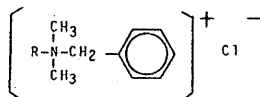


アルキルジメチルベンジルアンモニウム クロライド

Alkyldimethylbenzylammonium Chloride

別名 塩化ベンザルコニウム

Benzalkonium Chloride



R=C₁₂—C₁₆

(R=C₈—C₁₈ in Pharmacopoeia Japonica)

§ 1 分 析 法

本分析法は、水試料は、オレンジⅡとの錯体をクロロホルムで抽出後、乾固し、テトラヒドロフラン中で水素化アルミニウムリチウムで還元し、生成したアルキルジメチルアミンをn-ヘキサンで抽出、GC-FTDで定量する。底質試料は、超音波処理してメタノールに抽出後、水で希釈し、以下、水試料と同様に操作する。

試 験 法

【試料の前処理】

「水試料」 試料1ℓを3ℓの分液ロートにとり、塩化ナトリウム30g、1%オレンジⅡ溶液5ml、クロロホルム100mlを加え10分間振とう抽出する。静置してクロロホルム層を分取したあと、水層に再びクロロホルム100mlを加え同様に操作する。クロロホルム層を合わせ、試料処理液とする。

「底質試料」 試料30gを350mlの遠沈管にとり、メタノール100mlを加え、30分間の超音波処理後、3000回転で20分間遠心し、上澄液を2ℓの分液ロートにうつす。残渣には再びメタノール100mlを加えて同様に操作し、えられた上澄液を先の分液ロートに合わせる。これに水500mlを加えてゆるく振りまぜ、以下、水試料と同様に操作して試料処理液をえる。

【試料液の調製】

「水試料」 試料処理液を40℃以下の水浴中でロータリーエバポレータにより減圧濃縮したあと、窒素ガスを吹きつけて乾固させる（注1）。残渣は無水テトラヒドロフラン10mlを用いて50mlのナスフラスコへ移し、水素化アルミニウムリチウム50mgを加え、還流冷却器をつけて75℃の湯浴上2時間加熱する（注2）。これを分液ロートにうつし、n-ヘキサン50mlを加えたあと、水をマイクロシリンジで1滴ずつ注意して加え、余剰の水素化アルミニウムリチウムを分解する（注3）。分解終了後、水50mlを加え、エマルジョンを生じないように注意しながら振りまぜ、静置したのちn-ヘキサン層をKD濃縮器の受器に分取する。水層はn-ヘキサン50mlで再び抽出し、n-ヘキサン層を先の受器に合わせる。これにエタノール15mlを加え、40℃以下で減圧濃縮後、エタノールで5mlの定容とし、試料液とする（注4）。

「底質試料」 水試料の場合と同様に操作するが、水素化アルミニウムリチウムの添加量は100mgである。

【空試料液の調製】

試料と同量の水を用い、試料の前処理及び試料液の調製の項にしたがって操作してえた試料液を空試料液とする。

【標準液の調製】

ラウリルジメチルアミン、ミリスチルジメチルアミン及びステアリルジメチルアミンの各々50mgを正確にはかりとり、それぞれにエタノールを加えて正確に50mlとし1000μg/mlの標準原液とする。これを適宜希釈して0.4～4μg/mlの標準溶液を製する。

【測定】

〔GC-FIDの条件〕

カラム管：ガラスカラム（3mmφ×1m）

充てん剤：担体（Celite 545 60/80）

液相（10% PEG 6000）

カラム温度：130℃（2分保持）→170℃（6℃/min）

注入口温度：190℃

キャリアーガス：ヘリウム 40ml/min

〔検量線〕 標準溶液 5μl をガスクロマトグラフに注入し、そのピーク高またはピーク面積により作成する。

〔定量〕 試料液 5μl をガスクロマトグラフに注入し、得られたピーク高またはピーク面積を検量線と比較して定量値を求める。

〔計算〕

$$\text{計算値} \left(\frac{\mu\text{g}/\text{ml}}{\mu\text{g}/\text{g}} \right) = \text{GC検出量} (\text{ng}) \times \frac{\text{最終液量} (\text{ml})}{\text{GC注入量} (\mu\text{l})} \times \frac{1}{\text{試料量} (\text{ml} \text{ または } \text{g})} \times \frac{M}{M-126}$$

$$\left[\begin{array}{l} R = C_{16} H_{33} \text{ の時 } M = 395 \\ R = C_{14} H_{29} \text{ の時 } M = 367 \\ R = C_{12} H_{25} \text{ の時 } M = 339 \end{array} \right]$$

