

ノート

高分解能核磁気共鳴装置によるメチルナフタレンの定量法の検討*

西田良信, 大野幸雄**, 入江隆夫***, 三村宏**

1. 緒 言

合成化学用原料として輸入されているメチルナフタレンは、純度、異性体の種類によって税表分類、税率などの輸入上の取扱いを異にしているため、純度の確認が必要となっている。現在輸入されているメチルナフタレンは約 90% の α 、 β 異性体の混合物で、 α 、 β 異性体の割合及び不純物組成は、個々の試料によってかなりの差異が認められる。

メチルナフタレンの定量手段としては、従来、ガスクロマトグラフ法¹⁾、赤外線吸収スペクトル法²⁾による定量の報告が見られるが、高分解能核磁気共鳴装置を用いる方法（以下 NMR 法と略称する。）は見当らない。そこで定量の迅速、簡素化を目的として、NMR 法による定量の可能性を検討した。その結果、内部標準物質として安息香酸メチルを用いる場合には、メチル基プロトンシグナル強度の比較から迅速に定量できることを知り、更に、ガスクロマトグラフ法とも比較検討した結果、応用可能であることが判明したので報告する。

2. 実験

2・1 装置及び測定条件

高分解能核磁気共鳴装置は、日立 R-20 型を用い、試料温度 34°C、掃引速度 2.4Hz/sec の条件でスペクトルを測定した。また、ガスクロマトグラフは、島津 GC-5A 型を用いて、カラムには、PEG-20M, 5%, Chro-mosorb GAW, 80~100 メッシュを充てん剤とした 3mm×2m のガラスカラムを用い、カラム温度 165°C、注入口温度 250°C、ヘリウム流速 60ml/min、チャートスピード 20mm/min、FID 検知方式の条件によった。

2・2 試薬及び試料

標準試薬は、和光純薬 KK 製特級の α 及び β メチルナフタレン、安息香酸メチルで、ガスクロマトグラム及び NMR スペクトルにより純度を確認したものを用いた。標準混合試料は、 α -及び β -メチルナフタレンの試薬を 10~90% の濃度範囲に調製したものを用いた。試料としたこ輸入メチルナフタレンは、西ドイツ及び米国より輸入されたモノメチルナフタレン、1-, 2-メチルナフタレン、1-メチルナフタレンの 3 種で、Fig. 1 のようなガスクロマトグラムを示し、不純物としてナフタレン、インドールなどを含んでいる。

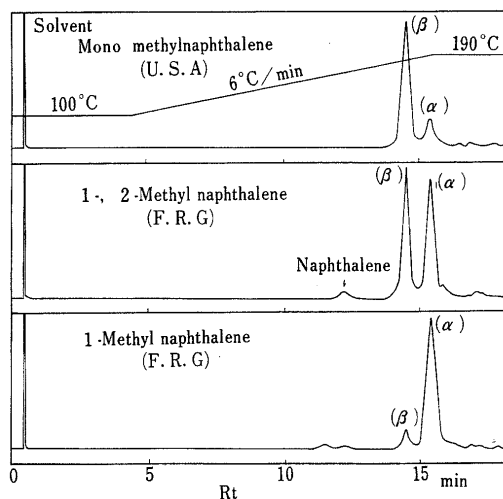


Fig.1 Gas chromatograms of imported methyl naphthalene

2・3 実験方法

2・3・1 NMR法による定量

NMR 法による定量は、内部標準物質を用いる相対強度法によって検討した。内部標準物質としては、高純度

* 本報を「NMR による有機化合物の定量法の研究」(第 1 報)とする。

** 大蔵省関税中央分析所 千葉県松戸市岩瀬 531

*** 門司税関徳山税関支署 徳山市築港町 2-15

のものが入手しやすく、溶媒に対する溶解性が大きく、メチルナフタレン及び不純物ピークと重ならない独立したプロトンシグナルを示し、更に、メチルナフタレンとの間に相互作用のないことが必要で、この点を考慮し、上記条件を満足するものとして、安息香酸メチルを選定した。Fig. 2 に α -、 β -メチルナフタレン、安息香酸メチル及び混合試料のNMR スペクトルを示す。

