

## 技術論文

# C<sub>10</sub>-C<sub>13</sub> 直鎖アルキルベンゼンの GC/MS による解析\*

萩原成騎・平沢達矢\*\*

(2008 年 7 月 18 日受付, 2008 年 10 月 22 日受理)

### 1. はじめに

アルキルベンゼンスルホン酸の原料となるアルキルベンゼンは、化学的・物理的に安定なため、粉末洗剤原料以外にも、絶縁油、インキ溶剤、可塑剤などに広く用いられている。一般に無色透明な粘性のある液体で比較的沸点が高い。環境中のアルキルベンゼンの大部分は、アルキルベンゼンスルホン酸合成時の未反応残留物である。そのため、アルキルベンゼンは、合成洗剤汚染の指標として用いられている。(Eganhouse et al.1983) 本論では、前期白亜系小本層の黒色泥岩の分析時に汚染として検出された C<sub>10</sub> から C<sub>13</sub> の直鎖アルキル側鎖を持つアルキルベンゼン 19 種の GC/MS 分析結果を報告する。

### 2. 試料

本研究に用いた試料は、試料採集保管時に有機地球化学分析を想定していなかったために、古生物学的研究や無機化学分析には支障がないが、有機地球化学的には汚染を被った試料である。分析の結果、汚染として高濃度の直鎖アルキルベンゼン (LAB) が検出された。検出された LAB は、試料を包装したポリ袋に可塑剤として用いられていた可能性が高い。ポリ袋に型番などはなく、製造元に関する情報の記載はないが、アズワン社製ポリ袋 (ポリエチレン製, 0.1 mm 厚) 6-631 シリーズ相当品である。

### 3. 分析方法

実験室に持ち帰った試料は、ハンマーにて粗砕した後、メノウ乳鉢にて粉末化した。粉末試料 5 g を 50 ml テフロン製遠沈管に測り取り、40 ml のジクロロメタン/メタノール (93/7) を加えた。これを超音波洗浄器中にて 60 間分抽出した後、遠心分離を行った。抽出溶媒はナスフラスコに移した。抽出操作は、3 回繰り返した。ナスフラスコに集めた抽出溶媒は、ロータリーエバポレーターおよび窒素ガス気流下にて濃縮した。得られたビチューメンは、シリカゲルカラムクロマトグラフィーによって、脂肪族炭化水素画分 (N-1)、多環芳香族炭化水素画分 (N-2)、極性画分に分画した。カラムにはパスツールピペット (内径 8 mm) を用い、3 wt% H<sub>2</sub>O に調整したメルク社製シリカゲル (70-230 mesh) 2 ml を充填した。N-1 画分はヘキサン 4 ml, N-2 画分はヘキサン/ジクロロメタン (2/1) 4 ml, 極性画分はジクロロメタン/メタノール (1/1) 7 ml を用いて分画した。本研究では、N-1 画分を分析に用いた。

GC/MS 測定には ThermoQuest 社製 Voyager を使用した。試料はオンカラム注入法、使用カラムは HP-5ms (内径 0.25 mm, 長さ 30 m, 膜厚 0.25 μm) であった。GC 昇温条件は 40°C で 1 分保持し、4°C/分 で 300°C まで昇温した後、30 分保持した。質量分析計は全イオンスクリーンモード (*m/z* 50-520)、イオン化電圧は 70 eV に設定した。

分析試料中には C<sub>12</sub> から C<sub>30</sub> までの *n*-アルカ

\*GC/MS analysis of C<sub>10</sub>-C<sub>13</sub> linear alkylbenzene isomers

\*\*東京大学大学院理学系研究科地球惑星科学専攻 〒113-0033 東京都文京区本郷 7-3-1 東京大学理学部 1 号館 e-mail: ogi@eps.s.u-tokyo.ac.jp, Tel: 03-5841-4524, Fax: 03-5841-4555

Shigenori Ogihara and Tatsuya Hirasawa: Department of Earth and Planetary Science, Graduate School of Science, The University of Tokyo, 7-3-1, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-0033

