総 説

薄層クロマトグラフィーによる
界面活性剤の分析

山 中 樹 好

日本油脂株式会社油脂研究所 (尼崎市大浜町 1-56)

Analysis of Surface Active Agents by Thin Layer Chromatography

Kiyoshi YAMANAKA

Nippon Oils & Fats Co., Ltd. Oils & Fats Research Laboratory (56, 1-Chōme Ōhama-chō, Amagasaki-shi)

1 ま え が き

1958 年ころ, Stahl によって標準化された薄層クロマトグラフィー (以下 TLC と略す) は, 操作が簡易ですぐれた分離能を有するために急速に普及し, 現在ではあらゆる研究分野においてガスクロマトグラフィーとならぶ不可欠な分析手段として広く利用されている。界面活性剤の分野においても例外ではなく, Mangold ら¹⁾が各種界面活性剤や脂質の分離を行なって以来, 多くの研究が報告されている。当初は, 代表的な界面活性剤の単なる定性分析を目的とした研究が多かったが, 最近では界面活性剤混合物の分離分析や複雑な組成を有する界面活性剤の成分分析に関する研究が目立っている。

とりわけ, 非イオン界面活性剤はその組成がかなり複雑なものが多いので研究の対象となりやすく, したがって組成が比較的単純なイオン性界面活性剤と比べて研究報告も多い。本稿では, TLC の界面活性剤分野への応用について概略を述べ, あわせて著者らの研究の一部を紹介したいと思う。

2 実験操作法

2.1 吸着剤

TLC に用いられる吸着剤としては, シリカゲル, アルミナ, ケイソウ土, セルロース, イオン交換セルロース, ポリアミド粉末, ポリエチレン粉末, Dextran-Gel, Sephadex, 尿素, ケイ酸マグネシウム, 酸化マグネシウムおよびフロリシルなどの有機, 無機吸着剤がある。これらの吸着剤のうちシリカゲルは酸性で吸着, 分配 (逆相) クロマトグラフィーに用いられ, アルミナは塩基性で主として吸着クロマトグラフィーに用いられる。またケイソウ土は中性で主として分配 (逆相) クロマトグラフィーに用いられる。

シリカゲルは最も多く使用される吸着剤で, 市販品は

固着剤としてセッコウを 5~15% 程度含んでいるが, セッコウの代りに CMC, デンプンなどを固着剤として使用する場合もある。一方アルミナは, カラムクロマトグラフィーにおける主要な吸着剤であるが TLC においても広く用いられ, とくにアルミナを用いるカラムクロマトグラフィーの予備試験として使用すると効果的である。しかしシリカゲルに比較して吸着力が強く, エステルの加水分解, 不飽和結合の移動などの副作用を示す場合があるので注意する必要がある。界面活性剤の分析においてはセッコウを含むシリカゲル (以下シリカゲル G と称する) が最も多く使用されているが, 固着剤として CMC²⁾, 硫酸ナトリウム³⁾ を用いた報告もある。またシリカゲル G に硫酸アンモニウムを配合したり^{1), 4)}, シリカゲルにエチレンジアミン四酢酸二ナトリウムを配合して調製した薄層プレートを用いるとスポットのテーリングが防止できる⁵⁾。さらにホウ酸を含浸させたシリカゲル G 薄層プレートを用いて, モノグリセリド異性体の分離に成功した例もある⁶⁾。

2.2 薄層プレートの調製

薄層プレートの調製にはアプリケーターと呼ばれる装置を使用する。アプリケーターには種々の製品が市販されており, それにはガラス板を水平に固定してアプリケーターを移動させる移動式アプリケーターと, アプリケーターを固定してガラス板を移動させる固定式アプリケーターがある。アプリケーターを用いない方法としては, 吸着剤の懸濁液に浸せきして引き上げる方法もある。そのほか顕微鏡のスライドガラスを吸着剤のクロロホルムまたはクロロホルム-メタノール混液の懸濁液に浸して引き上げ, 薄層を固着させて短時間に乾燥と展開を行なう方法もある。Pelka ら⁷⁾は, この薄層プレートを用いて長鎖アミノオキシド中の第三アミンを迅速に定量している。

プレートは 0.25~0.3 mm の厚さのものがよく用い

られており、105~120°C において 30~120 min 乾燥して活性化を行なう。再現性のあるクロマトグラムを得るためには、プレートの厚さ、活性化の程度を一定にし、ち密で様な平面性を有するプレートを調製することが必要である。分取 TLC には厚さ 0.5~2 mm 程度の厚いプレートが用いられる。

2.3 試料の塗布

試料の 0.1~5% 溶液をマイクロピペットまたはマイクロシリンジで薄層プレートの下端から約 2 cm のところにできるだけ小さく塗布する。試料の溶解に用いる溶剤は、できるだけ極性の小さいものを用いるとスポットの広がり小さくてすむ。したがって疎水性の強い界面活性剤はクロロホルムやベンゼンなどに溶かし、親水性の強い界面活性剤はクロロホルム-メタノールなどの混合溶剤に溶かして塗布するとよい。

陰イオン界面活性剤や陽イオン界面活性剤をそのままの形で塗布して展開するとテーリングが著しい場合があるが、この場合、前者は氷酢酸、後者はエタノールカリでそれぞれ酸性、塩基性としたのち、クロロホルムで希釈して塗布すると比較的まとまったスポットが得られる⁹⁾。

TLC においては R_f 値の変動が一つの欠点となっているので、常に標準試料を塗布して同時に展開することが望ましい。試料の塗布量は試料の種類、検出試薬、プレートの厚さなどにより異なるが、厚さ 0.25 mm のプレートを用いる場合は 10~100 μg 程度がよい。分取を目的とする場合は、10~300 mg 程度塗布することができる。

2.4 展開方法

展開ソウは密閉できるものを用い、その中に展開溶剤を 0.5~0.8 cm 加える。再現性のある R_f 値を得るためには溶剤を展開ソウ内に飽和しておく必要があり、溶剤の飽和を促進するために展開溶剤を浸したロ紙片を展開ソウの内壁にはりつける。展開は通常、原点から 10~15 cm の高さまで行ない、乾燥後、適当な方法でスポットを検出する。

