分取高速液体クロマトグラフィーによる

界面活性剤の分析 (第 I 報)

ポリオキシエチレン系非イオン界面活性剤の定性分析

永見 浩一*・千葉 正博*

Preparative High-Speed Liquid Chromatography for Surfactant Analysis (I)

Qualitative Analysis of Polyoxyethylene Type Surfactant

Koichi NAGAMI* and Masahiro CHIBA*

Abstract

As the first step of the analysis of surfactant employing preparative high-speed liquid chromatography, the qualitative analysis of the polyoxyethylene type surfactant was investigated.

The surfactants were chromatographed on a absorption system, using "Merckosorb SI-60 5 μ " column (Pyrexglass 10 $\times$ 500 mm) and acetone as eluent.

Every surfactant was the mixture of oligomers of varying the number of ethylene oxide units. One of the component was identified employing preparative chromatography followed by infrared spectroscopy. The other chromatographic peaks were assigned by assuming that they differed from each other by only one ethylene oxide unit.

Good correlation was observed between the retention time of the surfactant and it's HLB (Hydrophile-Lipophile Balance).

The identification of the lipophile group by infrared spectroscopy and the chromatographic determination of HLB permitted the qualitative analysis.

要 旨

比較的大口径カラムを用いた分取高速液体クロマトグラフィーによる界面活性剤分析の第 1 歩として、ポリオキシエチレン系非イオン活性剤の定性分析を試みた。

シリカゲル (Merckosorb SI 60, 平均粒径 5 μ m) を

つめた内径 10 mm, 長さ 500 mm のバイレックスガラス製のカラムを用い, アセトンを移動相とすることにより, 分離のよいクロマトグラムが得られた。

各試料のクロマトグラムはいくつかのピークより成り, エチレンオキシド付加モル数に分布があった。ノニルフェニルエーテル系の各ピークは分取-赤外線吸収スペクトル法により同定された。

本測定条件において, 試料の保持時間はその HLB に依存し, 前者を測定することにより後者の推定ができる。さらに, 赤外線吸収スペクトル法により親油基の同定を行えば, その HLB とから界面活性剤の定性分析

昭和 51.12.20 受理

* 大日本塗料 (株) 中央研究所
横浜市鶴見区大東町 12 の 1

* Dainippon Toryo Co., Ltd.
12-1, Daito-cho, Tsurumi-ku, Yokohama, Japan

が可能であることがわかった。

1. 緒 言

界面活性剤は色材工業の分野においても広く利用されており、その分析方法も数多く知られている。たとえば、ポリオキシエチレン (POE) 系非イオン界面活性剤を定性分析する場合には、その親油性基とエチレンオキシド (EO) 付加モル数を知る必要がある。親油性基の同定にはガスクロマトグラフ (GC) 法^{1)~3)}が主にもちいられており、EO 付加モル数の決定には赤外線吸収スペクトル (IR) 法^{4)~7)}、比色法⁸⁾、核磁気共鳴スペクトル法⁹⁾などが利用されている。しかし、これらの方法は試料が純粋でないと適用できず、方法自体も煩雑である。

今日、高速液体クロマトグラフ (HLC) 法は急速な進歩をつづけており、この方法を非イオン界面活性剤の分析に試みた報告もいくつかなされている¹⁰⁾¹¹⁾。しかし、これらは EO 付加モル数の分布分析であり、使用しているカラムは細く多量注入することは困難である。

色材工業において界面活性剤を分析する場合、試料は他の化合物中に少量含まれていることが多いと考えられる。したがって、分析には混合物中より界面活性剤成分を分離する必要がある。その分離法として、HLC 法の利用が考えられる。

筆者らは、比較的大口径カラムを用いた分取用 HLC 法による界面活性剤の分析研究を進めているが、今回はまず、各種 POE 系非イオン界面活性剤の HLC 法、IR 法併用による定性分析を検討した。

