

## 報 文

# 石油中における塩素化炭化水素のプロトン 化学シフトの図表化と分析への応用\*

佐 藤 宗 衛, 大 野 幸 雄, 三 輪 三 郎\*\*

NMR法により塗料の剥離剤や洗じょう剤として用いられる石油製品中の  $C_1$ ,  $C_2$  塩素化炭化水素の迅速分析法を新たに確立するため各種石油関連溶媒における塩素化炭化水素のプロトン化学シフトを測定した。石油中におけるこれらの塩素化炭化水素のプロトン化学シフトは石油成分と独立してあらわれ、共存する脂肪族炭化水素によってほとんど影響をうけないが、芳香族成分により高磁場シフトが誘起される。このシフト巾は芳香族成分の含有量に直接関係するため、溶媒効果を考慮したシフト図表を作成して、これら塩素化炭化水素の同定を容易にした。また、塩化ベンジルまたは安息香酸メチルを内部標準として、標準混合試料について定量性を検討した結果、定量用プロトンとして、単一共鳴線及び多重線のいずれを用いても、有意差なく定量できた。さらに、数種の塩素化炭化水素を含む場合、同時定量が可能であった。

## 1 緒 言

塗料の剥離剤や潤滑剤あるいは機械部品の洗じょうなどに用いられる石油製品には数%~20%程度のメタンあるいはエタンの塩素化誘導体が単一または複数で混合されている場合が多い。輸入されるこの種の石油製品は組成及び用途により関税率表の取扱いが異なるために、これらの塩素化炭化水素の含有量を知る必要が生じている。低沸点石油成分をベースにした多成分系試料中の特定成分の定量分析にはガスクロマトグラフィーが一般的で、塩素化炭化水素の相互分離については、アピエゾングリース<sup>1)</sup>、カーボワックス<sup>1)</sup>を初めとする種々の液相及びキャピラリーカラム<sup>2)</sup>の利用などが報告されている。しかし、ガスクロマトグラフィーは品質管理分析のような場合は有効な方法であるが、輸入品の場合には、石油成分が未知であるため、必ずしも画一的な条件で分析できない点に問題があり、定量条件の設定にもかなり時間を要する。これに対し、核磁気共鳴法（以下、NMR法と略称）による定量分析は理論的にはプロトン数に比例したシグナ

ル強度が得られるので検量線法によらず直接測定できるという点に利点があり、多成分系試料の場合にも応用でき、迅速、簡便な分析法として利用されている。<sup>3)</sup>

著者らは、石油中において低沸点塩素化炭化水素類のプロトン化学シフトが石油成分のプロトン化学シフトと独立してあらわれることに着目し、これらの塩素化炭化水素の同定及び定量の簡易、迅速化をはかるため、すでにメタン及びエタンの塩素化誘導体の石油中におけるプロトン化学シフトを検討して、溶媒効果を考慮したシフト図表を作成するとともに、内部標準物質のシグナル強度との比較から、これらの塩素化炭化水素を直接定量する方法を明らかにした。<sup>4)</sup>

ここでは、本法の実用化をはかるため、さらに各種プロトン類の溶媒効果を詳細に検討するとともに、多重線に分裂したニシグナルを用いた定量性及び2,3の塩素化炭化水素を含む場合の同時定量の可能性について検討したので報告する。

## 2 実験方法

### 2・1 試薬及び試料

塩素化炭化水素の標準として用いたジクロロメタン, 1,1-ジクロロエタン, 1,1,2-トリクロロエタン, 1,

\* 本報を「NMR法による有機化合物の定量法に関する研究」の第3報とする。

\*\* 大蔵省関税中央分析所 271 千葉県松戸市岩瀬 531

1, 1, 2 - テトラクロロエタン, ペンタクロロエタン及び内部標準物質として用いた塩化ベンジル, 安息香酸メチルは東京化成 K. K. 製試薬特級, トリクロロメタン, 1, 2 - ジクロロエタン, 1, 1, 1 - トリクロロエタン及び 1, 1, 2, 2 - テトラクロロエタンは和光純薬工業 K. K. 製試薬特級で, これらはすべて, ガスクロマトグラフィーにより純度を確認して用いた。また, 石油成分の標準には市販の灯油を用いた。

