



TOSOH

SEPARATION REPORT

高速液体クロマトグラフィによる界面活性剤の測定

—— 目 次 ——

	ページ
1. はじめに	1
2. 陰イオン系界面活性剤	2
3. 非イオン系界面活性剤	8
4. 陽イオン系界面活性剤	11
5. その他	13
6. まとめ	14

1. はじめに

界面活性剤は、その構造に一分子の中に親油性部分と親水性部分とをもつ化合物であり、その親油性、親水性部分の組合せによって数多くのものが合成され使用されている。親油性部分としては、直鎖あるいは分岐鎖で炭素数の異なった炭化水素鎖や芳香族環などがあり、親水性部分ではカルボン酸塩、スルホン酸塩、硫酸エステル塩、第四級アンモニウム塩等々またその他にこれらの複合したものも存在している。その分類は、親水性部分が一部解離したときに示すイオン性によって大別され、陰イオン界面活性剤、非イオン界面活性剤、陽イオン界面活性剤、両性界面活性剤に分けられる。

衣料用粉末洗剤には、アルキルベンゼンスルホン酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩、アルキル硫酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸などに代表される陰イオン系界面活性剤や、ポリオキシエチレンアルキ

ルエーテル、アルキロールアミドなどの非イオン系界面活性剤が単独あるいは混合されて用いられている。陽イオン系界面活性剤は、繊維の洗浄剤としてはほとんど使用されず、繊維の帯電防止柔軟仕上げ剤や染色用の助剤として使用されている。

これらの界面活性剤の分析は、カラムクロマトグラフィによる分離分析、親水性部分の滴定による分析等、いろいろの手法を組合せて分析される。

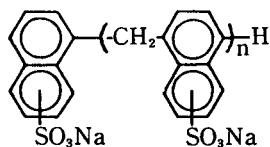
とくに親油性部分の分析には、ガスクロマトグラフィが用いられており、試料が高沸点化合物の場合には、他の有機反応試薬と反応させ、沸点の低い化合物に変える必要がある。高速液体クロマトグラフィでは、このような煩雑な前処理（反応等）をおこなうことなしに分離分析ができる。ここでは代表的な各種界面活性剤についてその測定例を紹介する。

2. 陰イオン系界面活性剤

陰イオン系界面活性剤として家庭用粉末あるいは液体洗剤等に良く使用されているアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム (ABS: ハード型ABS……分岐アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、LAS: ソフト型ABS……直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム) およびナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物の測定例を示す。

ABS、LASの構造式は、 $R-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{Na}$ で表わされ、このR (アルキル基) は炭素数 (鎖長) によっていろいろの異性体が存在し、ABSは主として分岐のあるもの、LASは直鎖のもの混合物である。

ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物の構造は (注1) 式で表わされるが、これもまたナフタレンスルホン酸の異性体や縮合度の異なったものも含まれている。



(注1)式

高速液体クロマトグラフィ (HPLC) では、このような置換基の位置の違いや縮合度の違いなどによって分離することができる。

市販の合成洗剤をTSK-GEL Styrene-250を用いて逆相クロマトグラフィにより測定すると、図-1のように数個のピークがグループとなったクロマトグラムが得られ、アルキル基の炭素数、直鎖あるいは分岐の状態が異なった数多くの異性体があることを示している。

このように、Styrene-250によって異性体の分離が可能であることから、市販のABS、LASを測定すると次頁図-2のクロマトグラムが得られ、ABS、LASとも数多くの異性体等の混合物であることが良くわかる。

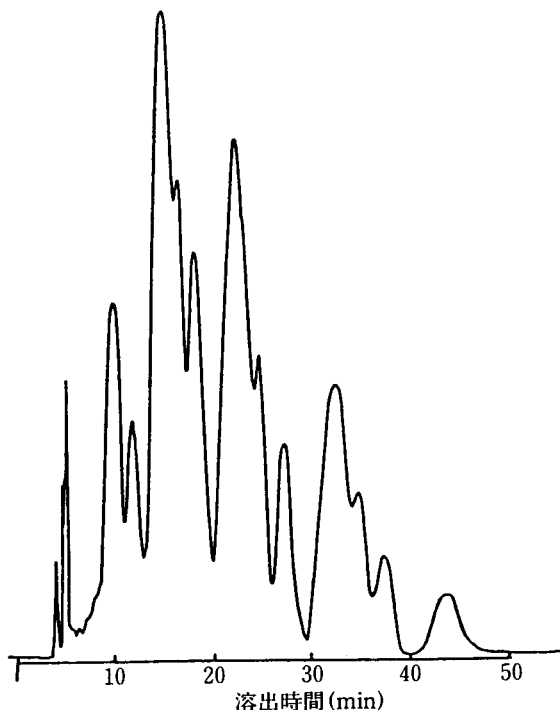


図-1 市販合成洗剤の逆相クロマトグラフィによる測定例

カラム; TSKgel Styrene-250 4 mmID×60cm

溶離液; CH₃CN : H₂O = 30 : 70

流速; 1.0ml/min

検出; UV (225nm)

同様に、逆相クロマトグラフィ用ODS化学結合型 TSK-GEL ODS-120Aにより、ABS、LASを測定すると、図-3、図-4、図-5のクロマトグラムが得られる。図-2、図-5に見られるように同じ測定条件下では、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウムのハード型 (ABS)、ソフト型 (LAS) の区別は、可能であり、図-1の合成洗剤はソフト型 (LAS) であることがわかる。

また図-2と図-4との比較から、分離の点ではポリマー型 (Styrene-250) にくらべODS化学結合 (ODS-120A) の方が優れていることがわかる。

参考までに、市販の衣料用合成洗剤試験用ABSおよびABS測定用n-ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム標準品 (和光純薬工業製) の測定例を図-6に示す。

水溶性でかつ解離性物質については、最近イオン対クロマトグラフィ (PIC) による分離分析が確立され注目されている。陰イオン系界面活性剤についても、その構造にスルホン基等をもっており、水に可溶の解離性物質であることから、PICを用いることによって非イオン性 (非解離性) 物質と分離することも可能である。

(注) イオン対クロマトグラフィ (Paired-ion-Chromatography=PIC) とは、電解質を含む試料を分配・吸着クロマトグラフィで分析するため、移動相中に過剰の対イオンを添加することによって試料イオンと対イオンを形成させ、試料を非解離の複合分子とし、これを分離する分析法である。

一般に、電解質は、解離と非解離との平衡状態で存在し、pHを調節することによって平衡をいずれかの側へ移動させることができる。弱電解質では、これを利用し、非解離の状態で逆相クロマトグラフィが可能である。強電解質では、比較的大きい有機分子のイオンを対イオンとして加え、複合分子を形成させてイオン性を弱めることにより逆相クロマトグラフィが可能となる。

