

## 界面活性剤

### 1 はじめに

界面活性剤は、物質の界面に作用しその性質を変化させることで、乳化や分散などのユニークかつ優れた機能を発現することから、洗浄剤や化粧品、医薬品、食品などの幅広い分野で利用されている。特に身近な例としては、身の回りの衛生に関連する分野が挙げられる。身体、衣類、住居などを効率的に洗浄し、清潔で健やかな環境を整えるための製品においても、界面活性剤はきわめて重要な役割を果たしている。また、塩化ベンザルコニウムに代表される一部の界面活性剤は、殺菌性能やウイルス不活化能を有しており、手指の消毒<sup>1)</sup>、口腔内細菌やバイオフィルムの洗浄<sup>2)</sup>、食卓の除菌などを目的とした製品に使用されている。

一方、工業的に使用される界面活性剤の多くは、疎水基（一般的には  $C_8 \sim C_{18}$  のアルキル基）や親水基（エチレンオキシド (EO,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ ) 鎖など）、あるいはその両方に鎖長が異なる同族体や構造異性体を含む複雑な混合物となっており、その組成のわずかな違いによって、親疎水性や臨界ミセル濃度 (CMC) に代表される物性、ひいては洗浄力などの機能が大きく変化する。また、製品の品質や機能を担保するためには、配合された界面活性剤が設計通りの濃度で存在することを確認する必要がある。そのため、界面活性剤の組成や製品中での濃度を精確に分析することは、非常に重要である。そこで、本稿では界面活性剤の組成分析法、および定量分析法について概論する。

### 2 HPLC による組成分析

複雑な混合組成物である界面活性剤の分析には、各種クロマトグラフィーが有効である。界面活性剤の多くは難揮発性であるため、中でも高速液体クロマトグラフィー (HPLC) がよく使用される。一例として、最も代表的な非イオン性界面活性剤であるポリオキシエチレンアルキルエーテル (POE-AE) の組成分析について述べる。

POE-AE はアルキル鎖長と EO 鎖長の両方に鎖長分布を有するため、含有する成分数は存在する各鎖長の組み合わせに相当する。したがって成分数が非常に多く、さらに同族体の物性は類似しているため、一般的な HPLC ですべての成分を分離することは困難である。このような場合、特定の同族体の分離抑制技術である臨界点クロマトグラフィー (LCCC) を用いた二次元

HPLC が有効である。例えば、一次元目では EO 鎖長が異なる成分は分離をさせず、アルキル鎖長の違いによってのみ分離する LCCC 条件で測定する。二次元目では各ピーク画分を EO 鎖長の違いによって精密に分離できる条件で測定すれば、全成分の分離を達成し、組成を明らかにすることができる。この手法は、同族体の種類がさらに多くなる POE-ポリオキシプロピレンアルキルエーテル (POE-POP-AE) の組成分析にも適用可能である。

### 3 SFC による組成分析

移動相に二酸化炭素などの超臨界流体を用いる超臨界流体クロマトグラフィー (SFC) は、HPLC よりも有機溶媒の使用量を大きく削減できるため、環境配慮型の分析法として注目されている<sup>3)</sup>。超臨界流体の粘性は液体に比べて格段に低いため HPLC よりも理論段数が向上し、カラムの背圧が大幅に減少することから、カラムの伸長によるさらなる分離能向上も可能である。

界面活性剤の分析においても、SFC の高い分離能は有効に活用できる。また、SFC でも ODS 基などを結合した逆相系の固定相がよく使用されるが、炭素含有率やエンドキャッピングの有無などが分離性能に及ぼす影響は HPLC よりも大きく、固定相や移動相組成を最適化すれば、非常に複雑な組成を持つ POE-POP-AE でさえも、SFC では一度の測定で組成分析を行うことができる (図 1)。

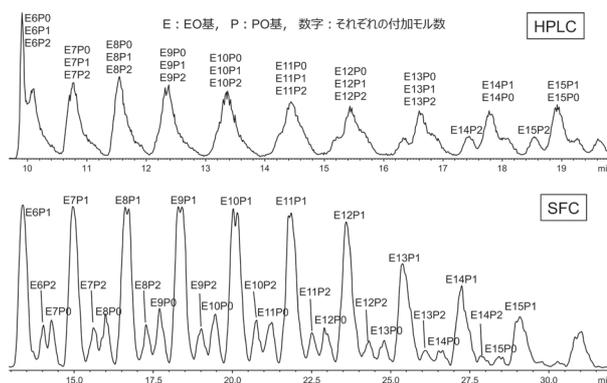


図 1 POE-POP-AE のクロマトグラム (一部)

