

## Trifluoroacetic Anhydride를 이용한 NMR에 의한 水分定量

李王圭 · 朴萬基 · 金博光 · 權世浩 · 成芳勳

서울대학교 藥學大學

(Received July 2, 1982)

Wang Kyu Lee, Man Ki Park, Bak-Kwang Kim, Se Ho Kwon and Bang Hoon Seong

College of Pharmacy, Seoul National University, Seoul 151, Korea

### Determination of Water with Trifluoroacetic Anhydride by NMR

**Abstract:** Measurement of water is a subject of continued interest. High resolution proton magnetic resonance has not been very effective in the determination of water. Especially spectral overlap with other proton signals from the sample is undesirable result. However, trifluoroacetic anhydride reacts with water and forms trifluoroacetic acid and the proton signal of trifluoroacetic acid did not overlap with that of samples. By use of this fact, water in acetone, ethyl ether, dioxane, dichloroethane and methyl isobutyl ketone is analyzed by high resolution proton magnetic resonance (PMR). This method is capable of detecting as little as 200ppm of H<sub>2</sub>O. And it is very rapid, simple and accurate.

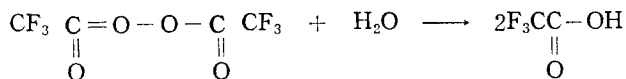
I·R에 의한 水分定量法<sup>1,2,3)</sup>의 報告는 많으나 NMR에 의한 水分定量法은 흔치않다.

Kula<sup>4)</sup>는 試料에 D<sub>2</sub>O를 加하여 生成된 HDO의 proton peak로 hydration number를 求하였고, Anderson<sup>5)</sup>은 GG-Nylon fiber中の 水分을 acetic acid의 carboxyl基 proton의 물에 의한 chemical shift를 利用하여 定量하였다. 또한 Vango<sup>6)</sup>는 nitrogen tetroxide oxidizer中の 水分을 定量하였고 Ho등은 F<sup>19</sup>-NMR을 利用하여 水分과 hydroxyl group을 同時に 定量하였다.

NMR에 의한 水分定量法의 特徵은 非破壞的인 점과 Karl Fischer法으로는 不適當한 경우에도 可能하다는 점과 直接定量이 可能하다는 것이다.

有機溶媒 中の 水分을 直接 NMR로 定量하는데에 있어서 물의 proton peak가 溶媒의 proton peak에 의해 妨害를 받아 直接定量은 곤란함을 알았다. 著者 등은 이런 缺點을 認識하던 中 trifluoroacetic anhydride가 물과 反應하여 trifluoroacetic acid가 生成되며 trifluoroacetic acid의 proton peak가 有機溶媒의 影響을 전혀 받지않는 事實을 알았다.

Trifluoroacetic anhydride와 물과의 反應式은 다음과 같다.



Trifluoroacetic acid의 proton peak의 integration intensity를 測定하여 addition method로 有機

溶媒中の 水分을 定量하였다.

Ethyl ether와 같이 揮發性이 강한 溶媒에도 전혀 困難한 점이 없었으며, acetone이나 methyl isobutyl ketone 같은 古典的인 Karl Fischer法으로는 困難한 溶媒에 대해서도 正確하고 簡單하며 迅速한 方法임을 알았다.

### 實 驗 方 法

試料 및 試藥—Acetone, ethyl ether, methyl isobutyl ketone, dichloroethane, dioxane 등은 純正化學(日本)의 1급 試藥을 使用하였다.

Trifluoroacetic anhydride는 Pierce Chemical Company의 GC-analysis用을 使用하였다.

裝置—NMR은 Perkin Elmer Model 32 Spectrometer (90MHz)을 使用하였다.

NMR의 定量條件을 Table I에 나타내었다.

Table I—Condition of PMR.

Probe Temperature	35°C
Spining Rate	40Hz
Intensity	4-max
H <sub>1</sub> -Level	9
Lock Signal	TMS-external
Sweep Range	0~15ppm
Sweep Time	450 s

**Trifluoroacetic anhydride와 물과의 定量性에 관한 檢討**—140°C oven에서 4時間 가열後 desiccator에서 放冷한 NMR cell에 TMS-external 및 trifluoroacetic anhydride 375 $\mu$ l를 加하고 Teflon tape와 마개로 封한 後 spectrum을 行하였다. 이 cell에 micro-syringe로 1 $\mu$ l의 물을 加한 後 同一한 操作을 行하였다. cell에 加한 물의 量이 5 $\mu$ l 될때 까지 同一한 操作을 行하였다.

