

報 文

熱分解ガスクロマトグラフィーによるジアルキルスルホ酸エステル塩の分析

浅野成子*

Analysis of Dialkyl Sulfosuccinate by Pyrolysis Gaschromatography

Shigeko ASANO*

*Central Customs Laboratory, Ministry of Finance,
531, Iwase, Matsudo - Shi, Chiba - Ken, 271 Japan

It was found that dialkyl sulfo succinates used as surface active agents release the sulfonate group and give dialkyl fumarates by pyrolysis. This reaction was also observed in the injection port (250 ~ 300 °C) of gaschromatograph. The lipophilic group of dialkyl sulfo succinates could be easily analysed by this pyrolysis gaschromatography. From the gaschromatogram the dialkyl sulfosuccinates were decided whether they were chemically defined or not.

- Received Sep. 4 1981 -

1 緒 言

ジアルキルスルホ酸エステル塩は、アニオン界面活性剤の中でも浸透剤として、工業的に広く使われている。このものの親油基の分析には、従来、塩酸でエステル基を分解してアルコールに変え、溶剤抽出後そのまま又は酢酸エステルとして、ガスクロマトグラフィーで分析する方法がとられてきた。しかし、この方法では手数がかかるうえ、2種のアルコールを検出した時、活性剤が化学的に单一かを問題にする場合には、判断できないという欠点があった。

筆者はジアルキルスルホ酸エステル塩が容易に熱分解を起こし、スルホン酸基が脱離してジアルキルフルマル酸エステルに変化すること、この熱分解はガ

スクロマトグラフの注入口でも起こり、これを利用しての熱分解ガスクロマトグラフィーによって、簡単に親油基の分析ができるを見出した。この熱分解ガスクロマトグラフィーでは、試料をガスクロマトグラフに注入するだけで前処理を必要としないため迅速・簡便であり、しかもエステルそのものを検出するため、単一組成か否かが問題となる場合にも判定が可能であるという利点を有している。

これまで界面活性剤の親油基分析法として、ガスクロマトグラフの注入口を利用しての熱分解ガスクロマトグラフィーは、第四級アンモニウム塩系カチオン活性剤について行われているが、¹⁻⁵⁾ アニオン活性剤ではあまり例はない。

* 大蔵省関税中央分析所 271 千葉県松戸市岩瀬 531

2 実験方法

2・1 試料

ジ(2-エチルヘキシル)スルホこはく酸エステルナトリウム (American cyanamid 製)

スルホこはく酸ナトリウム (上記試料をけん化して得た)

ジアルキルスルホこはく酸エステル塩 (文献^⑨に従ってスルホこはく酸ナトリウムをアルコールでエステル化した)

ジアルキルこはく酸エステル, ジアルキルフル酸エステル, ジアルキルマレイン酸エステルは相当する酸とアルコールから合成した。

これらの試料はすべてシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより不純物を除き, ガスクロマトグラフィーや赤外吸収スペクトルで純度を確認した後, 実験に用いた。

2・2 装置及び測定条件

ガスクロマトグラフは島津 GC-4BMPF を用い, カラムは PEG20M を 5 % コーティングした Chromosorb WAW · DMCS80 - 100mesh を長さ 2m, 内径 4 mm のガラスカラムに充てんしたもの用いた。カラム温度は 50 - 240 , 6 /min の昇温を行い, FID 温度及び注入口温度は 250 , キャリヤーガスは N₂ , 30ml/min の条件で行った。また, 分取ガスクロマトグラフィーは柳本 GC550FT 型ガスクロマトグラフを用い, カラムは SE · 30 を上記担体に 5 % コーティングしたものを長さ 1m, 内径 3 mm の金属カラムに充てんして用いた。カラム温度は 100 - 300 , 6 min の昇温, 注入口温度は 300 , TCD 温度は 350 , Bridge Current は 100 ~ 150mA , キャリヤーガスは He , 30ml/min の条件で行った。