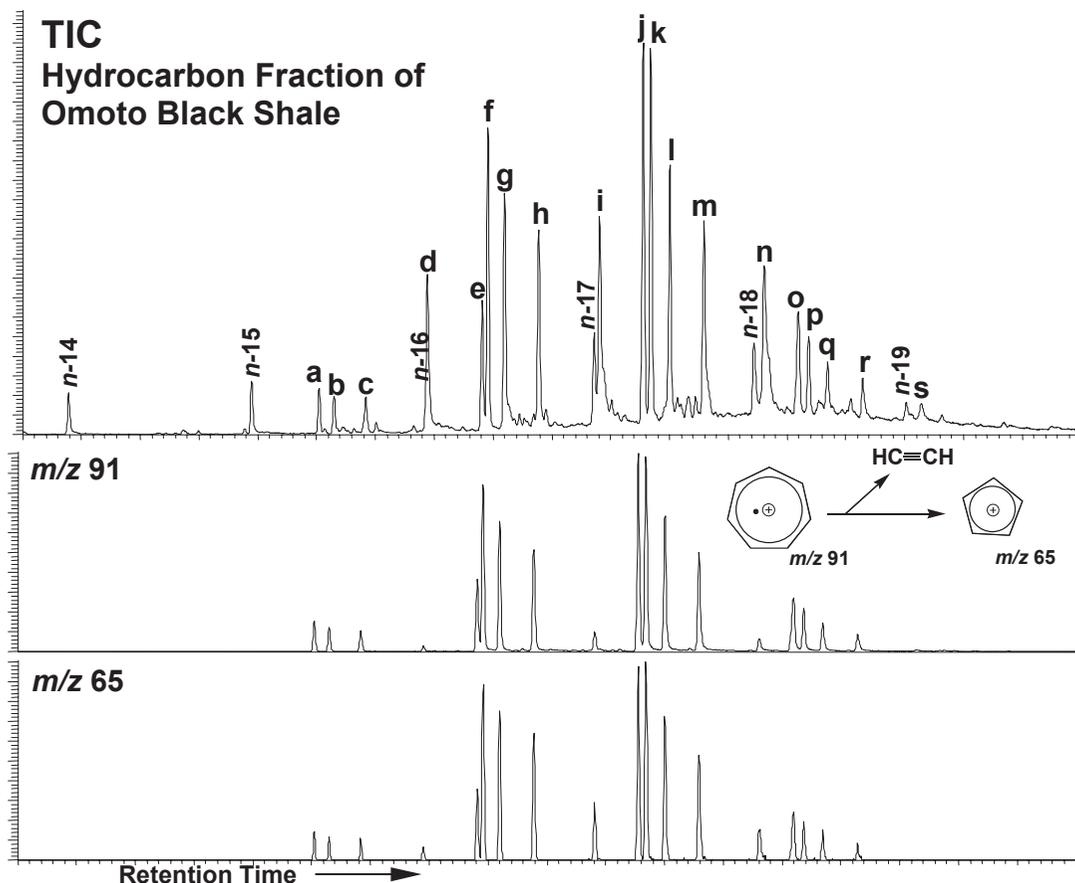


Fig. 1. Total ion chromatogram and  $m/z$  91 and 65 mass chromatograms of the aliphatic fraction isolated from black shale contaminated by linear alkylbenzenes.

ンが含まれていたため、これらの保持時間を用いてLABのGC保持指数(Retention Index)を計算した。本研究ではGC保持指数は、Kissin et al. (1986)に従い、以下のように計算した。

$$KF(X) = \frac{(n-1) + (RTX - RTC_{n-1})}{(RTC_n - RTC_{n-1})} \times 100$$

ここで、 $KF(X)$ は化合物XのGC保持指数、 $RTX$ は化合物Xの保持時間(min)、 $RTC_n$ は化合物Xの直後に湧出するn-アルカンの保持時間(min)、 $RTC_{n-1}$ は化合物Xの直前に湧出するn-アルカンの保持時間(min)である。本研究では化合物XはLABである。保持時間測定はGC条件は、 $4^\circ\text{C}/\text{分}$ の昇温であった。