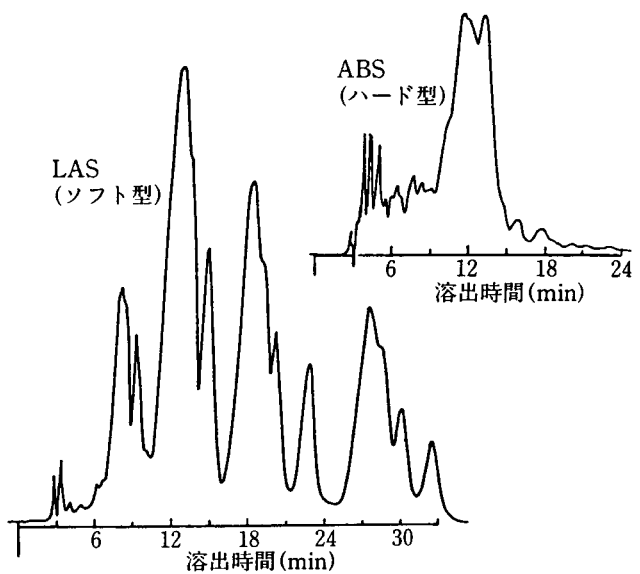


図-2 アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウムのクロマトグラフィ

カラム ; TSKgel Styrene-250 4 mmID×60cm
 溶離液 ; CH₃CN : H₂O = 30 : 70
 流速 ; 1.2ml/min
 検出 ; UV (225nm)

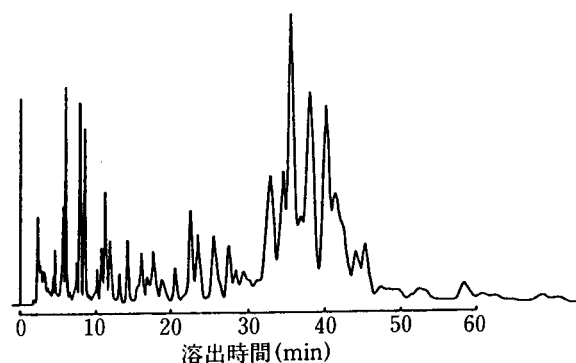


図-3 アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム (ハード型ABS) のクロマトグラム

カラム ; TSKgel ODS-120A 4.6mmID×25cm
 溶離液 ; CH₃CN : H₂O (0.05M NaCl) = 40 : 60
 流速 ; 0.88ml/min
 検出 ; UV (220nm)

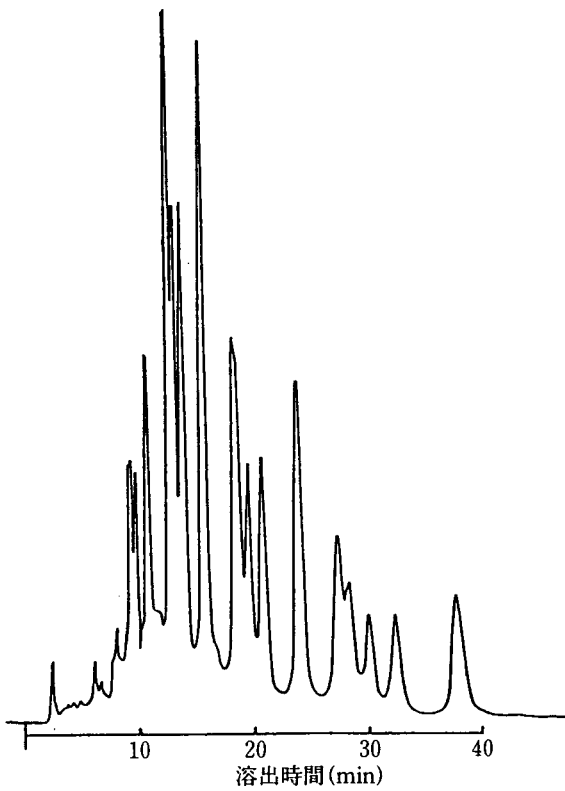


図-4 アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム(ソフト型LAS)のクロマトグラム

カラム; TSKgel ODS-120A 4.6mmID×25cm
 溶離液; CH₃CN : H₂O(0.1M KCl) = 50 : 50
 流速; 0.8ml/min
 検出; UV(220nm)

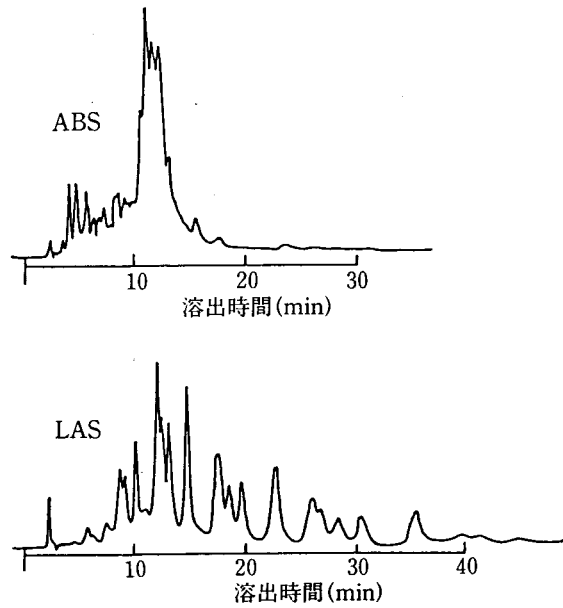


図-5 アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム(ハード型ABS、ソフト型LAS)のクロマトグラム

カラム; TSKgel ODS-120A 4.6mmID×25cm
 溶離液; CH₃CN : H₂O(0.1M KCl) = 50 : 50
 流速; 0.8ml/min
 検出; UV(220nm)

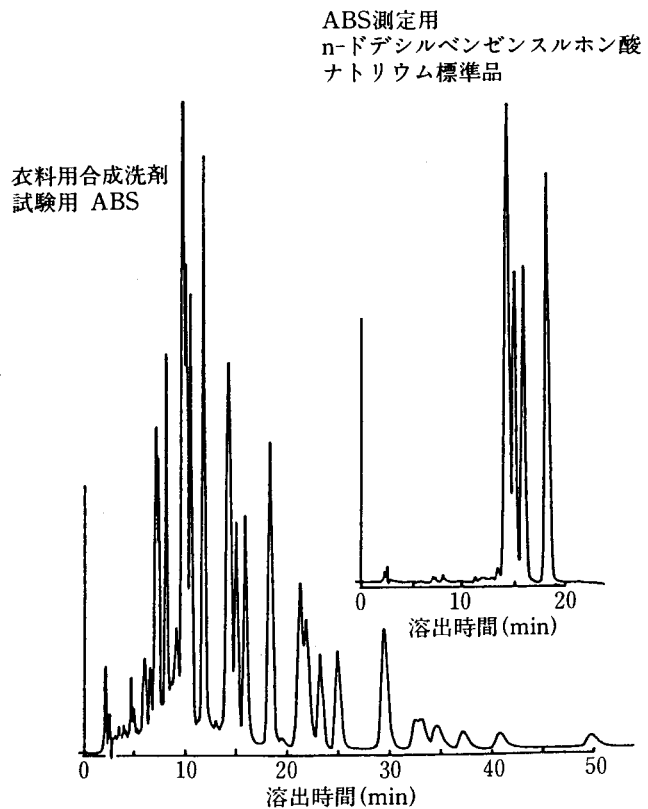


図-6 ABS(ソフトタイプ)のクロマトグラム

カラム; TSKgel ODS-120A 4.6mmID×25cm
 溶離液; CH₃CN : H₂O(0.05M NaCl) = 50 : 50
 流速; 0.95ml/min
 検出; UV(225nm)