界面活性剤の分析には、一般に上昇法による展開法が採用されているが、円形法⁹⁾やグラジエント法⁹⁾を用いてポリオキシエチレン系非イオン界面活性剤（以下 POE 系非イオン界面活性剤と略す）の分離を行なった研究もある。円形法は、試料が展開方向にはもちろん直角方向にも広がるのでスポットが細くなり、したがって R_f 値の接近したものの同志の分離にはつごうがよい。また界面活性剤混合物の分離に二次元展開法を採用した報告もある¹⁰⁾。

この方法は複雑な混合物の分離、同定に有用な方法である。このほか下降法、扇形法、反覆法、段階法、くさび型法、連続展開法および薄層電気泳動法などがある。

2.5 検出方法

ペーパークロマトグラフィーで使用される試薬はほとんどすべて利用することができるが、さらに硫酸、重クロム酸カリウム-硫酸、過塩素酸などの腐食性試薬を噴霧して加熱することもできる。

界面活性剤の分析には、ピナクリプトールエロー、2',7'-ジクロロフルオレセイン、ローダミンBなどのケイ光性試薬を噴霧後、紫外線燈を照射してスポットの位置と発色を観察する方法もしばしば採用されている。

また POE 系非イオン界面活性剤には、Dragendorff 変法試薬、過マンガン酸カリウム、ヨウ素、チオシアン酸コバルト、塩化白金ヨウ化カリウムなどが用いられる。このうち、Dragendorff 変法試薬は陽イオン界面活性剤や長鎖アミンなどの含窒素化合物に対しても POE 系非イオン界面活性剤と類似した発色をするので混合物の分析に際しては判定を誤らないようにとくに注意する必要がある。塩化白金ヨウ化カリウムも陽イオン界面活性剤の検出試薬として用いられ、構造の違いによって発色の色調も異なるのが特徴である。

ヨウ素は有機化合物に対してカッ色のスポットを与え、通常、不飽和結合を有するもの以外は物理的な結合で可逆的であるため、空气中に放置しておくで揮発してしまうので再び他の検出試薬を噴霧できる利点がある。また定量分析の場合や分取を目的とする場合にも有効な検出試薬である。

2.6 定量法

定量法にはクロマトグラム上の直接定量法と吸着剤から溶出して定量する間接定量法があり、それぞれの物質に対して特異的な方法が採用されている。

直接定量法には、スポットの面積を測定する方法とスポットの濃度を測定する方法がある。後者の方法には発色したプレートあるいは硫酸などで炭化したプレートを直接デンシトメーターで測定する場合と、写真や複写によって得られたクロマトグラムの濃度をデンシトメーターにより測定する場合がある。間接定量法は、分離したスポットを吸着剤から溶出して適当な試薬で発色させ、分光光度計や光電比色計を用いて定量する方法で、所要時間は長い最も正確な方法である。これらの定量分析法が界面活性剤の分析に利用された例としては、長鎖アミンオキシド中の第三アミンの定量⁷⁾、モノグリセリド異性体の定量^{9),11)}、シ〇糖脂肪酸エステル組成分析¹²⁾、POE 系非イオン界面活性剤のエチレンオキシド（以下 EO と略す）重合度分布を測定した報告^{2),13)}などがある。

3 界面活性剤の TLC

3.1 各種界面活性剤の相互分離

イオン性界面活性剤およびその原料の分析に TLC を

利用したのは Mangold ら¹⁾が最初である。それらは厚さ 0.25~0.275 mm のシリカゲル G 薄層プレートを用い、各種アミン、アミド、ニトリル、メルカプタンなどの界面活性剤の原料を分離した。また第一、第二、第三アミン混合物の分離については、クロロホルム-アンモニア (97.5 : 2.5) で展開し、ヨウ素で顕色した Voogt⁴⁾の報告がある。Mangold らは、さらにアセトン-アンモニア (90 : 10) を展開溶剤に用いて各種第四アンモニウム塩を分離した。アルキル硫酸ナトリウム、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウムおよびアルキルポリリン酸ナトリウムのような陰イオン界面活性剤やリン脂質のような極性の強い物質に対しては、テーリング防止剤として 10% の硫酸アンモニウムを含むシリカゲル G 薄層プレートを調製して分析した。家庭用合成洗剤の分析にアルミナ G 薄層プレートを用いた報告もある¹⁵⁾。これは試料のアルコール可溶分を 1% アセトン溶液としてプレート上に塗布し、イソプロピルアルコールで展開後ピナクリプトールエローを噴霧し、紫外線燈を照射して各スポットの色調と R_f 値から定性を行なうものである。この場合、アミノオキシド、脂肪酸アルカノールアミドおよび POE 系非イオン界面活性剤などは原点からかなり移動するが、セッケン、アルキルベンゼンスルホン酸塩などの陰イオン界面活性剤はほとんど原点にとどまるので R_f 値からの成分の確認はできない。したがってスポットの色調の違いから確認を行なっている。さらに紫外線燈の照射でケイ光を発しない脂肪酸アルカノールアミドのような物質に対してはヨウ素蒸気でスポットの確認を行ない、また POE 系非イオン界面活性剤やアミノオキシドに対してはチオシアン酸コバルト溶液を噴霧して確認している。高木ら⁹⁾は、シリカゲル G 薄層プレートを用い、クロロホルム-メタノール-水 (65 : 25 : 4) を展開溶剤として各種界面活性剤を分離した。この場合、陰イオン界面活性剤をナトリウム塩のまま、あるいは陽イオン界面活性剤をそのままの形で溶剤に溶解して展開するとテーリングが著しい。したがって前者は水酢酸で酸性とし、後者についてはエタノールカリで塩基性としたのち、クロロホルム溶液として展開すれば比較的まとまったスポットが得られ、テーリングが防止できる。Arpino ら³⁾は、硫酸ナトリウムを固結剤としたシリカゲル薄層プレートを用い、各種界面活性剤の分離を行なった。さらに Bey¹⁶⁾も各種陰イオン界面活性剤、非イオン界面活性剤などの定性的分離法を種々の展開溶剤を用いて検討した。