#### 4. 結果

Fig. 1にN-1画分のトータルイオンクロマトグ

ラム(TIC)とLABに特徴的なフラグメントイオンである $m/z$  91と $m/z$  65のマスプロットを示す。 $C_{10}$ -LABが4種、 $C_{11}$ 、 $C_{12}$ 、 $C_{13}$ -LABがそれぞれ5種、合計19種のLABが検出された。Fig. 1に検出したLABのTIC上のピーク番号、Fig. 3にマススペクトルおよび構造を示した。また、保持指数、文献値との比較、文献データと共通した特徴的なフラグメントイオンをTable 1に示した。

#### アルキルベンゼンのマススペクトルの特徴と解釈

アルキル側鎖の芳香族化合物では、環に対して $\beta$ 位での開裂が起こりやすい。

Fig. 2にLABの構造と開裂を示す。nとmは、1-(アルキル) $_m$ (アルキル) $_n$ ベンゼンにおけるアルキルチェーンの長さを示す。

ここで、 $n > m > 1$ であり、 $n + m = 10$ の場合には

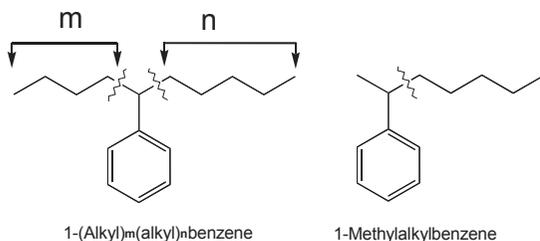
**Table 1.** Mass fragmentation data for 1-(alkyl)<sub>m</sub>(alkyl)<sub>n</sub>benzene isomers.

Peak*	Compound	Formula	Mol.wt.	Retention Index		Base Peak (m/z)	Diagnostic fragments (m/z)
				This study (HP-5ms)	Reference** (DB-1)		
a	1-Butylhexylbenzene	C <sub>16</sub> H <sub>26</sub>	218	1541	1526	91	147 161
b	1-Propylheptylbenzene	C <sub>16</sub> H <sub>26</sub>	218	1550	1534	91	133 175
c	1-Ethylloctylbenzene	C <sub>16</sub> H <sub>26</sub>	218	1569	1553	91	119 189
d	1-Methylnonylbenzene	C <sub>16</sub> H <sub>26</sub>	218	1601	1588	105	218
e	1-Pentylhexylbenzene	C <sub>17</sub> H <sub>28</sub>	232	1633	1620	91	161 232
f	1-Butylheptylbenzene	C <sub>17</sub> H <sub>28</sub>	232	1636	1626	91	147 175
g	1-Propylloctylbenzene	C <sub>17</sub> H <sub>28</sub>	232	1646	1636	91	133 189
h	1-Ethylnonylbenzene	C <sub>17</sub> H <sub>28</sub>	232	1667	1656	91	119 203
l	1-Methyldecylbenzene	C <sub>17</sub> H <sub>28</sub>	232	1703	1692	105	232
j	1-Pentylheptylbenzene	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub>	246	1731	1719	91	161 175
k	1-Butyloctylbenzene	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub>	246	1736	1723	91	147 189
l	1-Propylnonylbenzene	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub>	246	1748	1735	91	133 203
m	1-Ethyldecylbenzene	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub>	246	1769	1755	91	119 217
n	1-Methylundecylbenzene	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub>	246	1807	1791	105	246
o	1-Pentylloctylbenzene	C <sub>19</sub> H <sub>32</sub>	260	1829	1814	91	161 189
p	1-Butylnonylbenzene	C <sub>19</sub> H <sub>32</sub>	260	1836	1821	91	147 203
q	1-Propyldecylbenzene	C <sub>19</sub> H <sub>32</sub>	260	1848	1833	91	133 217
r	1-Ethylundecylbenzene	C <sub>19</sub> H <sub>32</sub>	260	1871	1856	91	119 231
s	1-Methyldodecylbenzene	C <sub>19</sub> H <sub>32</sub>	260	1910	1894	105	260

\*Peak numbers refer to chromatogram in Fig. 1.