赤外分光光度計は日立 EP1215 型を用いた。

3 結果及び考察

3・1 ジアルキルスルホこはく酸エステル塩の熱分解

試験管にジ(2-エチルヘキシル)スルホこはく酸エステルナトリウムを入れ, 穏やかにガスバーナーで加熱溶解し, 白濁した時点で加熱を停止した。この時試

験管の中程に留出した液を採取するとともに, 冷却後残渣をエーテルで洗浄してエーテル不溶分を得た。

原試料の赤外吸収スペクトルを Fig. 1 に, この簡易

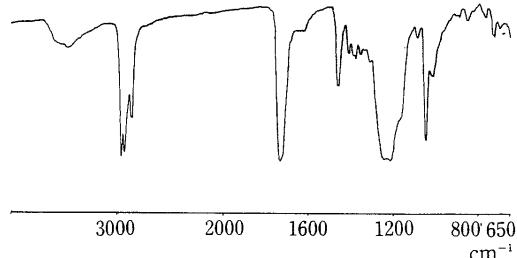


Fig. 1 Infrared spectrum of Di(2-ethyl hexyl) sulfosuccinate

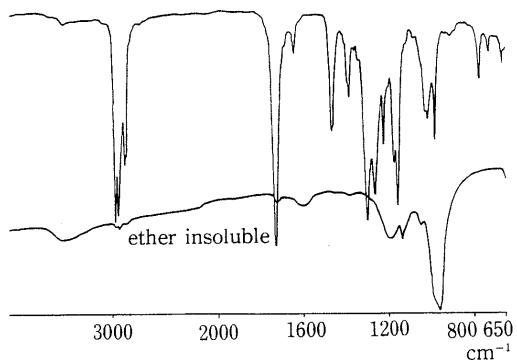


Fig. 2 Infrared spectra of pyrolysis products of di(2-ethyl hexyl) sulfosuccinate

熱分解で得た分解生成物の赤外吸収スペクトルを Fig. 2 に, ガスクロマトグラムを Fig. 3 に示す。分解生成物はガスクロマトグラフィーで単一ピークを示しており, 赤外吸収スペクトルを原試料のものと比較すると, 分解によってスルホン酸基が脱離し新たに二重結合が生じていることが判る。さらに Fig. 2 がエステルの吸収を示していることから, 分解生成物を水酸化カリウムでけん化し, 得られた結晶の赤外吸収スペクトルを測定するとフル酸カリウムのものと一致した。逆に, ジ(2-エチルヘキシル)フル酸エステルを合成して, 赤外吸収スペクトル及びガスクロマトグラム

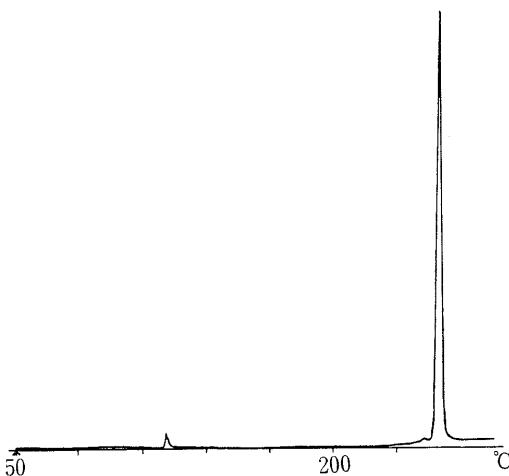


Fig. 3 Gas chromatogram of pyrolysis product of di(2 - ethyl hexyl) sulfosuccinate

を測定すると、試験管での熱分解生成物の場合といずれも一致した。すなわち、ジ(2-エチルヘキシル)スルホはく酸エステルナトリウムは熱分解を受けてスルホン酸基を放出し、ジ(2-エチルヘキシル)フマル酸エステルに変化したと考えられる。また、エーテル不溶分の赤外吸収スペクトルは亜硫酸ナトリウムのそれと一致した。