## 2・2 装置及び測定条件

核磁気共鳴装置は日立 R - 20 型 (60MHz) を用い, 各スペクトルの測定は試料温度 34℃, 掃引速度 2.4Hz/sec, RF レベルは  $5 \times 10^3 \mu V$  の条件で行なった。定量分析における RF レベルの選択は, 各種塩素化炭化水素及び内部標準物質の飽和が起らない条件をそれぞれ実験的に求めて決定した。シグナル強度の測定は付属積分またはピーク高さ法により行なった。化学シフトの測定に用いた試料濃度は各 100mg/ml である。

## 3 結果及び考察

### 3・1 各種溶媒系における塩素化炭化水素の化学シフト

石油製品に含まれる塩素化炭化水素の同定を簡易化するため, 石油関連溶媒中における塩素化炭化水素のプロトン化学シフトを測定し, Table 1 に示した。また, 塗料の剥離剤や洗じょう剤のベースとなる石油成分は組成的に灯油に近いことから, 四塩化炭素溶液における灯油

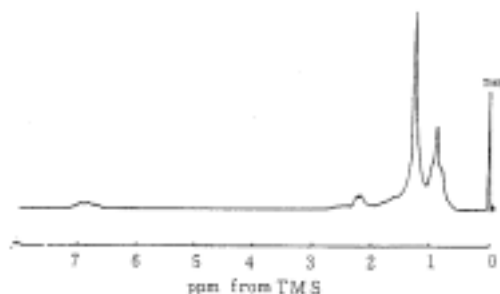


Fig.1 NMR spectrum of Kerosene

Sample concentration : kerosene 0.2g / CCl<sub>4</sub> 2ml

の NMR スペクトルを測定し, Fig.1 に示した。Fig.1 に示すように, 灯油の NMR スペクトルには, 0.5 ~ 2.0ppm に CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>, CH のアルカンプロトンが, 2.0 ~ 2.5ppm 及び 6.5 ~ 7.5ppm に芳香族炭化水素に基因するプロトンの共鳴線があらわれる。アルケンプロトンは含有量が少ないため, 本実験の濃度においてはほとんど観測されなかった。これに対し, 塩素化炭化水素のプロトンの多くは Table 1 に示すように灯油成分による吸収のない位置にそれぞれ独立して吸収を示した。しかし, トリクロロメタンの CH プロトンは 7.28ppm に吸収を示し, 1, 1 - ジクロロエタンの CH<sub>3</sub> プロトンは 2.0 ~ 2.1ppm 付近に吸収を示すので, 灯油の芳香族成分に基因する吸収に近接また重複する傾向にあった。また, 1, 1 - ジクロロエタンと 1, 1, 2 - トリクロロエタンが共存する場合, それぞれの CH プロトンの一部は重複する傾向が認められた。

Table 1 Proton chemical shifts\* of chlorinated hydrocarbons in various solvents

Solvent	Chlorinated hydrocarbons		CHCl <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> Cl		CH <sub>2</sub> ClCH <sub>2</sub> Cl	CCl <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> Cl	CHCl <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl		CCl <sub>3</sub> CHCl <sub>2</sub>	CHCl <sub>2</sub> CHCl <sub>2</sub>	CCl <sub>3</sub> CHCl <sub>2</sub>
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	CHCl <sub>3</sub>	CH(q**)	CH <sub>2</sub> (d**)			CH(t**)	CH <sub>2</sub> (d**)			
Carbon tetrachloride	5.32	7.28	5.74 ~5.04	3.02 2.12	3.72	2.74	5.65 ~5.85	3.90 4.00	4.30	5.94	6.10
Petroleum ether	5.17	7.15	5.64 ~5.95	1.93 2.03	3.58	2.65	5.53 ~5.73	3.79 3.89	4.18	5.82	6.01
Kerosene	4.97	6.81	5.46 ~5.77	1.80 1.90	3.43	2.55	5.28 ~5.48	3.57 3.67	3.96	5.45	5.66
Kerosene***	5.17	7.12	5.64 ~5.94	1.92 2.02	3.58	2.63	5.54 ~5.74	3.78 3.88	4.19	5.82	6.01
Benzene	4.39	6.26	5.06 ~5.36	1.42 1.52	2.98	2.15	4.86 ~5.06	3.11 3.21	3.52	5.01	5.23
Toluene	4.41	6.20	5.08 ~5.38	1.45 1.55	3.02	2.18	4.82 ~5.02	3.10 3.20	3.46	4.96	5.14
Xylene	o-	6.11	5.04 ~5.34	1.46 1.56	2.98	2.19	4.73 ~4.93	3.04 3.14	3.40	4.85	4.97
			5.06 ~5.36	1.44 1.54			4.77 ~4.97	3.08 3.18			
			5.05 ~5.35	1.47 1.57			4.74 ~4.95	3.05 3.15			
Ethyl benzene	4.45	6.28	5.11 ~5.41	1.48 1.58	3.06	2.21	4.87 ~5.07	3.15 3.25	3.55	5.03	5.26