Fig. 2 にみられるように、TMS を内部標準とした場合、2.30ppm に β -メチルナフタレン、2.48ppm に α -メチルナフタレン、3.38ppm に安息香酸メチルの各メチル基プロトンシグナルが認められ、互いに独立したピークである。したがって、定量はこのメチル基プロトンシグナルを用い、積分強度比を求め、直接モル比に換算して行なった。

NMR 法による定量分析においてピーク面積を比較する場合に、ピーク面積の積分強度がプロトン数に比例することが必要で、このため飽和の起らない条件を選定しなければならない。そこで、メチルナフタレン及び安息香酸メチルに対し、RF レベルのみを変化させて飽和の

影響を検討した。その結果 RF レベルは、 4×10^3 micro-volt が最適であることが判明したので、以下の実験はすべてこの条件によった。(Fig. 3)

NMR 測定用試料は、10~90%の濃度範囲に調製したこ標準混合試料又は試料をそれぞれ 1 g 精ひようし、これに0.5000gの安息香酸メチルと1mlの四塩化炭素を加えて混合したものを用いた。 α 及び β メチルナフタレンの含有率 (X%) は次式により求められる。

$$X (\%) = W_{MB} \times \frac{M_{MN}}{M_{MB}} \times \frac{S_{MN}}{S_{MB}} \times \frac{1}{W_{MN}} \times 100$$