一方、二次元展開法により陰イオン-非イオン界面活性剤混合物の分離を行なった報告¹⁰⁾もある。すなわちシリカゲル GHR 薄層プレートを用い、一次展開における展開溶剤としてプロピルアルコール-クロロホルム-メタノール-10 N-アンモニア (10 : 10 : 5 : 2)、二次展開

における展開溶剤として酢酸エチル-メタノール-アンモニア (45 : 5 : 2.5) を用いて分離し、ピナクリプトールエローおよび Dragendorff 変法試薬により各成分を確認した。

3・2 陰イオン界面活性剤の分離

Arpino¹⁷⁾は、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウムから抽出した未スルホン化物の組成分析に TLC を応用し、さらにカラムクロマトグラフィー、元素分析および赤外分光分析などの分析法を適用してモノ置換アルキルベンゼン、ジフェニルスルホンおよび極性基を有する重合体などの成分を確認した。Mutter⁹⁾は、硫酸アンモニウムを含むシリカゲル G 薄層プレートを用い、クロロホルム-メタノール-0.1 N-硫酸 (70 : 30 : 6) を展開溶剤として各種アルカンスルホン酸ナトリウムの組成分析を行ない、図-1 に示したように主成分のモノスルホン酸ナトリウムをはじめジスルホン酸ナトリウム、ポリスルホン酸ナトリウムおよび未スルホン化物であるアルカンを分離した。

図-1 各種アルカンスルホネートの分離

山根ら¹⁸⁾は、長鎖 α -オレフィンスルホネートの組成分析に TLC を応用し、アルケニルスルホン酸、オキシアルカンスルホン酸およびジスルホン酸類を分離し、さらにジスルホン酸類の定量法について検討した。アルキルホスフェート、POE アルキルエーテルおよびアルキルフェノールのリン酸化物などのリン酸エステル系陰イオン界面活性剤は、通常のシリカゲル薄層プレートを用いて展開するとテーリングが著しく相互の分離がよくないが、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウムで処理したシリカゲル H 薄層プレートを用いると、モノアルキル、ジアルキルホスフェートおよび未反応物の各スポットはテーリングなしに分離できる⁹⁾。そのほか TLC を井水中のアルキルベンゼンスルホン酸塩の定量に用いた報告もある¹⁹⁾。

3・3 陽イオン界面活性剤の分離

Pelka ら⁷⁾は長鎖アミノオキシド中の未反応物質である第三アミンの迅速定量法を報告している。この方法は顕微鏡のスライドガラスを用いて調製したシリカゲル G-

薄層プレート上に試料を塗布し、クロロホルム-14 *N*-アンモニア (80:20) を振とうしたのち下層を分離し、このもの 97 部とメタノールを 3 部の割合に混合した展開溶剤で 3~5 min 展開した。つぎに 2',7'-ジクロロフルオレセインを噴霧してから紫外線燈下で第三アミンのスポットを確認し、その面積を測定してあらかじめ作製しておいた検量線から第三アミンの含有量を求めた。

著者²⁰⁾は、POE アルキルアミンの分離法について検討した結果、厚さ 0.3 mm のシリカゲル G 薄層プレートを用い、酢酸エチル-アセトン-14 *N*-アンモニア (62:28:10) で展開すれば図-2 にみられるように EO の重合度分布を示す多くの成分に分離することができた。顕色はプレートを乾燥後、Dragendorff 変法試薬を噴霧すると各成分は黄色地に赤カッ色のスポットとして現われる。

吸着剤：シリカゲル G

展開溶剤：酢酸エチル-アセトン-14 *N*-アンモニア (62:28:10)

検出試薬：Dragendorff 変法試薬

図-2 各種 POE アルキルアミン (実験室製品) の分離

Mangold ら¹⁾は、トリアルキルメチルアンモニウムクロリド、ジアルキルジメチルアンモニウムクロリドおよびアルキルトリメチルアンモニウムクロリドの各種第四アンモニウム塩をアセトン-14 *N*-アンモニア (90:10) で展開して相互分離を行なった。また、この展開溶剤を用いるとアルキルトリメチルアンモニウムクロリド型とアルキルジメチルベンジルアンモニウムクロリド型の第四アンモニウム塩の判別ができる。

3.4 非イオン界面活性剤の分離

3.4.1 多価アルコール脂肪酸エステル系非イオン界面活性剤の分離

木下²¹⁾は、0.2~0.3 mm 厚さのシリカゲル G 薄層上に塗布したシヨ糖脂肪酸エステルをメタノール-クロロホルム-酢酸-水 (10:80:8:2) で展開し、50% 硫酸で顕色してモノ-, ジ-, トリ-, ポリエステル類および脂肪酸メチルエステル、シヨ糖などの未反応物質を分離した。さらに木下¹²⁾は、この方法により分離したモノ-,

ジ-, トリエステルおよび未反応物質などのスポットをシリカゲル層とともにかき取ったのち、テトラヒドロフランで抽出し、アントロン法およびヒドロキサム酸鉄法で定量した。また大竹²²⁾は、厚さ 0.5 mm のシリカゲル G 薄層プレートを用い、多重展開法によりシヨ糖脂肪酸モノエステルを分析し、5 成分の異性体を単離して確認した。美間²³⁾もシヨ糖脂肪酸エステル中のモノ-, ジ-, トリエステルおよびシヨ糖の分離を乾式法による TLC で行ない、分離した成分をかき取ってエタノールで抽出し、アントロン法で比色定量した。このほか加藤²⁴⁾のシヨ糖脂肪酸エステルの工程管理分析に関する報告、Wachs ら²⁵⁾のシヨ糖脂肪酸モノエステルの分離に関する報告がある。

