

## ノート

## 二次イオン質量分析法による芳香族 スルホン酸及びその塩の分析

浅 川 修 一<sup>\*</sup>, 秋 枝 毅, 櫻 村 英 昭

**Analysis of aromatic sulfonic acids and its salts  
by Secondary Ion Mass Spectrometry**

Shuichi ASAKAWA<sup>\*</sup>, Takeshi AKIEDA and Hideaki KASIMURA<sup>\*</sup>

<sup>\*</sup>Central Customs Laboratory, Ministry of Finance

531 Iwase, Matsudo - shi, Chiba - ken, 271 Japan

As the Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS) has been known the useful method for the analysis of sulfonic acid derivatives, peptide, saccharose and antibiotics etc., the analysis of aromatic sulfonic acids and its salts by this method were investigated.

The results are good for the analysis of aromatic sulfonic acid salts but not good for the analysis of aromatic sulfonic acids. However, if aromatic sulfonic acids were neutralized by 1 N - NaOH, this method could give good results.

It was found that the SIMS method was able to apply to rapid analysis of aromatic sulfonic acids and its salts

### 1. 緒 言

芳香族スルホン酸及びその塩は、界面活性剤や染料中間体として広く用いられている。これらの物品は、組成及び用途により、関税率表上の取扱いが異なるため、その成分分析とともに単一性の確認が必要である。

芳香族スルホン酸及びその塩は、有機溶剤に溶けにくいこと並びにその強いイオン性及び難揮発性のため、各種の機器分析による直接分離が困難な物質の一つである。

これまで、芳香族スルホン酸及びその塩の分析法と

しては、高速クロマトグラフィーによる分析<sup>1)</sup>、ハロゲン化誘導体による GC - MS の解析<sup>2)</sup>及びラネーニッケルを用いた還元的脱硫反応法による分析<sup>3)</sup>等が報告されているが、いずれも成分の確認が十分にできないこと、劇薬を使用しなければならないこと及び前処理等に時間を要することなど数多くの問題点があった。

二次イオン質量分析法(以下 SIMS 法と称する)は、極性の高い有機化合物、難揮発性化合物について分子量の確認及び構造の推定などに優れた威力を発揮し、かつ、測定の簡易さにより、迅速な構造解析の手段として広く利用されている分析方法である<sup>4) - 6)</sup>。

<sup>\*</sup> 大蔵省関税中央分析所 〒271 千葉県松戸市岩瀬 531

そこで、SIMS 法を用いた芳香族スルホン酸及びその塩の分析について検討した。

## 2 実験

### 2.1 試料、試薬及び器具

ベンゼンスルホン酸及びそのナトリウム塩、*p*-トルエンスルホン酸及びそのナトリウム塩、*m*-キシレン-4-スルホン酸、*o*-ニトロベンゼンスルホン酸、*m*-ニトロベンゼンスルホン酸ナトリウム、ベンゼン-*m*-ジスルホン酸ナトリウム、トルエン-3,4-ジスルホン酸カリウム、1,3,5-ベンゼントリスルホン酸ナトリウム、6-アミノ-1-ナフタレンスルホン酸、-ナフタレンスルホン酸ナトリウム、1-アミノ-8-ナフトール-3,6-ジスルホン酸ナトリウム、2,6-ナフタレンジスルホン酸ナトリウム、1,6-ナフタレンジスルホン酸カリウム、ナフタレン-1,3,6-トリスルホン酸ナトリウム、2-アミノ-1-ナフタレンスルホン酸ナトリウム、2-ナフトール-3,6-ジスルホン酸ナトリウム、1-ニ

トロソ-2-ナフトール-3,6-ジスルホン酸ナトリウム、クロモトロブ酸ナトリウム、2,3-ジヒドロキシナフタレン-6-スルホン酸ナトリウム、*p*-*n*-ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム並びにグリセリン。

いずれも市販の試薬特級をそのまま使用した。

キセノンガスは、高千穂化学工業株のものを使用した。

サンプルホルダーは、銀（日立製）を使用した。

### 2.2 質量分析

SIMS 法マスペクトルは、日立 M-80B 型二重収束質量分析計を用い、一次イオン加速電圧を 8kV にして測定した。又、データ処理には、データ処理装置 M-0101 を使用した。

