報 文

水蒸気をキャリアガスとするガスクロマトグラ
フィーによる液体洗剤中の水溶性溶剤の定量

田 中 多 美 穂

サンポール株式会社 技術開発部
(千葉県市原市玉前西 2-5-1)Determination of Water-Soluble Solvent in Liquid
Detergents by Steam-Carrier Gas Chromatography

Tamio TANAKA

Research and Development Laboratory, Sunpole Co.Ltd.
(5-1, 2-Chome, Tamasaki-Nishi, Ichihara, Chiba)

A gas chromatography, using water-vapor as a carrier gas, was investigated for the determination of water-soluble solvents in liquid detergents.

These solvents were separated and determined on porous polymer beads columns, Porapak Q or Tenax GC, and quantitatively recovered from standard detergent in the range of useful formulation.

The recoveries of these solvents were as follows;

Methyl alcohol: 102.3%	Butyl carbitol: 103.3%
Ethyl alcohol: 101.7%	Monoethanolamine: 101.3%
Isopropyl alcohol: 100.2%	Diethanolamine: 100.9%
Propylene glycol: 100.6%	Triethanolamine: 102.4%
Butyl cellosolve: 98.3%	

These results were obtained with good accuracy.

This method is applicable to a rapid determination of water-soluble solvent in liquid detergent.

1 緒 言

水蒸気をキャリアガスとして用いるガスクロマトグラフィーは、野中^{1)~4)}により開発され、2~3 の特長が見いだされている。その最大の特長は、水溶液試料において前処理をする必要が無く、直接分析が可能なことである。多くの有機化合物について、定性的な研究は行われているが、定量的研究は数少ない。

尾崎ら⁵⁾は、リン酸を多量に添加し、焼成処理をほどこした担体を用いて、水溶液中の低級脂肪酸と低級アルコールの分離定量を試みているが、担体のリン酸処理の程度によって同族体の分離と保持時間は大きく左右されることを示している。

多孔性ポリマービーズは、そのまま水蒸気キャリアガスクロマトグラフィーに応用可能であることが知られている^{3), 4), 6)}。これらの知見を利用して、多孔性ポリマービーズを固定相として用いて、液体洗剤中の水溶性溶剤を測定する方法について検討したところ、良好な結果を得たので報告する。

2 実 験

2.1 装置

ガスクロマトグラフ：水素炎イオン化検出器 (FID) 付き大倉理化学研究所製 701 型ガスクロマトグラフに同所製の S SS-1 型スチームキャリアアダプターを取り付け、水蒸気キャリアガスクロマトグラフとして用いた。

カラム：低級アルコール及びプロピレングリコールの分析には、内径 2mm 長さ 2m のガラスカラムに、60~80 mesh の Porapak Q (Water Associate Inc. 製) を充てんして用いた。多価アルコール誘導体及びエタノールアミンの分析には、同様のガラスカラムに 60~80 mesh の Tenax GC (Enka N.V. Tenax Material Dept. 製) を充てんして用いた。いずれのカラムも、測定前に水蒸気による洗い出しエージングを 2d 行った。

2.2 試薬

本実験に供した試薬は、いずれも市販試薬一級品を用いた。

2.3 測定方法

試料 4~5 g を密せん付きサンプルびんに採り、これに内部標準物質/分析物質=1 になるように内部標準物質を添加する。均一になるまで振とうした後、純水にて適宜希釈し、マイクロシリンジを用いてその約 1 μ l をガスクロマトグラフに注入し、あらかじめ作成した検量線より重量比を求め、次式より目的とする成分の含有率を求めた。

$$\text{含有率 (wt/wt\%)} = \frac{\text{重量比} \times \text{内部標準物質 (g)}}{\text{試料採取量 (g)}}$$

ただし

$$\text{重量比} = \frac{\text{分析物質 (g)}}{\text{内部標準物質 (g)}}$$

なお、検量線に用いたピーク面積は、切り抜きによる重量法によって求めた。

3 結 果

3.1 低級アルコールの定量分析

3.1.1 低級アルコールの定性

C₁~C₄ の 4 種の低級アルコールを含む混合水溶液試料のクロマトグラムを Fig.-1 に示す。対称性の良いピークが得られている。

Conditions:

Column temp. 140°C, Carrier H₂O 18.7 μ l/min

Inject temp. 190°C, Detector FID

Fig.-1 Gas chromatogram of lower alcohols.

