現象の少ないピークを得るのには溶媒組成を規定する必要があるが、メタノール / 水系の場合、55 : 45 (v/v) が比較的良好な分離を示した。

なお、メタノールの代りに粘度の低い極性溶媒であるアセトニトリルを用いて分離したが、メタノールの場合と著しい差は認められなかった。

以上の検討により、本条件下におけるアルキルトリメチルアンモニウム塩同族体の分離の比較的良好な分離条件は Table 1 に示すようであった。この条件下で分離したアルキルトリメチルアンモニウム塩のクロマトグラムを Fig. 5 に示した。各ピークはアルキル基の

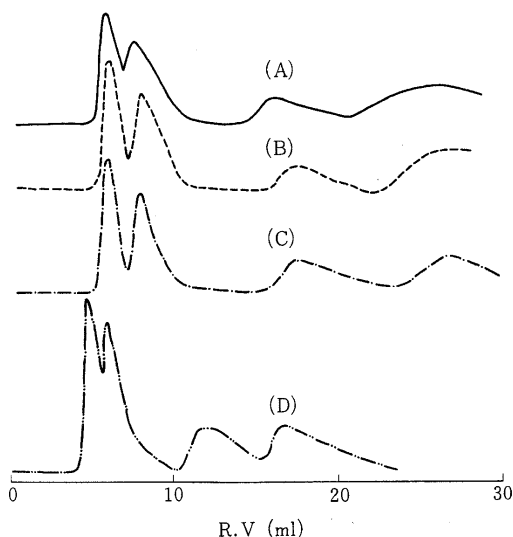
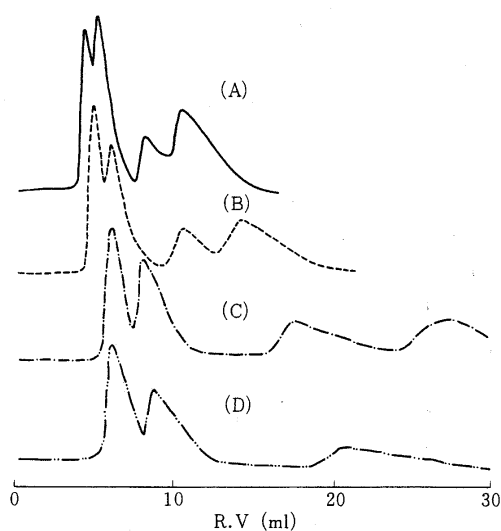


Fig. 2 Influence of the concentration of counter ion on the separation of alkyl trimethyl ammonium salts

(A) :  $5 \times 10^{-3}$  M, (B) :  $7.5 \times 10^{-3}$  M, (C) :  $10^{-2}$  M, (D) :  $1.5 \times 10^{-2}$  M,

Stationary phase :  $\mu$ -Bondapak CN, 4mm  $\times$  30cm.

Solvent in mobile phase :  $\text{CH}_3\text{OH} / \text{H}_2\text{O}$  (55/45, v/v)



**Fig. 3** Influence of methanol-water composition in mobile phase on the separation of alkyl trimethyl ammonium salts

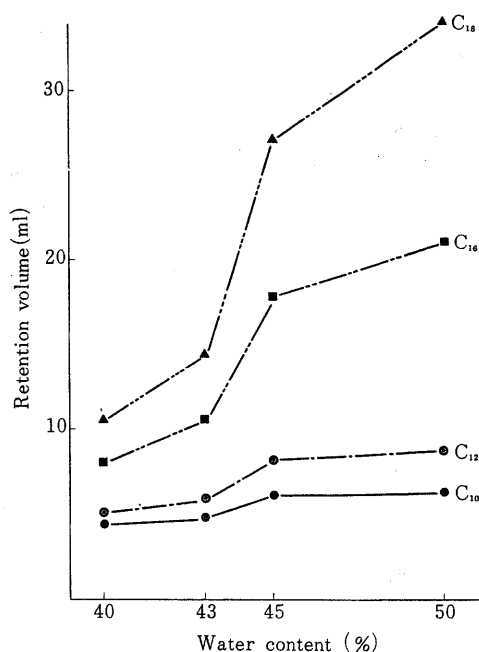
(A) :  $\text{CH}_3\text{OH} / \text{H}_2\text{O}$  (60/40), (B) :  $\text{CH}_3\text{OH} / \text{H}_2\text{O}$  (57/43),  
(C) :  $\text{CH}_3\text{OH} / \text{H}_2\text{O}$  (55/45), (D) :  $\text{CH}_3\text{OH} / \text{H}_2\text{O}$  (50/50,  
v/v)

Counter ion : 1-pentane sulphonic acid,  $10^{-2}$  M.