\*\* Peng and Hua (1992)

Identificatin level : The mass spectra are identical to what reported in reference

**Fig. 2.** Structures of the linear alkylbenzenes and the point of bond breakage. The *m* and *n* in 1-(alkyl)<sub>m</sub>(alkyl)<sub>n</sub> benzenes represented the carbon numbers in the alkyl chain with  $n > m$  and  $m + n = 10$  for C<sub>16</sub>H<sub>26</sub> isomers, 11 for C<sub>17</sub>H<sub>28</sub> isomers, 12 for C<sub>18</sub>H<sub>30</sub> isomers and 13 for C<sub>19</sub>H<sub>32</sub> isomers.

C<sub>10</sub>-LAB (C<sub>16</sub>H<sub>26</sub>) を表す。  $n > m > 1$  の場合、 LAB は Fig. 2 (左) に示した開裂によって、  $[M - (14m + 1)]^+$  および、  $[M - (14(n - 1) + 1)]^+$  イオンが生じる (ここで M は分子イオン)。これらのリアレンジメントによって基準ピークであるトロピニウムイオン ( $m/z$  91) が形成される。  $m/z$  91 は、  $n > m > 1$  の LAB を特徴付けるイオンである。引き続きトロピニウムイオンからアセチレンの脱離が生じ、  $m/z$  65 イオンが形成される (Kuck, 1990)。 Fig. 1 に  $m/z$  91 と  $m/z$  65 のマスクロマトグラムを比較して示す。二つのマスクロマトグラムはよく

一致する。  $m/z$  91 と  $m/z$  65 イオンの強度は平均して 100 : 3 であり、トロピニウムイオンの約 3% からアセチレン脱離により  $m/z$  65 イオンが生成されている。また、分子イオンは基準イオン ( $m/z$  91) の 20% 以下である。

これに対して、  $m = 1$  の場合、すなわち 1-メチル (アルキル)<sub>n</sub> ベンゼンの場合には、  $\beta$  位での開裂によって生じる  $m/z$  105 が基準イオンとなり (Fig. 2 (右))、このフラグメントのリアレンジメントを起源とするわずかな (2% 程度)  $m/z$  91、および分子イオンが特徴的である。

これらのマススペクトルは、 Peng and Hua (1992) で示されたマススペクトルとよく一致する。 Table 1 に示した GC 保持指数は、 Peng and Hua (1992) と比較すると、本研究の値が系統的にわずかに大きい。これは使用カラムに起因する差異と考えられる。

## 謝 辞

本分析は、東京大学大学院地球惑星科学専攻における機器分析実習 (有機地球化学分析) の結果である。実習補助として篠田千恵女史が貢献した。また、山本正伸准教授 (北海道大学) と匿名の査読者の方、及び三瓶良和編集委員長には貴重な