## 3 結果及び考察

### 3.1 実験条件の検討

SIMS 法においては、通常、試料相互の反応の防止及び安定な二次イオンの生成のため、グリセリンまた

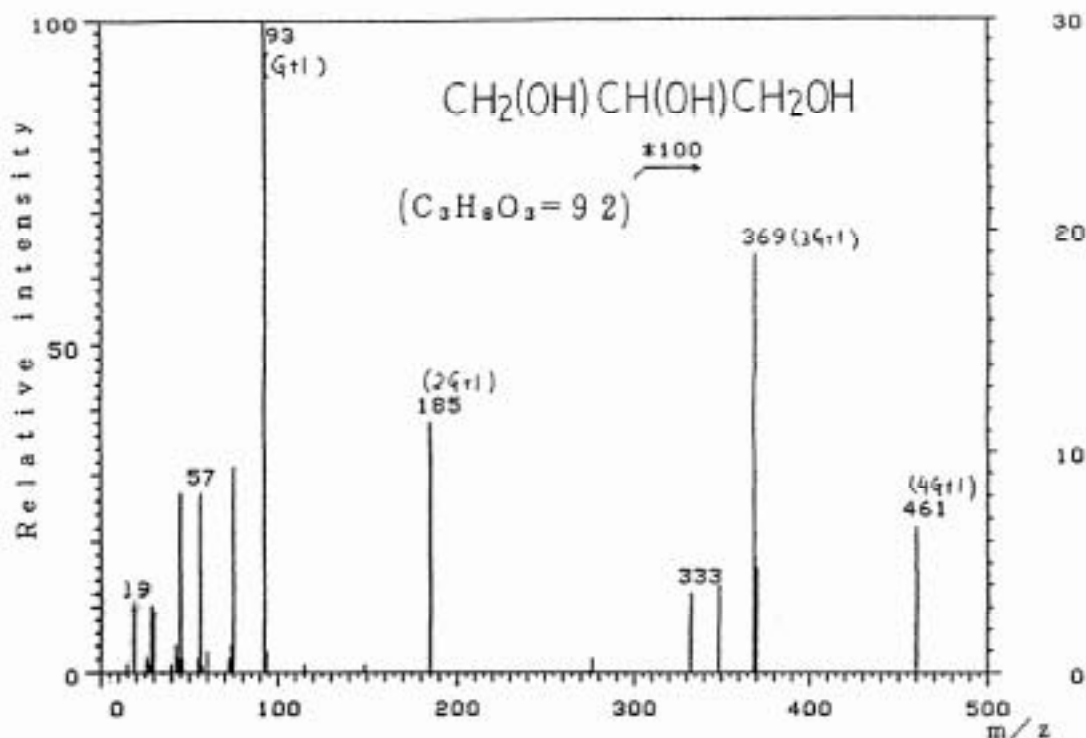


Fig.1 SIMS Spectra of Glycerol

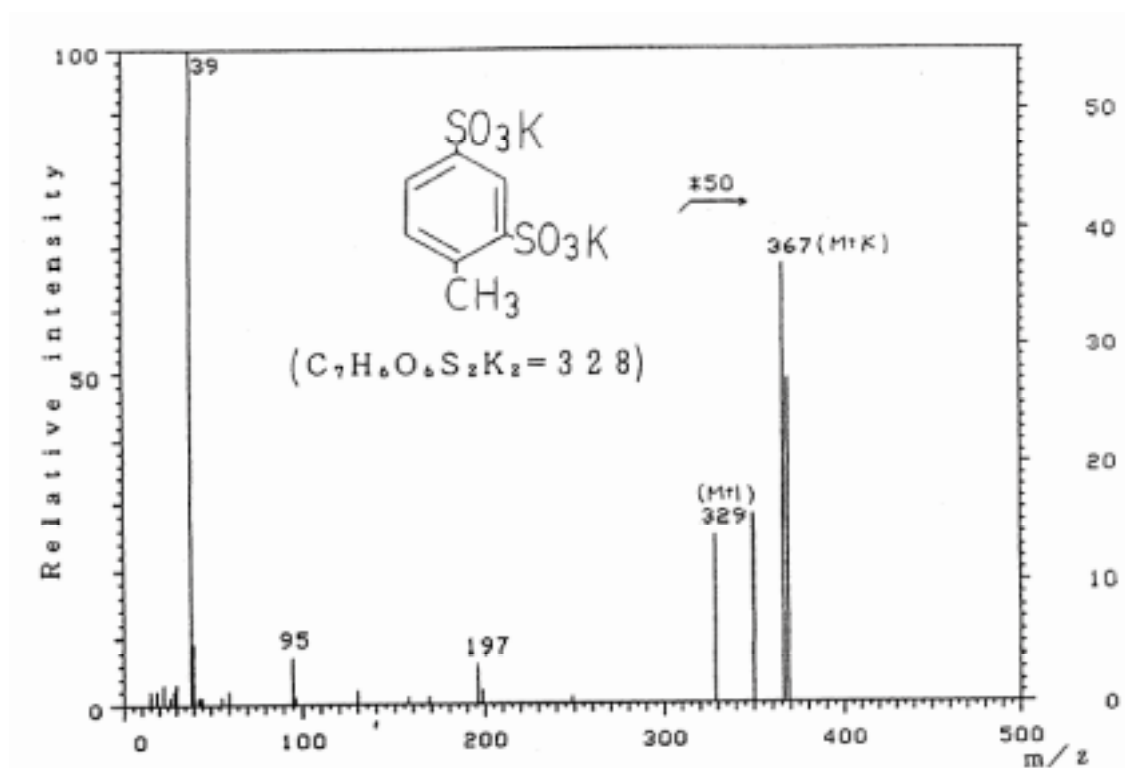