W_{MB} : 安息香酸メチルの添加量

S_{MB} : 安息香酸メチルのメチル基積分強度

S_{MN} : メチルナフタレンのメチル基積分強度

M_{MN} : メチルナフタレンの分子量

M_{MB} : 安息香酸メチルの分子量

W_{MN} : 試料添加量

定量値は、5回積分をくり返して、その平均値をとった。

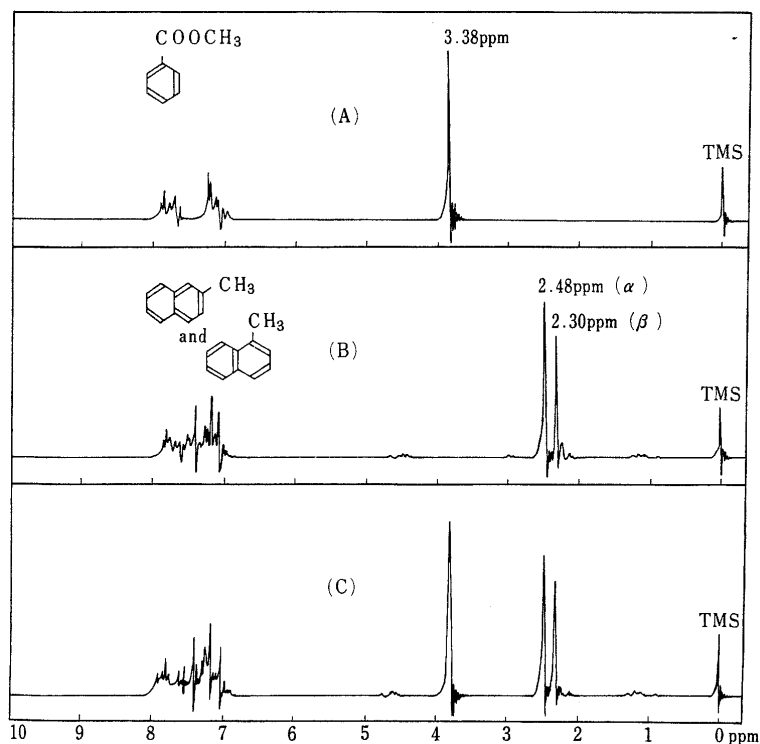


Fig.2 NMR spectra of methyl benzoate, methyl naphthalene and mixture

A : Methyl benzoate

B : Methyl naphthalene

C : Mixture

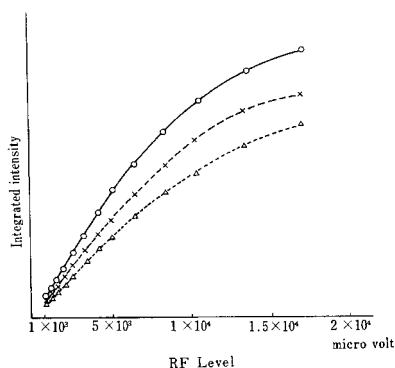


Fig. 3 Relationship between RF level and integrated intensity of methyl proton of methyl benzoate and methyl naphthalene
 —○— Methyl benzoate
 - - × - - α-Methyl naphthalene
 - - △ - - β-Methyl naphthalene

2・3・2 ガスクロマトグラフ法による定量

内部標準物質には、Fig. 1に示される輸入メチルナフタレンの不純物ピークと重ならず、独立したピークを示す高純度の安息香酸メチルを用いた。ガスクロマトグラフ測定用試料は、10～90%の濃度範囲に調製した標準混合試料又は試料をそれぞれ0.2g 精ひょうし、安息香酸メチル0.1000g及び4mlのエチルエーテルを加え混合したものを用いた。

各ピークの面積は、半値幅法により求め、標準試料についてピークの面積比と重量比から作成した検量線を用いて定量した。

定量値は、各濃度の溶液について、それぞれ5回測定しその平均値を採用した。なお、定量用の検量線はFig. 4に示すように、ほぼ原点をとる直線を示す。

3. 結果及び考察

3・1 標準混合試料による定量結果

10～90%の濃度範囲に調製した標準混合試料に対し、両法を適用して定量した結果をTable 1に示す。

この定量値について、それぞれ理論値に対しt検定を行なった。その結果、標準偏差(σ)は1以下であり、切片(a), こう配(b)に対する検定値(ta, tb)は、Table 1に示すとおり、いずれも自由度5における5%有意水準のt値2.57よりも低い値を示し、危険率を5%

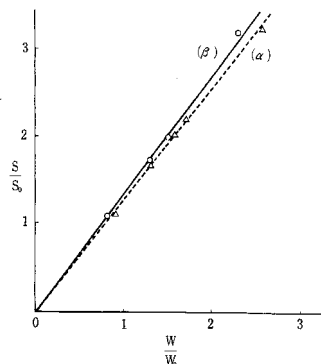


Fig. 4 Calibration curve of methyl naphthalene
 W_0 ; Weight of methyl benzoate
 W ; Weight of methyl naphthalene
 S_0 ; Peak area of methyl benzoate
 S ; Peak area of methyl naphthalene.

とした場合、NMR 法、ガスクロマトグラフ法とも10～90%の濃度範囲において理論値との間に有意差がなく、濃度との間に直線関係があるものと認める。

更に、NMR 法とガスクロマトグラフ法との比較を行なうために、Table 1のNo.1～7の値について、理論値に対する回収率を求め、α-, β-メチルナフタレンそれぞれについて、両方の平均値の回収率間におけるt検定を行なった。その結果をTable 2及び3に示す。

Table 3はt検定のための数値で、2つの回収率の平均値間の差の不偏推定値を求めるとα-メチルナフタレン(以下αと略称する。)では $\bar{X}=0.16$, β-メチルナフタレン(以下βと略称する。)は $\bar{X}=0.58$ であり、両方法に差がないと仮定すれば、この値は試料調製による誤差のみによるとみることができる。二つの回収率間の差の分散は二つの平方和の総和をこみにした分散として求められ、αは1.1953, βは4.6845となる。これから平均値の分散はα=0.1708, β=0.6692で推定され、平均値間の差の分散は、α=0.5122, β=2.0848, 標準偏差はα=0.716, β=1.444となる。さらに仮定したように両方法間に差がないことを確かめるために、平均値間の差α: $\bar{X}=0.16$, β: $\bar{X}=0.58$ が、仮説で決めた不偏推定値からの差m=0に対して、試料調製による変動のみと解釈されるか否かを検定すると、α; t=0.223, β; t=0.332となり、これらの値は自由度12における5%有意水準の値t=2.178よりも小さく、仮説は否定できない。