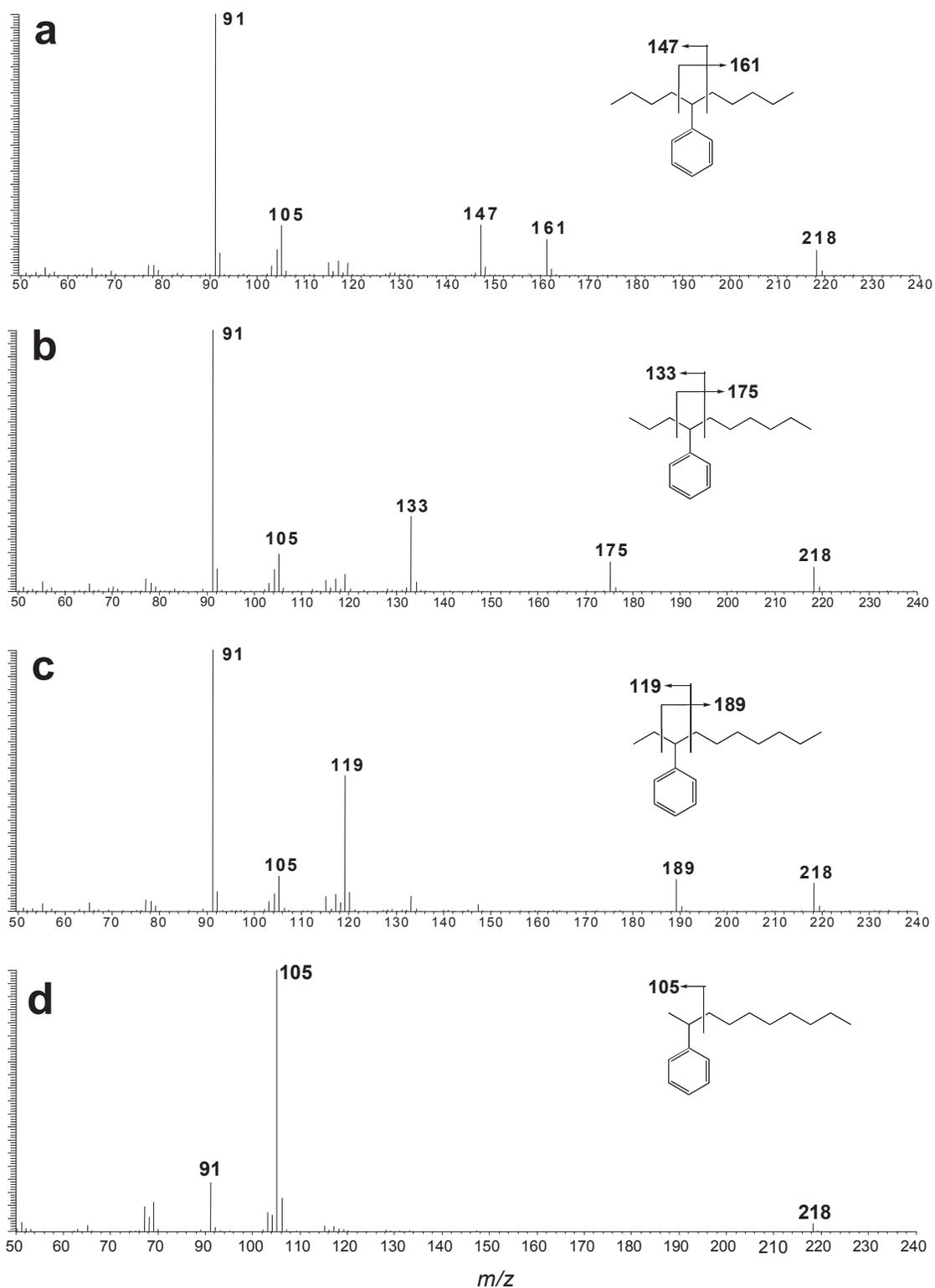


Fig. 3-1. Mass spectra of  $C_{16}H_{26}$  linear alkylbenzene isomers. Peak numbers are given in Table 1.