Proton chemical shifts\* were measured at the concentration of 100mg/ml solvent using TMS as internal reference.

d\*\* : doublet, t\*\* : triplet, q\*\* : quartet

Kerosene\*\*\* is paraffinic hydrocarbon obtained by sulfonation of commercial kerosene with 98% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Methyl proton of 1,1,1-trichloroethane was overlapped with that of toluene and xylene.

一方、これらの塩素化炭化水素のプロトン化学シフトはパラフィン系炭化水素を主体とする石油エーテルあるいは灯油を 98% 硫酸で処理して得られた脱芳香族灯油中で測定すると、四塩化炭素の場合と比較して相対的に約 0.1~0.2ppm の高磁場シフトする程度であった。これに対し、ベンゼン溶液においては塩素化炭化水素の各プロトン化学シフトの高磁場シフトが著しく、そのシフト巾は 0.6~1ppm に及んだ。この傾向はキシレン、トルエン及びエチルベンゼンについても同様に認められたが、エチルベンゼンによる高磁場シフトの効果はベンゼン及びトルエンよりは僅かに低くなる傾向があった。このような芳香族系溶媒における高磁場シフトの原因については、既に Reeves<sup>5)</sup> や Pang<sup>6)</sup> らがクロロホルムや 1,1,1-トリクロロエタンなどの化学シフトの溶媒効果で明らかにしたように、塩素化炭化水素の水素原子と芳香環電子と強い水素結合を形成するため、芳香環の面上に塩素化炭化水素の水素原子が位置し、芳香環の磁気異方性効果をうけるためと考えられる。Fig. 2, 3 及び 4 は塩素化メタン及び塩素化エタン誘導体の  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}$  プロトンがベンゼンの溶媒効果によって、高磁場シフトする傾向を示したものである。シフト巾は  $\text{CH}_3$  プロトンが 0.5ppm 程度、 $\text{CH}_2$  プロトンは 0.6~0.8ppm,  $\text{CH}$  プロトンでは 0.6~0.9ppm に及び、この傾向は  $\text{CH} > \text{CH}_2 > \text{CH}_3$  プロトンの順に、また、ベンゼン濃度の増加とともに大きくなることが認められた。このことは、試料中の塩素化炭化水素がわかればそのケミカルシフトより試料中の脂肪族炭化水素と芳香族炭化水素の組成比を近似的に求得ることを示唆する。

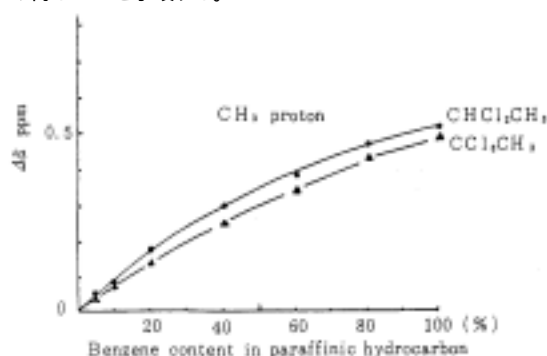


Fig. 2 The observed shifts of the  $\text{CH}_3$  proton of chlorinated ethane derivatives as a function benzene content  
(observed shift) = (solute in paraffin - benzene mixture) - (solute in paraffinic hydrocarbon)