2. 実 験

2.1 試料および試薬

試料はいずれも市販工業用製品で、EO 付加モル数の異なった POE モノエーテルをそのまま使用した。

アセトン、和光純薬工業 (株) 製の試薬一級品を使用した。

2.2 装 置

装置は著者らが市販部品で組立てたもので、図-1 にそのブロック図を示した。ポンプはダブルピストン型ポンプ (Waters 社製、6000 型) を使用した。カラムは、内径 10 mm、長さ 500 mm のバイレックスガラス製で、固定相として Merckosorb SI 60 (Merck 社製、全多孔性シリカゲル、平均粒径 5 μ m) を湿式法で充てんして作製した。検出器は示差屈折計 (Waters 社製、403 型) を用いた。

赤外線吸収スペクトルは、日本分光工業 (株) 製 IR-G 型回折格子赤外分光光度計を使用し、薄膜法あるいはサ

Fig. 1. Schematic diagram of liquid chromatograph

a; Reservoir b; Pump c; Pressure gauge
d; Column e; Detector f; Recorder
g; Cock and loop h; Sample inlet

Table 1. Operating conditions

Column	10 mm×500 mm
Stationary phase	Merckosorb SI 60
Mobile phase	Acetone
Pressure	20 kg/cm ²
Flow rate	1.8 ml/min
Temperature	23~26°C
Sample loop volume	0.57 ml
Sample concentration	5 wt %

Table 2. Chromatography of POE type surfactants

	$\bar{n}$	HLB	Retention time (min.)
Nonylphenyl ether	2	6.8	19.0
	2.6	7.8	20.0
	5	10.7	21.5
	10	13.9	26.5
	11.8	14.5	29.0
	15	15.5	30.5
Oleyl ether	20	16.4	35.5
	5.3	10.0	21.0
	10	12.4	26.0
	11.7	13.6	28.0
Octylphenyl ether	20	15.3	33.0
	7.8	13.1	26.0
Lauryl ether	3.9	10.5	20.5
Cetyl ether	5.5	10.7	22.0

ソドイッチ法で測定した。

3. 結果および考察

3.1 測定条件とクロマトグラム

移動相としては分取を目的としているため、後処理のつごう上沸点の低い溶剤が好ましい。また、単一溶剤の方が操作、処理上便利である。種々の溶剤を検討した結果、アセトンを移動相とすることにより分離のよいクロマトグラムが得られた。

測定条件を表-1 に、各界面活性剤の保持時間を表-2 に示した。なお、保持時間は、試料を注入してからクロマトグラム上にピークの頂点が表われるまでの時間とした。クロマトグラムの一例として、POE ノニルフェニルエーテルの場合を図-2 に示した。

平均 EO 付加モル数 ($\bar{n}$) の大きい試料ほどその保持時間は長く、各成分は EO 付加モル数 (n) の順に溶出することがわかった。

3.2 クロマトグラムの同定

谷森⁶⁾により、ノニルフェニルエーテル系において $n=1$ と 2 以上の IR は特徴的なちがいを示すことが明らかにされている。すなわち、 $n=2$ 以上の成分は $1,120 \sim 1,135 \text{ cm}^{-1}$ に νCOC に帰属される吸収を示すが、 $n=1$ の成分はほとんど吸収がない。また、 $n=1$ の IR は Walz⁷⁾ によって示されている。

そこで、 $\bar{n}=2$ の最初のピークを分取分離し、その IR を測定した。その結果、スペクトルパターンは $n=1$ のそれと一致した。溶出順は n の順であることより、次のピークは $n=2$ 、その次は $n=3$ と順次に同定できた。

Fig. 2. Chromatograms of polyoxyethylene monononylphenylethers

図-2 より、 $\bar{n}=2$ の試料は $n=1$ から少なくとも 4 程度までの、 $\bar{n}=5$ の試料は $n=2$ から少なくとも 6 程度の成分が混合されていることがわかった。

3.3 試料とその保持時間

試料の保持時間は、試料 (Z) と移動相 (S)、および固定相 (A) 間の相互作用の結果である。

この相互作用として水素結合が重要視されている¹¹⁾¹²⁾。

試料である POE 系非イオン界面活性剤は水酸基を 1 つ有しているが、エーテル結合の方が多くエーテル化合物とみなせる。また、移動相はアセトンであることより、試料、移動相いずれもエレクトロンドナーである。