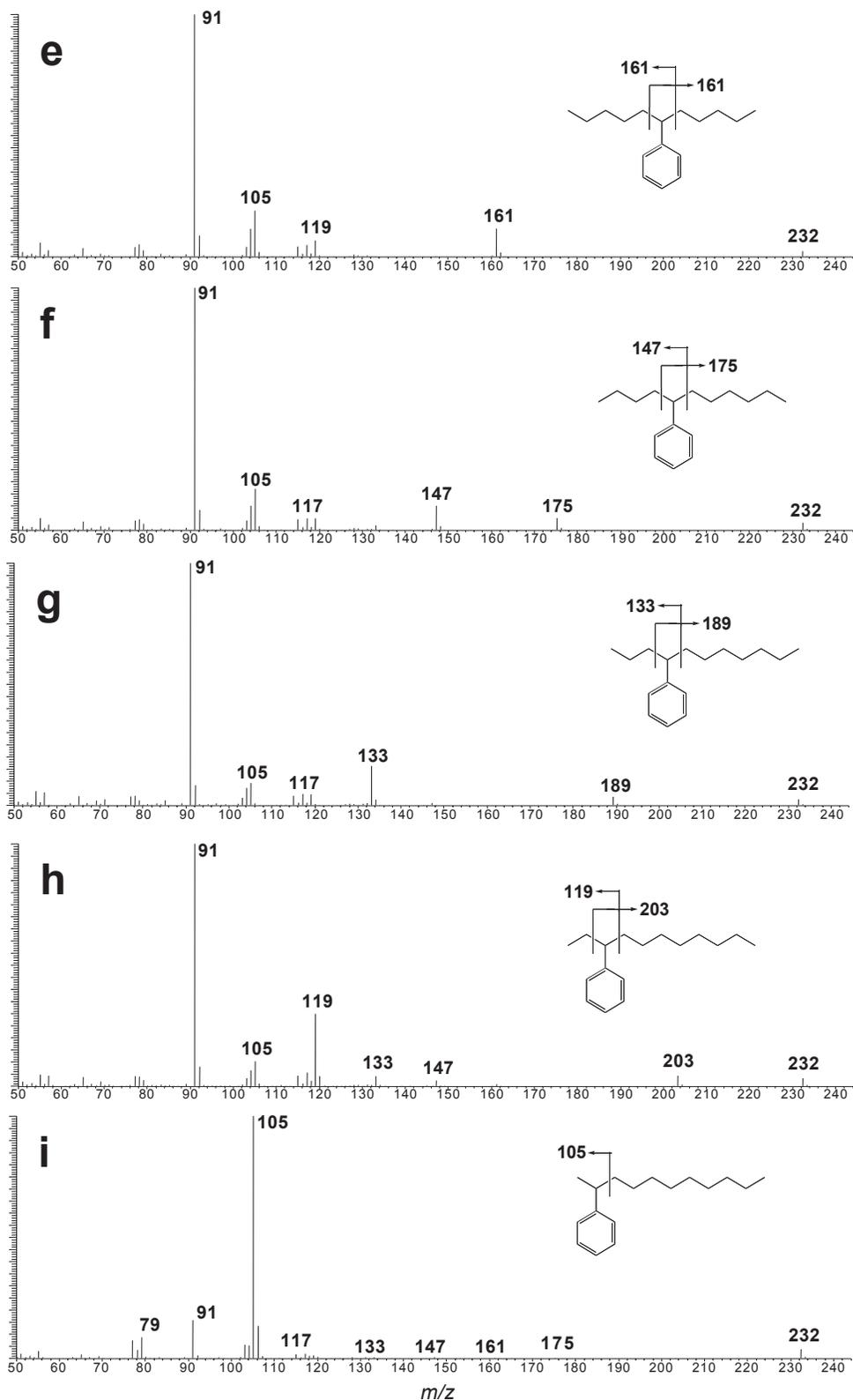


Fig. 3-2. Mass spectra of C<sub>17</sub>H<sub>26</sub> linear alkylbenzene isomers. Peak numbers are given in Table 1.