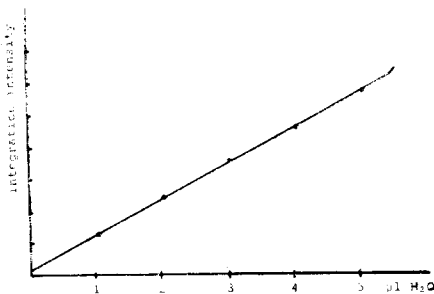


Fig. 1—Calibration curve.

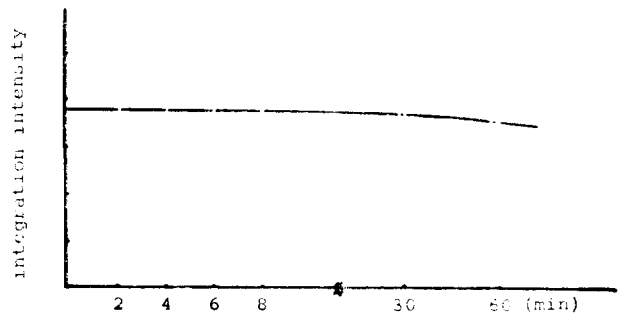


Fig. 2—Reactivity of TFAA and H<sub>2</sub>O with time.

Integration intensity와 添加한 물의 量과의 關係를 Fig. 1에 나타내었다.

**Integration intensity의 輕時變化에 관한 檢討**—NMR cell에 375 $\mu$ l trifluoroacetic anhydride와 TMS-external을 넣고 3 $\mu$ l의 물을 加하고 2, 4, 6, 8, 30, 60分 마다 integration intensity를 測定하였다. 그 結果를 Fig. 2에 나타내었다.

試料에 있어서 trifluoroacetic acid의 proton peak의 chemical shift의 檢討—Trifluoroacetic acid의 proton peak가 試料에 따라 shift함을 檢討하였다.

NMR cell에 試料 250 $\mu$ l, trifluoroacetic anhydride 125 $\mu$ l, TMS-external을 넣고 trifluoroacetic acid의 proton peak의 chemical shift를 調査한 結果를 Table II에 나타내었다.

## 實驗結果 및 考察

본 實驗結果 각 試料 中の 水分含量을 Table III에 나타내었다.

著者 등은 aprotic solvent 以外에 trifluoroacetic anhydride에 可溶性이면서 active proton이 없는 試料에 對해서 適用할 수 있음을 알았다.

**Table II**—Chemical shift of  $\text{CF}_3\text{COOH}$  in samples.

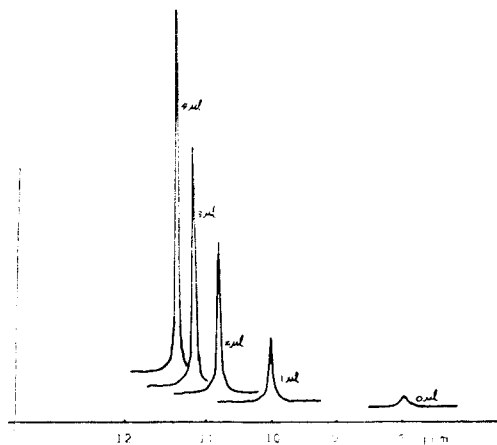
Sample	Chemical Shift (ppm)
Dioxane	10.5
Acetone	11.5
Ethyl ether	11.8
Methyl Isobutyl Ketone	9.5
Dichloro ethane	12.4

**Table III**—Water content in samples.

Sample	Water Content(%)
Dioxane	0.19
Acetone	0.38
Ethyl ether	0.12
Methyl isobutyl ketone	0.26
Dichloro ethane	0.16