グリセリドの分析には早くから TLC が利用されている。Privett ら¹¹⁾は、モノグリセリドの分離にシリカゲル G 薄層プレートを用い、石油エーテル-エチルエーテル系の展開溶剤で展開後 50% 硫酸で顕色し、デンストメトリーでトリグリセリド、1,3-ジグリセリド、1,2-ジグリセリドおよびモノグリセリドを分離定量した。この場合、モノグリセリドの異性体による分離はできない。

その後 Thomas ら⁶⁾は、ホウ酸を含浸させたシリカゲル GF 薄層プレートを調製し、クロロホルム-アセトン (96:4) で展開して図-3 にみられるようにトリグリセリド、1,2-ジグリセリド、1,3-ジグリセリド、1-グリセリド、2-グリセリドの各異性体および脂肪酸、グリセリンなどの分離を可能にした。各成分はクロム硫酸で炭化後、デンストメーターを用いて光学密度を測定し、1-モノグリセリドと 2-モノグリセリドを定量した。

モノグリセリド異性体の分離が可能となった理由は、モノグリセリドの水酸基とホウ酸との間に錯塩が生成するものと考えられ、分子内の水酸基の配置の差がホウ酸との錯塩生成の差として現われ、これらの R_f 値が互に異なるために相互分離が可能となったものと思われる。錯塩生成による分離法としては、亜ヒ酸ナトリウムを含

図-3 各種グリセリドの分離

浸させたシリカゲルGを用いてジ-, トリ-, テトラオキシステアリン酸メチルの異性体を分離した例²⁹⁾, ホウ酸, 亜ヒ酸, ホウ酸ナトリウムを含浸させたシリカゲルプレートを用いてポリオキシ酸エステルの分離を調べた Morris ら^{27), 28)}の報告がある。このほか Wachs²⁹⁾ らもホウ酸含浸シリカゲルG薄層プレートを用い, モノグリセリド混合物をクロロホルム-アセトン-酢酸 (96 : 4 : 0.5) で展開してトリグリセリド, 1, 2-ジグリセリド, 1, 3-ジグリセリド, 1-モノグリセリド, 2-モノグリセリド, グリセリンおよび脂肪酸を相互分離した。また最近では Biernoth³⁰⁾ がオレイン酸グリセリド混合物中の各成分をデンストメトリーにより精度よく定量している。

ポリグリセリンやその脂肪酸エステルの分離については, Seher³¹⁾, Sahasrabudhe³²⁾ の報告がある。

著者ら³³⁾はソルビタン脂肪酸エステルの組成を TLC と液体クロマトグラフィーを併用して分析し, ソルビタンのモノ-, ジ-, トリ-, テトラ脂肪酸エステル, ソルビドのモノ-, ジ脂肪酸エステルおよび未反応成分であるソルビド, ソルビタン, ソルビット, 脂肪酸など各エステルの異性体を含めて 20 成分を分離検出した。

分析方法としては, 厚さ 0.3 mm のシリカゲル G 薄層プレートを用い, クロロホルム-アセトン (70 : 30) で展開してから重クロム酸カリウム-硫酸溶液で顕色する。不飽和脂肪酸を原料とするものについては 1% 過マンガン酸カリウム溶液を噴霧してもよい。図-4 にクロマトグラムの一例を示す。なお, トリ-, テトラエステル相互の分離, ソルビタンジ脂肪酸エステルとソルビドモノ-, ジ脂肪酸エステルの相互分離およびソルビド, ソルビタン, ソルビットの相互分離をよくするには, 図-5 に示した展開溶剤を用いて展開するとよい。ソルビタン脂肪酸エステルには, 以上の各成分のほかにソルビット

図-4 各種ソルビタン脂肪酸エステル(実験室製品)の分離

図-5 各種展開溶剤による相互分離

の脂肪酸エステルも存在するが, その含有量はソルビタン脂肪酸エステルに比べてはるかに少ない。

一方, Kröller³⁴⁾ は食品中の乳化剤の検出に関する研究の一環として, ソルビタンモノ-, トリ脂肪酸エステルの簡単な検出方法について検討し, ペーパークロマトグラフィーと TLC による分析法を報告している。

3.4.2 脂肪酸アルカノールアミドおよびその EO 付加物の分離

Mutter ら³⁵⁾は, 脂肪酸モノエタノールアミドの組成分析法をイオン交換クロマトグラフィー, カラムクロマトグラフィー, 化学分析法などの手段を用いて検討しているが, その中で TLC による各成分の検出法についても述べている。すなわち, シリカゲルG薄層プレートを用い, クロロホルム-96% エタノール (95 : 5) で展開して脂肪酸モノエタノールアミド, 脂肪酸モノエタノールアミドエステルおよびモノエタノールアミンなどを分離した。さらにイオン交換クロマトグラフィーにより溶出したモノエタノールアミンをクロロホルム-メタノール-14 N-アンモニア (65 : 35 : 10) で展開して検出する方法を確立した。また, この展開溶剤を用いるとモノ-, ジ-, トリエタノールアミンの相互分離が可能である。

Mutter ら³⁶⁾は, 脂肪酸モノエタノールアミドの EO 付加物についても検討し, 硫酸アンモニウムを含浸させたシリカゲル G 薄層プレートを用い, クロロホルム-メタノール (90 : 10) で展開して脂肪酸モノエタノールアミドの EO 付加物をはじめいくつかの副生成物を分離検出した。さらに水を飽和したメチルエチルケトンを開展溶剤に用いて, EO の重合度分布を示す多くの成分に分離した。

