ここで RO=アルコキシ基含有率 (%)
 I = ヨウ素の測定量 (吸収銀の増量)
 S = 試料の重量
 F = ファクター, 0.2444 (CH_3O),
 0.3549 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$)

本研究の一部は文部省科学研究費 (総合研究班長 三井哲夫) によって行なった。謝意を表する。

(昭和 41 年 5 月 15 日, 第 31 回元
 素分析シンポジウムにおいて講演)

文 献

- 1) 福田 稔: 薬誌, **78**, 83 (1958).
- 2) 福田 稔: 本誌, **8**, 387 (1959).
- 3) 福田 稔: 同上, **8**, 390 (1959).
- 4) 福田 稔: 薬誌, **80**, 25 (1960).
- 5) M. Fukuda: *Mikrochim. Acta*, **1960**, 448.
- 6) 福田 稔: 薬誌, **80**, 1160 (1960).
- 7) 福田 稔: 本誌, **11**, 1275 (1966).

Submicrodetermination of alkoxyl groups using microbalance. Minoru FUKUDA (Pharmaceutical Faculty, University of Osaka, Toyonaka-shi)

A submicromethod for the determination of alkoxyl groups is described. This is a modification of the micromethod previously reported by this author^{1)~5)}. In the proposed method, a sample (0.3~0.5 mg) is weighed in a platinum boat by means of a micro balance and heated with hydriodic acid in a reaction flask. The alkyl iodide formed is burned into iodine. The iodine is absorbed by a silver plate and weighed. The errors that may appear in this method are minimized. The standard deviation is 0.21% (for CH_3O) or 0.25% (for $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$). This submicromethod can be carried out with the same apparatus for the previous micro-method except for the combustion tube reduced to 7 mm in its inside diameter.

(Received July 11, 1966)

粉末洗剤中のアルキル硫酸ナトリウムの分析*

阿 部 要, 谷 森 修 平, 橋 本 茂**

粉末洗剤有機成分中のアルキル硫酸ナトリウム (以下 ASNa と略記) の定性定量分析について臭化カリウム錠剤法による赤外吸収スペクトル法を検討した。定量分析については、従来より酸分解法が行なわれているが、その条件が文献によりまちまちであるので、まずその検討を行ない分解条件を定めた。しかし、酸分解法は、操作が煩雑であるばかりでなく、ASNa を他の方法により確認したのちに行なう必要がある。この点を改良するとともに、迅速な分析法として赤外吸収スペクトルを検討した結果、ASNa, ABSNa (アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウムの略) 混合系において ASNa を 1085 cm^{-1} と 1000 cm^{-1} 付近の吸収帯により 10% まで検出することができた。定量分析は、ASNa の 1085 cm^{-1} 吸収帯, ABSNa の 1045 cm^{-1} 吸収帯を key band として吸光度比法 ($D_{1085\text{ cm}^{-1}}/D_{1085\text{ cm}^{-1}} + D_{1045\text{ cm}^{-1}}$) により行なった。ベースラインの引き方を検討した結果、ASNa 濃度が約 40% 以下の場合、 1030 cm^{-1} より 0% ラインに平行に引き、約 40% 以上の場合、 1030 と 1110 cm^{-1} を結ぶ切線をベースラインとすることにより、検量線も良好な直線となり ASNa 濃度 20~80% にわたり精度よく迅速に定量できた。標準偏差は、酸分解法では 1.76%, 赤外吸収スペクトル法では 1.81% であった。

1 緒 言

ASNa は ABSNa と同様に家庭用洗剤の重要な有効成分であり、このような界面活性剤混合系における ASNa の迅速な定量法が要求されている。従来の定量法として

は、硫酸、塩酸などの無機酸により、ASNa を加水分解させてそれぞれのアルキル基に相当する高級アルコールを生成させ、石油エーテルなどで抽出して定量する方法¹⁾²⁾、分解前後の硫酸イオンのキレート滴定値の差より定量する方法³⁾、分解前後のカチオン標準値による滴定値の差より定量する方法⁴⁾、その他多くの報告^{5)~7)}がある。しかし、これらの方法は分解条件も一定していないので、その分解条件を検討した。いずれにしても酸分解法は、操作もかなり煩雑であるばかりでなく、他の方法

* 洗剤の成分分析に関する研究 (第 10 報)。第 9 報は阿部 要, 恩塚 博, 橋本 茂: 工化, **69**, 2019 (1966)

