報 文

アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウムの
分析研究 (第1報)

練り歯ミガキの中に共存させた ABS の分析

佐久間 彰*・室橋 宣勝*・岩崎浩一郎*・平野 四郎*

大場 健吉**・高橋 昭記*・藤井 徹也**・富山 新一**

* ライオン歯磨株式会社研究所 (東京都墨田区厩橋)

** ライオン油脂株式会社研究部 (東京都江戸川区平井)

Analytical Studies on Alkylbenzenesulfonate. I.

Determination of ABS in Toothpaste

Akira SAKUMA, Norikatsu MUROHASHI, Kōichirō IWASAKI, Shirō HIRANO
Kenkichi ŌBA, Akinori TAKAHASHI, Tetsuya FUJII and Shinichi TOMIYAMA

* Lion Research Laboratories, Lion Dentifrice Co. Ltd.

** Lion Fat & Oil Co. Ltd. Research Department

Abstract

The analytical method to determine a small amount of ABS in toothpaste is successfully completed: In order to eliminate sodium alkylsulfates and other methylene blue active materials, alcohol extract of toothpaste is refluxed for 2 hr with 1 : 2 hydrochloric acid. If ABS exists in the hydrolysed solution, it can be determined by Abbott's method.

Thus, about 0.05% ABS which is previously mixed with toothpaste is quantitatively determined by this method.

1 緒 言

アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウムの定量法として、Epton 法、Jones 法のようなメチレンブルー法やパラトルイジン法などが広く用いられている。しかし、そのほかの界面活性剤や無機物、有機物が共存するような複雑な混合系からの検出と定量は非常に困難である。

たとえば、歯ミガキ基剤のような多成分混合系に微量のアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム (ABS-Na) あるいはアルキル硫酸ナトリウム (AS-Na) を共存させた場合、これを識別し、あるいは ABS-Na を定量するためには、特に精度高く、他の物質の影響を受けにくい分析法が要求される。

陰イオン界面活性剤の分析定量法はいろいろあるが、特にヨーロッパでは、河川や用水中の微量の陰イオン界面活性剤を測定するために、操作が簡単で精度の高い微量分析法が検討された。イギリス、ドイツで今日公認されている Longwell & Maniece 法¹⁾をさらに改良した Abbott 法²⁾が最近報告されている。これによると、試料中に夾雑する無機塩そのほかの夾雑物の影響をほとんど受けず、約 10 r 程度の微量の陰イオン界面活性剤を

定量することができる。

著者らは、UV と IR 吸収測定による定性分析を行ない、ついで酸加水分解を前処理とした Abbott 法による定量分析を検討した結果、歯ミガキ基剤、またはこれに AS-Na を添加した練り歯ミガキに共存させた場合の ABS-Na の定量法を確立したので報告する。

2 実 験

2.1 試 料

2.1.1 標準アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム
Oronite 56 アルケーン^{注)}を発煙硫酸で硫酸化し、カセイソーダで中和した中和物から無機塩と未反応油分を除いたのち、活性炭で脱色精製して含水エタノールから再結晶を行なって白色無定形粒子状のものを得た。これを標準アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム (ABS-Na) とした。ABS-Na の平均分子量を改良パラトルイジン法³⁾により求めた結果は 349.5 であり、この物質の 4.74 m mol の水溶液を調製して、別に標準ドデシル硫酸ナトリウムを基準として木村ら⁴⁾と Barr ら⁵⁾の方法で正確

注) Oronite Chem. Co. のテトラプロピレンベンゼンの商品名

に力価を定めたセチルトリメチルアンモニウムブロミドの 5 m mol 溶液を使って濃度の検定をして、これを確認した。

2.1.2 標準ドデシル硫酸ナトリウム ドデシルアルコール (Ac. V. 244.1) をクロルスルホン酸で硫酸化し、カセイソーダで中和した中和物から無機塩と未反応油分を除いたのち、含水エタノールから再結晶を行なって白色リン片状結晶を得た。これを標準ドデシル硫酸ナトリウム (DS-Na) とした。DS-Na を 1 : 3 の塩酸で 5 hr 加熱還流して得たエーテル抽出物をガスクロマトグラフィーで検索した結果、 C_{10} フラクション 1.7%, C_{12} フラクション 95.1%, C_{14} フラクション 3.2% から構成されており、加水分解アルコールの平均分子量は 186.1 となり、DS-Na の平均分子量は 288.1 と考えられる。