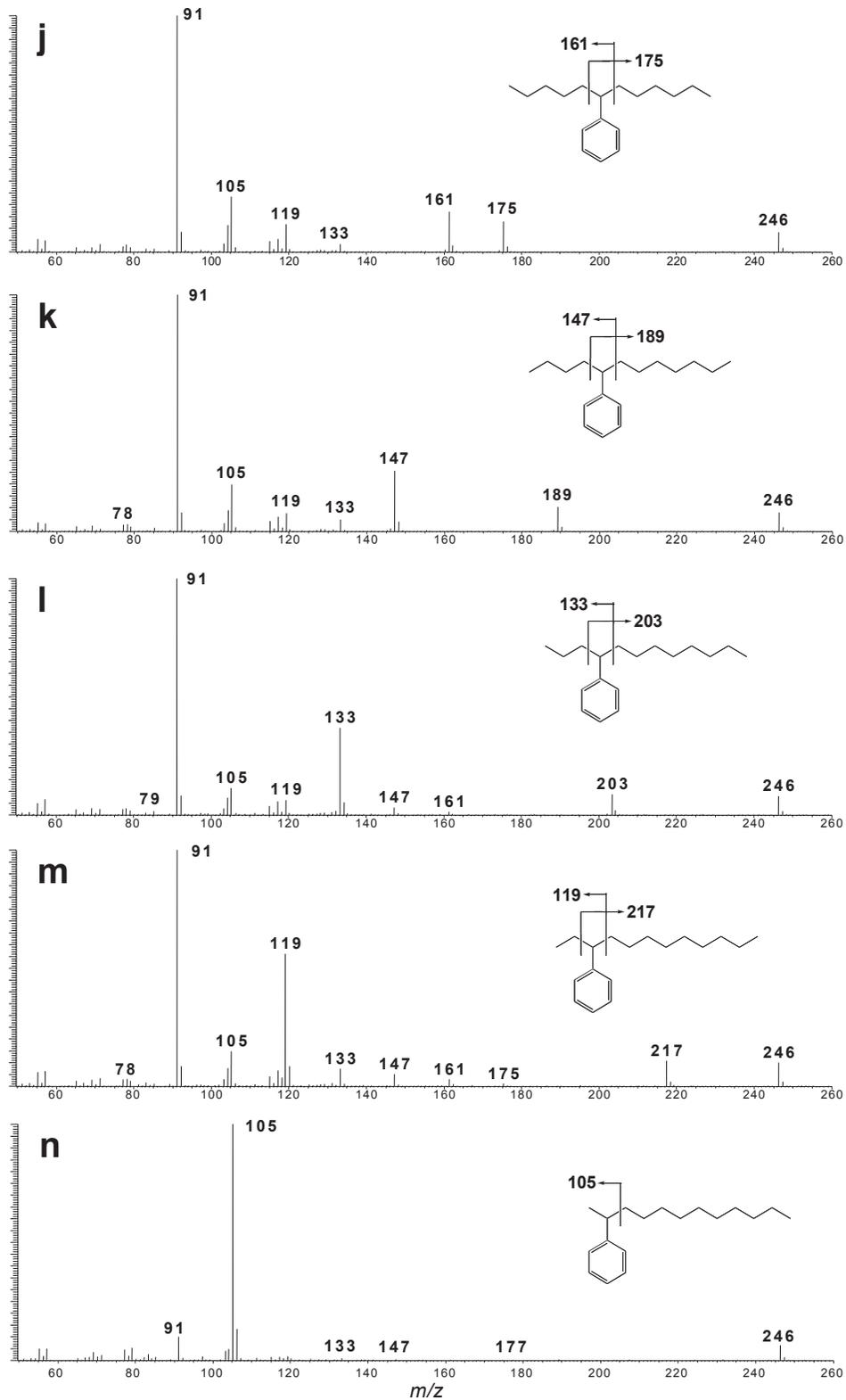


Fig. 3-3. Mass spectra of  $C_{18}H_{30}$  linear alkylbenzene isomers. Peak numbers are given in Table 1.

