

ノート

ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテルの分析

早野弘道,* 入江隆夫*

1. 緒 言

輸入商品中、有機化学薬品に対してはそれが単一の化合物であるか(異性体の混合物は、税表上、単一の化合物とみなす)、混合物であるかによって税表上の取り扱いを異にする。最近輸入されたポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテルが、単一成分よりなるものかあるいはエチレンオキサイドの付加モル数の異なるものの混合物かを分析する必要があった。

ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテルの分析法として化学分析法⁽¹⁾、薄層クロマトグラフィー^{(2),(3)}、ガスクロマトグラフィー^{(3),(4)}、等の方法があり、各々特徴をもった方法である。これらの分析法をいくつか組み合わせることより、ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテルのアルキル基の種類、エチレンオキサイド平均付加モル数、構成成分数を知ることができる。しかし、一般には構成成分の詳細を知することは困難な場合が多い。

筆者らは、輸入された非イオン界面活性剤が単一成分か混合物であるかを決定するため核磁気共鳴スペクトル法、ガスクロマトグラフィー、質量スペクトル法を組合せて実験を行ないエチレンオキサイド付加モル数の異なる主要構成成分を分離同定することができた。

2. 実験方法

2・1 装置、試薬、試料

測定装置は日立 R-20 形核磁気共鳴装置、柳本 GCG-5DH 型水素炎イオン化検出器付ガスクロマトグラフ、日立 K-53 形ガスクロマトグラフと日立 RMU-6E 形質量分析計を直結させたガスクロマトグラフ直結質量分析計を使用した。測定条件は各項目ごとに別記する。

試料の核磁気共鳴スペクトル、マススペクトルの比較に純正化学 KK 製 p-tert.-オクチルフェノールを用い、試料のトリメチルシリル化には東京化成工業 KK

製トリメチルシリル化剤 TMS-HT を用いた。

分析に供した試料は石油系サルフォネイトに防錆効果相剋剤として添加する輸入ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテルを用いた。

2・2 トリメチルシリル誘導体の調製

試料約 50mg に TMS-HT 試薬 4ml を加え、30 秒間激しく振とうし、その後は時々振とうしながら室温に 30 分間放置後、水 5ml を加え溶液は 10ml の n-ヘキサンで抽出する。ヘキサン層は黄色でピリジンを除くためロータリエバポレーターを用い、60~70℃で 30 分間加熱し減圧濃縮する。残留物をアセトンで希釈しガスクロマトグラフおよび質量分析計用試料とした。

2・3 トリメチルシリル誘導体のガスクロマトグラフィー

2.2 で得た試料のトリメチルシリル誘導体は、水素炎イオン化検出器を備えたガスクロマトグラフで分離した。

測定条件は次の通りである。

分離カラム: SE-30(5%)2m 内径 3mm, ステンレス製
キャリアーガス: He. 8ml/min

注入口温度: 340

カラム温度: 150~250

昇温速度: 4℃/min

2・4 トリメチルシリル誘導体の質量スペクトル

2.2 で得た試料のトリメチルシリル誘導体をガスクロマトグラフ直結質量分析計で各成分に分離し、同時にマススペクトルを測定した。

ガスクロマトグラフの測定条件

分離カラム: SE-30(5%)2m 内径 3mm, ステンレス製
キャリアーガス: He. 0.35 kg/cm²

注入口温度: 340

カラム温度: 140~270

昇温速度: 4℃/min

ガスクロマトグラムは、全イオンモニターで検知し、自記式ペン記録計で記録した。

質量スペクトルの測定条件

* 大蔵省関税中央分析所 千葉県松戸市岩瀬 531

イオン化電圧：70eV.