薄層クロマトグラフィーにおいてエレクトロンドナー化合物のシリカゲルへの吸着は、Sozewiński¹³⁾ により詳細に論じられている。エレクトロンドナーの化合物 (クラス B¹⁴⁾) は、プロトンドナーであるシラノール基を有するシリカゲル (クラス A B¹⁴⁾) に強く吸着される。そのため、クラス B 同じである Z-Z, S-S, S-Z の吸着力は、クラス B-クラス A B 間である Z-A, S-A の吸着力より弱く無視できる。 K_{AZ} , K_{AS} を次のように定義すると式 (3) が成立する¹³⁾。

$$K_{AZ} (\text{試料の吸着定数}) = X_{AZ} / X_A \cdot X_Z \quad (1)$$

$$K_{AS} (\text{移動相の吸着定数}) = X_{AS} / X_A \cdot X_S \quad (2)$$

X はモル分率を示す

$$\begin{aligned} R_M &= \log R_f / (1 - R_f) = -\log K \\ &= \log K_{AS} - \log K_{AZ} - \log X_{AS} + \log X_S \end{aligned} \quad (3)$$

S はアセトン一定であるから K_{AS} , X_S も一定であり、 X_{AS} もほぼ一定と考えることができる。

また、クロマトグラフィーの基本式は次式で示される。

$$V_R' = V_R - V_M = K V_S \quad (4)$$

(V_R : 保持容量, V_M : ホールドアップ容量,
 V_S : カラム中の固定相容量)

(4) 式より

$$\log V_R' = \log K + \log V_S \quad (5)$$

式 (3), (5) および K_{AS} , X_S , X_{AS} , V_S を一定とすると次式が成立する。

$$\log V_R' = \text{Const.} - \log K_{AZ} \quad (6)$$

つまり保持時間 (容量) は、試料と固定相間の吸着力の強さ (K_{AZ}) に依存することになる。

相互作用力の主因である水素結合は、前記したように

試料分子中のエレクトロンドナー基によるため、エーテル結合濃度の高い成分ほど吸着されやすい。したがって、エーテル結合濃度の高い成分ほど保持時間が長くなると考えられる。

なお、試料分子中の水酸基も水素結合に大きく関与するが、その量は各試料一定であり、試料の保持時間を比較する場合無視できる。

3.4 活性剤の HLB と保持時間

界面活性剤分子は親水性部分と親油性部分とから成り立っているが、そのバランスが活性剤の重要な性質となっている。このバランスを示すパラメータとして、Griffin による HLB (Hydrophile-Lipophile Balance) があり、活性剤を使用、特に乳化するときに利用されている¹⁵⁾。HLB は次式により算出される。

$$\text{HLB} = \text{H}/5 \quad (7)$$

(H: 活性剤分子の親水性部分重量パーセント)

POE 系非イオン界面活性剤の場合には、親水性部分は OE 基のみであり、HLB は OE 基濃度に依存することになる。

さて前記したように、保持時間は OE 基 (エーテル結合) 濃度に依存し、その濃度は HLB に関係することにより、保持時間と HLB の間に相関性のあることが予想される。そこで、各活性剤の HLB とその保持時間の関係を、その化学構造とは無関係にプロットした (図-3)。この図から明らかなように、HLB と保持時間の間には相関性があり、HLB が大きいほど保持時間が長くなった。ペーパークロマトグラフ (PC) 法において、ノニオ

Fig. 3. Relationship between HLB and retention time

Fig. 4. Infrared spectra of surfactants

a; $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_6\text{H}$

b; $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{C}_6\text{H}_4\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{10}\text{H}$

ン系活性剤の R_f 値と HLB の間に相関性があり、HLB が大きいほどその R_f 値は小さいことが明らかにされている¹⁶⁾。保持時間が増加するにしたがい、その R_f 値は減少するため、本研究で得た傾向は PC 法でのそれと同一であった。