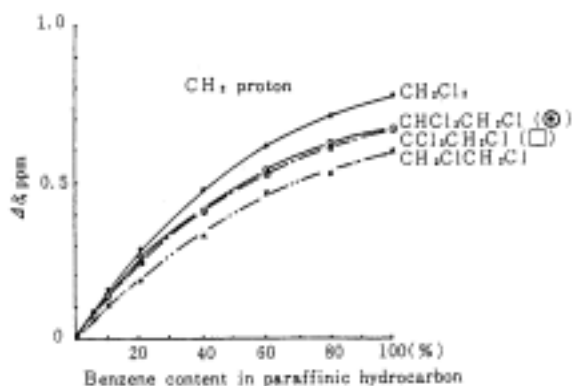


Fig. 3 The observed shifts of the  $\text{CH}_2$  proton of chlorinated methane and ethane derivatives as a function of benzene content  
(observed shift) = (solute in paraffin - benzene mixture) - (solute in paraffinic hydrocarbons)

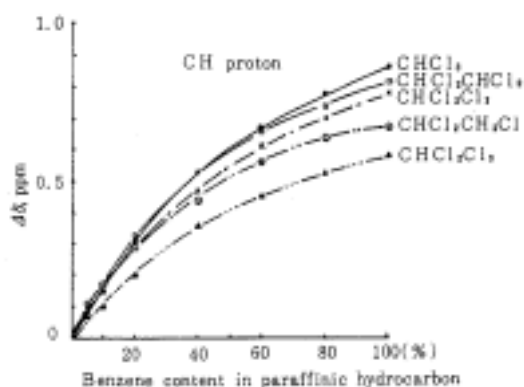


Fig. 4 The observed shifts of the  $\text{CH}$  proton of chlorinated methane and ethane derivatives as a function of benzene content  
(observed shift) = (solute in paraffin - benzene mixture) - (solute in paraffinic hydrocarbon)

一方、石油製品中には数種の塩素化炭化水素が共存する場合もあるので、溶質間の影響を検討した。すなわち、各種塩素化炭化水素の混合物を四塩化炭素や石油エーテル溶液で測定した場合、それぞれの塩素化炭化水素の各プロトン化学シフトは、個々に測定したものより、僅かに低磁場へ移る程度であり、これらの塩素化炭化水素が

混合されていても溶質間の相互作用による化学シフトの変化については特に考慮する必要がないものと考えられる。

従って、石油系炭化水素油中に存在する  $C_1, C_2$  の塩素化炭化水素のプロトン化学シフトは、共存する芳香族炭化水素の含有量により支配され、脂肪族炭化水素の鎖長や枝分れの程度によってはほとんど影響されないことが判明した。このことは、塩素化炭化水素の芳香族含有量による高磁場シフトを考慮すれば NMR 法によりこれらの塩素化炭化水素の同定が容易にできることを示唆する。Fig.5 は溶媒効果を考慮し、定性分析用に作成した塩素化メタン及びエタン誘導体の  $CH_3, CH_2$  及び  $CH$  のシフト図表である。この図表により未知試料中の塩素化炭化水素を予知し、さらに標準添加法を併用して試料の NMR スペクトルより直接かつ迅速に同定することが可能になった。

### 3・2 石油製品中の塩素化炭化水素の直接定量

既報<sup>4)</sup>においては単一共鳴線を示す塩素化炭化水素類の直接定量法を考察したが、ここでは多重線を示す 1, 1 - ジクロロエタンの  $CH$  プロトンを用いる場合の定量性及び 3 種の塩素化炭化水素共存時における同時定量の可能

性について比較検討した。

#### 3・2・1 内部標準物質の選択と定量条件

NMR 法による石油成分と共存する塩素化炭化水素の定量用内部標準物質は、これらの成分による吸収と重ならず独立したプロトンシグナルを示し、高純度試薬の入手が容易で、かつ定量成分との相互作用のないものとして、安息香酸メチル及び塩化ベンジルを選択した。前者は  $CH_3$  プロトンをもつ塩素化炭化水素、後者は  $CH_2$  又は  $CH$  プロトンをもつ塩素化炭化水素を定量する場合に用いた。また、飽和のおこらない RF レベルはいずれの化合物において  $4 \times 10^{-3} \mu V$  が適当であった。