Fig.2 SIMS Spectra of Toluene-3,4 - disulfonic acid, Dipotassium salt

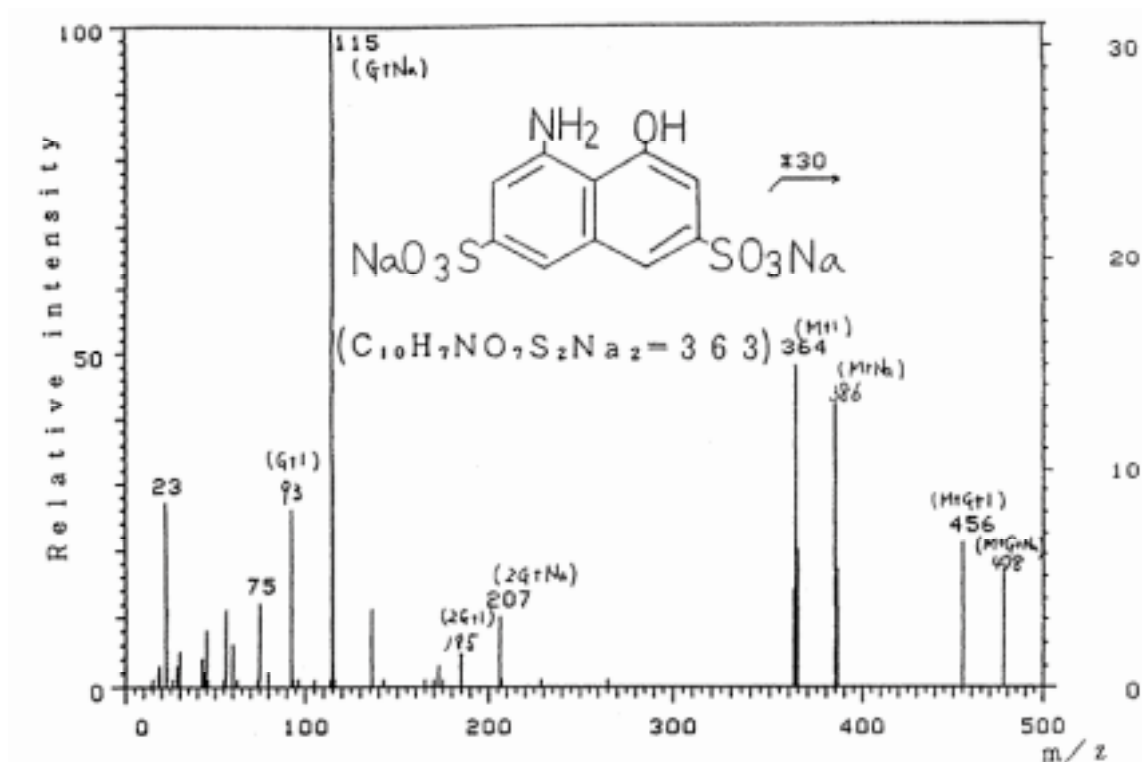


Fig.3 SIMS Spectra of 1 - Amino - 8 - naphthol - 3, 6 - disulfonic acid, Disodium salt