** ライオン油脂株式会社研究所: 東京都江戸川区平井

によって ASNa を確認したのちに定量する必要がある。著者らは、赤外吸収スペクトル法により定性を行なうとともに迅速に定量しうる方法について検討した。ASNa の赤外吸収スペクトル分析に関する報告としては、Hummel の著書⁹⁾, Lloyd ら⁹⁾, Jenkins ら¹⁰⁾, Sadtler¹¹⁾ の報告などがあるが、いずれも定性分析に関する報告であり、定量分析については、大井ら¹²⁾ が ASNa 単独について、これをアミン塩として溶液法により行なっている程度である。著者らは、ASNa, ABSNa の定性、定量分析を臭化カリウム錠剤法により行ない、さらにベースラインの引き方を種々検討したところ満足すべき結果を得た。

2 装置および標準物質

2.1 装 置

赤外分光光度計：日本分光工業（株）製、回折格子 402 G 型。

臭化カリウム錠剤成型器：日本分光工業（株）製、直径 20 mm。

2.2 標準物質

(1) ASNa：酸水素油脂工業（株）製 Conol 20T（ヤシ還元アルコール、ヒドロキシル価 279.6、ヨウ素価 0.1）をクロルスルホン酸で硫酸化し、水酸化ナトリウムで中和した中和物から無機塩と未反応油分を除去後、含水エタノールにより 3 回再結晶を行ない、白色リン片状結晶を得た。これを 60°C で減圧乾燥し、水分、エタノール分を除去した。平均分子量 296.3、水分 1.2%、食塩分 0.5%。

(2) ABSNa：三菱油化（株）製アルキルベンゼンのスルホン化物を水酸化ナトリウムで中和。エタノール、石油エーテル抽出で無機塩、未反応油を除去し、105°C で加熱乾燥した。平均分子量 346.6、水分 2.0%。

(3) カチオン標準液 (0.004M)：セチルトリメチルアンモニウムブロミド {東京化成工業（株）製品、EP} をメチルエチルケトンより 2 回、アセトンから 1 回再結晶精製して 1.456 g/l 溶液とし、重クロム酸塩法で滴定する。

(4) ブロムフェノールブルー指示薬：ブロムフェノールブルー {東京化成工業（株）製品、GR} 0.1 g を 0.02N 水酸化ナトリウム溶液 7.45 ml に溶解し水で 250 ml に希釈する。

3 実験結果および考察

3.1 酸分解法の検討

硫酸分解法による ASNa の定量分析について検討し

た。Kortland ら¹⁾は、硫酸濃度を 2N にして 2~5 時間（試料約数 g/100 ml）、Weeks ら²⁾は、硫酸濃度を 2N にして 16 時間（試料約数 g/100 ml）、House ら³⁾は、硫酸濃度を 0.25N にして一晚（試料約 0.3 g/100 ml）加熱還流して ASNa を分解している。また、繊維油剤処理浴迅速分析法⁴⁾では硫酸濃度として 1N を用いている。以上のように硫酸濃度および分解時間が一定していないため、分解条件を再検討する必要がある。著者らは、繊維油剤処理浴迅速分析法と House 法の間濃度の硫酸 (0.5N) を使用して、House 法に準じた分析操作で行なった。

3.1.1 酸分解の方法 混合試料 (ASNa と ABSNa の混合割合 1:1) 約 10 ミリ当量を精ひょうし水で溶解し 500 ml とする。その 50 ml を 4 倍に希釈し、10 ml をカチオン標準液で、ブロムフェノールブルー指示薬を用いた分相滴定法¹³⁾により滴定する。次に、もとの溶液 50 ml に 1N 硫酸 50 ml を加え還流下 4 時間煮沸して ASNa を加水分解させる。冷却後、水酸化ナトリウム溶液で中和し水で正確に 200 ml にする。その 10 ml をカチオン標準液で滴定し、分解前後の滴定値の差より分解した ASNa 量を求める。なお、分解時間を 4 時間とした理由は次のとおりである。

3.1.2 ASNa の分解率と分解時間 ASNa, ABSNa 混合系 (1:1) における ASNa の分解率と分解時間の関係を Fig. 1 に示す。Fig. 1 より明らかなように、分解時間の増加とともに ASNa の分解率も増加し 4 時間で完全に分解する。また、ABSNa 単独の場合について分解率と分解時間の関係を検討したところ、3 時間では