テトラブチルアンモニウムイオン (TBA[⊕]) を対イオンとして用いたPICによるABSおよびLASの測定例を図-7(a)、(b)に示す。図-3と図-7(a)、図-4と図-7(b)とを比較してみると、アセトニトリル濃度が同じときPICでは測定に2倍から4倍の時間を要しており、それだけ各々のピークの溶出容量が大きくなったことを示している。また溶出パターンがほとんど同じであること

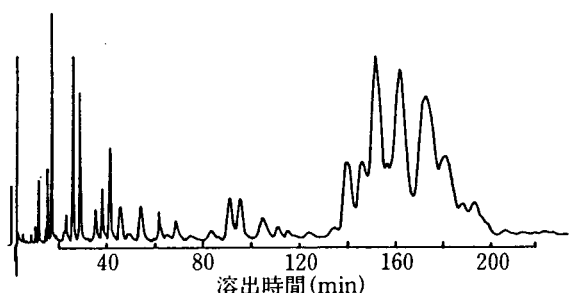


図-7(a) アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム(ハード型ABS)のクロマトグラム

カラム；TSKgel ODS-120A 4.6mmID×25cm

溶離液；CH₃CN：H₂O(0.05M NaCl, 0.01M

Bu₄NCl) = 40 : 60

流速；0.88ml/min

検出；UV(220nm)

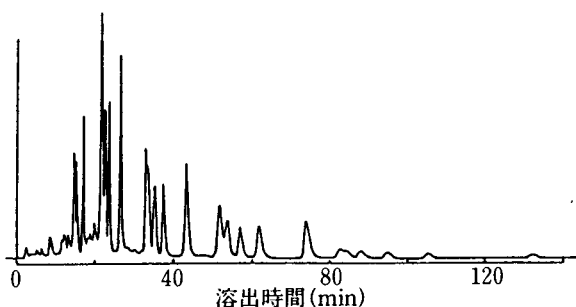


図-7(b) アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム(ソフト型ABS；LAS)のクロマトグラム

カラム；TSKgel ODS-120A 4.6mmID×25cm

溶離液；CH₃CN：H₂O(0.05M NaCl, 0.01M

Bu₄NCl) = 50 : 50

流速；1.07ml/min

検出；UV(225nm)

から、図-3、図-4で検出された各々のピークはそれぞれスルホン基をもっているものと考えられる。すなわち、それらのスルホン基が対イオンのTBA[⊕]と複合分子を形成して充てん剤に対する親和性が増したため、溶出パターンが同じで測定時間だけが長くなったクロマトグラムが得られたものと思われる。

図-1～7のクロマトグラムからもわかるように、ABS、LASの逆相系での測定では数多くの異性体が分離され、ピークとして検出されている。このような測定条件下でのABSあるいは、LASの定量は難しく、定量するためにはピークが単純化されることが望ましい。

高速液体クロマトグラフィによるABSの定量については、HPLCによる微量ABSの定量²⁾水中の微量ABSの定量(河川水の分析)²⁾、などが報告されている。これらの方法では、溶離液に硫酸が使われているため、使用する器具の材質に注意する必要がある。

ABS、LASの測定においてUV検出器(紫外波長可変流動光度計)の検出波長を210～225nmとしたが、これはベンゼン環にもとづく紫外線吸収極大がベンゼン環にスルホン基がついていることにより低波長側に移動するためであり、例としてLASおよび α -ナフタレンスルホン酸ナトリウムの紫外吸収スペクトルを図-8に示す。

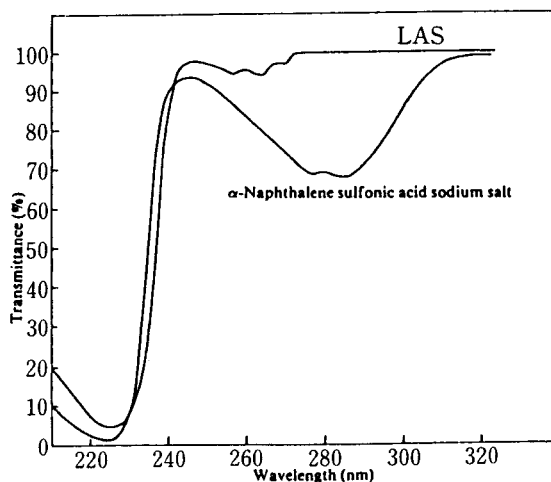


図-8 紫外吸収スペクトル

ナフタレンスルホン酸とホルマリン縮合物の場合、ナフタレンスルホン酸には α 、 β の異性体があり、またナフタレンジスルホン酸類も含まれているため、ホルマリンとの縮合物も単に縮合度の違ったものだけでなく単位構造の違いも含まれる複雑な反応生成物の集合体である。したがってHPLCにより得られるクロマトグラムも図-9のように、またPICでも図-10のように数多くのピークが検出される。

このように、分配吸着型のHPLCでは多くのピークが検出され、分析が難しい場合でもゲル浸透クロマトグラフィ (GPC) を利用することによって多くの情報が得られる。GPCでは溶解している分子の大きさによって分離

されるため、分配吸着型のHPLCのようにわずかの構造の違いによる差が現われず、パターンが単純化される。市販のABS、LASおよびABS測定用n-ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (和光純薬工業製) を水系高速GPCで測定したところ図-11のように1本のピークとして検出された。

ナフタレンスルホン酸ナトリウムとホルマリンの縮合物の水系高速GPCの測定例を図-12に示す。

図-12(a)では縮合物の高分子側などが疎水的相互作用による吸着などで溶出していないが、メタノールやアセトニトリルのような水溶性有機溶媒を加えることによって良好なクロマトグラムが得られる (図-12(b))。

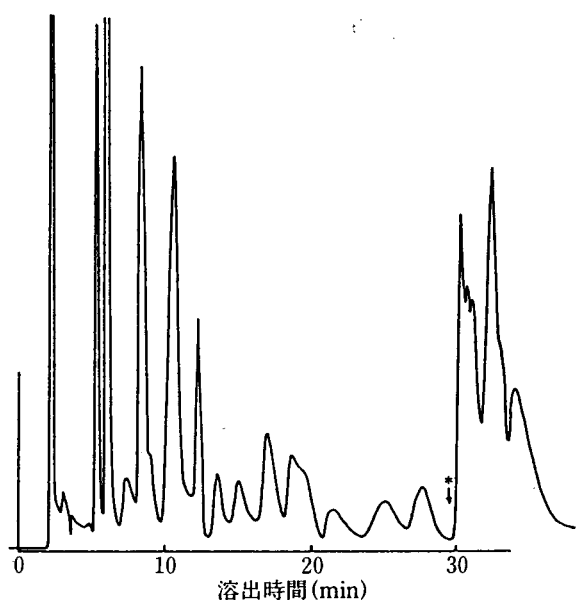


図-9 ナフタレンスルホン酸ナトリウムホルマリン縮合物

カラム; TSKgel ODS-120A 4.6mmID×25cm
 溶離液; CH₃CN : H₂O (0.04M KCl) = 20 : 80* →
 23 : 77 (ステップG)