著者は²⁰⁾製造方法を異にする脂肪酸ジエタノールアミド(脂肪酸とジエタノールアミンの反応モル比が1:1と1:2のもの)をシリカゲルG薄層プレートを用い、クロロホルム-メタノール(86:14)で展開して分離した。その結果、1:1型のものについては脂肪酸ジエタノールアミド、ジエタノールアミンおよび少量の脂肪酸メチルエステルを検出したが、1:2型のものについては主成分の脂肪酸ジエタノールアミドのほかにはアミドアミン、アミドエステル、ジエタノールアミン、アミンセッケンおよび脂肪酸などの副生成物や未反応物と推定される成分を分離した。またこの方法では、脂肪酸ジエタノールアミドとモノエタノールアミドとの分離性がよいので両者の判別が容易にできる。さらに脂肪酸モノエタノールアミドとジエタノールアミドの判別には、その加水分解生成物であるモノエタノールアミンやジエタノールアミンを、エタノール-メタノール-14*N*-アンモニア(60:20:20)で展開後、ブロムクレゾールグリーンで顕色して確認することもできる。なおこの展開溶剤を用いると、各種アルカノールアミンの相互分離ができる²⁰⁾。脂肪酸モノエタノールアミドとジエタノールアミドの検出方法としては Kröller³⁷⁾ の報告がある。

3.4.3 POE 系非イオン界面活性剤の分離

著者ら³⁸⁾は POE 脂肪酸エステルの組成分析法について検討した結果、クロロホルム-メタノール(86:14)を展開溶剤に用いてモノエステル、ジエステルおよびポリエチレングリコール(以下 PEG と略す)に分離することができた。図-6 に分析結果の一例を示す。

図-6 各種 POE 脂肪酸エステル(実験室製品)の分離

また、これと同じ展開溶剤を用いると POE アルキルエーテルや POE アルキルフェノールエーテル中の副生 PEG の検出も可能である。さらに分子量を異にする各種 PEG の相互分離には、メタノール-水(60:40)で展開すれば、平均分子量 300~6,000 の各種 PEG の相互分離が可能であり、未知製品の平均分子量为簡単に推定することができる²⁰⁾。

POE アルキルエーテルや POE アルキルフェノールエーテルの分離およびその定量法については多くの研究がみられる。

Mansfield ら³⁹⁾は、単一分子量の各種 POE オクチルフェノールエーテルを合成し、これらについて TLC を行なった。まず活性化した 0.3 mm 厚さのシリカゲル G 薄層プレートを調製し、EO 1~6 mol 付加物にはアセトン-ベンゼン(40:60)で展開し、EO 6~10 mol 付加物にはアセトン-ベンゼン(60:40)で展開してから 3% 過マンガン酸カリウム溶液で顕色した。Bürger⁴⁰⁾は、メチルエチルケトン-水(1:1)の上層を用いて各種 POE

図-7 グラジエント法による展開装置

系非イオン界面活性剤の分離を行ない、重合度分布を示す多くのスポットを検出した。この場合、EO 付加数の小さいものは大きな R_f 値を示し、原点付近に留まるスポットは遊離の PEG の存在を示す。また Voogt⁹⁾は、POE 系非イオン界面活性剤をグラジエント法による展開法を採用して分離し、各成分をヨウ素蒸気により顕色した。

図-7、図-8 に展開装置とク

図-8 POE アルキルエーテルのグラジエント法による TLC

ロマトグラムの一例を示す。

著者³⁸⁾は、0.3 mm 厚さの薄層プレートを用い、各種 POE 系非イオン界面活性剤を酢酸エチル-アセトン-水(55:35:10)で展開して EO 付加数 1~22 mol までの同族体混合物を分離した。なお検出試薬には Dragendorff 変法試薬を用いた。この方法は、合成洗剤試験方法(JIS 改正案)⁴¹⁾に非イオン界面活性剤の定性試験法の一部として採用されている。

POE 系非イオン界面活性剤の分子量分布を定量的に求めたものとしては、小西ら²⁾と早野ら¹³⁾の報告がある。

まず小西らは、CMC を含むシリカゲル薄層プレート

(厚さ 0.25 mm) を調製し、水を飽和したメチルエチルケトンを展開溶剤に用いて円形 TLC により POE 系非イオン界面活性剤を分離し、1% ヨウ素-メタノール溶液で顕色した同心円の分離帯をただちに写真に撮り、得られたフィルム上のクロマトグラムをデンスitomーターで測定して分子量分布曲線を求め、ポアソン分布曲線とよく一致することを認めた。一方、早野らは、厚さ 0.3 mm のシリカゲル G 薄層プレートを用い、メチルエチルケトン-水 (1:1) の上層を展開溶剤として POE ノニルフェノールエーテル ($\bar{P}=9$) を分離し、濃硫酸で顕色した。その結果、分離された各スポットの R_m とそれらの EO 付加数との間には直線関係が成立することを見いだした。また得られたクロマトグラムは、デンスitomーターにより分析して分子量分布を求めた。

そのほか Patterson ら⁴²⁾は、POE アルキルエーテル

の分解性試験のチェックに TLC を応用し、Pollerberg⁴³⁾ は、POE アルキルエーテル中の未反応の高級アルコールをカラムクロマトグラフィーで定量するさい、得られた各フラクションを TLC によりチェックして高級アルコールのフラクションを確認するのに利用した。

3.5 その他

TLC を各種洗浄剤の分析に利用した例もいくつかみられる。吉川ら⁴⁴⁾は、液体シャンプー類や液体サラ洗い洗剤類に配合されている陰イオン界面活性剤や非イオン界面活性剤の定性分析法について検討し、さらにヘヤーリンスやヘヤーコンデショナーに配合されている陽イオン界面活性剤の検出法を確立した⁴⁵⁾。

