

# 有機溶剤を用いない家庭用洗濯洗剤成分の分析方法

プロクターアンドギャンブルファーマーイーストイंक

研究開発本部

川内彰彦

## 1. はじめに

家庭用合成洗剤には、界面活性剤、およびその働きを増強する目的で多種多様の無機、あるいは有機の洗剤補助成分が配合されている。洗剤成分の分析では、共存成分の影響を排除するために、前処理段階で分析対象物質を分離するのが一般的であるが、この目的のためには、有機溶剤による分離がよく用いられる。また、洗剤の主成分である陰イオン界面活性剤の分析には、クロロホルムを用いた2層滴定法が公定法として定められている。これら以外にも洗剤の成分分析には、さまざまな有機溶剤が使用されている。

近年、作業環境での有機溶剤が作業者の健康に及ぼす影響について関心が高まっている。化学分析においても、労働衛生の観点から、有機溶剤を使用しない分析方法の開発や、より安全な有機溶剤への転換が求められている。ここでは、有機溶剤を必要とする従来法に代わる分析方法の開発と、市販の家庭用合成洗剤への適用について述べる。

## 2. 合成洗剤の組成および標準分析方法

表-1 に家庭用合成洗剤の組成例を示した。また、図-1 にこれらの成分に対する標準分析法を示した。

表-1 家庭用合成洗剤の組成例

	有リン	無リン	コノハクト	
LAS	15	20	35	
AS	2	2	5	
ケイ酸Na / 炭酸Na	20	20	20	
縮合リン酸塩	20	-	-	
セオライト	-	20	25	
硫酸ナトリウム	40	30	2-5	
CMC	1	1	1	
酵素	-	1	1	
蛍光漂白剤	<1	<1	<1	(単位 %)

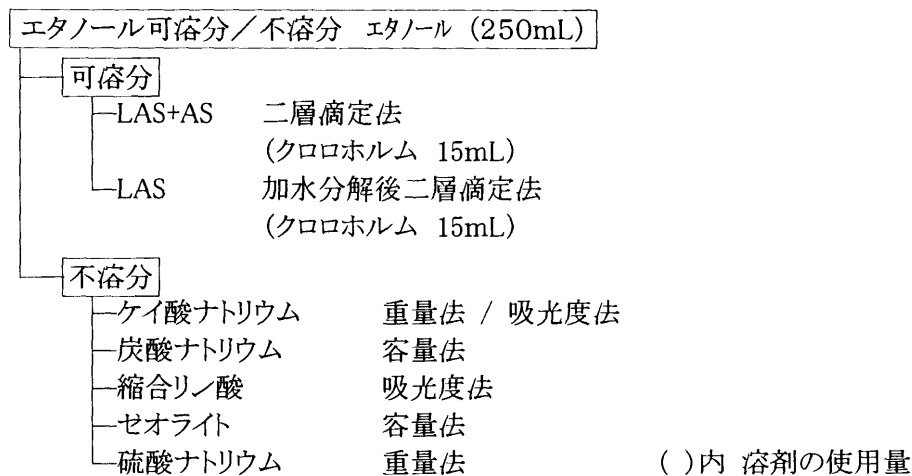


図-1 標準分析法

また、洗剤中のポリマーに対しては、まず分析対象ポリマーを有機溶剤抽出等で分離後、NMR 等で分析するのが一般的である。

#### 一標準分析法の問題点

- ・ 大量のエタノールの使用。
- ・ クロロホルムの使用。
- ・ その他の有機溶剤の使用。
- ・ 長い分析時間。

### 3. 陰イオン界面活性剤および無機塩類の分析

現在、洗剤中のスルホン酸型および硫酸エステル型の陰イオン界面活性剤の標準定量法は、1947年に Epton により発表された 2 層滴定法を基としている。この分析法は、洗剤中の共存成分からの影響をほぼ無視できるという利点がある反面、クロロホルムを使用するという欠点がある。ここでは、2 層滴定法に代わりえる、有機溶剤を使用しない新しい分析方法について述べる。