流速; 1.0ml/min

検出; UV (230nm)

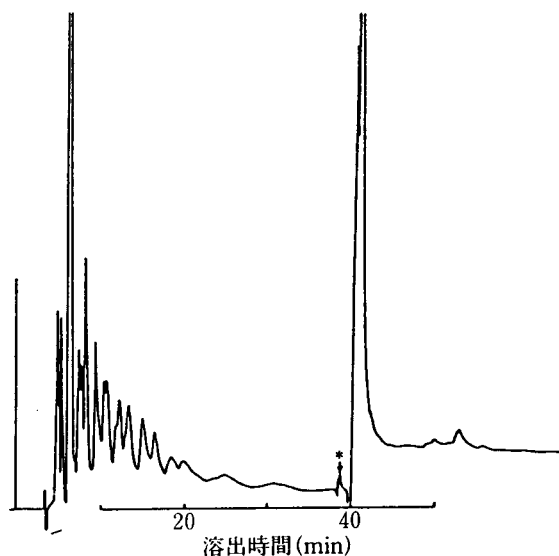


図-10 ナフタレンスルホン酸ナトリウムホルマリン縮合物(市販品)のクロマトグラム

カラム; TSKgel ODS-120A 4.6mmID×25cm
 溶離液; CH₃CN : H₂O (0.025M NaCl, 0.01M
 Bu₄NCl) = 40 : 60* → 60 : 40 (ステップG)

流速; 0.75ml/min

検出; UV (220nm)

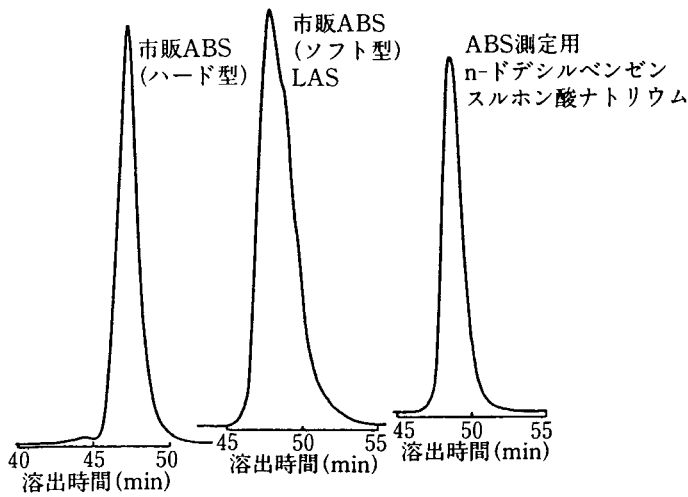


図-11 アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウムの GPC測定例

カラム；TSKgel ガード SW+G3000SW+G2000
SW 7.5mmID×(7.5cm+60cm+60cm)
溶離液；CH₃CN：H₂O(0.05M NaCl)=30：70
流 速；0.97ml/min
検 出；UV(225nm)

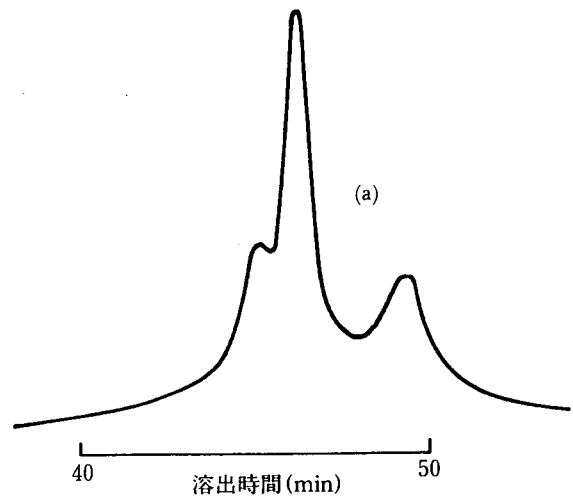


図-12(a) ナフタレンスルホン酸ナトリウムホルマリン縮合物の水系高速GPCの測定例

カラム；TSKgel G3000SW+G2000SW 7.5mmID×
(60cm+60cm)
溶離液；H₂O：0.1M NaCl
流 速；0.85ml/min
検 出；UV(254nm)

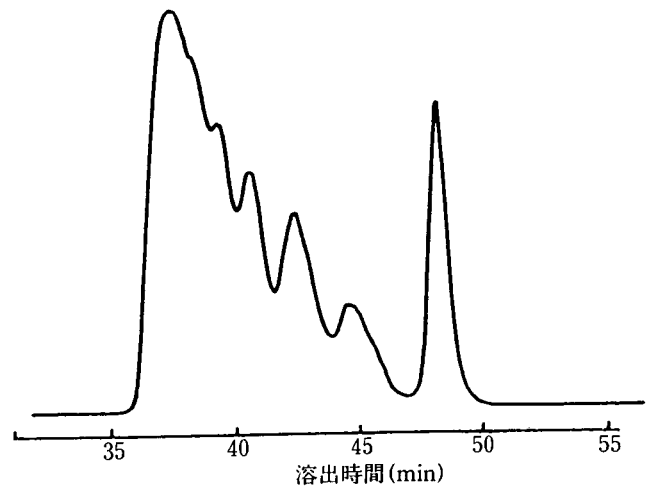


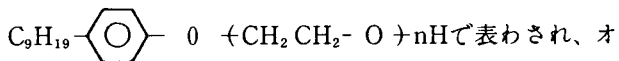
図-12(b) ナフタレンスルホン酸ナトリウムホルマリン縮合物の水系高速GPCの測定例

カラム；TSKgel ガード SW+G3000SW+G2000
SW 7.5mmID×(7.5cm+60cm+60cm)
溶離液；CH₃CN：H₂O(0.05M NaCl)=30：70
流 速；0.97ml/min
検 出；UV(254nm)

3. 非イオン系界面活性剤

非イオン系界面活性剤は、親水部分としてイオン性の置換基でなくポリエチレングリコールのように非イオン性極性基を導入したものである。

その一つであるポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル (PONE) の構造式は、



キシエチレン (エチレンオキサイド:EO) の付加モル数の異なったものの混合物である。このような場合は、GPCを使用することによって平均重合度、平均分子量の測定が可能である。(図-13)