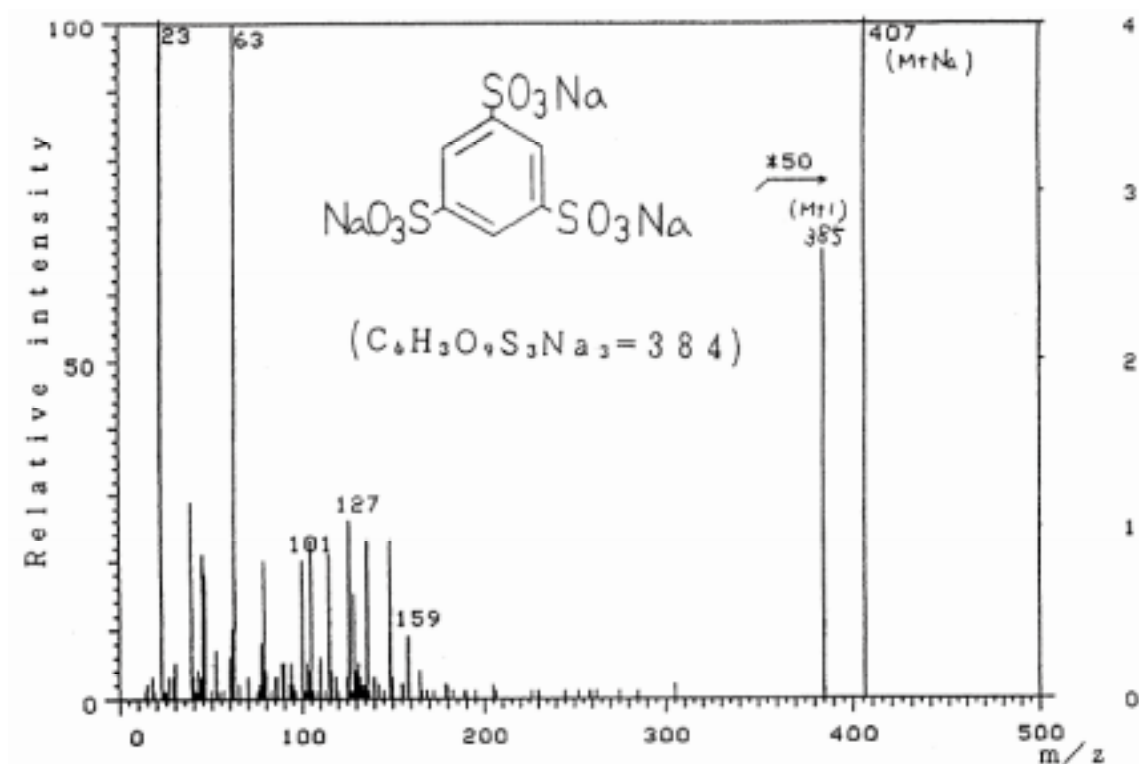


Fig.4 SIMS Spectra of 1, 3, 5 - Benzene - trisulfonic acid, Trisodium salt

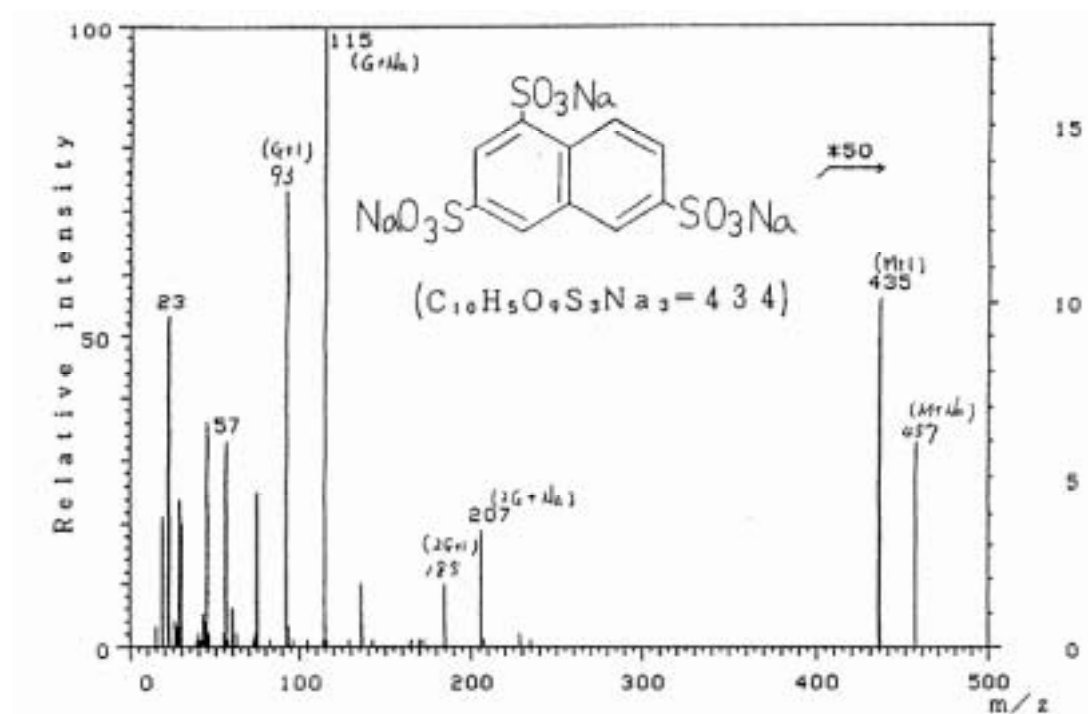


Fig.5 SIMS Spectra of Naphthalene - 1, 3, 6 - trisulfonic acid, Trisodium salt

Table 1 Relation between selected peaks and their relative intensities(%)in the SIMS spectra