Fig. 1 Relation between hydrolysis ratio and hydrolysis time for sodium alkyl sulfate and sodium alkyl benzene sulfonate when the concentration of H_2SO_4 is 0.5N

I: ASNa+ABSNa (1:1) II: ABSNa

ほとんど分解しないが、4時間以後になるとわずかながら分解し、8時間では約4%量のABSNaが分解することがわかった。以上の結果より、このような分解条件で行なった場合、分解時間を4時間にすることが適当であると考えられる。

3.2 赤外吸収スペクトル法

前項で検討した硫酸分析法は、品質管理を目的とする現場分析法として使用できる。しかし、ASNaを確認したのち定量を行なう必要があるばかりでなく分析時間も長く、操作も比較的煩雑であるため、著者らは赤外吸収スペクトル法により迅速で精度のよい定量法を検討した。

3.2.1 定性分析 Fig. 2にASNaおよびABSNaの赤外吸収スペクトルを示す。ASNa⁹⁾は、1220~1250 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}} \text{S}=\text{O}$)、1085 cm^{-1} ($\nu_{\text{s}} \text{S}=\text{O}$)、1000 cm^{-1} 付近 ($\nu_{\text{C}-\text{O}-\text{S}}$)、835 cm^{-1} (C-O-S結合の $\nu_{\text{S}-\text{O}}$) と720 cm^{-1} に直鎖アルキル基による吸収帯を示す。ABSNa⁹⁾は、1200 cm^{-1} 付近 ($\nu_{\text{as}} \text{SO}_3$)、1140 cm^{-1} 、1045 cm^{-1} ($\nu_{\text{s}} \text{SO}_3$)、1010 cm^{-1} 、660 cm^{-1} 付近 (δ_{SO_3}) および830 cm^{-1} に *p*-置換ベンゼンに基づく吸収帯がある。ASNa、ABSNa混合系におけるASNaの定性には、ABSNaの吸収帯と重ならない1085 cm^{-1} および1000 cm^{-1} 付近の吸収帯が使用できる。これらの吸収帯により10%までASNaを検出することができたが、それ以下の濃度になるとABSNaの吸収帯(1095 cm^{-1} 、1010 cm^{-1})の影響により検出できなかった。市販洗剤

Fig. 2 Infrared spectra of sodium alkyl sulfate and sodium alkyl benzene sulfonate

- (a) Sodium alkyl sulfate
(b) Sodium alkyl benzene sulfonate

には、ASNa、ABSNa混合系に少量の非イオン界面活性剤を配合する場合もあるので、このような混合系における非イオン界面活性剤の定性分析について検討した結果、前報¹⁴⁾におけるABSNa-非イオン界面活性剤系とまったく同じであり、ASNaの定性にも影響がなかった。

3.2.2 定量分析 ASNa、ABSNa混合系のASNaの定量は、ASNaについて1085 cm^{-1} 吸収帯、ABSNaについて1045 cm^{-1} 吸収帯をkey bandにして吸光度比法により行なった。そして種々のベースラインの引き方を考え検量線を作成し比較検討した。検量線の縦軸は吸光度比をとり、横軸にASNa濃度(%)をとった。この際、吸光度比としては、 $D_{1085\text{cm}^{-1}}/D_{1085\text{cm}^{-1}}+D_{1045\text{cm}^{-1}}$ をとった。また、定量分析において精度のよい結果を得るためには、試料調製法が重要でありこれについて検討した結果、じゅうぶん乾燥した試料と臭化カリウム粉末を用いて、粉碎混合をめのう乳ばちで20分間行なうことにした(その他の条件は既報¹⁴⁾と同じ)。

(1) 1110 cm^{-1} と1030 cm^{-1} を結ぶ切線をベースラインとした場合: 検量線をFig. 3に示す。ASNa濃度が40%以上の場合は良好な直線性を示すが、それ以下の濃度になると急に吸光度比値が低くなり、20%以下ではほとんど定量不可能である。このことは、Fig. 4, Aに示すようにASNa濃度が低い状態ではABSNaの1045 cm^{-1} と吸収帯により影響され、ベースラインの傾斜が大きく変化するため起こる。

Fig. 3 Calibration curve of sodium alkyl sulfate

- By procedure I (See ref. Fig. 4)
—○— By procedure II (See ref. Fig. 4)