底質試料は水分を補正し、乾燥試料あたりに換算する。

〔定量限界〕 本分析法の定量限界は Table 1 のとおりである。

Table 1. Lower Limit of Detection

Sample		Lower limit of detection
Water	1L	0.003μg / ml
Sediment	10g	0.3μg / mg

試薬・器具

【試薬】

塩化ナトリウム：特級試薬を 500℃で 15 時間加熱したのち、デシケーター中で放冷した。

オレンジ I：1 級試薬，P-（β-ナフトール-アゾ）ベンゼンスルホン酸

水素化アルミニウムリチウム：1 級試薬

テトラヒドロフラン：特級試薬を蒸留し、金属ナトリウムを加え脱水した。

n-ヘキサン：残留農薬試験用

メタノール：残留農薬試験用

エタノール：残留農薬試験用

ラウリルジメチルアミン：東京化成製

パルミチルジメチルアミン：東京化成製

ミリスチルジメチルアミン：ミリスチルジメチルベンジルアンモニウムクロライドを水素化アルミニウムリチウムで還元した。

ミリスチルジメチルベンジルアンモニウムクロライド：エーテル-エタノールの混合溶媒で 2 度再結晶し、真空乾燥した。

【器具】

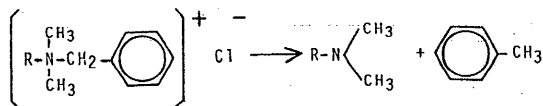
ロータリーエバポレータ：クロロホルムの濃縮に使用する。

減圧用 K D 濃縮装置：n-ヘキサンの濃縮に使用する。

超音波洗浄器：底質からの抽出に使用する。

注 解

- 1) 塩化ベンザルコニウムは熱分解を起こしやすいのでクロロホルムを留去する時は水温 40℃ 以下で行い、乾固は窒素を吹きつけて行う。
- 2) 水素化アルミニウムリチウムによる還元分解反応は次のとおりである。また、この分解は完全に無水の状態で行う必要がある。

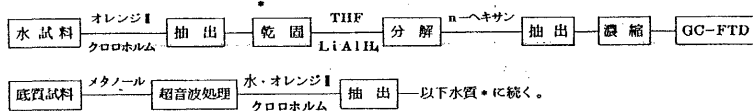


- 3) アルキルジメチルアミンは揮散しやすいので、分解後の余剰の水素化アルミニウムリチウムの分解は、n-ヘキサンを加えた後、マイクロシリンジで水を注意深く滴下して行う。また、n-ヘキサンの留去は、KD濃縮器を用いて水温 40℃ 以下で減圧下で行う。
- 4) アルキルジメチルアミンは、GC 注入時、溶媒による感度差があるので、KD濃縮時エタノールを 15 ml 添加してエタノール溶液に置き換える。

§ 2 解 説

【分析法】

〔フローチャート〕



〔分析法の検討〕

1. 検量線 Fig. 1 に代表的検量線を示す。

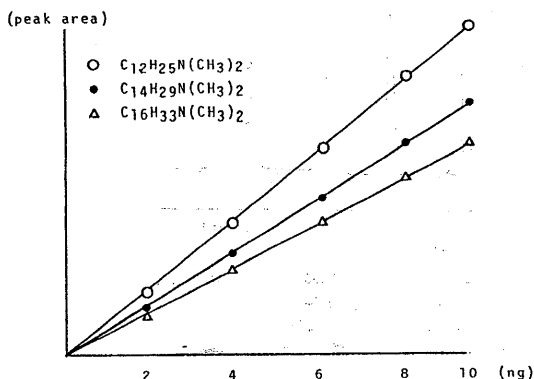


Fig. 1. Calibration Curve of Alkyldimethylamines.