structural formula*	molecular weight (M)	MH	MX (X=Na, K)	MH+G	MX+G (X=Na, K)
$\text{ArSO}_3\text{Na}$	180	×	⊙	×	×
$(\text{CH}_3)\text{ArSO}_3\text{Na}$	194	△	⊙	×	△
$(\text{CH}_3)_2\text{ArSO}_3\text{Na}$	208	×	⊙	×	×
$(\text{NO}_2)\text{ArSO}_3\text{Na}$	225	×	△	×	△
$\text{Ar}(\text{SO}_3\text{H})\text{SO}_3\text{Na}$	282	△	○	×	×
$(\text{CH}_3)\text{Ar}(\text{SO}_3\text{K})_2$	328	○	⊙	×	×
$\text{Ar}(\text{SO}_3\text{Na})_2$	384	○	○	×	×
$\text{NapSO}_3\text{Na}$	230	△	⊙	×	○
$\text{NH}_2\text{NapSO}_3\text{Na}$	245	△	⊙	×	⊙
$(\text{OH})_2\text{NapSO}_3\text{Na}$	262	△	△	△	△
$\text{Nap}(\text{SO}_3\text{Na})_2$	332	△	△	×	△
$(\text{OH})\text{Nap}(\text{SO}_3\text{Na})_2$	348	○	○	△	△
$(\text{OH})_2\text{Nap}(\text{SO}_3\text{Na})_2$	364	⊙	⊙	○	○
$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\   \\ (\text{OH})\text{Nap}(\text{SO}_3\text{Na})_2 \end{array}$	363	⊙	○	○	△
$\begin{array}{c} \text{NO}_2 \\   \\ (\text{OH})\text{Nap}(\text{SO}_3\text{Na})_2 \end{array}$	377	○	○	×	○
$\text{Nap}(\text{SO}_3\text{K})_2$	364	△	○	×	×
$\begin{array}{c} \text{SO}_3\text{H} \\   \\ (\text{CH}_3)\text{Nap}(\text{SO}_3\text{Na})_2 \end{array}$	427	○	○	×	×
$\text{Nap}(\text{SO}_3\text{Na})_3$	434	△	△	×	×

\* Benzene ring.....Ar  
Naphthalene ring.....Nap

relative intensity (%)  
50 over.....⊙ 20 lower.....△  
20 over.....○ 0 .....×

は水：メタノール=1：1の溶液に少量の塩化ナトリウムを加えたもの（以下マトリックスと言う）などを試料と混合して測定する<sup>9)</sup>ことが一般的である。芳香族スルホン酸及びその塩に水：メタノール溶液を混合して測定した結果、測定する試料が溶液とよく混合されず、スペクトルを得ることができないことが判明したので、以後の実験においては、マトリックスとしてグリセリンを用いることとした。試料は、約2mgをグリセリン約1μlと混合のうえ、サンプルホルダーに塗布して測定した。

### 3.2 マトリックス（グリセリン）のSIMS法マスペクトル

SIMS法は、マトリックスを用いるため、マトリックスのみに由来するマスペクトルの存在も予想され、事前にそのスペクトルを同定する必要がある。マトリックスであるグリセリンのマスペクトルをFig.1に示す。

グリセリンは、 $m/z=93, 185, 369, 461$ にそれぞれプロトン付加イオン $(M+H)^+$ 、 $(2M+H)^+$ 、 $(3M+H)^+$ 、 $(4M+H)^+$ によるスペクトルを与えた。

### 3.3 芳香族スルホン酸塩のSIMS法マスペクトル

トルエン-3,4-ジスルホン酸カリウム,1-アミノ-8-ナフトール-3,6-スルホン酸ナトリウム,1,3,5-ベンゼンスルホン酸ナトリウム及びナフタレン-1,3,6-トリスルホン酸ナトリウムのマスペクトルをFig.2からFig.5に示す。これらの化合物は、いずれも強い陽イオン付加イオン $(M+Na)^+$ 又は $(M+K)^+$ に付随し、プロトン付加イオン $MH^+$ 、陽イオン付加イオン $(M+GH)^+$ （Gはグリセリン分子）などのスペクトルを示した。なお、フラグメントイオンは認められなかった。また、他の芳香族スルホン酸塩においても、同様のスペクトルを与えた。その結果をTable1に示す。

### 3.4 芳香族スルホン酸のSIMS法マスペクトル

ベンゼンスルホン酸及び6-アミノ-1-ナフタレンスルホン酸のマスペクトルをFig.6及びFig.7

に示す。

これらの芳香族スルホン酸では、プロトン付加イオン $MH^+$ 及び陽イオン付加イオン $(M+GH)^+$ のスペクトルを与えるが、相対強度は、同一のスルホン酸塩に比べて弱く、スペクトルが観測されない例もみられた。芳香族スルホン酸についてプロトン付加イオン及び陽イオン付加イオンの相対強度をTable2に示す。

測定条件検討のため、マトリックスと試料の混合比を変えて測定してみた。試料を多くすると試料が完全にマスキングされず試料同志の衝突等により多数のピークが観測され、また、試料を少なくして完全にマスキングするとグリセリンに由来するピークが強く現れ、良好な測定条件を見い出すことができなかった。本実験においては、陽イオン付加イオン $(M+Na)^+$ 又は $(M+K)^+$ の強度が強く現れることから、試料を1N-NaOHで中和し、測定することとした。その結果をFig.8及びTable3に示す。

予想どおり、いずれも強い陽イオン付加イオン $(M+Na)^+$ のスペクトルを示し、芳香族スルホン酸の場合、1N-NaOHにより中和した後スペクトルを測定することにより構造解析が可能となると認められる。