まず、カルシウムイオンを用いて、上記陰イオン界面活性剤と、洗剤中に共存する無機硫酸塩とを、ろ別により分離した。さらに、陰イオン界面活性剤分子中のいおう元素を、ICP 発光法ないしは蛍光線法を用いて定量した。また、このろ別を用いた前処理法で、家庭用合成洗剤の主たる洗浄補助成分であるゼオライト、けい酸塩、りん酸塩および硫酸塩も、一連の手順で一斉に定量することが可能であった。図-2 および図-3 に分析フローを示した。

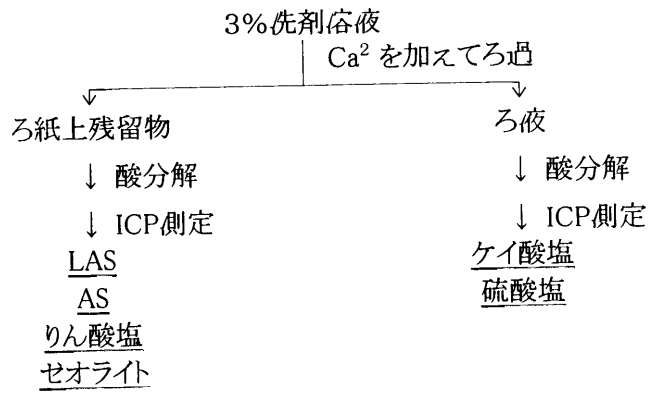


図-2 分析フロー(ICP法)

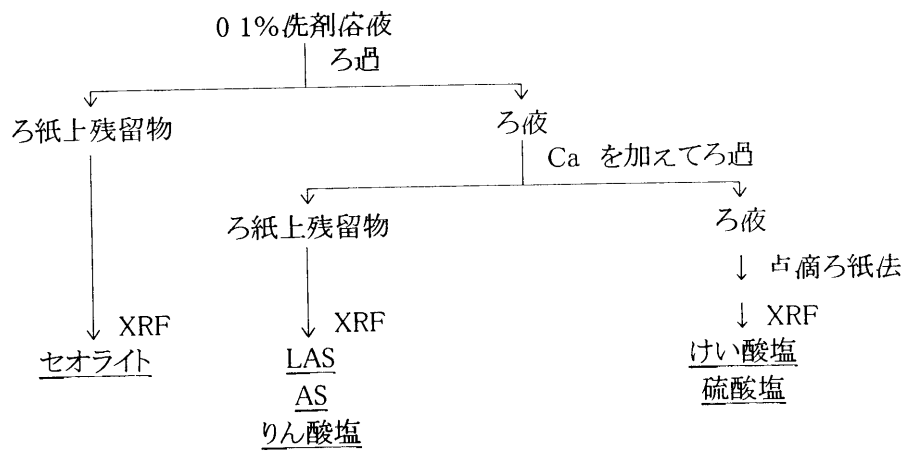


図-3 分析フロー(XRF法)

以上、ろ別を用いた前処理と、ICP 発光法または蛍光 線法を組み合わせることにより、有機溶剤を全く用いることなしに陰イオン界面活性剤および主たる洗浄補助成分の一斉分析が可能となった。結果を従来法と比較し、表 - 2 および表 - 3 に示した。

表-2 ICP法と標準分析法の比較

試料	分析方法	LAS (%)	AS (%)	セオライト (%)	珪酸塩 (%)	りん酸塩 (%)	硫酸塩 (%)
A	標準分析法	7.0			2.3	20.5	26.2
	ICP法	6.9			2.1	20.0	26.5
B	標準分析法	6.1	2.4		4.2	20.1	17.3
	ICP法	6.0	2.5		4.2	20.0	17.1
C	標準分析法	4.0	2.9	20.3	8.3		5.4
	ICP法	3.9	3.1	20.1	8.2		5.3
D	標準分析法	5.4	2.3	17.7	6.2		6.2
	ICP法	5.6	2.3	17.9	6.3		6.0
E	標準分析法	7.2	1.2	7.8	8.0	5.7	1.2
	ICP法	6.9	1.3	8.0	7.9	5.9	1.1