2.1.3 工業用アルキル硫酸ナトリウム製品 A, B 2 社の工業用アルキル硫酸ナトリウム (AS-Na) の分析性状を表-1 に示す。

表-1 工業用アルキル硫酸ナトリウム製品の性状

区 分		A社 AS-Na (%)	B社 AS-Na (%)
性 状	未反応油分	1.03	3.84
	塩化ナトリウム	0.43	0.36
	硫酸ナトリウム	4.27	4.76
	遊離アルカリ	0.13	0.03
	水 分	5.01	5.87
	有効成分	89.26	85.17
加水分解油分のガスクロマトグラフィー	C-8 フラクション	0	trace
	C-10 "	2.5	1.6
	C-12 "	67.8	71.0
	C-14 "	24.1	21.9
	C-16 "	6.3	5.5
	C-18 "	2.0	trace

未反応油分は石油エーテル抽出分として求め、塩化ナトリウムは塩酸滴定法により、水分は 105°C で 3 hr 乾燥したときの減量分として求めた。有効成分はこれらの製品の水溶液を直接 Barr ら⁵⁾の方法で DS-Na を基準にして、分子量を仮に 288 とみなして求めた。AS-Na を加水分解して得た油分のガスクロマトグラムを解析して、混合アルコールの分布状況をも示した。

2.1.4 歯ミガキ基剤 日本で使用されている練り歯ミガキ用基剤のモデルとしてつぎの組成のものを調製した。

リン酸カルシウム	50 部
グリセリン	25 部
水溶性高分子電解質	1 部
香料, 甘味剤, ソジウム	4 部
ラウロイルザルコシネー	
ト非イオン界面活性剤	
純 水	20 部

図-1 UV 測定の試料調製法

2.2 ABS-Na の定性的確認

歯ミガキ基剤に AS-Na と ABS-Na を共存させた場合も後述のように ABS-Na を定量することができるので、ABS-Na の定性的確認を AS-Na と対比しながら行なった。

2.2.1 紫外線吸収スペクトル (UV) による方法 基剤に ABS-Na あるいは A 社の AS-Na を 2% 添加したものを図-1 に従って処理し、UV 吸収を測定した。ABS-Na を添加したときには、255, 261, 267, 271 mμ に特徴ある吸収を示し、標準 ABS-Na の UV 吸収と一致するが、AS-Na を添加したときには、この領域に特性吸収を示さないで、区別することができる。

基剤に 2% の AS-Na と 0.55% の ABS-Na を添加したものを図-1 に従って処理して、抽出物の UV 吸収を測定した結果も同じように特異な吸収が認められ、基剤に 2% の AS-Na を添加したのみのときには特異な吸収が認められないことから、AS-Na と共存する ABS-Na の定性ができる。

2.2.2 赤外線吸収スペクトル (IR) による方法 Jenkins ら⁶⁾の方法によって、ABS-Na と AS-Na からそれぞれ Ba の塩をつくり、KBr 錠剤法でその IR 吸収を測定し、また同じように歯ミガキ基剤に 2% の ABS-Na を添加したものと、同じく 2% の AS-Na を添加したのものについて、水抽出液の遠沈上清から沈殿させた Ba 塩の IR 吸収を測定した。ABS-Na 添加歯ミガキのものには 760, 1010, 1040, 1365, 1380, 1400 cm⁻¹ の ABS-Ba の吸収が確認されたが、AS-Na 添加歯ミガキのものにはこれらの吸収は認められず、また後者には 720, 1195, 1220, 1240, 1272 cm⁻¹ の AS-Ba の吸収が確認されたが前者にはこれらの吸収は認められなかった。