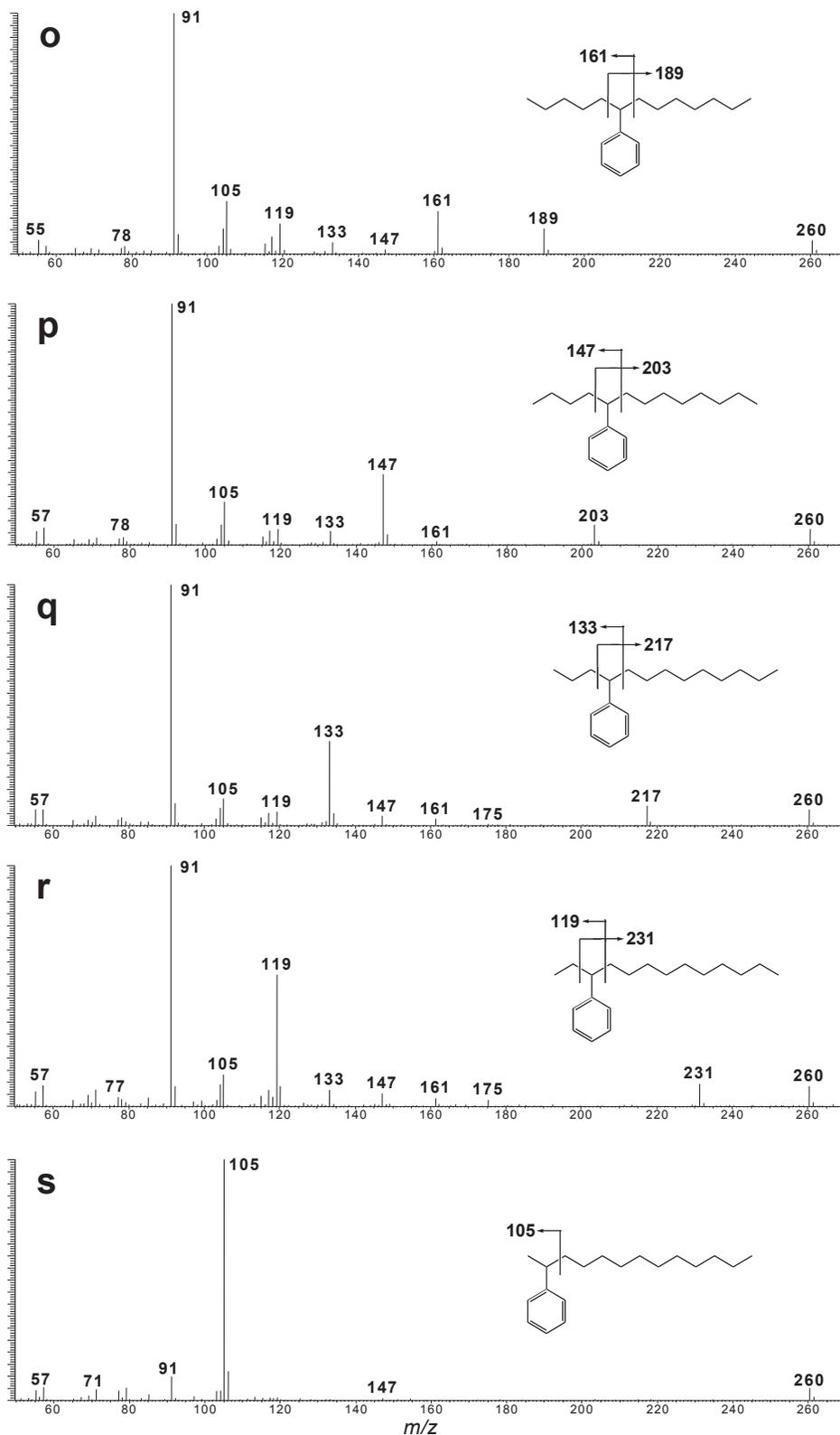


Fig. 3-4. Mass spectra of C<sub>19</sub>H<sub>32</sub> linear alkylbenzene isomers. Peak numbers are given in Table 1.

コメントを頂きました。記して深く感謝します。

### 参考文献

- Egahouse R.P., Ruth E.C. and Kaplan I.R.(1983) Determination of long-chain alkylbenzenes in environmental samples by argentation thin-layer chromatography/high resolution gas chromatography and gas chromatography/mass spectrometry. *Anal. Chem.* **55**, 2120-2126.
- Kissin Y.V., Feulmer G.P. and Payne W.B. (1986) Gas chromatographic analysis of polymethyl-substituted alkanes. *J. Chromatographic Sci.* **24**, 164-169.
- Kuck D. (1990) Mass spectrometry of alkylbenzenes and related compounds. Part I. Gas-phase ion chemistry of alkylbenzene radical cations. *Mass Spectrometry Reviews* **9**, 187-233.
- Peng C.T. and Hua R.L. (1992) Prediction of retention indexes: IV. Chain branching in alkylbenzene isomers with C10-13 alkyl chains identified in a scintillator solvent. *J. of Chromatography* **589**, 231-239.