イオン源温度：250

質量スペクトルはオシログラフで記録した。

2・5 核磁気共鳴スペクトル

内径 3 mm の試料管を回転させ、固定周波数 60MHz、走査巾 600Hz で測定した。試料はそのまま四塩化炭素に溶かしテトラメチルシラン(TMS)を内部標準とし化学シフトは ppm で示した。

3. 結果と考察

試料の四塩化炭素溶液における核磁気共鳴スペクトルは Fig.1 の通りである。7.28~6.65ppm の 4 つのピ

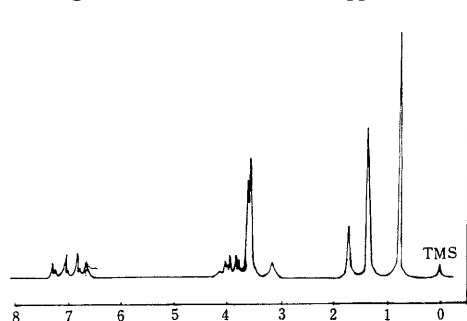


Fig. 1 NMR Spectra of Sample
Solvent CCl_4
Concentrate 30%v/v
Reference TMS

ークは p - 置換ベンゼン核プロトン、4.20~3.75ppm はベンゼン核に直接ついた - OCH_2 と OH 基についたメチレンプロトン、3.60~3.55ppm の 2 本のダブルレットピークは中間の - OCH_2 - のプロトン、3.16ppm は - OH のプロトン、1.68, 1.31, 0.71ppm の 3 本のピークはアルキルグループのプロトンである。p-tert. - オクチルフェノールの核磁気共鳴スペクトルから 1.68ppm は - CH_2 - のプロトン、1.31ppm は $(\text{CH}_3)_2\text{C}$ < のプロトン、0.71ppm は $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ - のプロトンであることがわかり、アルキル基は tert. - オクチル基であると決定した。試料の面積強度から推定したエチレンオキシドの平均付加モル数は約 3 モルである。

トリメチルシリル化合物のガスクロマトグラムは Fig.2 の通りで 4 つの主要成分に分離する。一方、ガスクロマトグラフ直結質量分析計によるガスクロマトグラムは Fig. 3 の通りである。Fig. 2 に比べ分離された成分が一つ多いのは、両者のクロマトグラフィー条件の相違によるためである。また、ガスクロマトグラムピークの面積強度が Fig.2 と異なるのは質量の小さな

分子ほどヘリウムとともにヘリウムセパレーターから排気されやすいためである。

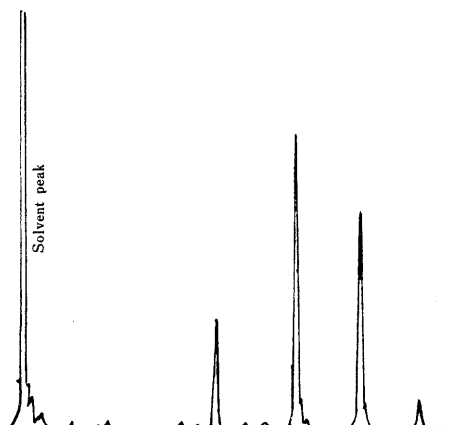


Fig. 2 Gas chromatogram of TMS derivatives of Sample.

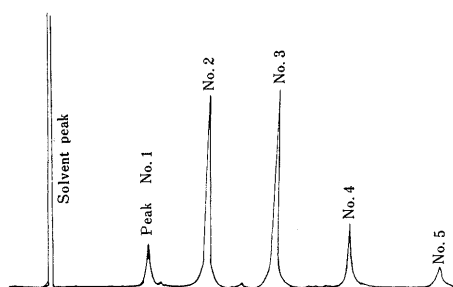


Fig. 3 Gas chromatogram of TMS derivatives of Sample by GC - Mass.