Table 1. Analytical results of standard mixtures

No	NMR method				GC method			
	α -Methyl naphthalene		β -Methyl naphthalene		α -Methyl naphthalene		β -Methyl naphthalene	
	Theoretical (%)	Found (%)	Theoretical (%)	Found (%)	Theoretical (%)	Found (%)	Theoretical (%)	Found (%)
1	10.6	10.5	88.4	88.7	9.3	9.1	90.6	90.5
2	21.8	21.5	77.2	76.9	24.4	24.0	74.8	75.1
3	39.5	39.8	59.4	59.2	39.6	39.5	59.9	60.1
4	50.8	50.7	48.0	47.3	49.5	48.9	49.9	49.5
5	66.2	65.8	33.6	33.0	60.3	60.6	39.0	38.1
6	79.1	78.2	19.7	19.8	74.7	75.7	24.5	23.9
7	89.3	89.2	9.5	9.0	89.6	90.5	10.0	9.7
a	0.252		-0.234		0.758		0.639	
b	0.9950		1.0022		1.0177		1.0087	
t _a	1.407		0.434		1.048		1.225	
t _b	2.336		0.303		1.341		1.801	
σ	0.439		0.540		0.906		0.471	

Table 2 Recovery of methyl naphthalene

No	α -Methyl naphthalene		β -Methyl naphthalene	
	NMRmethod(%)	GC method(%)	NMRmethod(%)	GC method(%)
1	99.06	97.85	100.34	99.89
2	98.62	98.36	99.61	104.00
3	100.76	99.75	99.66	100.33
4	99.80	98.79	98.54	99.20
5	99.40	100.51	98.21	97.69
6	98.86	101.34	100.51	97.55
7	99.98	101.00	94.74	97.00
Σx	696.48	697.60	691.61	695.66
\bar{x}	99.50	99.66	98.80	99.38
$\Sigma(x - \bar{x})$	4.01	7.94	10.09	12.16
$\Sigma(x - \bar{x})^2$	3.2173	11.1256	23.9651	34.4088
σ	0.678	1.261	1.850	2.217

Table 3 Precision of both methods

	α -Methyl naphthalene				
	Number of sample	Degree of freedom	Mean value	Sum of square	Estimator of variance
Method of NMR	7	6	99.50	3.2173	0.5362
Method of G.C	7	6	99.66	11.1256	1.8543
(Sum)		12	$\bar{x}=0.16$	$\Sigma 14.3349$	1.1953
$\frac{S^2}{n}=0.1708$,	$(S\bar{x})^2=0.5122$ $S\bar{x}=0.716$, $t = \frac{0.16}{0.716}=0.223$				
	β -methyl naphthalene				
Method of NMR	7	6	98.80	23.9651	3.9942
Method of G.C	7	6	99.38	34.4088	5.7348
(Sum)		12	$\bar{x}=0.58$	$\Sigma 58.3739$	4.6845
$\frac{S^2}{n}=0.6692$,	$(S\bar{x})^2=2.0848$, $S\bar{x}=1.444$, $t = \frac{0.58}{1.444}=0.332$				