2.3 ABS-Na, DS-Na および AS-Na の定量

2.3.1 Abbott 法による定量 Abbott の方法に従って作製した標準 ABS-Na, 標準 DS-Na と AS-Na の検量線を図-2 に示す。これらの検量線を作製すると

図-2 ABS-Na, DS-Na, AS-Na の Abbott 法による検量線

き、メチレンブルーと界面活性剤との錯塩は、どれも 650 mμ で最大吸収を示したために、この波長で測定を行った。

ABS-Na の検量線は

$$y = 0.00496x + 0.020$$

であり、濃度勾配係数は文献記載値とほぼ一致しており Abbott の用いた標準 ABS-Na と著者らのものが同一なものに近いことを示しているが、空試験値はやや高い結果であった。分光光度計は日立製 EPU-2 A 型を、セルは 1 cm 厚さのものを使用した。

2.3.2 加水分解操作の適用 歯ミガキ基剤だけからの抽出物もメチレンブルー活性を示すので、予備的にこれを加水分解したのちに Abbott 法で処理した結果、メチレンブルー活性をほとんど示さなくなることが判明した。したがって未知試料についても分析できる可能性が示唆される。ABS-Na と同様にメチレンブルー活性を示す AS-Na 系の界面活性剤も十分な加水分解を行なうとその活性を失うと予想されているために、歯ミガキ基剤に 2% 程度の AS-Na を配合したいわゆる練り歯ミガキでもその中に ABS-Na を共存させたとき AS-Na を定量できると考えられるので、加水分解条件の検討を行った。

(イ) AS-Na の加水分解条件 初めに、DS-Na, AS-Na との加水分解条件と Abbott 法による残存活性分との関係を調べた結果を表-2 に示す。

この結果によると、煮沸時間と塩酸濃度の影響が支配的であり、AS-Na の濃度にはあまり関係がなく残存量が決まる。すなわち、AS-Na 系界面活性剤を完全に加水分解しメチレンブルー不活性とするためには、9~12% の塩酸中で 2 hr 以上煮沸することが必要である。

(ロ) AS-Na 配合歯ミガキ基剤の加水分解処理 歯ミガキ基剤に 2% の AS-Na を配合した練り歯ミガキからのエタノール抽出物をいろいろな割合に溶かし、1:2 の塩酸で 2 hr 加熱還流処理したのち、Abbott 法によって 650 mμ における吸光度を測定した。その結果を図-3 に示す。この操作によると、2% の AS-Na 配合歯ミガキ基剤(練り歯ミガキ) 1 g 相当量を試料としたとき Ab-

表-2 AS-Na の加水分解後の Abbott 法による 650 mμ の吸光度 (カッコ内は残存量 r)

		A 社 As-Na		B 社 As-Na		標準 DS-Na	
塩酸濃度 全量 60 ml	煮沸時間 (hr)	試料採取量 (r)					
		500	1000	500	1000	500	1000
1 : 4 (7.2%)	1	0.406 (66)	0.505 (83)	0.248 (42)	0.150 (24)	0.428 (60)	0.516 (73)
	2	0.050 (0)	0.028 (0)	0.076 (11)	0.040 (0)	0.022 (0)	0.075 (8)
	3	0.034 (0)	0.018 (0)	0.048 (0)	0.038 (0)	0.027 (0)	0.010 (0)
1 : 3 (9%)	1	0.084 (11)	0.084 (11)	0.091 (13)	0.296 (51)	0.340 (47)	0.122 (15)
	2	0.018 (0)	0.048 (0)	0.019 (0)	0.048 (0)	0.021 (0)	0.040 (0)
	3	0.018 (0)	0.090 (12)	0.019 (0)	0.063 (8)	0.015 (0)	0.068 (7)
1 : 2 (12%)	1	0.025 (0)	0.022 (0)	0.020 (0)	0.443 (78)	0.032 (0)	0.176 (23)
	2	0.025 (0)	0.020 (0)	0.023 (0)	0.039 (0)	0.030 (0)	0.025 (0)
	3	0.021 (0)	0.026 (0)	0.023 (0)	0.036 (0)	0.031 (0)	0.010 (0)