Fig. 3 の 5 つの主要成分についてのマススペクトルを Fig. 4 にベースピークを基準に相対強度で示してある。それぞれのマススペクトルは分子イオン、その脱メチルによる $\text{M} - 15$ が認められる。また、いずれのスペクトルも tert. - オクチル基から $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2$ - の離脱による $\text{M} - 71$ がベースピークとなっている。 $\text{m/e} 43, 73, 89, 103$ のピークはそれぞれ CH_3Si^+ , $(\text{CH}_3)_3\text{Si}^+$, $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}^+$, $(\text{CH}_3)_3\text{SiOCH}_2^+$ によるものでトリメチルシリル誘導体に特徴的なピークである。 $\text{m/e} 207$ はどの成分のマススペクトルにもみられ、 $\text{M} - 71$ からエチレンオキシドの付加モル数だけ離脱し - $(\text{CH}_3)_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{O}$ - に - $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ が再配列したピークと推定される。 $\text{m/e} 117, 161, 205, 249, 293$ のピークはエチレンオキシドトリメチルシリル誘導体に特徴的なピークでそれぞれ - $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ によるもので、上述の $\text{m/e} 207$ ピークとともにエチレンオキシド付加モル数を示している。NMR スペクトルとマススペクトルの結果より Peak No.1 は p -