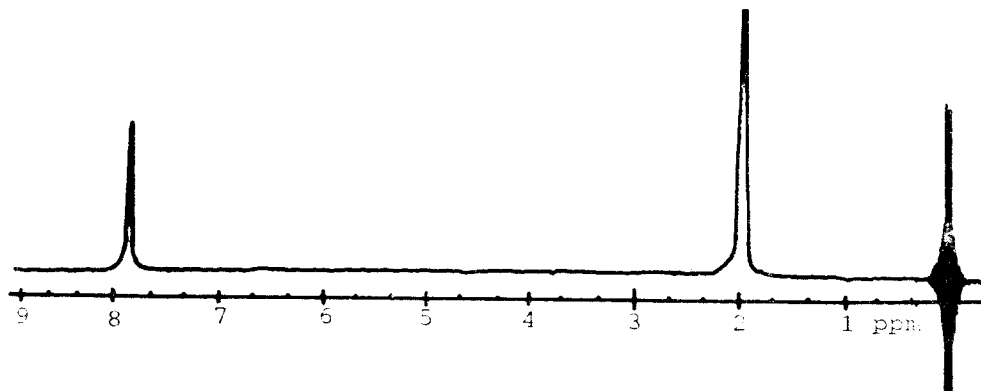
1, 2, 3, 4 $\mu$ 의 물을 添加하여 trifluoroacetic acid의 chemical shift와 peak의 크기를 Fig. 3에 나타내었다.

본 實驗에서 trifluoroacetic anhydride는 GC-analysis用을 使用하였으나 純도가 낮은 合成用 trifluoroacetic anhydride를 使用하여도 無妨함을 알았다. Trifluoroacetic anhydride만의 NMR spectrum을 Fig. 4에 나타내었다.



**Fig. 3**—Chemical shift of  $\text{CF}_3\text{COOH}$  by addition of  $\text{H}_2\text{O}$ .

試料 中の trifluoroacetic acid의 proton peak는 試料에 물을 加함에 따라서 低磁場쪽으로 shift하였다. 따라서 trifluoroacetic anhydride에



**Fig. 4**—NMR spectrum of TFAA.

7.9ppm의 peak는 trifluoroacetic anhydride 中の trifluoroacetic acid의 proton peak이며 2ppm의 peak는 不純物로 思料된다. 7.9ppm의 peak는 물을 添加함에 따라 低磁場쪽으로 shift함과 同時에 peak의 모양이 sharp하게됨을 알았다.

Peak height와 peak weight 및 integration intensity를 比較한 結果 peak height는 resolution에 의해서 상당한 影響을 받아 peak height로 定量하기에는 거의 不可能함을 알았다.

또 peak weight에 의한 方法은 integration intensity를 利用한 方法보다 不便할 뿐만 아니라 正確度에 있어서도 integration intensity를 利用한 方法보다 뛰어난 점이 없었고 sensitivity가 큰 경우에는 測定困難한 경우가 있어서 integration intensity를 利用하여 定量하였다.

### 結 論

본 實驗方法은 古典的인 Karl Fischer法으로는 測定困難한 ketone基가 있는 有機溶媒中の 水分을 定量할 수 있다는 長點이 있다. 또한 near I·R에 의한 水分定量法보다 迅速하며, 특이한 前處理를 要하지 않아 簡便한 점도 있다.

따라서 精密한 水分定量法으로 思料되었다.

### 文 獻

1. R.L. Meeker, *Anal. Chem.*, **34**, 1510(1962).
2. Angelo Barbetta and Walter Edgell, *Applied Spectroscopy*, **32**(1) (1978).
3. R. Jasinski and S. Carroll., *Anal. Chem.*, **40**, 1908(1968).
4. R.J. Kula, *ibid.*, **37**, 1783(1965).
5. C.E. Anderson, *ibid.*, **47**, 918(1975).
6. S.P. Vango and S.L. Manatt, *ibid.*, **45**, 1060(1973).
7. F.F.-L. Ho and R.R. Kohler, *ibid.*, **46**, 1302(1974).
8. P.J. Paulsen and W.D. Cooke, *ibid.*, **36**, 1713(1964).
9. R.J. Kula, *ibid.*, **37**, 989(1965).
10. H.G. Strein., *ibid.*, **33**, 85(1961).
11. E. Spinner, *ibid.*, **47**, 849(1975).
12. 山崎滿, 分析, **37**, (1979).