以上、TLC の界面活性剤分野への応用についてその概略を述べた。最後に各種界面活性剤の TLC 実施例を表-1 にまとめておく。

表-1 各種界面活性剤の TLC 実施例

分離物質	吸着剤	展開溶剤 (vol/vol)	検出方法	備 考	文献
第四アンモニウム塩	Silicagel G	アセトン-14 N-アンモニア (90:10)	2', 7'-ジクロロフルオレセイン→UV	各種第四アンモニウム塩 (モノ-, ジ-, トリアルキル) の分離	1
ニトリル, 第二アミン, 第三アミンなど	Silicagel G	ベンゼン-1 N-アンモニア (100:10) 20°C で振とう後, 上層を使用。	K ₂ Cr ₂ O ₇ -H ₂ SO ₄		1
ニトリル, アルキルフェノール, メルカプタンなど	Silicagel G	石油炭化水素 (60~70°C)-ベンゼン (95:5)	K ₂ Cr ₂ O ₇ -H ₂ SO ₄		1
第一, 第二, 第三アミン, アミド	Silicagel G	クロロホルム-1 N-アンモニア (10:1) を 20°C で振とう後, このもの 97 とメタノールを 3 の割合に混合する。	K ₂ Cr ₂ O ₇ -H ₂ SO ₄		1
		クロロホルム-14 N-アンモニア (97.5:2.5)	ヨウ素蒸気		14
長鎖アミノオキシド	Silicagel G	クロロホルム-14 N-アンモニア (80:20) を 1 hr 振とう後下層を分離し, このもの 97 とメタノールを 3 の割合に混合する。	2', 7'-ジクロロフルオレセイン→UV	長鎖アミノオキシド中の第三アミンの定量	7
POE アルキルアミン	Silicagel G	酢酸エチル-アセトン-14 N-アンモニア (62:28:10)	Dragendorff 変法試薬	EO 同族体の分離	20
各種陰イオン, 陽イオン, 非イオン界面活性剤	Silicagel G	クロロホルム-メタノール-水 (65:25:4)	50% H ₂ SO ₄ →UV Dragendorff 試薬 塩化白金ヨウ化カリウム, ヨウ素蒸気		8
家庭用合成洗剤	Al ₂ O ₃ G	イソプロピルアルコール	ビナクリプトールエロ→UV, ヨウ素蒸気, チオシアン酸コバルト	各種陰イオン, 非イオン界面活性剤の分離, 定性	15
液体シャンプー, 液体サラ洗い洗剤およびヘヤーリンス, ヘヤーコンデショナー	Silicagel G	メチルエチルケトン-ベンゼン-エタノール-水 (3:3:3:1)	ヨウ素蒸気, ニンヒドリン試薬, コバルトチオシアン試薬, 塩化第二鉄-フェリシアン化カリウム試薬 Dragendorff 変法試薬	各種陰イオン, 陽イオン, 非イオン界面活性剤の分離, 検出	44, 45
各種陰イオン, 非イオン界面活性剤	Kieselguhr G/ Dodecylalcohol	メタノール-ギ酸-14 N-アンモニア (50:1:50)	ビナクリプトールエロ→UV	各種陰イオン界面活性剤, 脂肪酸アルキロールアミドなどの分離	16
	Silicagel G	アンモニアを飽和したブチルアルコール	ビナクリプトールエロ→UV Dragendorff 変法試薬		16

(表-1 つづき)

分離物質	吸着剤	展開溶剤 (vol/vol)	検出方法	備 考	文献
陰イオン-非イオン界面活性剤混合物	Silicagel GHR	一次展開: プロピルアルコール-クロロホルム-メタノール-10N-アンモニア (10:10:5:2) 二次展開: 酢酸エチル-メタノール-アンモニア (45:5:2.5)	ビナクリプトールエロ →UV Dragendorff 変法試薬	二次展開法により陰イオン, 非イオン界面活性剤の相互分離	10
各種陰イオン界面活性剤	Al ₂ O ₃ G/ 10% Al ₂ O ₃ DO	アンモニアを飽和したブチルアルコール	ビナクリプトールエロ →UV		16
	Silicagel G/ (NH ₄) ₂ SO ₄	1. クロロホルム-メタノール・硫酸 (97:3) 2. クロロホルム-メタノール・硫酸 (80:20) ただし, メタノール・硫酸は 5% の 0.1N-硫酸を含むもの。	K ₂ Cr ₂ O ₇ -H ₂ SO ₄	1. トリエタノールアミン, オレイン酸トリエタノールアミン塩, ステアリン酸ジエタノールアミド, ラウリルサルコシンの分離 2. Igepon T, Igepon A, アルキル硫酸ナトリウム, ABS, リン脂質の分離	1
各種アルカンスルホン酸ナトリウム	Silicagel G/ (NH ₄) ₂ SO ₄	クロロホルム-メタノール-0.1N-硫酸 (70:30:6)	ヨウ素蒸気で顕色→350°C に加熱	モノ-, ジ-, ポリスルホン酸ナトリウムおよび未反応物の分離	4
長鎖 α-オレフィンスルホン酸	Silicagel G	メチルエチルケトン-ベンゼン-エタノール-水 (3:3:3:1)	ビナクリプトールエロ →UV 硫酸	アルケニルスルホン酸, オキシアルカンスルホネート, ジスルホン酸類の分離	18
各種リン酸エステル系陰イオン界面活性剤	Silicagel H/ EDTA-2Na	1. クロロホルム-メタノール-酢酸-水 (68:18:11:3) 2. クロロホルム-メタノール-酢酸-1N-硫酸 (74:10:15:1) 3. クロロホルム-メタノール-1N-硫酸-水 (72:25:0.5:2.5) 4. クロロホルム-メタノール (9:1) 5. クロロホルム-メタノール-0.1N-硫酸 (96:3.8:0.2)	クロム硫酸, ヨウ素蒸気, Dragendorff 変法試薬, チオシアン酸コバルト試薬, モリブデン酸-アスコルビン酸	モノアルキル-, ジアルキルホスフェートおよび未反応物の分離	5
シロ糖脂脂肪酸エステル	Silicagel	エタノール-ベンゼン (25:75)	アントロン試薬	モノ-, ジ-, トリ-, ポリエステル, 未反応物の分離	23
	Silicagel G	メタノール-クロロホルム-酢酸-水 (10:80:8:2)	50% H ₂ SO ₄	モノ-, ジ-, トリ-, ポリエステル, 未反応物の分離	12,21
モノグリセリド	Silicagel GF/ H ₃ BO ₃	クロロホルム-アセトン (96:4)	K ₂ Cr ₂ O ₇ -H ₂ SO ₄	トリグリセリド, 1,3-, 1,2-ジグリセリド, 1-, 2-モノグリセリド, 脂肪酸, グリセリンの分離	6
	Silicagel G/ H ₃ BO ₃	クロロホルム-アセトン-酢酸 (96:4:0.5)	K ₂ Cr ₂ O ₇ -H ₂ SO ₄	トリグリセリド, 1,3-, 1,2-ジグリセリド, 1-, 2-モノグリセリド, 脂肪酸, グリセリンの分離	29
ポリグリセリン	Kieselguhr G/ CH ₃ COONa	酢酸エチル-イソプロピルアルコール-水 (65:22.7:12.3)	0.1N-メタ過ヨウ素酸ナトリウム→ベンジジンアンモニア性硝酸銀	グリセリン, ジ-, トリ-, テトラグリセリンの分離	31
ポリグリセリンおよびその脂肪酸エステル	Silicagel G/ H ₃ BO ₃	ベンゼン-メタノール (8:3)	ジブロムRフルオレsein→UV	ポリグリセリンとそれらのモノ脂肪酸エステルの分離	32
各種ソルビタン脂肪酸エステル	Silicagel G	クロロホルム-アセトン (70:30)	K ₂ Cr ₂ O ₇ -H ₂ SO ₄	ソルビタントリー-, ジ-, モノ脂肪酸エステル, ソルビド-, モノ脂肪酸エステル, 脂肪酸ソルビド, ソルビタン, ソルビットの分離	33
ソルビタンモノ-, トリ脂肪酸エステル	Silicagel G	ベンゼン-メタノール (80:20)	四三酸化鉛の酢酸溶液	食品中の添加剤の検出	34
脂肪酸モノエタノールアミド	Silicagel G	クロロホルム-96% エタノール (95:5)	ヨウ素蒸気	脂肪酸モノエタノールアミド, アミドエステル, モノエタノールアミンの分離	35