ノート ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテルの分析

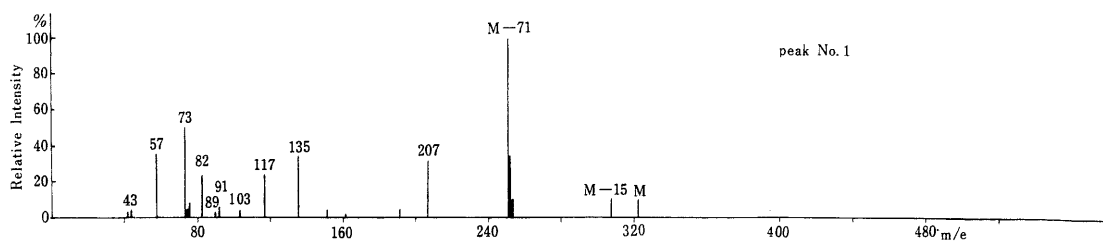


Fig.4 - 1

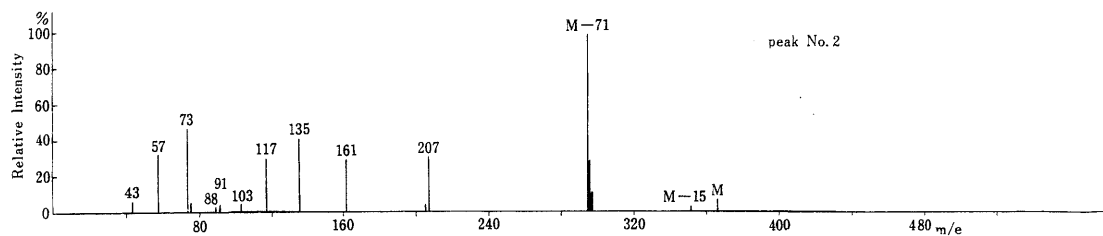


Fig.4 - 2

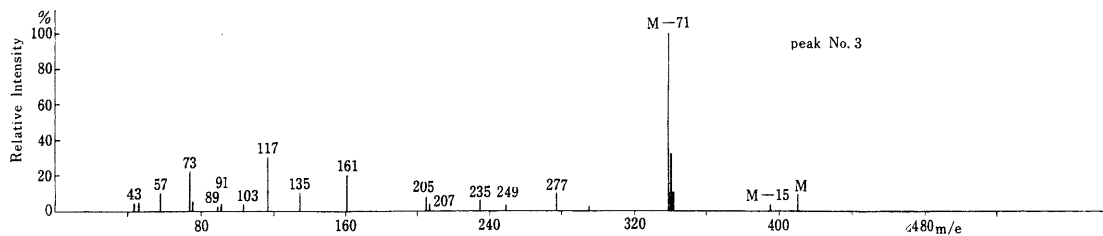


Fig.4 - 3

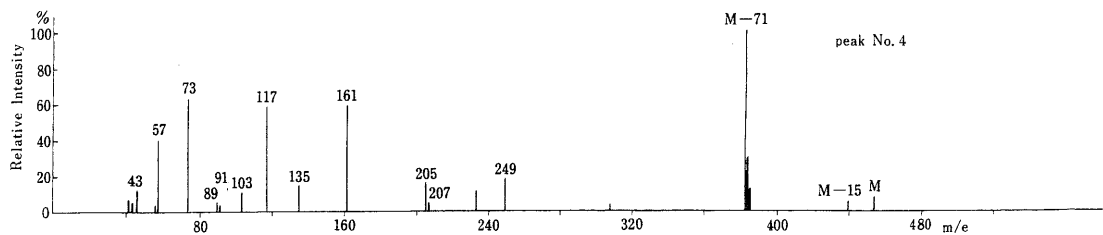


Fig.4 - 4

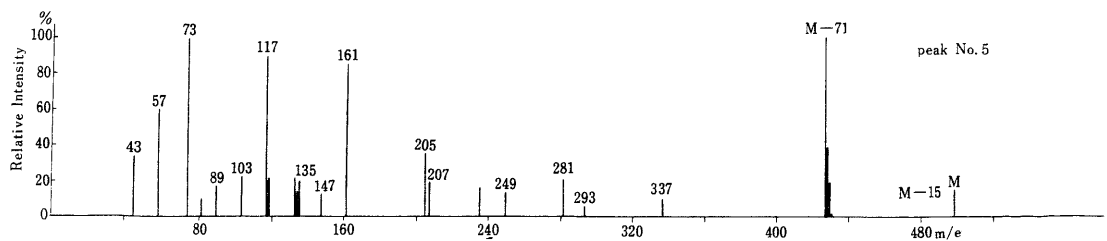


Fig.4 - 5

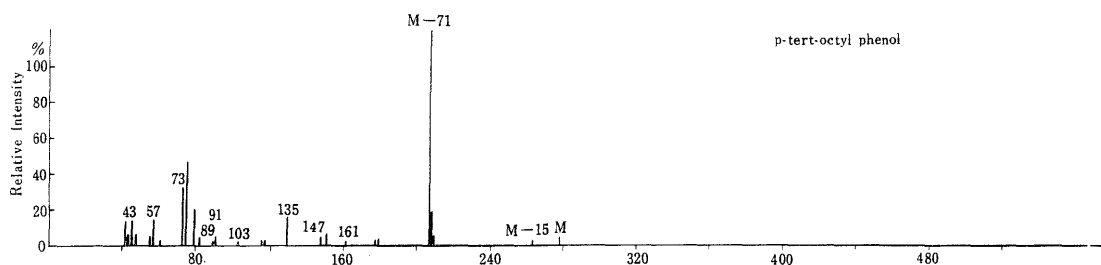


Fig.4 - 6

Mass spectra of trimethyl silil derivatives of sample and p-tert-octyl phenol by GC-MAS.

tert. - オクチルフェノールにエチレンオキサイドが 1 モル付加したものであり、Peak No.2 ~ 5 はそれぞれエチレンオキサイドの付加モル数が 1 モルずつ増加したものであることがわかった。更に、各分離成分のガスクロマトグラムピークに対する相対モル感度を考慮すればガスクロマトグラムの面積強度から主要構成成分の含有割合を計算することができる。

上述のごとく、エチレンオキサイド付加モル数の比較的小さいポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテルの分析に、核磁気共鳴スペクトル法、ガスクロマトグラフィー、ガスクロマトグラフ直結質量分析法を応用すれば、主要構成成分を迅速に分離、同定し、且つ、含有割合を知ることができる。

文 献

- 1) E. W. Blank, R. M. Kelly, J. Am. Oil Chemists' Soc., **41**, 137 (1964)
- 2) R. C Mansfield, J. E Locke, J. Am. Oil Chemists' Soc., **41**, 267(1964)
- 3) F. John Ludwig, Sr. Anal. Chem **40**, 1620(1968)
- 4) 小島次雄, 岡 恒 工化 **70**, 448(1967)

Analysis of Polyoxy Ethylene Alkyl Phenol Ether

Hiromichi HAYANO

Takao IRIE

The Central Customs Laboratory
531 Iwase Matsudo city .

Received Feb.10, 1969