表-3 XRF法とICP法の比較

試料	分析方法	LAS (%)	AS (%)	セオライト (%)	珪酸塩 (%)	りん酸塩 (%)	硫酸塩 (%)
F	XRF法	<u>4.9</u>	<u>2.0</u>		4.3	<u>18.7</u>	17.0
	ICP法	6.0	2.5		4.2	20.0	17.1
G	XRF法	3.9	3.0	19.9	8.1		5.1
	ICP法	3.9	3.1	20.1	8.2		5.3
H	XRF法	5.4	2.2	17.8	6.3		6.0
	ICP法	5.6	2.3	17.9	6.3		6.0
I	XRF法	<u>6.2</u>	<u>1.1</u>	7.9	7.7	<u>5.1</u>	1.1
	ICP法	6.9	1.3	8.0	7.9	5.9	1.1

ICP法の結果と一致しなかった数値をアンダーラインで示した

#### 4. 水溶性ポリマーの熱分解 GC / MS による分析

家庭用合成洗剤は、高分子ビルダーの配合により、低分子ビルダーでは成し得ない洗浄効果の向上を期待できる。これら高分子成分に対しては、液-液抽出法で分離後濃縮し、さらに分取 LC 等を用いて目的ポリマーを単離した後、NMR、IR 等を用いて分析するのが一般的である。ここでは、これらの高分子ビルダーを、熱分解ガスクロマトグラフィーを用いることにより、試料を抽出等の前処理することなしに同定した例を紹介する。

図-4 に、使用した装置の構成を示した。洗剤中の高分子ビルダーは、パイロライザーで元の高分子の特徴を示す低分子物質に熱分解される。熱分解フラグメントは、ガスクロマトグラフィーで分離後、質量分析計で検出される。

表-4 に、ポリマーの一般的な分析手順、および、今回用いた熱分解 GC / MS による分析手順を示した。熱分解 GC / MS 法では、分析対象成分に対して事前の分離・濃縮を行っていない。これは、分析手順の簡便化と有機溶剤の使用を省くことを目的としているためである。このため、一般法に比して、分析上の妨害や検出下限の点においては不利である。また、洗剤中に多量に共存する他の有機物からの熱分解フラグメントラジカルと分析対象のフラグメントとの、パイロライザー中での二次反応にも十分に注意する必要がある。

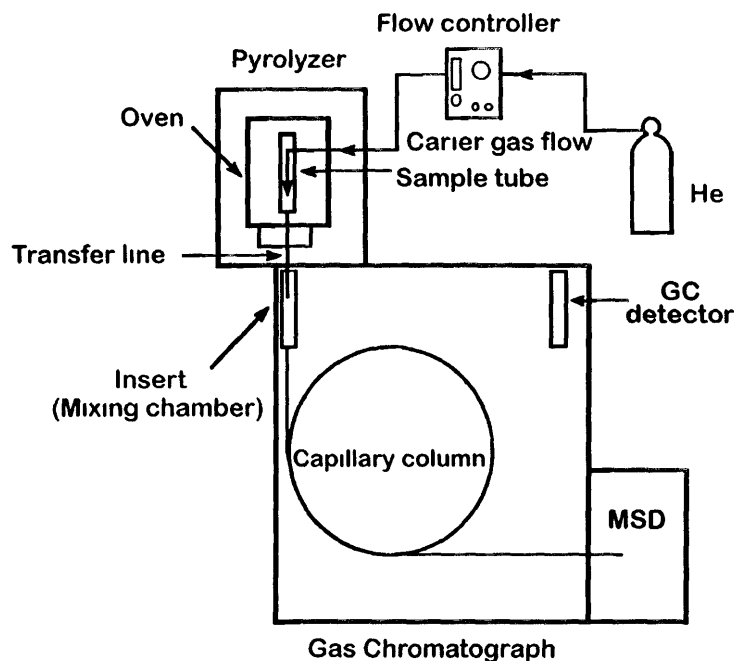
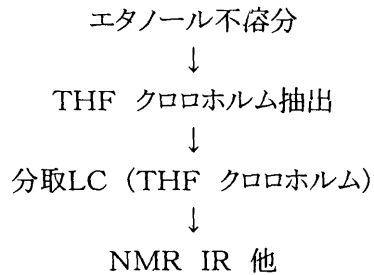


図-4 装置構成

表-4 一般的なポリマー分析手順(A)と熱分解GC/MS法の分析手順(B)