3.1.2 低級アルコールの相対感度

Fig.-1 と同一条件で各低級アルコールのそれぞれの 2 成分を重量比で 1/5~5 の割合に混ぜた試料を調製し、ガスクロマトグラフィーを行った。それぞれのピーク面積比を重量比に対してプロットすると直線になるのでこ

の測定条件では相対感度は一定であり、配合により変動しないことがわかった。

それぞれの組み合わせについて、重量比に対する面積比から検量線を求めた結果をまとめると、Table-1 のようになる。

Table-1 Calibration curves for lower alcohols by FID.

Internal standard	Methyl alcohol	Ethyl alcohol
Methyl alcohol		$y = 0.6154x$ $x = 1.6250y$
Ethyl alcohol	$y = 1.4545x$ $x = 0.6875y$	
Isopropyl alcohol	$y = 1.5833x$ $x = 0.6310y$	$y = 1.0297x$ $x = 0.9712y$

$$y = \frac{\text{Peak area of sample}}{\text{Peak area of internal standard}}$$

$$x = \frac{\text{Weight of sample}}{\text{Weight of internal standard}}$$

3.1.3 液体洗剤中の低級アルコールの測定

低級アルコールを含まない液体洗剤に、エチルアルコール、イソプロピルアルコールを添加して、その回収率を測定したところ、Table-2 に示すように良好な結果を得た。

JIS K 3370 台所用合成洗剤に記載されている指標洗剤を調製し、この中のエチルアルコール含量を測定したところ 98.2% の回収率を得た。

3.1.4 市販液体洗剤中の低級アルコールの定量

衣料用 (A~C), 台所用 (D, E), 住居用 (F~I) 市販

Table-3 Determination of lower alcohols in liquid detergents.

Sample		Ethyl alcohol (%)	Methyl alcohol (%)
Liquid detergent for laundry	A	5.2	0
	B	7.6	0
	C	4.7	0
Liquid detergent for kitchen	D	1.7	0
	E	3.5	0
Liquid detergent for residence	F	5.0	0
	G	4.7	0
	H	1.1	0
	I	3.8	0

Table-2 Recoveries of lower alcohols in liquid detergent.

Sampling (g)	Added alcohol (g)		Internal standard	Measured value (g)	Content		Recovery (%)
					Calculated value (%)	Measured value (%)	
4.7347	Methyl alcohol	0.4014	Ethyl alcohol	0.4107	7.82	8.00	102.3
4.7347	Ethyl alcohol	0.3834	Methyl alcohol	0.3900	7.49	7.62	101.7
4.9628	Isopropyl alcohol	0.3937	Ethyl alcohol	0.3944	7.35	7.36	100.2

各液体洗剤の 9 品種の試料について定量分析を行い **Table-3** に示す結果を得た。

3.2 プロピレングリコールの定量分析

3.2.1 検量線の作成

内部標準物質としてイソプロピルアルコールを用い、プロピレングリコールとイソプロピルアルコールを重量比で 1/5~5 の割合に混ぜた試料を調製し、ガスクロマトグラフィーを行って得た検量線を **Fig.-2** に示す。原点を通る直線であり、精度良く分析できることが認められた。

Isopropyl alcohol is chosen as the internal standard.

Conditions: Column temp. 220°C
Inject temp. 230°C
Carrier H₂O 18.7 μ l/min
Detector FID

Fig.-2 Calibration curve of propylene glycol.