(2) 平行線法によるベースラインを使用した場合: 以上の理由により平行線法によるベースラインを検討し

た. 平行線の引き方は, Fig. 4 に示すように ASNa 濃度が低い場合は, 1030cm^{-1} より 0% ラインに平行に, 逆に濃度が高い場合は, 1110cm^{-1} より 0% ラインに平行に引いた. 換言すれば, ASNa の濃度により, 1030cm^{-1} , 1110cm^{-1} の吸収位置が変わるため常に吸光度の低いほうより平行線を引くことにした. 1030cm^{-1} と 1110cm^{-1} を結ぶ線が 0% ラインと平行になるときの ASNa 濃度は約 40% である. 結果を Fig. 3 に示す. Fig. 3 より ASNa 濃度が 50% 以下であれば良好な直線関係を示すが, 濃度が高くなるにしたがって検量線がねてくる傾向がある. このことは, Fig. 4 に示すように ASNa の濃度が高い場合, ABSNa の 1045cm^{-1} 吸収帯の吸光度を実際の値より大きな値として測定しているためである.

Fig. 4 Base line techniques for determination of sodium alkyl sulfate

A: ASNa 20% B: ASNa 70%
 — Procedure I: Drawn through the point of absorption at 1110cm^{-1} and 1030cm^{-1} .
 ----- Procedure II: Drawn parallel to the 0% line from the point of absorption at 1110cm^{-1} (conc. of ASNa: $\geq$ about 40%) or 1030cm^{-1} (conc. of ASNa: $\leq$ about 40%).

(3) 両法併用による検量線: 上記二つの方法は, ASNa 濃度 40~50% を境として相反する結果を示すため, ASNa 濃度約 40% 以上の場合は, $1110\sim 1030\text{cm}^{-1}$ を結ぶベースライン, 約 40% 以下の場合は平行線法 (1030cm^{-1} 位置より 0% ラインに平行に引く)

Fig. 5 Calibration curve of sodium alkyl sulfate

By procedure I+II (Fig. 4)

Conc. of ASNa $\geq$ about 40%: Procedure I

Conc. of ASNa $\leq$ about 40%: Procedure II

によるベースラインを用いて検量線を作成したところ, Fig. 5 に示すような良好な検量線を得た. 以上の結果より ASNa, ABSNa 混合系における ASNa の定量は, Fig. 5 の検量線を使用した次のような計算式によって求めることができる.

$$A = \frac{B - 0.03945}{0.9916} \times 100$$

A: ASNa の濃度 (%)

B: 吸光度比 ($D_{1085\text{cm}^{-1}} / (D_{1085\text{cm}^{-1}} + D_{1045\text{cm}^{-1}})$)

ただし, ベースラインの引き方は, ASNa の濃度が約 40% 以上の場合は 1110cm^{-1} と 1030cm^{-1} を結ぶ切線, 約 40% 以下の場合は 1030cm^{-1} より 0% ラインに平行に引く.

3.3 定量結果

ASNa, ABSNa 標準混合試料* (ASNa 濃度 20~80%) を 7 試料づくり, 赤外吸収スペクトル法および硫酸分解法により定量し, 両方法による定量値を比較した. 結果を Table I に示す. Youden¹⁵⁾ 検定による両方法の標準偏差は, 赤外吸収スペクトル法では 1.81%, 硫酸分解法では 1.76% で良好な結果を示した.

* 標準混合試料の調製は, 各混合割合に相当する試料量を精ひょうし, 90% イソプロピルアルコールに溶解させたのち, イソプロピルアルコールおよび水を蒸発除去し, 5 mmHg 減圧下 60°C で 5 時間乾燥した. 著者らの経験では, 単に混合した場合検量線が若干異なることを認めたので試料調製には特に注意する必要がある.