参考に市販のポリエチレングリコール (平均分子量 200、平均分子量、600) のGPCチャートを図-14に示す。

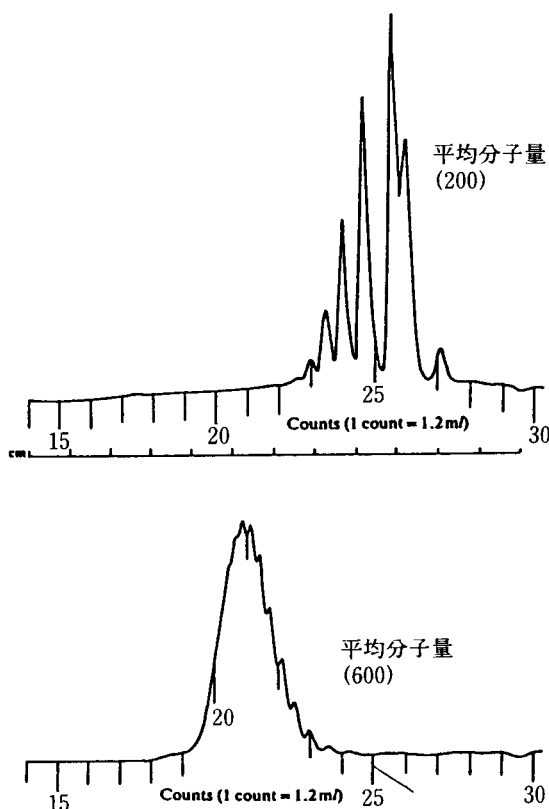
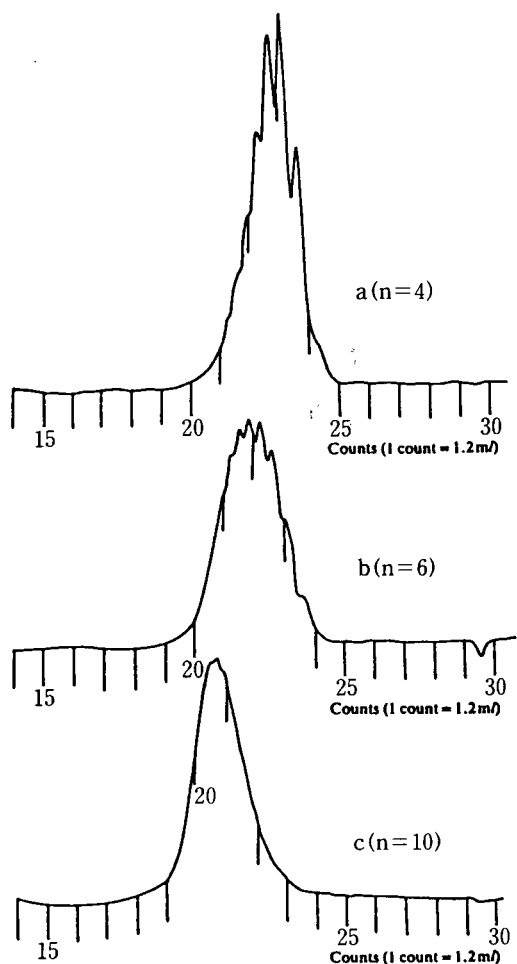


図-13 ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルのGPC測定

カラム; TSKgel G2000H8×2 (7.5mmID×60cm)

溶離液; THF

流速; 1.0ml/min

検出; UV(254nm)

図-14 ポリエチレングリコールのGPC測定

カラム; TSKgel G2000H8×2 (7.5mmID×60cm)

溶離液; THF

流速; 1.0ml/min

検出; RI×32

吸着クロマトグラフィによるPONE (EO:平均付加モル数6) の測定例を図-15(a)に示す。また図-15(a)と同一条件による市販PONE (EO: n=4, n=6, n=10) の測定例を図-15(b)に示す。分配吸着型では、その構造の違いすなわちEOの付加モル数によって分子量の小さいものから溶出しており、GPCとは逆の順序となっている。またABSの場合と同様、定量の際は1本のピークに

することが好ましいが、PONEは逆相クロマトグラフィでは複雑な溶離挙動を示し⁸⁾、逆にそれを利用し図-15と同じPONEを比較的単純なピークにすることができる。(次頁図-16)。

同様に次頁図-17は市販のポリオキシエチレン α -オクチルフェニルエーテル(商品名TritonX-100)の逆相クロマトグラフィでの測定例である。

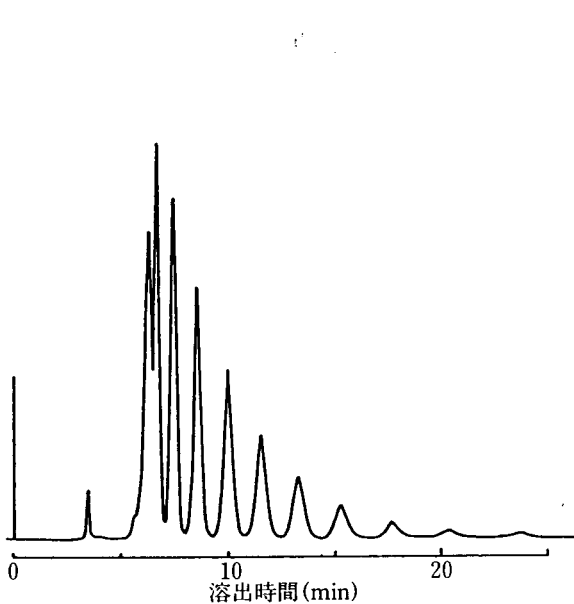


図-15(a) ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルの吸着クロマトグラフィによる測定例

カラム; TSKgel Silica-150 4.6mmID×25cm

溶離液; n-Hexane : CHCl₃ : EtOH : Et₃N :

AcOH = 74 : 26 : 1 : 0.05 : 0.02

流速; 0.93ml/min

検出; UV(280nm)