(A) 一般的なポリマー分析手順



(B) 熱分解GC/MSによる分析手順



4.1 色移り防止ポリマーの分析

ある種の高分子は、洗濯中に起こる色移りを低減する作用がある。これらの高分子の内、Polyvinylpyrrolidone (PVP), Vinylpyrrolidone - Vinylimidazole copolymer (PVPVI) および polyvinylpyridine N-oxide (PVNO) に対して、表-4の手順(B)に従って分析した。一般的には、これらの高分子は液-液抽出法で分離後濃縮し、必要に応じて分取液体クロマトグラフィー等での精製の後、NMR等を用いて同定される。一方、熱分解GC/MS法では、抽出等の前処理なしに、試料を直接分析することが可能であった。PVPに対してはvinylpyrrolidone、PVPVIに対してはvinylpyrrolidoneおよびvinylimidazole、そして、PVNOに対してはvinylpyridineを分析対象熱分解フラグメントとして用いた。本法により、従来数日要した同定作業が、1試料あたり1時間で可能となった。図-5に分析例を示した。

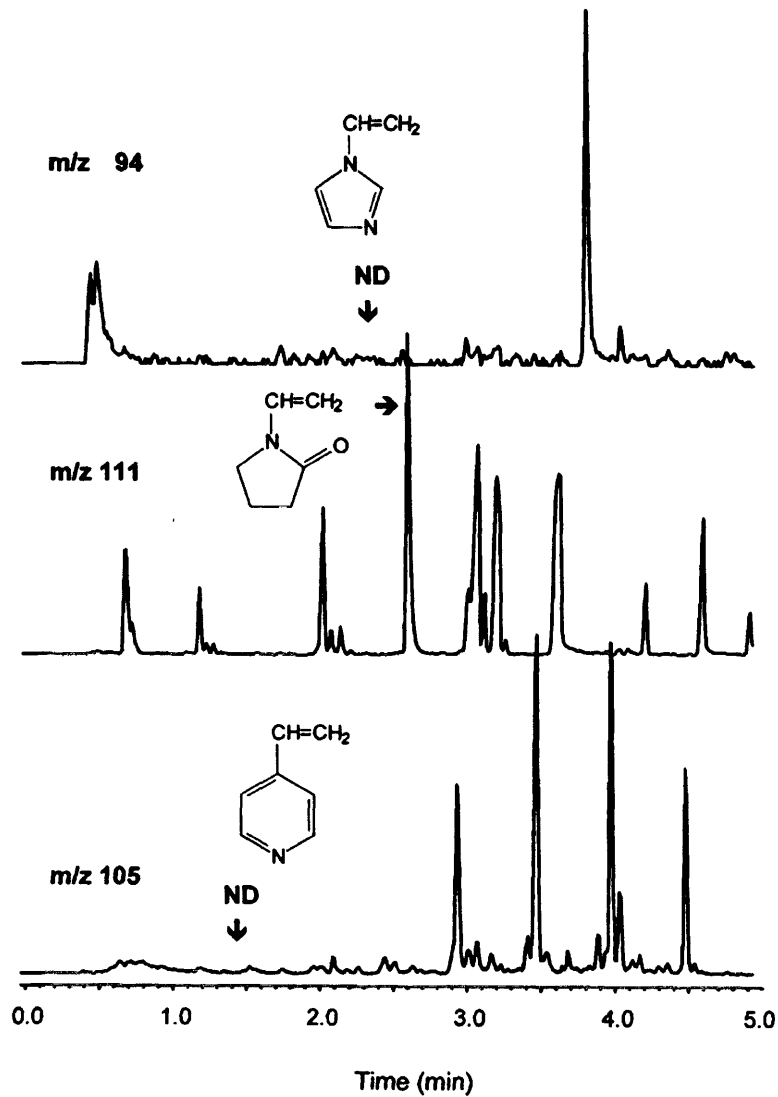


図-5 色移り防止ポリマーの分析例

#### 4.2 水溶性ポリエステル分析

ある種の水溶性ポリエステルは、洗濯中にポリエステル繊維表面に付着し、乾燥後も繊維表面に残る。そして、次回の洗濯時に、繊維表面に新たに付着した汚れを洗濯液中に分散させる作用がある。この種のポリマーに対しては、前処理として、ポリマーを加熱加水分解後、生成したテレフタル酸を LC を用いて定量している。この定量に供する試料数を減らすためのスクリーニング方法として、熱分解-メチル化ガスクロマトグラフィー法を検討した。表 - 4 (B) の手順のとおり、洗剤にテトラメチルアン