標準混合試料の調整は既報<sup>4)</sup>と同様に行なった。すなわち、共栓付三角フラスコに標準灯油 0.5 ~ 0.95g 塩素化炭化水素 0.5 ~ 0.05g 及び内部標準物質 0.2g を正確にはかりとり、これに四塩化炭素 2ml を加えて溶かし調整した。標準混合試料の NMR スペクトルの 1 例を Fig.6 に示した。塩化ベンジルは 4.46ppm に  $CH_2$  プロトンの吸収を示し、メタン及びエタンの塩素化誘導体の定量用プロトンシグナルと重ならず、すべてに共通して使用できるという点で内部標準物質としてすぐれていた。塩素化炭化水素のうち、1, 1 - ジクロロエタンの  $CH_3$  プロト

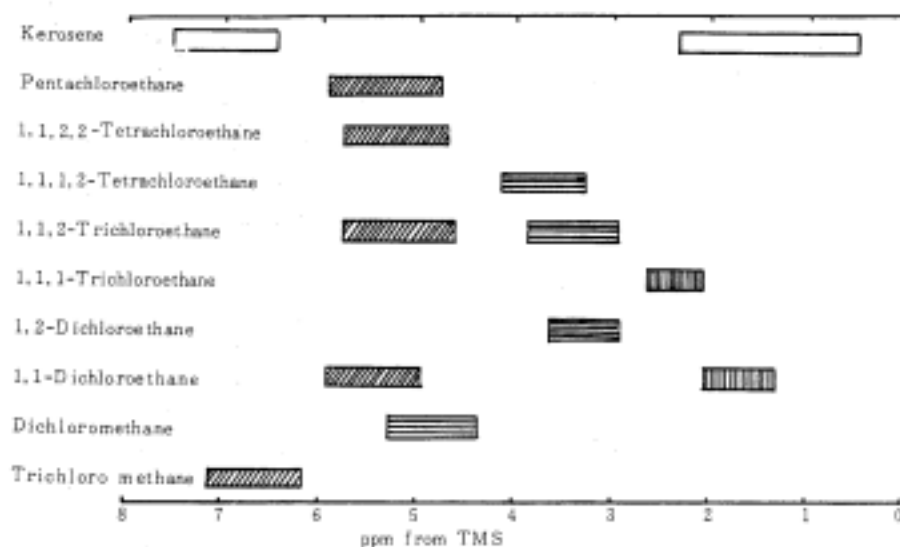


Fig.5 Ranges of methine, methylene and methyl proton chemical shifts of chlorinated hydrocarbons in aliphatic - aromatic hydrocarbon solvent



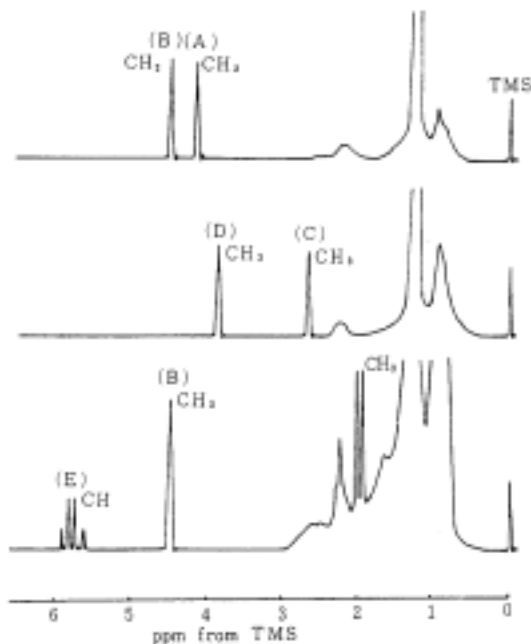


Fig.6 NMR spectra of standard mixtures  
 (A):1,1,1,2 - Tetrachloroethane(4.11ppm)  
 (B):Benzyl chloride(4.46ppm)  
 (C):1,1,1 - Trichloroethane(2.65ppm)  
 (D):Methyl benzoate(3.82ppm)  
 (E):1,1 - Dichloroethane(5.65 ~ 5.95ppm)