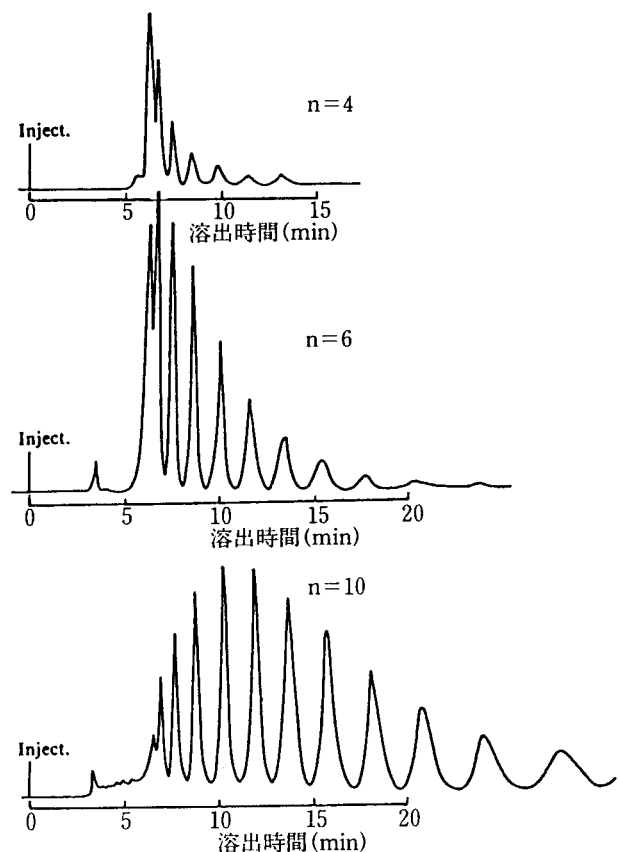


図-15(b) 図-15(a)と同一条件による市販PONEの測定例

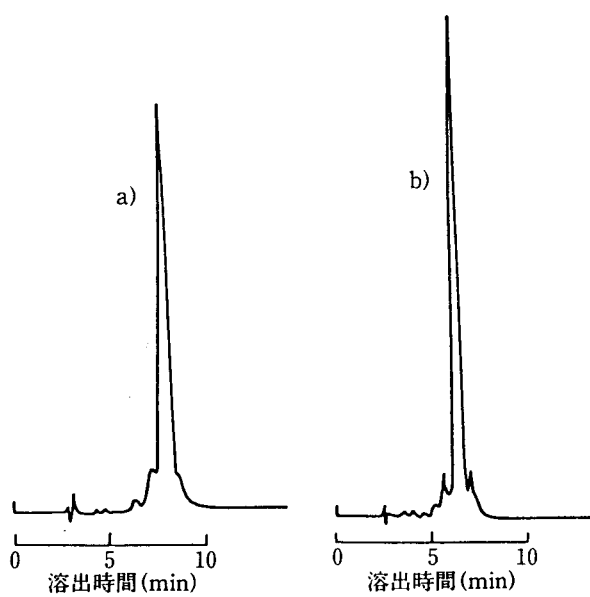


図-16 PONEピークの単純化

カラム；TSKgel ODS-120A 4.6mmID×25cm

溶離液；a) CH₃OH : H₂O = 90 : 10

b) CH₃CN : H₂O = 90 : 10

流速；1ml/min

検出；UV (276nm), 0.08AUFS

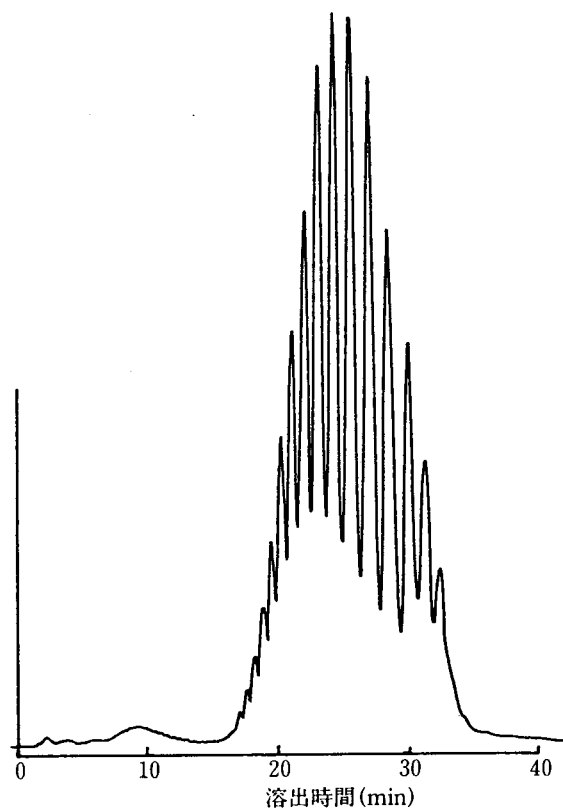


図-17 ポリオキシエチレン-*o*-オクチルフェニルエーテル(Triton X-100)のクロマトグラム

カラム；TSKgel ODS-120A 4.6mmID×25cm

溶離液；CH₃CN : H₂O = 55 : 45

流速；0.81ml/min

検出；UV (278nm)

4. 陽イオン系界面活性剤

アルキルベンジルジメチルアンモニウムクロライド類は殺菌剤、化粧品原料等に用いられている。そのなかのラウリルベンジルジメチルアンモニウムクロライド、ミリスチルジメチルベンジルアンモニウムクロライドの混合物をGPCで測定すると、図-18のクロマトグラムが得られ、2つの成分が1つのピークとして検出されている（後のピークは、未知物質）

このように、分子量の差が小さく分子の大きさの変化が小さい場合にはGPCでの分離は困難であるが、分配吸着型ではアルキル基の少しの違いによる分離が可能である。

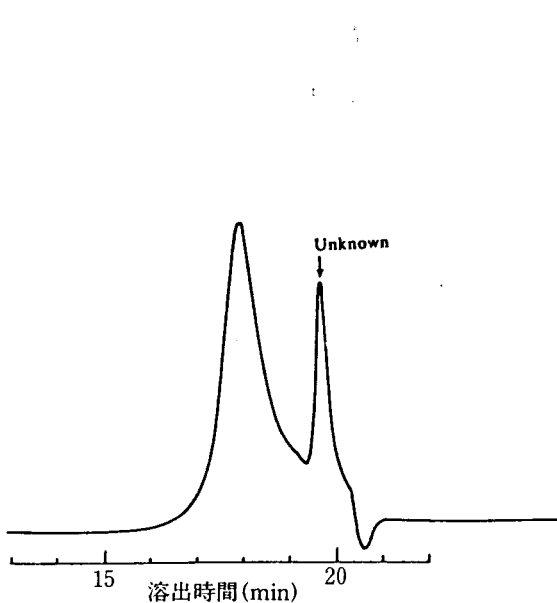


図-18 アルキルベンジルジメチルアンモニウムクロライドのGPC測定

カラム；TSKgel G2000PW 7.5mmID×60cm

溶離液；MeOH：H₂O=50：50

H₂O：1/15M-(KH₂PO₄+H₃PO₄) pH=

2.6+0.1M NaCl

流 速；1.0ml/min

検 出；UV(254nm)0.08AUFS

ODS-120Aを用い逆相クロマトグラフィでアルキルベンジルジメチルアンモニウムクロライドを測定すると、図-19のクロマトグラムが得られる。陽イオン系界面活性剤についても、PICを用いることができるが試料自身の脂溶性が高い場合（有機溶媒の多い系での測定）対イオンによる影響はそれほど認められない。次頁図-20、図-21にPICでのクロマトグラムを示す。

また、アミン系化合物にエチレンオキシド (EO) を付加させた化合物である。ポリオキシエチレンアルキルアミンを逆相クロマトグラフィで測定すると、EOの付加モル数によって分離は可能である（図-22）。