### 3.5 アルキルベンゼンスルホン酸塩のSIMS法マスペクトル

p-n-ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムのマスペクトルをFig.9に示す。芳香族スルホン酸塩は、強い陽イオン付加イオン $(M+Na)^+$ 又は $(M+K)^+$ のスペクトルを与えるので、これらの陽イオン付加イオンを利用し解析を試みた。p-n-ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムは $m/z$ が14ずつ異なるスペクトルを与え、陽イオン付加イオンからメチル基が脱離した $(M+Na)^+-15$ のスペクトルがないことから、用いた試料は、直鎖形異性体混合物と考えられる。

## 4 要 約

SIMS法による芳香族スルホン酸及びその塩の分析を検討した結果、芳香族スルホン酸塩の場合は、試料を直接導入する方法により、また、芳香族スルホン酸の場合は、試料を1N-NaOHで中和した後、導入する方法により、迅速で有効な分析ができることが判明した。これにより、従来、その組成及び単一性の確認

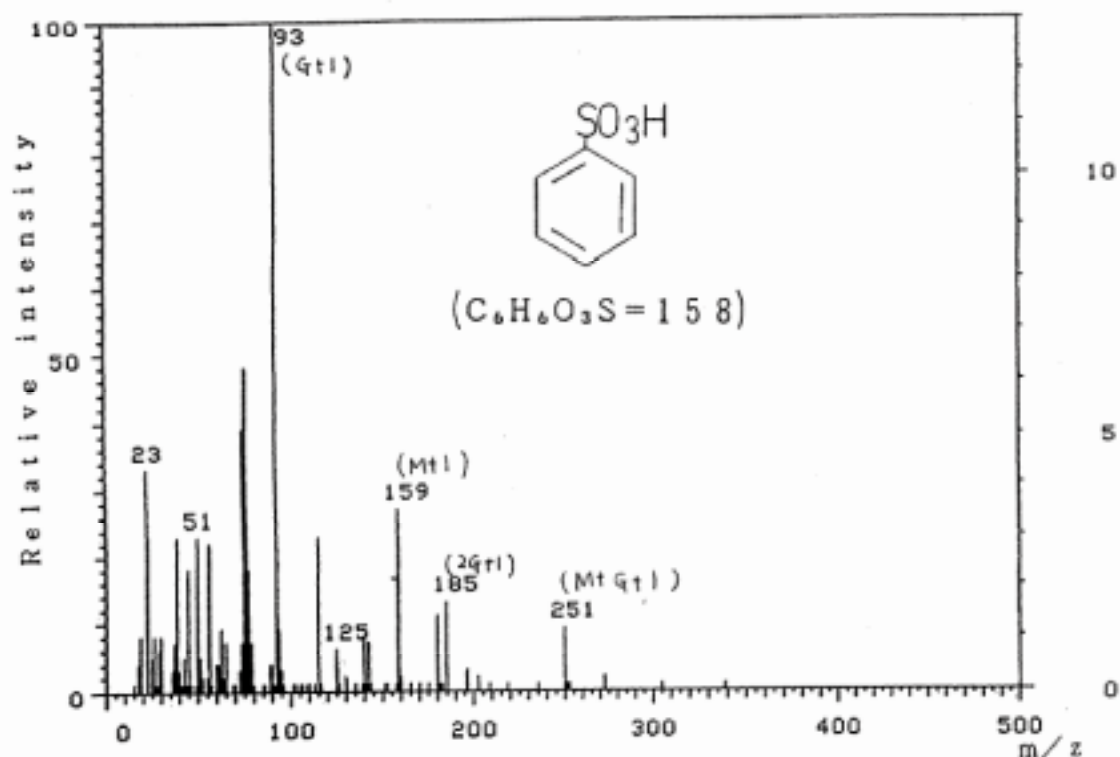


Fig.6 SIMS Spectra of Benzene sulfonic acid

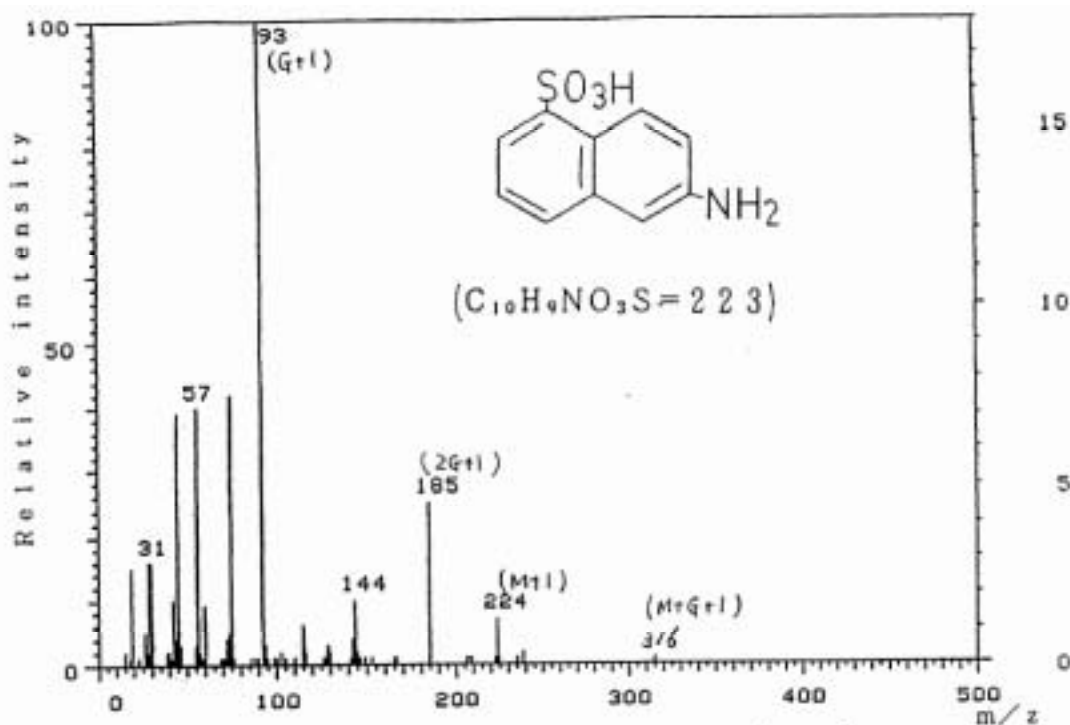


Fig.7 SIMS Spectra of 6 - amino - 1 - Naphthalene sulfonic acid

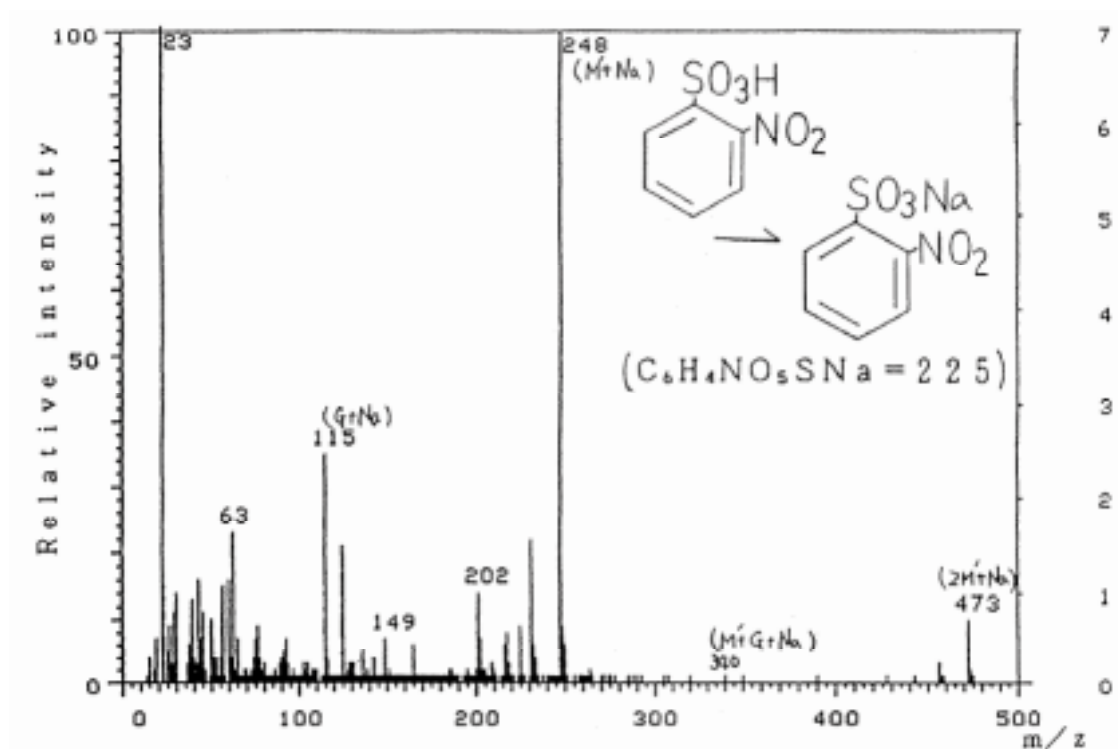


Fig.8 SIMS Spectra of neutralized o - Nitrobenzene sulfonic acid with 1 N - NaOH