モニウムヒドロオキシド (TMAH) を添加し熱分解した。パイロライザーでポリエステルは定量的にテレフタル酸に熱分解し、同時にメチル化される。生じたテレフタル酸ジメチルを分析することにより、洗剤中のポリエステルを簡便に同定することができた。図-6 に分析例を示した。

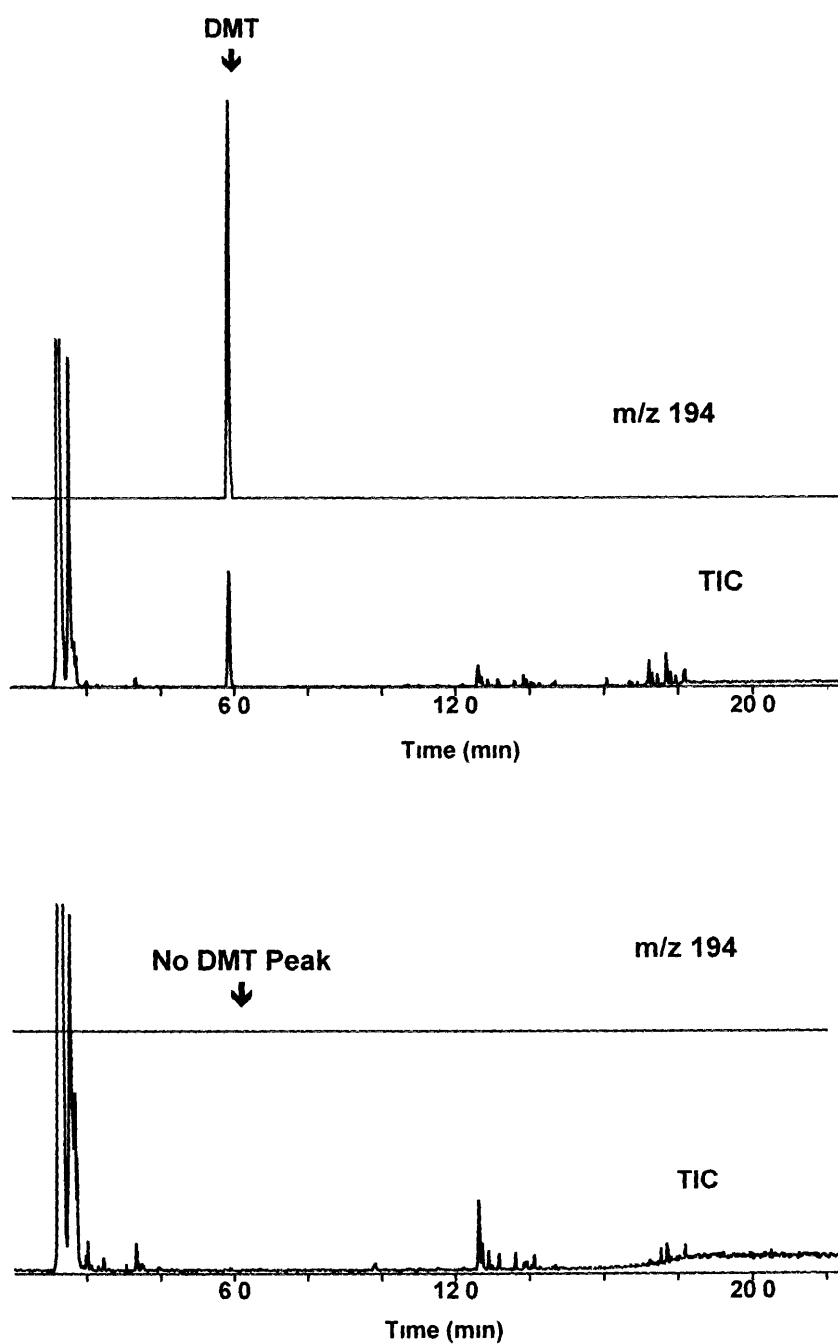


図-6 オリエステルの分析例



#### 4.3 ポリカルボキシレートの分析

ポリアクリル酸、ポリマレイン酸、及びこれらのコポリマーは、洗濯水の硬度を下げる目的と、洗濯中に汚れが繊維へ再付着することを防止する目的のために広く用いられている。今回これらの高分子に対して、TMAH 共存下で熱分解し、同時にメチル化を行うことにより分析を試みた。この方法では、メチル化モノマーの回収率は約 10%と低かったが、これらの高分子が家庭用合成洗剤に比較的高濃度で配合されているため、表 - 4 (B) の手順が適用可能であった。図-7 に分析例を示した。