この熱分解がガスクロマトグラフの注入口でも起こるかどうかを知るために、ジ(2-エチルヘキシル)スルホはく酸エステルナトリウムのエーテル溶液を注入すると、ジ(2-エチルヘキシル)フマル酸エステルと同じ位置にピークが現われた。さらにこれを確認するために、分取ガスクロマトグラフィーを行ってこのピークを分取し、赤外吸収スペクトルを測定すると、ジ(2-エチルヘキシル)フマル酸エステルと一致した。従って、ガスクロマトグラフの注入口でも、スルホン酸基の離脱と共に伴う脱水素、二重結合の生成が注入と同時に起こると考えられる。この場合、注入口温度については、250, 300について検討したが差異はみられなかった。この脱水素はスルホン酸基の脱離に伴ってのみ起こることは、フマル酸エステル、はく酸エステル、マレイン酸エステルがガスクロマトグラム上で、異った位置に現われることからも明らかである(Fig. 4)。この熱分解が一般に起こるかどうかを知

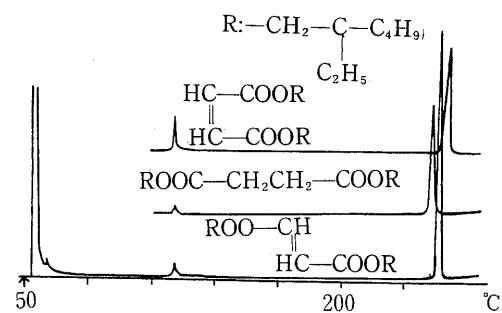


Fig. 4 Gas chromatograms of di (2 - ethyl hexyl) malate, succinate, fumarate

るために、数種のジアルキルはく酸エステル塩を合成し熱分解ガスクロマトグラフィーを行ったところ、得られたクロマトグラムはすべて相当するジアルキルフマル酸エステルのものと一致した(Fig. 5)。

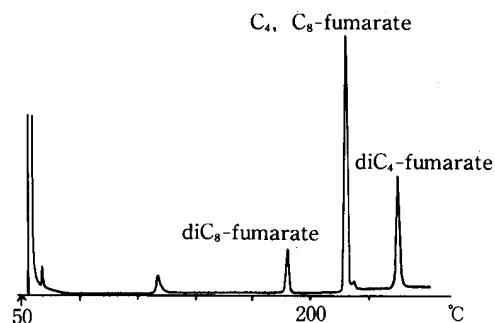


Fig. 5 Gas chromatogram of dialkyl sulfosuccinates
(Synthesised from sodium sulfosuccinate, butanal and 2 - ethyl hexanol in laboratory)

3・2 热分解様式について

3・1の結果から次のような分解様式が考えられる。エーテル不溶の残渣として、亜硫酸ナトリウム Na_2SO_3 が得られたことと、スルホン酸基が NaHSO_3 という形で離れるという推定は矛盾するようであるが、 NaSO_3 がすみやかに、さらに酸化されて亜硫酸ナトリ

ウムに変化したと考えられる。また、ナトリウム塩の他、カリウム塩でも同様の反応が見られたが、アンモニウム塩やアミン塩ではこのような形での脱スルホンは起こらなかった。これは分解して生じる亜硫酸塩が非常に不安定で直ちに分解し、生じた酸性化合物がさらにアルキル基を分解するものと考えられる。

ジ(2-エチルヘキシル)スルホこはく酸エステルナトリウムについて、ジ(2-エチルヘキシル)フタル酸エステルを内部標準としてジ(2-エチルヘキシル)フマル酸エステルの回収率を測定すると約80%であったが、これも一部はさらに分解が進んだことによるものと思われる。

アルキルスルホン酸塩やアルキルベンゼンスルホン酸塩でのスルホン酸基の脱離が非常に困難であることと比べ、エステル基に両側からはさまれた位置についてスルホン酸基が離れやすいことは、エステル基の電子供与性によると思われるが興味深い。また、同じようにエステル基とスルホン酸基は近接してはいるが、エステル基1つのアルキルスルホ酢酸エステル塩($\text{ROOC}-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Na}$)ではこのようなスルホン酸基の脱離は起こらなかった。