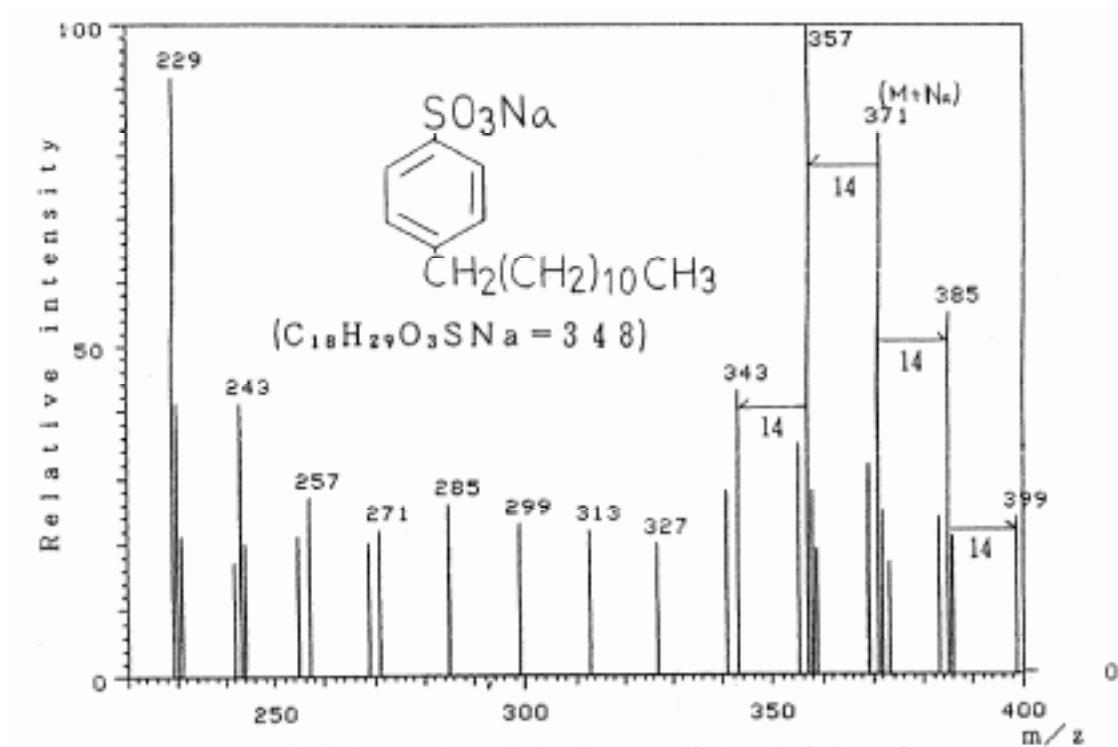


Fig.9 SIMS Spectra of p - n - Dodecylbenzene sulfonic acid, Sodium salt



Table2 Relation between selected peaks and their relative intensities(%) in the SIMS spectra

structural formula*	molecular weight (M)	MH	MX (X=Na, K)	MH+G	MX+G (X=Na, K)
ArSO <sub>3</sub> H	158	○	—	×	—
CH <sub>3</sub> ArSO <sub>3</sub> H	172	○	—	○	—
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ArSO <sub>3</sub> H	186	○	—	○	—
NO <sub>2</sub> ArSO <sub>3</sub> H	203	×	—	×	—
NH <sub>2</sub> NapSO <sub>3</sub> H	223	○	—	△	—

\* Benzene ring.....Ar  
Naphthalene ring.....Nap

relative intensity (%)  
50 over.....○ 20 lower.....△  
20 over.....○ 0 .....×

Table3 Relation between selected peaks and their relative intensities(%) in the SIMS spectra