すなわち、両定量法の間に有意差はないと認められる。

3・2 輸入メチルナフタレンの定量結果

輸入メチルナフタレン 3 件について、両法を適用して各 4 回ずつ定量を行なった結果は Table. 4 に示すとおりである。

両法の定量値の平均値の差は 3% 以内で、あまり大きな差は認められない。また、変動係数の比較より、くり

返し精度において NMR 法より、ガスクロマトグラフ法がすぐれていることがわかった。ただし、1-、2-メチルナフタレンにおいては NMR 法のくり返し精度が良い結果が得られたが、これは α 及び β メチルナフタレンピークが同じ程度の強度であり、両者の積分強度の計測が容易であるためと推定される。したがって、 α 、 β の混合比が極端に異なる場合には、 α 、 β 含有量に応じて内部標準物質を添加し、個々に定量することが望ましい。

Table 4 Analytical results of imported methyl naphthalenes

Sample	NMR method			GC method		
	Naphthalene	Mean value	Coefficient of variation	Naphthalene	Mean value	Coefficient of variation
Mono-methyl naphthalene (U.S.A)	α	23.6%	23.5%	20.8%	20.9%	0.93%
		23.6%				
		23.7%				
		22.9%				
	β	75.2%	74.5%	74.5%	74.7%	0.37%
		73.7%				
		75.4%				
		73.7%				
1-Methyl naphthalene (F.R.G)	α	89.6%	90.6%	91.3%	91.2%	0.12%
		89.6%				
		91.7%				
		92.1%				
	β	2.8%	2.4%	3.1%	2.8%	7.79%
		2.1%				
		2.5%				
		2.3%				
1,2-Methyl naphthalene (F.R.G)	α	43.1%	43.7%	41.8%	41.6%	0.36%
		43.4%				
		44.1%				
		44.2%				
	β	46.7%	46.5%	44.1%	44.3%	0.65%
		47.3%				
		46.7%				
		45.4%				

このことは、両法に共通した問題である。

3・3 装置及び共存成分の影響について

NMR 法において、不純物としてジメチルナフタレンなどのポリメチルナフタレンを含有する場合、それらのメチル基プロトンシグナルがモノメチルナフタレンのメチル基シグナルと接近したケミカルシフトに現われるため、正確な定量は困難となる。しかし、通常、輸入品中に共存成分として確認されているナフタレン、インドールなどは NMR 法の障害とはならない。また、NMR 装置自体のばらつきは、たとえば試料管の回転むら、ペンの応答速度、感度の経時変化などに起因して正常な状態でも変動系数として約 1.5% ほど認められる。これは多数回積分し平均値をとることによりある程度防ぐことができる。しかし、極端に回転むらが認められる場合には定量は困難となる。

ガスクロマトグラフ法においても、輸入品のガスクロマトグラムは Fig. 1 に示すように α 、 β 異性体の割合、不純物などにかかなりの差があるため、内部標準物質の選

定はそれぞれの輸入品の性状に応じて決定する必要がある。たとえば、Fig. 1 のモノメチルナフタレンでは、ナフタレンも内部標準物質として使用可能である。

4. 結言

メチルナフタレンの定量に対して NMR 法を検討し、ガスクロマトグラフ法との対比を行なった結果、理論値及び両法相互の間には有意差は認められず、定量法として使用可能であることが判明した。また、輸入メチルナフタレンに対して NMR 法を応用した結果、良好な結果が得られた。くり返し精度は、わずかにガスクロマトグラフ法に劣るが、分析の簡便、迅速性を考慮すると実用的な方法の一つであることが確認された。

本実験にあたり種々の御助言をいただいた当所の出来主任分析官に感謝いたします。

文 献

- 1) G. Schulz : *Z. Anal. Chem.*, 181, 390 (1961).
- 2) 小川. 大川 : 日化誌, 75, 83 (1954).

Studies on Determination of Organic Compounds Using NMR Spectra(1)**A Study on Determination of Methyl Naphalene Using NMR Spectra**

Yoshinobu NISHIDA, Yukio ONO*, Takao IRIE**, Hiroshi MIMURA*

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

**Tokuyama Branch Customs of Moji Customs2-15, Chikko-cho, Tokuyama
City, Ymaguchi-ken, Japan.

—Received Oct. 1, 1972—