3.2.2 液体洗剤中のプロピレングリコールの定量

プロピレングリコールを含まない洗剤にプロピレングリコールを添加し、その回収率を求めた結果を **Table-4** に示した。

Table-4 Recoveries and determination of propylene glycol in commercial detergents.

Sampling (g)	Added (g)	Measured (g)	Content		Recovery (%)
			Calculated value (%)	Measured value (%)	
3.8859	0.1678	0.1693	4.14	4.18	100.9
3.9473	0.2193	0.2193	5.26	5.19	98.8
3.8848	0.2935	0.3009	7.02	7.20	102.6
5.8937	1.1860	1.1845	16.75	16.73	100.1
Liquid detergent for laundry (J)				5.0	
Liquid detergent for kitchen (K)				4.2	

市販の液体洗剤中のプロピレングリコールを定量した結果も併せて **Table-4** に示す。

3.3 多価アルコール誘導体の定量分析

3.3.1 検量線の作成

5 種の多価アルコール誘導体のクロマトグラムを **Fig.-3** に示す。テーリングの無いシャープなピークが得られている。

Conditions: Column temp. 200°C 240°C
Inject temp. 250°C 300°C

Fig.-3 Gas chromatogram of polyethylene glycol derivatives.

検量線は、**Fig.-4~7** に示すように、いずれも良好な直線関係を与え、精度良く定量できることが認められた。

3.3.2 液体洗剤中の多価アルコール誘導体の測定

JIS 台所用指標洗剤に、代表的な多価アルコール誘導

Ethyl cellosolve is chosen as the internal standard.

Conditions: Column temp. 150°C
Inject temp. 200°C
Carrier H₂O 18.7 μ l/min
Detector FID

Fig.-4 Calibration curve of methyl cellosolve.

Methyl cellosolve is chosen as the internal standard.

Conditions: Column temp. 150°C
Inject temp. 200°C
Carrier H₂O 18.7 μl/min
Detector FID

Fig.-5 Calibration curve of ethyl cellosolve.

Methyl carbitol is chosen as the internal standard.

Conditions: Column temp. 240°C
Inject temp. 300°C
Carrier H₂O 18.7 μl/min.
Detector FID

Fig.-7 Calibration curve of butyl carbitol.

体であるブチルセロソルブ、ブチルカルビトールを添加して、その回収率を求めたところ、Table-5 に示すように、良好な結果が得られた。

3.3.3 市販液体洗剤中の多価アルコール誘導体の定量

住居用液体洗剤(L~N)の3品種の試料について定量分析を行い、Table-6 に示す結果を得た。

Table-6 Determination of polyethylene glycol derivatives in liquid detergents.

Sample	Derivative	Content (%)
Liquid detergent for residence	L Butyl cellosolve	3.1
	M Butyl carbitol	11.2
	N Butyl cellosolve	4.6

3.4 エタノールアミンの定量分析

3.4.1 検量線の作成

モノ、ジ、トリエタノールアミンの3種の混合水溶液試料のクロマトグラムを Fig.-8 に示す。相互分離の良好なピークが得られている。

最適条件における面積比を重量比に対してプロットすると直線になり、相対感度は一定であり配合により変動しないことがわかった。それぞれの組み合わせについて

A: Methyl cellosolve is chosen as the internal standard.

B: Ethyl cellosolve is chosen as the internal standard.

Fig.-6 Calibration curve of butyl cellosolve.

Table-5 Recoveries of polyethylene glycol derivatives in liquid detergent.

Sampling (g)	Added derivative (g)		Internal standard	Measured value (g)	Content		Recovery (%)
					Calculated value (%)	Measured value (%)	
2.8197	Butyl cellosolve	0.7200	Ethyl cellosolve	0.7048	20.34	20.00	98.3
2.9526	Butyl carbitol	0.4634	Methyl carbitol	0.4816	13.57	14.02	103.3

Conditions: Column temp. 270°C
Inject temp. 300°C
Carrier H₂O 18.7 μl/min
Detector FID

Fig.-8 Gas chromatogram of ethanolamines.