(表-1 つづき)

分離物質	吸着剤	展開溶剤 (vol/vol)	検出方法	備 考	文献
脂肪酸モノエタノールアミドのEO付加物	Silicagel G/ (NH ₄) ₂ SO ₄	クロロホルム-メタノール (90:10)	ヨウ素蒸気 Dragendorff 試薬	脂肪酸モノエタノールアミドのEO付加物と副生成物の分離	36
脂肪酸モノエタノールアミド, ジエタノールアミド	Silicagel G	クロロホルム-メタノール (86:14)	K ₂ Cr ₂ O ₇ -H ₂ SO ₄ Dragendorff 変法試薬		20
	Silicagel G	メタノール あるいは <i>n</i> -プロピルアルコール	ニンヒドリン試薬	くさび型法で展開	37
アルカノールアミン	Silicagel G	エタノール-メタノール-14 <i>N</i> -アンモニア (60:20:20)	ブロムクレゾールグリーン	モノ-, ジ-, トリエタノールアミンの分離	20
	Silicagel G	クロロホルム-メタノール-14 <i>N</i> -アンモニア (65:35:10)	ヨウ素蒸気	モノ-, ジ-, トリエタノールアミンの分離	35
POE 脂肪酸 エステル	Silicagel G	クロロホルム-メタノール (86:14)	Dragendorff 変法試薬	モノ-, ジエステルおよび PEG の分離	38
各 種 PEG	Silicagel G	メタノール-水 (60:40)	Dragendorff 変法試薬	平均分子量 300~6,000 の各種 PEG の分離	20
各種 POE アルキルフェノール, アルキルエーテル	Silicagel G	アセトン-ベンゼン (40:60)	3% KMnO ₄	EO 1~6 mol 付加物同族体の分離	39
	Silicagel G	アセトン-ベンゼン (60:40)	3% KMnO ₄	EO 6~10 mol 付加物同族体の分離	39
	Silicagel G	メチルエチルケトン-水 (1:1) を振とう後下層は捨て、その上層を用いる。	Dragendorff 変法試薬	EO 同族体の分離	40
	Silicagel G	酢酸エチル-ヘプタン-25% アンモニア (90:10:2.5) イソプロピルアルコール-メタノール-25% アンモニア (75:25:4)	ヨウ素蒸気	グラジエント法により展開, EO 同族体の分離	9
	Silicagel G	酢酸エチル-アセトン-水 (55:35:10)	Dragendorff 変法試薬	EO 1~22 mol 付加物同族体の分離	38
	Silicagel/ CMC	水飽和メチルエチルケトン	ヨウ素-メタノール溶液	円形法により EO 同族体を分離	2
	Silicagel G	メチルエチルケトン-水 (1:1) を振とう後下層は捨て、その上層を用いる。	Conc. H ₂ SO ₄	二重展開法により EO 同族体を分離	13
	Silicagel G	酢酸エチル-酢酸-水 (70:16:15)	Dragendorff 変法試薬	EO 同族体の分離	42
POE アルキルエーテル中の未反応の高級アルコール	Silicagel G	クロロホルム-エタノール (95:5)	ヨウ素蒸気 H ₂ SO ₄		43

4 あ と が き

TLC の界面活性剤分野への応用については、すでに単一界面活性剤の分離に関する研究はほとんど終わり、最近では混合物の分離分析法や定量分析への応用について研究されている。また、分取 TLC についての研究も盛んで、この手法によって分離された成分をさらに機器分析、たとえば赤外分光分析、ガスクロマトグラフィー、質量分析および示差熱分析などで分析するいわゆる分取 TLC-機器分析法に関する報告もしばしば見受けられる。これらの方法については、現在なお発展の途上にあり、今後の進歩が期待されている。

終わりに、本稿の発表を許可された日本油脂株式会社 村田社長に厚く感謝致します。(昭和 43 年 11 月 20 日受理)

文 献

- 1) H.K. Mangold, R. Kammereck, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **39**, 201 (1962)
- 2) K. Konishi, S. Yamaguchi, *Anal. Chem.*, **38**, 1755 (1966)
- 3) A. Arpino, A.V. de Rosa, 第 4 回国際界面活性剤会議, A/IV, No. 10 (1964)
- 4) M. Mutter, *Tenside*, **5**, 138 (1968)
- 5) 木下, 大山, 工化, **69**, 2022 (1966)
- 6) A.E. Thomas, J.E. Scharoun, H. Ralston, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **42**, 789 (1965)
- 7) J.R. Pelka, L.D. Metcalfe, *Anal. Chem.*, **37**, 603