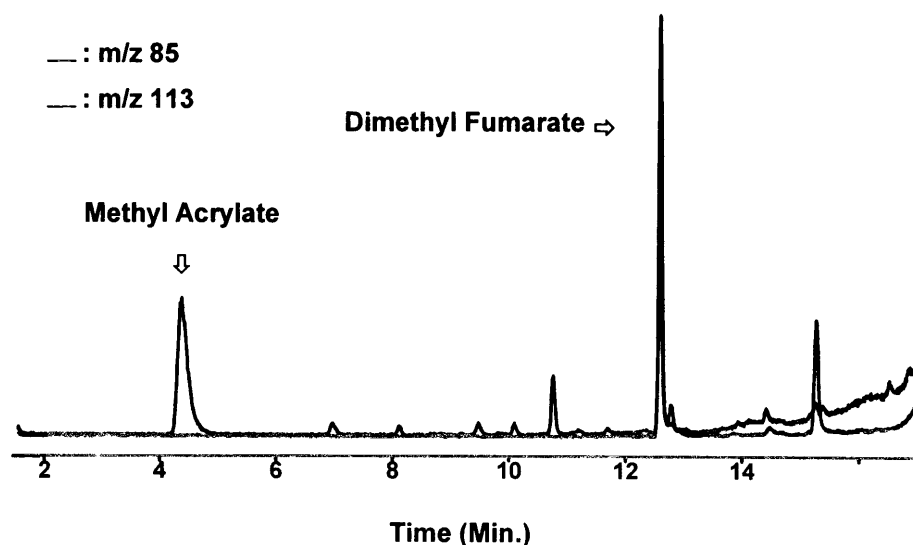


図-7 ポリカルボキシレートの分析例

#### 5. 酸添加・熱分解 GC 法の改善

界面活性剤の分子構造は、その水溶液の特性を左右する。アルキルベンゼンスルホン酸においては、一般的にアルキル基が大きくなれば、クラフト点は上昇し、臨界ミセル濃度は低下する。また、スルホフェニル基が末端から中央に移るに従い臨界ミセル濃度は上昇し、表面張力は減少する。このように、アルキルベンゼンスルホン酸においては、アルキル基の炭素鎖長およびフェニル基位置異性体の分布を把握することは、洗剤を設計するために重要である。

この分析には、還流脱スルホン化 - GC 法 (1959 年に Knight と House により発表された) を用いるのが一般的である。この方法では、アルキルベンゼンスルホン酸をりん酸中 215 で 90 分加熱し脱スルホン化する。ヘキサンでアルキルベンゼンを抽出後濃縮し、GC により分析する。一方、1967 年に H. L. Lew が発表した酸添加・熱分解 GC 法では、試料にりん酸を添加した後、直接パイロライザーで分析する。アルキル

ベンゼンスルホン酸は、パイロライザー中で脱スルホン化され、対応する一連のアルキルベンゼンとなる。生じたアルキルベンゼンはオンラインで GC に導かれ、GC カラムで分離後、検出される。

この Lew の方法は、上記の Knight と House の方法に比して、格段に簡便であるにも関わらず現在一般的方法とはなっていない。この理由としては、りん酸ミストによる熱分解管の劣化および GC カラム液相の分解劣化にあると考えられる。演者らは、パイロライザーと GC カラムの間に KOH のトラップ管を設置し、りん酸ミストによる GC カラムの劣化を最小とし、実用的な方法として確立した。図 - 8 に分析例を示した。