Table-7 Calibration curves among ethanolamines by FID.

Sample	Internal standard	Monoethanolamine	Diethanolamine
Monoethanolamine			$y = 0.9000x$ $x = 1.1111y$
Diethanolamine		$y = 1.0625x$ $x = 0.9412y$	
Triethanolamine		$y = 1.0667x$ $x = 0.9375y$	$y = 0.9167x$ $x = 1.0909y$

$$y = \frac{\text{Peak area of sample}}{\text{Peak area of internal standard}}$$

$$x = \frac{\text{Weight of sample}}{\text{Weight of internal standard}}$$

て、検量線を求めた結果をまとめると、Table-7 のようになる。

3.4.2 液体洗剤中のエタノールアミンの測定

エタノールアミンを含まない洗剤にエタノールアミンを添加して、その回収率を求めると Table-8 に示すような良好な結果を得た。

3.4.3 市販液体洗剤中のエタノールアミンの定量

住居用液体洗剤 (O~Q) の 3 品種の試料について、

Table-9 Determination of ethanolamines in liquid detergents.

Sample	Ethanolamine	Content (%)
Liquid detergent for residence	O Monoethanolamine	2.3
	P Monoethanolamine	2.3
	Q Triethanolamine	1.3

定量分析を行い、Table-9 に示す結果を得た。

4 考 察

水蒸気をキャリアガスとするガスクロマトグラフィーを利用すると、従来溶出が困難とされていた極性の大きい試料や、高沸点の試料まで非常に短い時間で比較的低い温度で、テーリングが少なく分離溶出することが認められた。

Porapak Q を用いた低級アルコール、プロピレングリコールの分析、Tenax GC を用いた多価アルコール誘導体、エタノールアミンの分析では、不活性ガスをキャリアとしたガスクロマトグラムと比較して、水蒸気をキャリアとした方がより短時間で、より低い温度条件で分離溶出が行われている。

ここでは、液体洗剤中に配合されている水溶性溶剤について分離分析を行ったが、いずれの溶剤についても特殊な前処理の必要はなく、また水の妨害もなしに分離分析することが可能であった。

低級アルコールの場合、回収率はエチルアルコール 101.7%、イソプロピルアルコール 100.2% であり、またプロピレングリコールの回収率は 100.6% であった。

一方、多価アルコール誘導体の場合、ブチルセロソルブ 98%、ブチルカルビトール 103% の回収率であり、エタノールアミンの場合、その回収率はモノエタノールアミン 101%、ジエタノールアミン 101%、トリエタノールアミン 102% となり、液体洗剤の組成分析としては本方法による分析精度であれば、充分にその使用は可能であると考えられる。(昭和 55 年 8 月 4 日受理)

文 献

- 1) 野中 昭, “水蒸気キャリアガス気-固クロマトグラフィー” 財団法人 応用光学研究所 (1971)
- 2) 野中 昭, 石油, 14, 86 (1971)
- 3) 野中 昭, ぶんせき, 4, 201 (1977)
- 4) 野中 昭, 化学の領域, 9, 153 (1978)
- 5) 尾崎正孝, 小松研二, 佐々木健雄, 日化, 1976, 1326
- 6) 大倉理化学研究所, “大倉スチームクロマトグラフデータ集” (1977)

Table-8 Recoveries of ethanolamines in liquid detergent.

Sampling (g)	Added ethanolamine (g)		Internal standard	Measured value (g)	Content		Recovery (%)
					Calculated value (%)	Measured value (%)	
3.3249	Monoethanolamine	0.5636	Diethanolamine	0.5719	14.49	14.68	101.3
3.3249	Diethanolamine	0.4410	Monoethanolamine	0.4451	11.71	11.81	100.9
4.0019	Triethanolamine	0.9421	Monoethanolamine	0.9652	19.06	19.52	102.4