structural formula*	molecular weight (M)	MH	MX (X=Na, K)	MH+G	MX+G (X=Na, K)
ArSO <sub>3</sub> H ↓ (ArSO <sub>3</sub> Na)**	180	○	○	△	×
(CH <sub>3</sub> )ArSO <sub>3</sub> H ↓ [(CH <sub>3</sub> )ArSO <sub>3</sub> Na]**	194	×	○	×	×
(NO <sub>2</sub> )ArSO <sub>3</sub> H ↓ [(NO <sub>2</sub> )ArSO <sub>3</sub> Na]**	225	×	○	×	△

\* Benzene ring.....Ar  
Naphthalene ring.....Nap  
\*\*Neutralized by 1N-NaOH

relative intensity (%)  
50 over.....○ 20 lower.....△  
20 over.....○ 0 .....×

が困難である芳香族スルホン酸及びその塩の迅速な分析が可能となると認められる。

## 文 献

- 1) 杉本成子, 古川俊呼, 秋枝 毅: 28, 69 (1988)
- 2) 大城博伸, 佐藤宗衛, 大野幸雄: 本誌 21, 71 (1980)
- 3) 秋枝 毅, 宮城好弘, 猪間 進: 本誌 29, 99 (1989)
- 4) R. J. Day, S. E. Unger, R. G. Cooks: Anal. Chem., 52, 55 A (1980)
- 5) 尾形仁士: 質量分析, 28, 9 (1980)
- 6) Hideki Kambara, Shinzaburo Hishida: Org. Mass. Spectrom., 16, 167 (1981)