Table I Analytical results for sodium alkyl sulfate

Sample No.	Added (%)	Found (%)	
		IR method	Hydrolysis method
1	20.0	18.5	19.3
2	30.0	32.6	28.2
3	40.0	39.5	43.4
4	50.0	49.5	50.0
5	60.0	58.1	58.8
6	70.0	70.5	70.7
7	80.0	77.8	78.9

本法を市販洗剤の分析に適用した 1 例を示す。Fig. 6 に 90% エタノールにより抽出した洗剤中の有機成分 (アルコール可溶分) の赤外吸収スペクトルを示す。主成分は, ABSNa, ASNa であり, その他非イオン界面活性剤として脂肪酸アミドが (1660cm^{-1} 吸収帯により) 若干配合されていることがわかる。このような混合系について赤外吸収スペクトル法, 酸分解法により ASNa, ABSNa を定量したところ Table II に示す結果を得た。この場合, 非イオン界面活性剤は ASNa, ABSNa の定量にほとんど影響しない。しかし, 定量に影響する場合は, あらかじめイオン交換法などにより非イオン界面活性剤を分離除去したのちに行なえばよい。

Fig. 6 Infrared spectrum of alcohol soluble in a commercial detergent (A)

Table II Analytical results for commercial detergents

	Detergents	
	A	B
Alcohol soluble (%)	17.2	18.9
ASNa (%)	7.6 (7.2)	9.6 (9.0)
ABSNa (%)	8.0 (8.4)	8.0 (8.6)
Alkyl amide (%)†	1.6	1.3

† Determination of ion-exchange method.

() : Hydrolysis method.

本研究の発表を許可された小林寅次郎社長, 終始ご指導, ご激励を賜った常務取締役富山新一博士, 森 昭 研究所長に深く感謝いたします。

文 献

- 1) C. Kortland, H. F. Dammers : *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **32**, 58 (1955).
- 2) L. E. Weeks, J. T. Lewis : *ibid.*, **37**, 138 (1960).
- 3) 原田哲弥, 木村和三郎 : 油化学, **7**, 149 (1958).
- 4) R. House, J. L. Darragh : *Anal. Chem.*, **26**, 1492 (1954).
- 5) 佐久間彰ほか : 油化学, **12**, 198 (1963).
- 6) 高橋越民, 上条勝治, 山中樹好 : “界面活性剤の分析”, (下), p. 296 (1963), (日刊工業新聞社).
- 7) M. J. Rosen, H. A. Goldsmith : “Systematic Analysis of Surface Active Agents”, p. 263 (1960), (Pub. Inc., London).
- 8) D. Hummel : “Analyse der Tenside”, S. 55, 63 (1962), (Carl Hanser Verlag, München).
- 9) A. G. Lloyd, N. T. Tudball, K. S. Dodgson : *Biochim. Biophys. Acta*, **52**, 413 (1961).
- 10) J. W. Jenkins, K. O. Kellenbach : *Anal. Chem.*, **31**, 1056 (1959).
- 11) P. S. Sadler : *A. S. T. M. Bulletin*, **190**, 51 (1959).
- 12) 大井尚文, 稲葉栄司 : 日本分析化学会第 14 年会講演要旨, p. 27 (1965).
- 13) T. Barr, J. Oliver, W. V. Stubbings : *J. Soc. Chem. Ind.*, **67**, 45 (1948).
J. C. Harris, F. R. Short : *Food Tech.*, **6**, 275 (1952).
- 14) 阿部 要, 谷森修平, 橋本 茂 : 工化, **69**, 632 (1966).
- 15) W. J. Youden : *Anal. Chem.*, **19**, 946 (1947).

Analysis of sodium alkylsulfate in detergent powders. Kaname ABE, Shûhei TANIMORI and Shigeru HASHIMOTO (Research Laboratory, Lion Fat & Oil Company, Edogawa-ku, Tokyo)

The analysis of alkylsulfate (ASNa) in detergent powders involving ASNa and sodium dodecylbenzene sulfonate (ABSNa) as main constituents was studied by means of an infrared spectroscopy (IR) after an extraction with 90% ethanol. Potassium bromide disk method was successfully applied. Quantitative analysis with sulfuric acid hydrolysis was also studied.

ASNa was detected by its characteristic absorption bands at 1085cm^{-1} and about 1000cm^{-1} , and the limit of detection was 10%. The amount of ASNa was determined by measuring the extinction quotient [$1085\text{cm}^{-1}/(1085\text{cm}^{-1}+1045\text{cm}^{-1})$], but selection of the base line had been very difficult. The recommended procedure among various ways studied was as follows. When the content of ASNa is less than about 40%, the base line is drawn parallel to the 0% line from the point of absorption at 1030cm^{-1} , and when the content is more than about 40%, the base line is drawn through the points of absorption at 1110cm^{-1} and 1030cm^{-1} . The standard deviations in the quantitative analysis of ASNa were 1.81% and 1.76% for the IR method and the hydrolysis method, respectively.

(Received July 12, 1966)