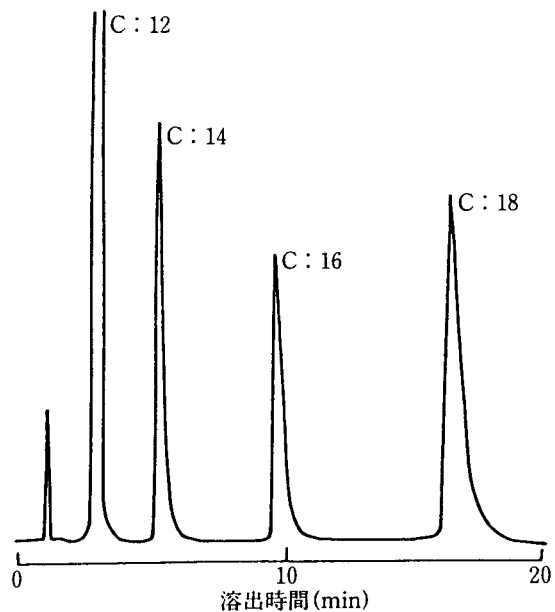


図-19 逆相クロマトグラフィによるアルキルベンジルジメチルアンモニウムクロライドの測定³⁾

カラム；TSKgel ODS-120A 4.6mmID×25cm

溶離液；0.4M NaCl, CH₃OH：H₂O=85：15

流 速；1.5ml/min

検 出；UV(210nm)

温 度；50°C

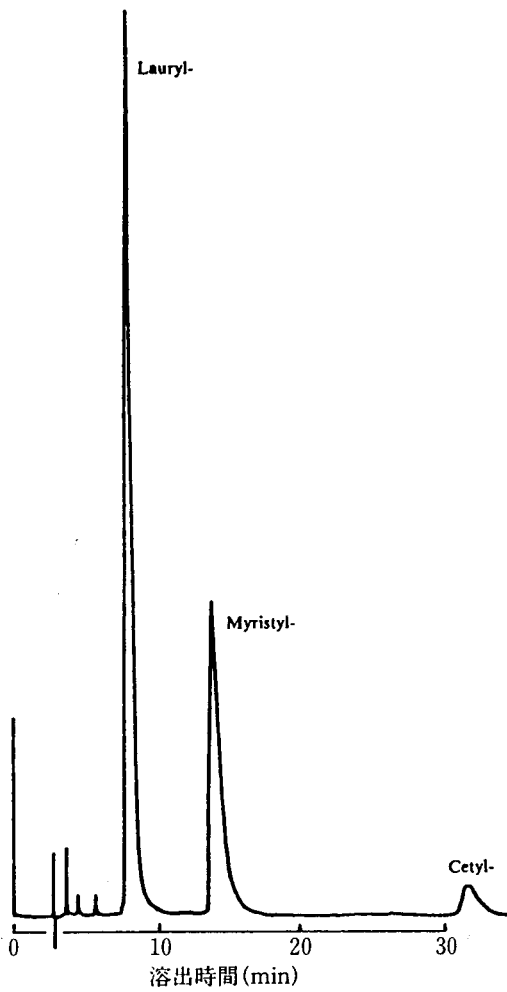


図-20 アルキルベンジルジメチルアンモニウムクロライドのクロマトグラム

カラム ; TSKgel ODS-120A 4.6mmID×25cm
 溶離液 ; CH₃CN : H₂O (0.05Mリン酸緩衝液pH=2.1, 0.01Mヘキサンスルホン酸トリウム)
 = 80 : 20

流速 ; 0.83ml/min

検出 ; UV (210nm)

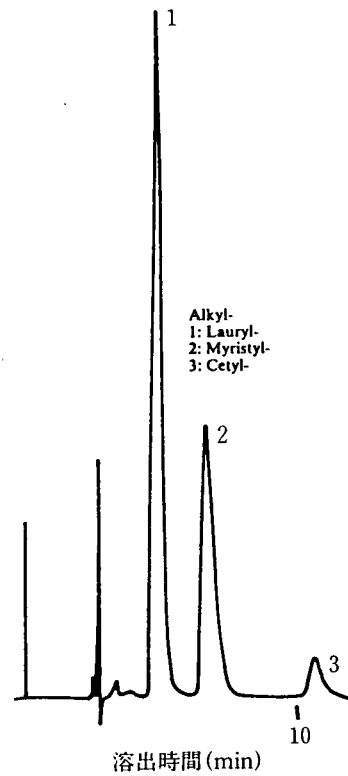


図-21 アルキルベンジルジメチルアンモニウムクロライドのクロマトグラム

カラム ; TSKgel ODS-120A 4.6mmID×25cm
 溶離液 ; THF : CH₃CN : H₂O* = 50 : 50 : 50
 H₂O* (0.05Mリン酸緩衝液pH=2.1+0.01Mヘキサンスルホン酸トリウム)

流速 ; 0.89ml/min

検出 ; UV (265nm)

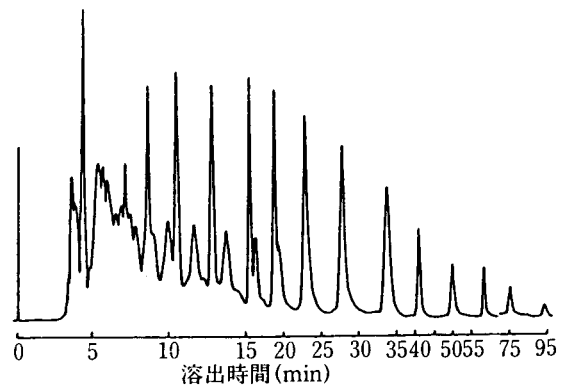


図-22 ポリオキシエチレンアルキルアミンのクロマトグラム

カラム ; TSKgel ODS-120A 4.6mmID×25cm
 溶離液 ; CH₃CN : H₂O (0.05Mリン酸緩衝液pH=2.1) = 17.5 : 82.5

流速 ; 0.75ml/min

検出 ; UV (205nm)

5. その他

洗剤中には、界面活性剤以外にビルダーその他の添加剤等が含まれている。これらの添加剤についてHPLCを使った分析例としては、吸湿固結防止、液体洗剤の可溶

化剤としての低級アルキルベンゼンスルホン酸塩の定量⁴⁾、無機ビルダーの1つである硫酸ナトリウムの定量^{5,6)} (図-23⁵⁾、縮合りん酸塩の分析⁷⁾が報告されている。

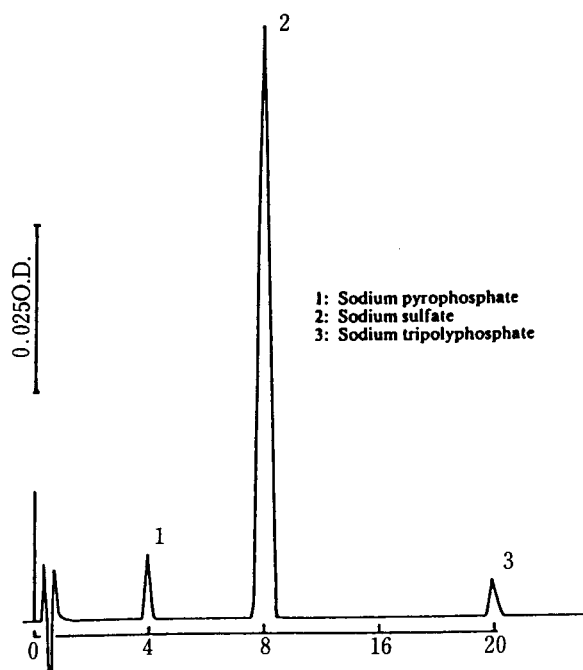


図-23

カラム；TSKgel SAX 6.0mmID×15cm

溶離液；

流速；

検出；UV(330nm)