ンは灯油の吸収と重なるため、定量に用いられないので、5.5 ~ 5.8ppm にあらわれる CH プロトンの多重線を定量に利用する必要があった。また、トリクロロメタンの CH プロトンは灯油中で 6.81ppm にシグナルを示すが、芳香族成分の減少によって低磁場シフトし灯油の核プロトンと重なる傾向があった。しかし、試料溶液の調製の際に四塩化炭素の代りにベンゼンを用いればトリクロロメタンの CH プロトンは高磁場シフトし、核プロトンと重ならなくなるので、トリクロロメタンも NMR 法で定量できることが判明した。

### 3・2・2 多重線を利用した定量分析法の検討

石油製品中に添加されている代表的な塩素化炭化水素として、1,1,1 - トリクロロエタン、1,1,1,2 - テトラクロロエタン及び 1,1 - ジクロロエタンを選び、これらを 5% ~ 50% の濃度となるように灯油と混合し、内部標準物質として、安息香酸メチルまたは塩化ベンジルをそれぞれ加えて調製した標準混合試料を用いて定量し、Table2 に示した。

1,1,1 - トリクロロエタンはピーク高さ比を、1,1,1,2 - テトラクロロエタン及び 1,1 - ジクロロエタンは積分計によるシグナル強度を用いて含有量を算出した。各濃度の定量値は同一濃度のものについて 5 回のくり返し測定して得られた値の平均値で示した。なお、同一濃度におけるくり返し精度は、1,1,1 - トリクロロエタンでは各濃度とも変動係数として 2.0% 以下であり、1,1,1,2 - テトラクロロエタンでは 4.0% 以下で、1,1 - ジクロロ

Table 2 Determination of 1,1,1 - Trichloroethane,1,1,1,2 - Tetrachloroethane and 1,1 - Dichloroethane

No.	1,1,1—Trichloroethane <sup>a)</sup>		1,1,1,2—Tetrachloroethane <sup>a)</sup>		1,1—Dichloroethane	
	Taken (%)	Found (%) <sup>*</sup>	Taken (%)	Found (%) <sup>*</sup>	Taken (%)	Found (%) <sup>*</sup>
1	3.5	4.0	4.1	4.2	5.6	5.5
2	11.3	11.9	11.4	10.9	9.7	9.3
3	18.1	18.5	21.2	20.6	21.5	21.6
4	28.6	29.5	29.6	29.3	29.9	29.0
5	39.3	39.5	40.1	39.3	38.2	38.2
6	49.6	49.5	49.6	47.4	50.1	48.7
Regression analysis	a=0.71	t <sub>a</sub> =1.59	a=0.27	t <sub>a</sub> =0.57	a=0.08	t <sub>a</sub> =0.18
	b=0.988	t <sub>b</sub> =0.8	b=0.962	t <sub>b</sub> =2.43	b=0.980	t <sub>b</sub> =1.46
	σ=0.59	t(4/0.05)=2.78	σ=0.36	t(4/0.05)=2.78	σ=0.55	t(4/0.05)=2.78

\* Mean value of 5 times repeated

a: Interception, b: Regression coefficient, σ: Standard deviation from regression

1,1,1—Trichloroethane was determined using methyl benzoate as internal standard substance.\*

Peak intensity of methylene proton of 1,1,1—trichloroethane was measured by peak height ratio.

1,1,1,2—Tetrachloroethane\* and 1,1—dichloroethane were determined using benzyl chloride as internal standard substance.

Peak intensity of methylene proton of 1,1,1,2—tetrachloroethane and 1,1—dichloroethane were measured by integrator.

