

非イオン界面活性剤の濃度定量法の実際 Measurement Methods of Concentration of Nonionic Surfactants

近藤桐子 大瀧雅寛

Kiriko KONDO Masahiro OTAKI

人間文化研究科 ライフサイエンス専攻

1. はじめに

非イオン界面活性剤は通常単独の物質ではなく、種々の異性体や同族体の混合物として存在する。筆者が研究の試料として使用している非イオン界面活性剤ポリオキシエチレンアルキルフェノールエトキシレート(以下 APE)は疎水基であるアルキルフェニル基の大半がノニル(C9)フェニル基とオクチル(C8)フェニル基であり、さらにその 80%がノニルフェニル基を有する NPE で占められている。

よって NPE は疎水基のアルキル基数が 9 で、親水基であるオキシエチレン鎖の付加モル数(以下 EO 鎖数)の異なる同族体の混合物ということになる。

APE をはじめとして、非イオン界面活性剤の濃度定量法はよく議論されるところである。ここでは、文献調査を参考に APE の一般的な定量法についてにまとめた。

2. 非イオン界面活性剤の濃度定量法

上水試験法では非イオン界面活性剤の測定に CTAS 法が使われている。これは APE を物質群として全量定量する方法である。この方法では EO 鎖数が異なる各同族体で検出感度が異なるという問題がある。つまり EO 鎖数が 3 以上のものに対する感度は高いが、実際に環境中に存在するとされる EO 鎖が短い物質に対する感度が低いということがあり、数値の評価が難しい。また定量下限値が高

いといった問題もある。また本研究では主に分解過程による組成変化や個々の物質の質的变化を測定することに主眼を起きたいと考えている。

以上の理由により物質群総量としてではなく、同族体・異性体を個々に検出、濃度定量を行う方法の方が分解機構の解明には望ましいと考えられ、実際の分析でも後者の方法を採用した文献が多く見られる。

APE の EO 鎖数毎の物質濃度を把握するには、まず各 EO 鎖数毎の物質に分離し、そのモル濃度に対して同じ感度で検出するということが必要となる。このことから APE の同族体に共通に含まれる 1 個のフェニル基(正確にはベンゼン環)に対して同程度の吸収を示すために定量が可能な UV 検出法もしくは波長を特定することにより高感度検出が可能な蛍光検出法を用いた HPLC 分析が多く報告されている。また選択性をさらに高めるために、検出器に MS を用いた LC/MS による分析の報告もある。

UV 検出法と検出法の相関について蛍光検出器でも UV 同様モル数に対する同族体間の検出感度が同じであるという報告があり、実試料分析など高感度分析を望む場合には蛍光検出法にて測定するのが有効である。

以下に報告の多い HPLC 分析について簡単に説明する。

HPLC は互いに混合しない液体移動相

とカラム内の固定相の 2 相間への分析成分の分配の差に基づき分離する方法である。分配係数を決定する要素には吸着、成分粒子サイズ、電荷、溶解度などが挙げられる。液体移動相に極性の小さい物質を使用するクロマトグラフィーを順相系、極性の大きいものを使用する場合を逆相系と呼ぶ。順相系と逆相系では溶離順が正反対となる。つまり、順相系では疎水性の物質から先に溶離、検出され、逆相系では親水性のものから溶出される。

APE の EO 鎖数の異なる同族体を分析する場合、測定したい EO 鎖数の大、小で順相系か、逆相系で行うかを決定している。EO 数が 0 から 10 まででは逆相系、10 以上では順相系で行うと良好に分離定量できるとされる。

実際に NPE (平均 EO 鎖数 10) (以下 NPE(10)) の標準試料を用いて順相系にて HPLC 分析を行った結果を次項に示す。

3. HPLC による分離

(分析条件)

・試料 NPE(東京化成)

平均 EO 鎖数 10 50mg/L

・装置 HPLC / 蛍光検出器(島津製作所 LC-10A)

励起波長 225nm

蛍光波長 304nm

・分離条件

カラム SPELCOSILTM-NH₂(4.6×250mm)

溶離液 A:ヘキサン/イソプロパノール=90/10

B:イソプロパノール/水=90/10

グラジエント条件 :B:20%(0→4min)→38%(40min)→20%(50→60min)

流速 0.5mL/min

注入量 10μm

(測定結果)

NPE(10)のクロマトグラムを図 1 に示す。ピークの上の数字は EO 付加モル数を示す。これは混合物ではなく単離物質として入手可能な NPE(3) (和光純薬) を同条件にて HPLC 分析した時の物質の保持時間と照合して求めた。

EO 鎖数の大きい物質から順に同族体ごとに分離されることがわかる。環境水等で異なる物質を含む場合は注意が必要だが、標準試薬を使用して実験を行う場合はこの分析方法で分離、定量が可能である。

今後この分析方法を使用して、オゾン処理や光触媒処理などの高度酸化処理を行い、各同族体ごとの濃度減少モデルを作る予定である。

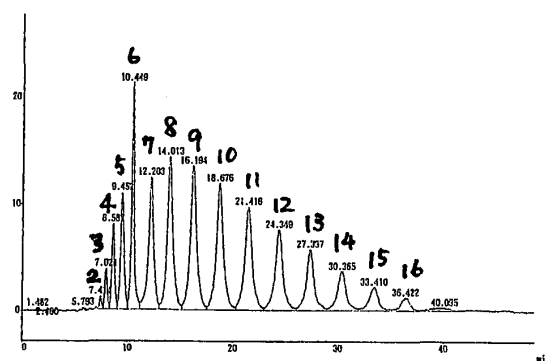


図 1 NPE(10)50mg/L のクロマトグラム

参考文献

- 非イオン界面活性剤と水環境 2000 技報堂出版
 高速液体クロマトグラフィーハンドブック 1985 丸善
 水環境学会誌 第 21 巻 4 号 1998 「特集」非イオン界面活性剤の最近の動向
 水環境学会誌 第 16 巻 5 号 1993 「特集」界面活性剤をめぐる諸問題