6. まとめ

界面活性剤は、他の成分と複合され、種々様々の工業ほとんどあらゆる産業分野にわたって利用されている。また、その構造は、多種多様な化学構造をもっており、分析法においてもいろいろの方法が組合せて用いられ高速液体クロマトグラフィも使われている。

高速液体クロマトグラフィを用いる場合においても、目的にあった利用方法をとらなければならず、定量を目的とするのに異性体が数多く分離されて検出されたのでは非常に難しくなる。反対に分離がわるくは定量の精度がわるくなる。したがって目的にあった充てん剤、検

出器を選ぶことが必要となる。分配吸着クロマトグラフィ用充てん剤として非極性から極性までそろったポリマーゲル、化学結合型シリカゲル、シリカ系ゲル、またGPC用として充てんされた有機溶媒系高速GPC用充てんカラム、水溶媒系高速GPC用充てんカラム等々があり、これらのゲル、カラムを目的にあわせて利用することによって、界面活性剤の分析が可能である。

おわりに市販の洗剤からの抽出物(図-24)、自動車のウインドウォッシャー液(図-25)、工業用洗剤(次頁図-26)の測定例を示す。

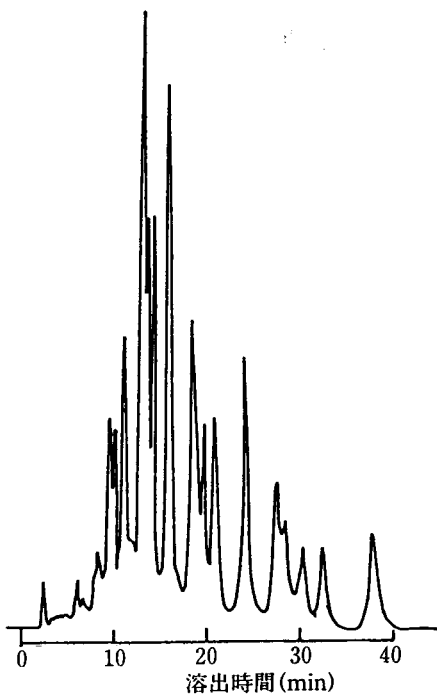


図-24 洗剤からの抽出物のクロマトグラム

カラム；TSKgel ODS-120A 4.6mmID×25cm
溶離液；CH₃CN：H₂O(H₂O：0.1M KCl) = 50：50
流速；0.8ml/min
検出；UV(220nm)

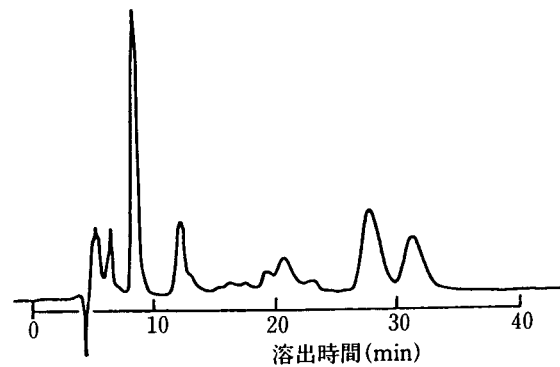
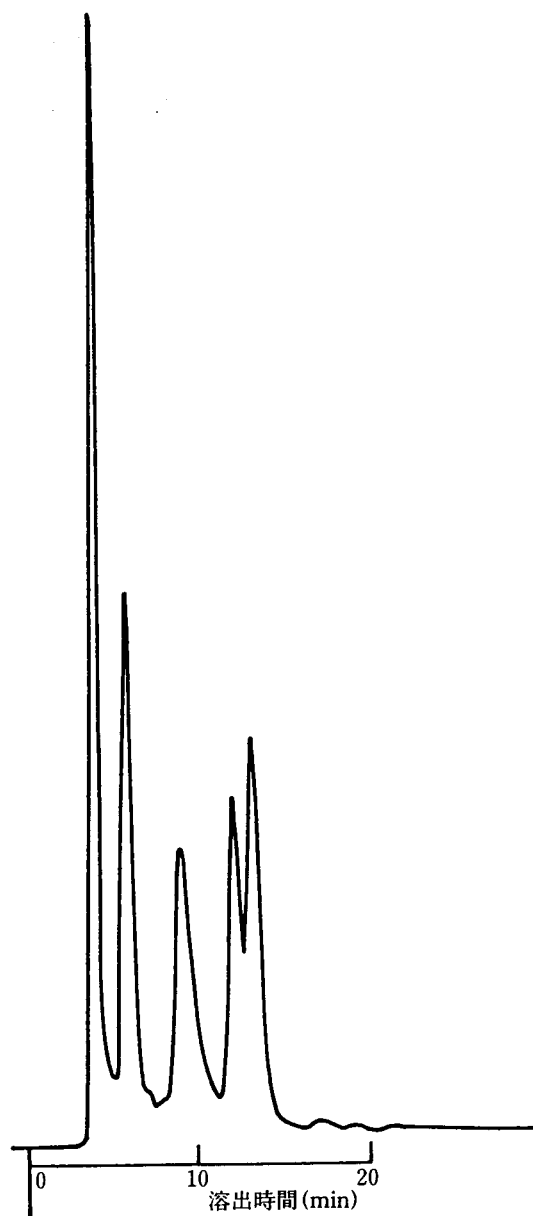


図-25 ウインドウォッシャー液のクロマトグラム

カラム；TSKgel ODS-120A 4.6mmID×25cm
溶離液；CH₃CN：H₂O：H₃PO₄ = 90：10：0.05
流速；0.8ml/min
検出；UV(225nm)

図-26 工業洗剤のクロマトグラム

カラム ; TSKgel ODS-120A 4.6mmID×25cm
溶離液 ; CH₃CN : H₂O : H₃PO₄ = 90 : 10 : 0.05
流 速 ; 0.8ml/min
検 出 ; UV (225nm)



文献

- 1) 国広和雄、中栄篤男、武藤義一；分析化学24, 188 (1975)
- 2) 高野 敏、八木典子、国弘和雄；油化学24, 389 (1975)
- 3) 中村 淳、森川良広、松本 勲；第23回液体クロマトグラフ研究会、講演要旨集P23
- 4) 中栄篤男、降矢一美、三方鶴雄、山中 実；日本化学会誌1426, (9) (1976)
- 5) 中栄篤男、降矢一美、三方鶴雄、山中 実；日本化学会誌1655, (11) (1977)
- 6) 中栄篤男、降矢一美、山中 実；日本化学会誌217, (2) (1978)
- 7) 中栄篤男、降矢一美、山中 実；日本化学会誌708, (5) (1978)
- 8) W. R. Melendar, An Nahum, C. Horriath; J. Chromatogr, 185, 129 (1979)