エタンでは5.3%以下であった。次に、各濃度の平均値を用いて、添加量に対する  $t$  検定を行なった結果は Table2 に示すように、定量用プロトンとして単一共振線を用いた 1, 1, 1 - トリクロロエタン及び 1, 1, 1, 2 - テトラクロロエタンの場合は回帰からの標準偏差がそれぞれ 0.59 及び 0.36 であり、多重線を定量用プロトンとして用いた 1, 1 - ジクロロエタンのそれは 0.55 であった。また、危険率を 5%とした場合、これらの塩素化炭化水素の定量値はいずれもこの濃度範囲において添加量との間に有意差が認められなかった。この結果、NMR 法が灯油に含まれるこれらの塩素化炭化水素の定量に利用できることが判った。特に、1, 1 - ジクロロエタンの定量の際に、多重線を用いても添加量と定量値との間に有意差がないことは、NMR 法による定量用プロトンシグナルとして多重線のシグナルも充分利用できることを示唆する。

なお、1, 1, 1 - トリクロロエタンの定量において、ピーク強度の算出にピーク高さを用いたのは  $\text{CH}_3$  プロトンが灯油成分の吸収のすそと僅かに重なる傾向のあるためである。この影響を除くために、 $\text{CH}_3$  プロトン吸収帯前後の平端部を結び、これをベースとしてピーク高さを求めた。この方法を用いれば、通常灯油中に存在する程度の芳香族炭化水素ではその影響をうけずに 1, 1, 1 - トリクロロエタンを定量できるものと考えられる。

### 3・2・3 3種共存系における塩素化炭化水素の同時定量

石油製品中には数種の塩素化炭化水素が複数で添加されている場合があるため、1, 2 - ジクロロエタン、1, 1, 2 - トリクロロエタン及び 1, 1, 1, 2 - テトラクロロエタンの 3 種の塩素化炭化水素を含む灯油との標準混合試料を調

製し、これらの塩素化炭化水素の同時定量の可能性について検討した。これらの塩素化炭化水素を含む標準混合試料の NMR スペクトルの 1 例は Fig.7 であり、その定量結果を Table3 に示した。なお、内部標準物質には、定量用プロトンシグナルとしていずれも  $\text{CH}_2$  プロトンを用いているため、塩化ベンジルを使用した。

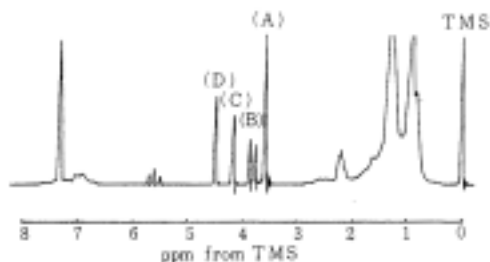


Fig.7 NMR spectra of standard mixtures containing three kind of chlorinated ethane derivatives and benzyl chloride  
(A) : 1,2 - Dichloroethane (3.55ppm)  
(B) : 1,1,2 - Trichloroethane (3.72 ~ 3.82 ppm)  
(C) : 1,1,1,2 - Tetrachloroethane (4.12ppm)  
(D) : Benzyl chloride (4.45ppm)  
Concentration : Each sample 100mg /ml in  $\text{CCl}_4$

Table3 に示すように、3 種の塩素化炭化水素を含む混合試料の同時定量の場合、1, 1, 2 - トリクロロエタン及び 1, 1, 1, 2 - テトラクロロエタンについては、回帰からの標準偏差がいずれも 0.28 であり、危険率 5%におい

Table 3 Simultaneous determination of standard mixtures containing 1,2 - dichloroethane, 1,1,2 - trichloroethane and 1,1,1,2 - tetrachloroethane

No.	1,2-Dichloroethane		1,1,2-Trichloroethane		1,1,1,2-Tetrachloroethane	
	Taken (%)	Found (%)*	Taken (%)	Found (%)*	Taken (%)	Found (%)*
1	7.3	7.1	7.0	8.0	9.3	9.9
2	13.3	12.7	14.1	14.3	15.2	15.6
3	18.4	16.9	18.2	18.3	19.4	19.6
4	24.9	23.2	25.1	25.2	25.1	25.8
Regression analysis	a=0.47 $t_a=1.67$ b=0.908 $t_b=5.62$ $\sigma=0.21$ $t\left(\frac{2}{0.05}\right)=4.3$		a=1.13 $t_a=3.02$ b=0.951 $t_b=2.27$ $\sigma=0.28$ $t\left(\frac{2}{0.05}\right)=4.3$		a=0.44 $t_a=0.98$ b=1.003 $t_b=0.1$ $\sigma=0.28$ $t\left(\frac{2}{0.05}\right)=4.3$	

\* : Mean value of 5 times repeated.

a : Interception; b : Regression coefficient.  $\sigma$  = Standard deviation from regression.  
The measurements of peak intensity were made by integrator.