3・3 輸入品分析への応用

この熱分解ガスクロマトグラフィーを実際に輸入された試料A、試料B並びに国産の試料Cなどに応用した。

結果はFig. 6~8に示すとおりで、試料Aはジ(2-エチルヘキシル)スルホこはく酸エステル塩及びイソ

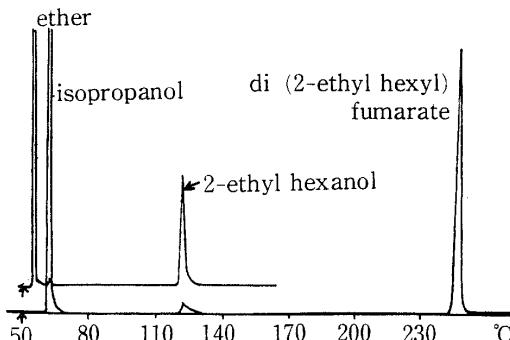


Fig. 6 Gas chromatograms of sample A and it's unsaponified matter.

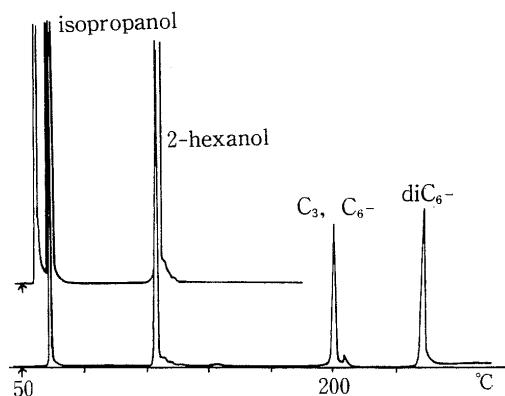


Fig. 7 Gas chromatograms of sample B and it's unsaponified matter

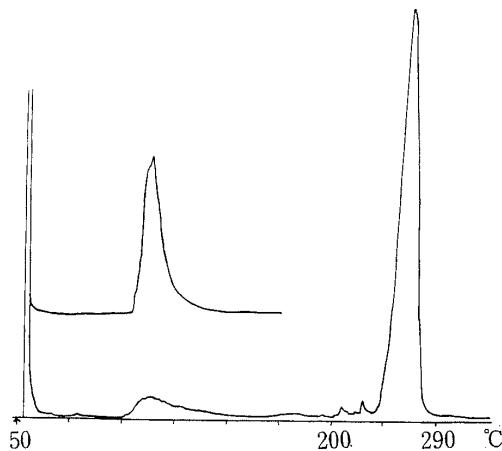


Fig. 8 Gas chromatograms of sample C and it's unsaponified matter
(Column packing with SE - 30 5%)

プロパノール、試料Bはイソプロピル、1-メチルペンチルスルホこはく酸エステル塩とジ(1-メチルペンチル)スルホこはく酸エステル塩の混合物及びイソプロパノールと1-メチルペントノールからなり、試料Cは高級アルコール混合物のスルホこはく酸エステル塩であることが判明した。

このように、ジアルキルスルホこはく酸エステル塩の熱分解ガスクロマトグラフィーは操作が簡便であり、またエステルそのものを分析することから、親油基の分析を的確に行える特徴を有している。

4 要 約

アニオン界面活性剤の 1 つとして使われているジアルキルスルホこはく酸エステル塩が容易に熱分解を起こしてスルホン酸基が脱離し、ジアルキルフルマル酸エステルに変化することを見出した。この熱分解はガス

クロマトグラフの注入口 (250~300[○]) でも起こるので、これをを利用しての熱分解ガスクロマトグラフィーによって親油基の分析が簡易に行えた。また、この方法はエステルそのものを分析するため、この化合物が化学的に单一かどうかが問題となる場合にも判定が可能であった。

文 献

- 1) L. D. Metalfe : J. Amer. Oil Chem. Soc. **40**, 25, (1963)
- 2) 宇野豊三, 宮嶋考一郎, 中川照真: 分化, **15**, 584, (1966)
- 3) 宇野豊三, 宮嶋考一郎, 中川照真: ibid., **16**, 344, (1967)
- 4) 大野幸雄, 葉山良子, 田中誠之: ibid., **25**, 736, (1976)
- 5) 大野幸雄, 葉山良子, 三輪三郎: 本誌, **17**, 23, (1977)
- 6) 堀口博: 「合成界面活性剤」 p. 198 三共出版 (1961)