- (1965)
- 8) 高木, 福住, 油化学, **13**, 520 (1964)
 - 9) P. Voogt, 第4回国際界面活性剤会議, A/IV, No. 1 (1964)
 - 10) K. Bey, *Tenside*, **2**, 373 (1965)
 - 11) O.S. Privett, M.L. Blank, W.D. Lundberg, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **38**, 312 (1961)
 - 12) 木下, 大山, 工化, **66**, 455 (1963)
 - 13) S. Hayano, T. Nihongi, T. Asahara, *Tenside*, **5**, 80 (1968)
 - 14) P. Voogt, *Fette-Seifen Anstrichmittel*, **68**, 825 (1966)
 - 15) C.T. Desmond, W.T. Borden, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **41**, 552 (1964)
 - 16) K. Bey, *Fette-Seifen Anstrichmittel*, **67**, 217 (1965)
 - 17) A. Arpino, A.V. de Rosa, G. Jacini, 第4回国際界面活性剤会議, A/IV, No. 11 (1964)
 - 18) 山根, 永山, 岡田, 繁, 日本化学会第21年会講演 (1968年4月, 大阪)
 - 19) 大場, 吉田, 水道協会誌, 第371号, 16 (昭和40年8月)
 - 20) 山中, 第9回界面化学部会講演 (1967年12月, 大阪)
 - 21) 木下, 工化, **66**, 450 (1963)
 - 22) 大竹, 玉手, 工化, **68**, 1896 (1965)
 - 23) H. Mima, N. Kitamori, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **41**, 198 (1964)
 - 24) 加藤, 木下, 工化, **68**, 192 (1965)
 - 25) W. Wachs, K. Gerhardt, *Tenside*, **2**, 6 (1965)
 - 26) R. Wood, E.L. Bever, F. Snyder, *Lipids*, **1**, 399 (1966)
 - 27) L.J. Morris, *J. Chromatog.*, **12**, 321 (1963)
 - 28) L.J. Morris, D.M. Wherry, *J. Chromatog.*, **20**, 27 (1965)
 - 29) W. Wachs, *Tenside*, **4**, 40 (1967)
 - 30) G. Biernoth, *Fette-Seifen Anstrichmittel*, **70**, 402 (1968)
 - 31) A. Seher, *Fette-Seifen Anstrichmittel*, **66**, 371 (1964)
 - 32) M. R. Sahasrabudhe, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **44**, 376 (1967)
 - 33) 山中, 神之下, 上条, 油化学研究発表会講演 (1966年10月, 大阪)
 - 34) E. Kröller, *Fette-Seifen Anstrichmittel*, **70**, 119 (1968)
 - 35) M. Mutter, G.W. Galen, P.W. Hendrikse, *Tenside*, **5**, 33 (1968)
 - 36) M. Mutter, G.W. Galen, P.W. Hendrikse, *Tenside*, **5**, 36 (1968)
 - 37) E. Kröller, *Fette-Seifen Anstrichmittel*, **70**, 431 (1968)
 - 38) 上条, 山中, 上川, 日本化学会第18年会講演 (1965年4月, 大阪)
 - 39) R.C. Mansfield, J.E. Locke, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **41**, 267 (1964)
 - 40) K. Bürger, *Z. anal. Chem.*, **196**, 251 (1963)
 - 41) JIS 合成洗剤試験方法 (改正案)
 - 42) S.J. Patterson, C.C. Scott, K.B.E. Tucker, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **44**, 407 (1967)
 - 43) J. Pollerberg, *Fette-Seifen Anstrichmittel*, **68**, 561 (1966)
 - 44) 吉川, 仁科, 武花, 油化学, **15**, 65 (1966)
 - 45) 吉川, 仁科, 武花, 油化学, **15**, 111 (1966)

書 評

Bleaching Earths

著 者 M.K. HASNUDDIN SIDDIQUI

Pergamon Press, Oxford (1968) 87 ページ

日清製油研究所 浜島 守男

著者はインドの Regional Research Laboratory の研究員で, この本は「若きインドの科学者に捧ぐ」と題されているが, 小冊の中に漂白土の起源から吸着理論, 応用に至る広い範囲の事柄を, 地質学, 鉱物学, 物理化学などの多方面からわかりやすく解説している点で入門書といえる。構造と分析にかなりの頁数を費やしているため, 漂白土の吸着理論の取扱と実際の応用面に物足りなさもあるが, 引用文献が豊富にあるので関係者の参考書ともなる。

構成は7章から成り, 第1章は漂白土の分類と鉱物組成についての定義から始まり, フラー土とベントナイトに分けて記述している。第2章は起源と生成機構を地質学的に取り上げ, 気候, 地熱, 海底沈殿による漂白土の生成をあげている。第3章で構造と吸着性を扱い, 吸着性はまず微粒のコロイド性によるものでこれは結晶構造に関係することから漂白土を構成する粘土の結晶格子を図解している。第4章の分析では化学分析, DTA, X-線, 電子顕微鏡, IR, 色素吸着, 光学測定などをあげ DTA による脱水, 脱水酸基, 結晶転位の追求と X-線による結晶構造を重視している。第5章で活性化について酸処理と熱処理を理論的に述べ, 応用として漂白土の製造法を取り扱っている。第6章はいわゆる実際の応用面で吸着のメカニズムを簡単に述べてから植物油, 鉱油, 一度使った潤滑油の脱色法についてそれぞれの着色基因物質を取り上げて性質の検討を加え, 適切な処理法を提示している。第7章は漂白土の存在分布と典型的な漂白土の性質を述べ, 市販の工業用漂白土数種を選び解説した後, インドの実情を記して結んである。油化学関係者に入門書として参考になると思われる。