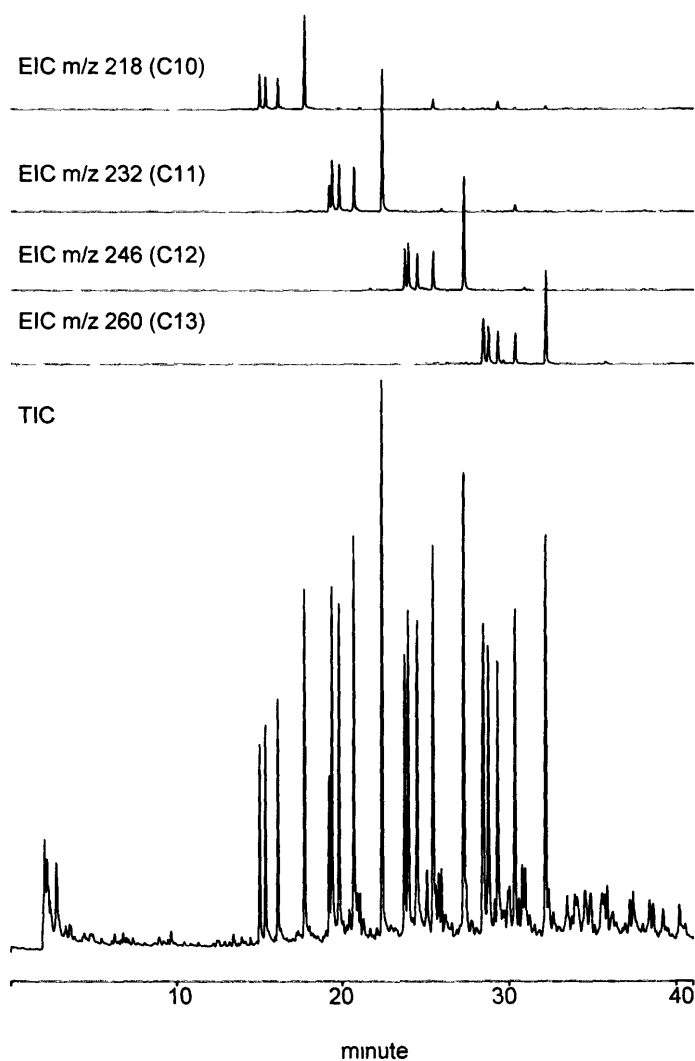


図-8 LASの酸添加 熱分解GC法による分析例

## 6. まとめ

- 1) 合成洗剤中の界面活性剤および主要な無機成分に対しては、カルシウムイオンによる沈殿ろ別前処理と、ICP または XRF を組み合わせることにより、従来必要とされた有機溶剤を使用することなく分析が可能となった。
- 2) 高分子成分に対しては、熱分解 GC / MS 法により、有機溶剤を用いての抽出分離を行うことなく迅速な同定が可能であった。しかし、共存物によるパイロライザー中での二次反応に対しては、つねに注意する必要がある。NMR 等を用いての確認作業を行う必要のある場合がある。
- 3) アルキルベンゼンスルホン酸の、アルキル基の炭素鎖長およびフェニル基位置異性体の分布の分析に対しては、酸添加・熱分解 GC を用いることにより、有機溶剤を使用することなく、かつ、従来法に比して簡便に分析が可能であった。

## — 文献 —

- 1 JIS K3362 Japanese Standard Committee 1990
- 2 ISO 2870 International Organization for Standardization 1986
- 3 ISO 2871 International Organization for Standardization 1989
- 4 S R Epton *Nature* **160** 795 (1947)
- 5 S R Epton *Trans Faraday Soc* **44** 226 (1948)
- 6 A Kawauchi *J Am Oil Chem Soc* **74** 787 (1997)
- 7 T Uchiyama A Kawauchi and D L DuVal *J Anal Appl Pyrolysis* **45** 111 (1998)
- 8 T Uchiyama and A Kawauchi *J Surf Deterg* **1** 519 (1998)
- 9 J M Challinor *J Anal Appl Pyrolysis* **16** 323 (1989)
- 10 A Kawauchi and T Uchiyama *J Anal Appl Pyrolysis* **48** 35 (1998)
- 11 A Kawauchi *J Surf Deterg* **2** 79 (1999)
- 12 T Uchiyama and A Kawauchi *J Surf Deterg* **2** 331 (1999)
- 13 J D Knight and R House *J Am Oil Chem Soc* **36** 195 (1959)
- 14 H L Lew *J Am Oil Chem Soc* **44** 359 (1967)