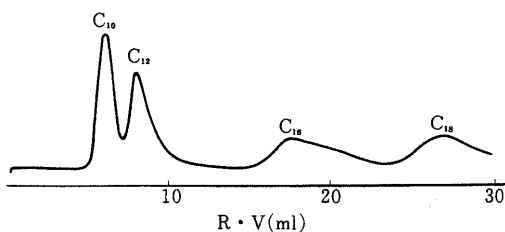
炭素数の順に溶出し、炭素数と各ピークの保持容量の対数値との間には直線関係が認められた (Fig. 6).

**Table 1** Recommended condition for separation of the homologous series of alkyl trimethyl ammonium salts

Stationary phase	$\mu$ -Bondapak CN, 30cm $\times$ 4mm
Mobile phase	0.01 M, 1-Pentane sulphonic acid in methanol / water (55/45)
Flow rate	1.0 ml/min.
Detector	R. I., $\times 2$
Sample concentration	10 mg/ml.
Injection volume	5 $\mu$ l (50 $\mu$ g)
Column temperature	25 $^{\circ}\text{C}$



**Fig. 4** Correlation of between the retention volume of alkyl chain length and water content in mobile phase



**Fig. 5** Chromatogram of alkyl trimethyl ammonium salts under the recommended condition

### 3・2 市販品への応用

本法を幾つかの市販品の分析に応用し、熱分解 GC - Mass 法の結果と比較した。用いた市販品はいずれもアルキルトリメチルアンモニウム塩で、ARQUAD 12 - 50, ARQUAD 16 - 29 及び Quatamine 24 P の名称で市販されているものである。これらの市販品を、Table 1 に示す条件で分離して得られたクロマトグラムを Fig. 7 に示した。各ピークを標準のアルキルトリメチルアンモニウム塩の保持容量及び炭素数と保持

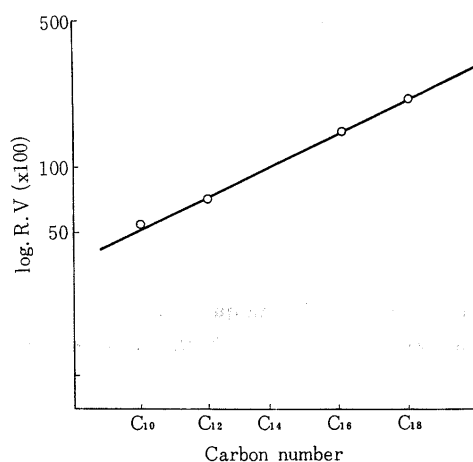


Fig. 6 Relationship between the log. of retention volume and carbon number of alkyl trimethyl ammonium salts

容量の対数値との関係より同定した結果, ARQUAD 12 - 50 は  $C_{12}$  のアルキル基を主成分とするトリメチルアンモニウム塩で, ARQUAD 16 - 29 は  $C_{16}$  のアルキル基を主成分とするトリメチルアンモニウム塩と考えられた。一方 Quatamine 24 P は多数のピークが分離されたが, 主なピーク成分は  $C_{12}$ ,  $C_{14}$ ,  $C_{16}$  及び  $C_{18}$  のアルキル基に相当し, 本品はこれらのアルキル基を親油基成分とするトリメチルアンモニウム塩の混合物と認められた。これらの結果は熱分解 GC - Mass 法の結果とほぼ一致した。