2. 回収実験結果

水 1 l および海産底質 30 g にそれぞれ 100 μg のバルミチルジメチルベンジルアンモニウムクロライドを添加し、試料と同様に操作して回収率を求めた。標準には、13.6 $\mu\text{g}/\text{ml}$ のバルミチルジメチルアミン（バルミチルジメチルベンジルアンモニウムクロライドの 100 μg 添加に相当）を用いた。結果は Table 2 のとおりである。

Table 2. Result of Recovery Test

Sample	Added (μg)	Recovery (%)	CV (%)
Distilled water	100	84	0.45
River water	100	80	1.0
Sea water	100	81	0.85
Sea sediment	100	43	1.4

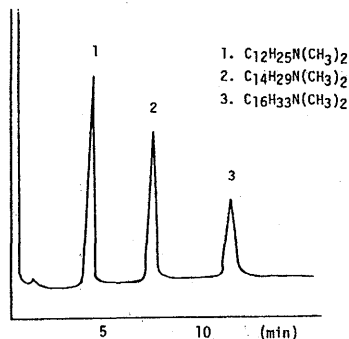
3. 分解性スクリーニング結果

pH = 5, 7, 9 に調製した緩衝液 100 ml をテフロン製攪拌子を入れた 130 ml のバイアルビンに入れ、このバイアルビン中にバルミチルジメチルベンジルアンモニウムクロライドを 100 $\mu\text{g}/\text{ml}$ になるように添加した。10 分間攪拌後、20 $^{\circ}\text{C}$ の温度条件下におき、1 時間後、暗所にて 5 日後、光照射下で 5 日後 (pH = 7 のみ) の 3 条件について濃度測定を行い、初期濃度に対する残存率を算出した。分解実験結果を Table 3 に示す。

Table 3. Result of Decomposition Test

Standing time pH	1hr.	5Days	
		Dark place	Light irradiation
5	97	96	
7	100	99	96
9	98	98	

4. ガスクロマトグラム Fig. 2 に代表的クロマトグラムを示す。



Conditions

packing 10%PEG6000 celite545 60/80
column 3mm $\times$ 1m
carrier He 40 ml/min
column T. 130 $^{\circ}\text{C}$ (2min hold) $\rightarrow$ 170 $^{\circ}\text{C}$ 6 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$

Fig. 2. Chromatogram of Alkyldimethylamine

〔環境試料分析〕

1. 実測データ 広島県内の河川水 1 試料、海水 9 試料及び海域底質 9 試料について分析を行ったが、いずれも検出限界以下であった。

2. ガスクロマトグラム例 Fig. 3に実試料のクロマトグラムを示す。

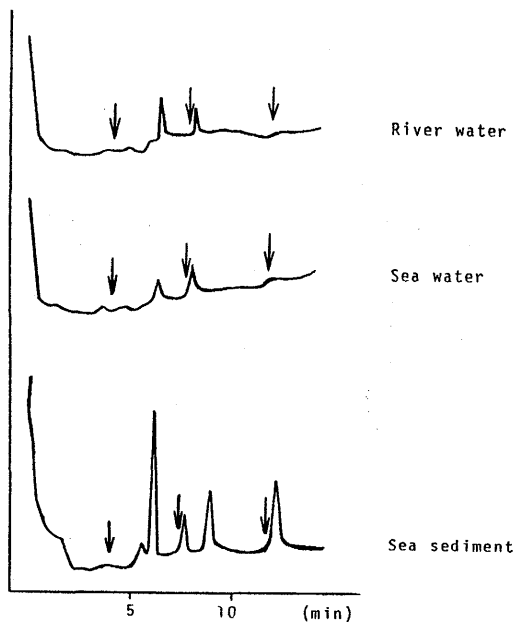


Fig.3. Chromatograms of Samples

〔操作上の注意〕

金属ナトリウムおよび水素化アルミニウムリチウムを使用するので出火しないよう十分注意する必要がある。

【評 価】

この方法により環境中に ppb レベルで存在するベンザルコニウム塩の定量を行うことができる。ただし、ベンザルコニウム塩だけでなく、アルキルトリメチルアンモニウム塩、ジアルキルジメチルアンモニウム塩等、分解してアルキルジメチルアミンとなる物も同時定量することとなる。

担当者 野馬幸生 村上 剛

参考文献

- 1) 刈米孝夫, "界面活性剤分析法," 界面活性剤分析研究会編, 幸書房, 東京, 1975.
- 2) 宇野登三, 宮嶋孝一郎, 中川照貞, 分析化学, 15, 584 (1966).
- 3) 大野幸雄, 栗山良子, 田中誠之, 分析化学, 25, 736 (1976).