注) ただし、吸光度 0.05 以下のものは、Abbott 法の分析範囲外であるため、残存量を 0 とみなした。

bott 法で処理すると吸光度は 0.019 であり、500 mg 相当量を試料としたときには吸光度 0.050 となり、以下分析試料量が少なくなるほど空試験値に近い吸光度を示し、50 mg 相当量を試料としたときには加水分解処理後もいくぶん残存するメチレンブルー活性分の影響はまったく無視してよい値となる。この量を試料としたときに、ABS-Na が約 10 r 以上存在すれば Abbott 法で定量できるので、したがって ABS-Na が約 0.05% 程度共存する AS-Na 配合練り歯ミガキでは ABS-Na を定

図-3 2% AS-Na 配合歯ミガキ基剤抽出物の加水分解後における Abbott 法による吸光度

量できる。

2・3・3 AS-Na 配合歯ミガキ基剤中に共存させた ABS-Na の定量

(イ) 分析例-(I) 歯ミガキ基剤に2%の AS-Na を配合した練り歯ミガキに 0.165% の ABS-Na を共存させたものの分析例を図-4 に示す。すなわち、1650 r の ABS-Na を練り歯ミガキ 1g に添加して 1690 r が回収測定されたことになり、2%の正の誤差となるが、分析誤差内に入るものと考えられる。

図-4 AS-Na 配合歯ミガキ基剤(練り歯ミガキ)中に共存させた ABS-Na の定量

(ロ) 分析例-(II) 歯ミガキ基剤に2%の AS-Na を配合した練り歯ミガキ 1g に 495 r の ABS-Na を共存させたもの(0.0495%)を図-4と同様に処理して、650 mμにおける吸光度 0.145 を得た。検量線より ABS-Na 25.2 r となるので 20 倍して 504 r が回収分析されたこととなり2%の正の誤差で定量された。

3 結 語

以上、歯ミガキ基剤および基剤に AS-Na を配合した練り歯ミガキに ABS-Na を既知量共存させたものについて ABS-Na の分析法を検討した結果、未知の歯ミガキについての分析法を提案することができた。すなわち、試料 1g をアルコールで繰り返し抽出し、濃縮残サに純水を加えて 100 ml とし、その 5 ml をとり濃塩酸 20 ml と純水 35 ml を加えて 2 hr 以上煮沸して AS-Na または他のメチレンブルー活性物質を完全に分解させた後、中和して Abbott 法により ABS-Na 含量を求める。その検出限界は歯ミガキ中に約 0.05% である。

本研究を行なうに当たり、有力なご助言をいただいた国立衛生試験所市川重春部長および南城実技官に厚く感謝いたします。(昭和 37 年 12 月 7 日受理)

文 献

- 1) J. Longwell, W.D. Maniece, *Analyst*, **80**, 167 (1955)
- 2) D.C. Abbott, *Analyst*, **87**, 286 (1962)
- 3) R. Wickbold, *Fette-Seifen Anstrichmittel*, **57**, 164 (1955)
- 4) 伊沢, 木村, 本誌, **9**, 124 (1960)
- 5) T. Barr et al., *J. Soc. Chem. Ind.*, **67**, 45 (1948)
- 6) J.W. Jenkins et al., *Anal. Chem.*, **31**, 1056 (1959)

オレイン酸とホルムアルデヒドとの反応

平井長一郎*・和田 勝*・松本太郎*

日本大学理工学部(千代田区神田駿河台)

Condensation of Oleic Acid with Formaldehyde

Chōichirō HIRAI, Masaru WADA and Tarō Matsumoto

Faculty of Science & Engineering, Nihon University

Abstract

Condensation products of oleic acid and paraformaldehyde in acetic acid solution were saponified and then fractionated by recrystallization, and the following two substances were obtained [1 part of oleic acid reacted with 2 parts of formaldehyde effectively in 1 hr when 1% of HClO₄ was used as a catalyst (Fig. 3)].

One of them had mp 117-118°C and seemed to have pyranol-4 structure because of its characteristics (Table 1 & Fig.-1) and it was considered as 3-octyl-4-hydroxy-5-carboxyhexyltetrahydropyran (or 3-heptyl-4-hydroxy-5-carboxyheptyltetrapyran). Pigulevskiĭ assumed in his report about