従って, 本法により, これらアルキルトリメチルアンモニウム塩の親油基分布を知ることが可能と考えられ, 組成分析に利用できるものと思われる。

なお, 本条件下におけるアルキルトリメチルアンモニウム塩のクロマトグラムの各ピークは, 前報のベン

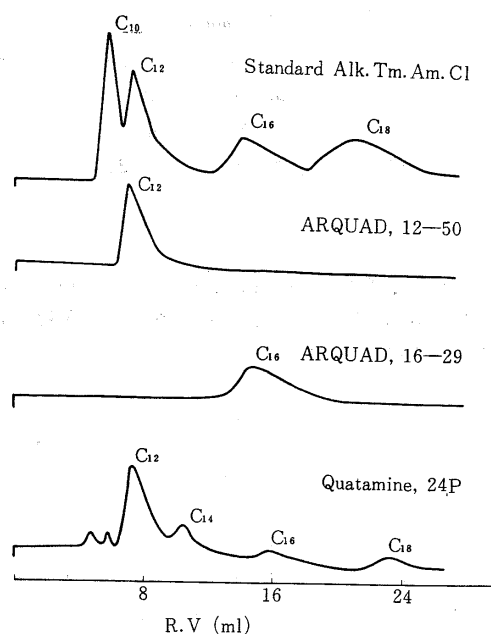


Fig. 7 Chromatograms of commercial products  
The condition of separation are same as cited in Table 1.

ザルコニウム塩及びアルキルピリジニウム塩のクロマトグラムにおける各ピークに比較して, テーリング現象が顕著で, ピーク間の相互分離も充分でない。これらの原因として窒素原子をとりまく構造的な差により解離の程度が異なること, 検出器として RI を使用するためにピークの検出に多量の試料を必要とし, 固定相に対する選択性の低下などが考えられる。今後, これらの点を考慮し, 主にカウンターイオンの種類, 移動相の pH, 固定相の選択を中心としてさらに分離条件を検討する余地があるものと思われる。

## 文 献

- 1) H. Holness and W. R. Stone : *Analyst*, **83**, 71 (1958).
- 2) S. Fudano and K. Konishi : *J. Chromatogr.*, **87**, 117 (1973).
- 3) G. Muto and A. Nakae : *Chemistry Letters*, **6**, 549 (1974).
- 4) 大野幸雄, 葉山良子, 田中誠之 : 分析化学, **25**, 736 (1976).

- 5) 大野幸雄, 葉山良子, 三輪三郎: 本誌, No, 17, 23 (1976).
- 6) K. G. Wahlund: *J. Chromatogr.*, **115**, 41 (1975).
- 7) C. P. Terweij - Groen and J. C. Kraak: *J. Chromatogr.*, **138**, 245 (1977).
- 8) E. Fitzgerald: *Anal. Chem.*, **48**, 1734 (1976).
- 9) S. Eksborg and G. Schill: *Anal. Chem.*, **45**, 2092 (1973).
- 10) 佐藤宗衛, 大野幸雄: 本誌, No.18, 67 (1977).

## **Separation of Organoionic Compounds by Ion - pair Chromatographic Techniques (2)**

### **Separation of Homologous Series of Alkyl Trimethyl Ammonium Salts by High Performance Liquid Chromatography**

Soei SATO, Yukio OHNO\*

\* Central Customs Laboratory, Ministry of Finance,  
531, Iwase, Matsudo - shi Chiba - ken, 271 Japan

The separation of homologous series of alkyl trimethyl ammonium salts having long chain alkyl group was studied by high performance liquid chromatography using ion - pair chromatographic techniques. Influences of the type and concentration of counter ion, and water - methyl alcohol composition in mobile phase on the retention and separability of alkyl trimethyl ammonium salts were investigated. The retention and separability of homologous series of alkyl trimethyl ammonium salts in ion - pair partition system was mainly influenced by the amounts of water and concentration of counter ion in mobile phase.

The recommended condition for separation of homologous series of alkyl trimethyl ammonium salts are as follows:

Stationary phase:  $\mu$  - Bondapak CN.

Mobile phase: 0.01M 1 - Pentane sulphonic acid in Methanol/H<sub>2</sub>O (55/45, v/v)

Flow rate: 1.0ml/min., Detector: RI detector,  $\times 2$ .

Sample concentration: 10 mg/ml., Injection volume: 5  $\mu$ l (50  $\mu$ g).

The linear relationship between logarithm of the retention volume and the carbon number of alkyl groups were obtained.

This method may be applicable to the determination of the homologue of alkyl trimethyl ammonium salts.

Received Aug. 30, 1978