て、添加量と定量値との間に有意差が認められなかった。しかし、1, 2 - ジクロロエタンについては回帰からの標準偏差が 0.21 であり、危険率 5% における添加量と定量値との間に明らかに有意差が認められた。この原因として、1, 2 - ジクロロエタンが他の塩素化炭化水素に比べて揮発性が高いため、試料の調製操作中で一部揮散し定量値が低めにでているためと考えられる。このような低沸点塩素化炭化水素が添加されている場合は試料の取り扱いには特に注意を要し、またそのことにより精度の改善がさらに期待できるものと思われる。したがって、数種

の塩素化炭化水素が混合されている石油製品の場合も、NMR 法により、これらの塩素化炭化水素の同時定量が可能になるものと考えられる。

本法は、ガスクロマトグラフィーに比べ高純度の標準物質を用いて検量線を作成する必要がないので分析の迅速性、簡便さを考慮すると実用的方法であり、十分利用できるものと考えられる。

終りに、本研究にあたり、終始にわたり御助言いただいた東京大学工学部田中誠之教授に深謝致します。

## 文 献

- 1) P. Uron, J. E. Smith, R. J. Katnik : *Anal chem*, **34** 476. (1962).
- 2) O. L. Hollis, W. V. Hays : *ibid.*, **34** 1223. (1962).
- 3) 大野幸雄, 田中誠之, : 分析化学, **24**, 454. (1975).
- 4) 大野幸雄, 佐藤宗衛, 三輪三郎, 田中誠之 : 分析化学, **25**, 824. (1976).
- 5) R. W. Reeves, W. G. Schneider : *Can. J. Chem* **35** 251. (1957).
- 6) J. S. Pang, Soon NG : *Spectrochim Acta* **29A** 207. (1973).

## Determination of Organic Compounds by NMR Method (3)

Graphic representation of the chemical shifts of the each proton signal of chlorinated methane and ethane derivatives in petroleum and application to the analysis of imported petroleum products.

Soei SATO, Yukio OHNO and Samuro MIWA \*

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

A method for the identification and the determination of chlorinated methane and ethane derivatives added in petroleum by NMR spectroscopy was investigated, and the application of this method to the analysis of imported petroleum preparations used as paint remover or cleaning compound also was examined. In the NMR spectra of C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub> - chlorinated hydrocarbons dissolved in petroleum such as kerosene, the proton signals appeared at up - field in the spectrum by the magnetic anisotropy effect of aromatic constituents. These shifts were related to the amount of it in the petroleum. The identification of chlorinated hydrocarbons was possible by graphic representation of the shifts for each proton signal, which could be used for the survey of the chemical shifts of chlorinated hydrocarbons in petroleum solvent.

The integral intensity or peak height of the characteristic peak (CH, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>) was used directly for the determination of C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub> - chlorinated hydrocarbons. The standard mixtures of 1,1,1 - trichloro - ethane - kerosene, 1,1,1,2 - tetrachloroethane - kerosene and 1,1 - dichloroethane - kerosene were examined under following conditions : range of concentration; 5 ~ 50% (1g of the mixture and 0.2g of methyl benzoate or benzyl chloride as internal standard in 2mlCCl<sub>4</sub>), RF; 4 × 10<sup>3</sup> μ V, sweep width; 10Hz/sec. The standard deviation from regression of 1,1,1 - trichloroethane, 1,1,1,2 - tetrachloroethane and

1,1 - dichloroethane were 0, 59, 0.36 and 0.55 respectively. This method is simple, rapid and dose not require the calibration curve.