3.5 赤外線吸収スペクトル

活性剤の赤外線吸収スペクトルを図-4 に示した。POE 系非イオン活性剤は $1,100\text{ cm}^{-1}$ 付近の強い吸収により特徴づけられる。また同図より、親油基のちがいのによりそのスペクトルパターンも変化するため、未知試料の場合でもその親油基を推定することができることがわかった。しかし炭素鎖長の判定、たとえばラウリルとセチルの判定は困難であり、詳細な分析が必要な場合は GC 法により行なう必要がある。またベースライン法などにより n の分析も試みられているが^{4)~6)}、 $2,900\text{ cm}^{-1}$ と $1,360\text{ cm}^{-1}$ 付近の $\nu\text{C-H}$ 、 $\delta\text{C-H}$ の吸収は n の数によりそのパターンが異なるため、このパターンによっても

Fig. 5. Infrared spectra of polyoxyethylene monononylphenylethers

ある程度 n の推定が可能である (図-5)。

4. 結 語

以上, HLC 法と IR 法併用による POE 系非イオン界面活性剤の分析を試みた。その結果特に前処理なしで, HLC 法による OE 基濃度 (HLB) の決定, さらに IR 法による親油性基の同定により活性剤の定性分析が可能となった。

また, HLB 値の異なった活性剤が2種以上混合されている試料でも, HLC 法で分取分離しその IR の測定によりそれぞれの成分分析が可能である。

しかし, クロマトグラフの操作条件がどのような場合最も効率よく分離できるか明らかでなく, 現在検討中である。

最後に, 本研究の発表を許可された大日本塗料(株)中央研究所, 古谷昭夫所長に感謝致します。

(昭和51年10月, 色材協会研究発表会にて発表)

文 献

- 1) S. Lee., N. A. Puttnam : *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 43, 690 (1966)
- 2) K. Tsuji., K. Konishi : *ibid.*, 51, 55 (1974)
- 3) K. Tsuji., K. Konishi : *ibid.*, 52, 106 (1975)
- 4) Chr. Glassmann., K. Maennchen : *Melliand Text. Ber.*, 43, 289 (1962)
- 5) Chr. Glassmann., K. Maennchen : *Fette-Seifen-Anstrichmittel*, 65, 741 (1963)
- 6) 谷森修平, 阿部 要, 戸張真臣 : 工化, 69, 31 (1966)
- 7) H. Walz., H. Kirschnek : IIIrd International Congress of Surface Activity, Cologne (1960) Original Lectures, 3, 92
- 8) R. A. Greff., E. A. Setzkornand., W. D. Leslie : *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 42, 180 (1965)
- 9) C. K. Cross., A. C. Mackay : *ibid.*, 50, 249 (1973)
- 10) J. F. K. Huber., F. F. M. Kolder., J. M. Miller : *Anal. Chem.*, 44, 105 (1972)
- 11) 中村 淳, 松本 勲 : 日化誌, 1975, 1342
- 12) L. R. Snyder : "Principles of Adsorption Chromatography", Mercel Dekker, Inc. (1968)
- 13) E. Soczewiński : *Anal. Chem.*, 41, 179 (1969)
- 14) G. C. Pimentel., A. L. McClellan : "The Hydrogen Bond", Freeman, (1960)
- 15) 藤本武彦 : "新・界面活性剤入門", 三洋化成工業(株), (1973)
- 16) 中川俊夫, 中田伊佐己 : 工化, 59, 1154 (1956)

色 材 協 会 誌 Vol. 50, No. 6 (予告)

報 文

ニトロセルローズ〜アセチルローズブレンド膜の透過特性……………	関西大学	田村正博	他
水溶性熱硬化アクリル塗料用樹脂の研究 (第II報) 4 成分系均一組成共重合体の調整と
その塗膜性能の検討……………	東レ(株)	福田忠則	他
テーマ資料 (着色建材)			
合板建材の着色仕上げ……………	林業試験場	川村二郎	
建材用塗装銅板……………	日新製鋼(株)	高村久雄	
建材用無機質系塗装板……………	浅野スレート(株)	森 実	