### 4 LC/MS/MS による構造解析

界面活性剤の分子構造は CMC など様々な物性に影響を与える。POE-POP-AE の場合を考えると、EO 基とプロピレンオキシド (PO,  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-$ ) 基の付加モル数が同じであっても、それらの配列の違いで

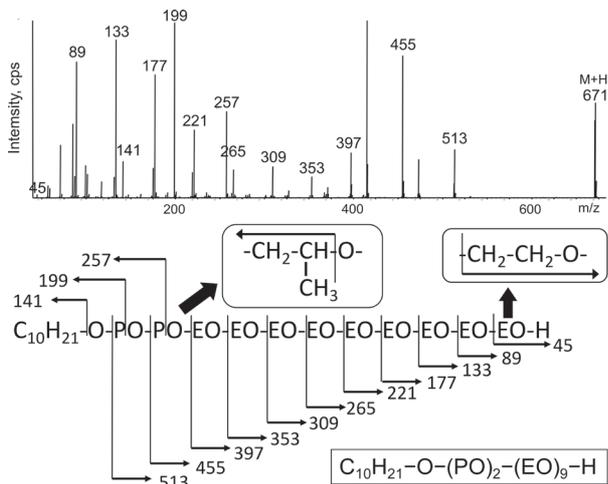


図2 MS/MS スペクトルによる POE-POP-AE の構造解析の一例

物性は大きく変化するため、その解析は重要である。

LCCC や SFC の検出器として質量分析計を用いると、分離された各成分の質量情報（プリカーサーイオン）が得られる。さらに各プリカーサーイオンのプロダクトイオンスキャンを行うと、EO-PO 鎖がアルキル基側と末端基（水酸基）側から順に開裂した複数のフラグメントイオンが検出される<sup>4)</sup>。これらを解析することで、アルキル鎖長や EO 基と PO 基の付加モル数だけでなく、それらの配列も含めた構造解析が可能である（図2）。

## 5 内標準物質を添加した NMR による定量

イオン性界面活性剤の定量には、メチレンブルーを指示薬とした分相滴定法（Epton 法）が ISO 法などで広く用いられ、非イオン性界面活性剤では、吸光度法（比色法）のチオシアン酸コバルト法などが知られている。しかし、これらの分析法は操作が煩雑で測定にかなり時間を要し、操作に対する熟練が必要となる。HPLC などでも有用ではあるが、測定対象と組成の等しい標準品を入手することが難しく、精確な定量を行うことは困難な場合も多い。

一方、核磁気共鳴（NMR）は構造解析を目的として用いられることの多い手法であるが、NMR で観測されるシグナルの強度はそれらに起因する核の数に比例する。したがって、測定試料に純度既知の内標準物質を一定量添加するだけで、定量対象と同じ標準物質を用いることなく化合物を定量できる。この手法を用いて、陰イオン性、陽イオン性、非イオン性、および両性界面活性剤を高精度かつ迅速に定量することが可能である<sup>5)6)</sup>。

また、実際の製品系では数種類の界面活性剤が配合され、その他の添加剤も多数存在することから、目的成分を精確に定量するためには溶媒抽出や吸着クロマトグラフィーなどの煩雑な前処理が必要なことも多い。NMR を用いれば、このような系に対しても測定溶媒などを検討し、定量対象に特徴的なシグナルが他成分のシグナル

と重ならない条件を見いだすことで、簡便かつ迅速に精確な定量を行うことができる<sup>7)</sup>。

## 6 まとめ

界面活性剤は非常に種類が多く、さらにアルキル鎖長や EO 鎖長などに鎖長分布を有する複雑な組成物である。近年では、高機能化や環境負荷低減などを目的に、次々と新しい界面活性剤の開発が行われており<sup>8)</sup>、その構造や組成はより複雑化する傾向にあるが、このような界面活性剤の効率的な利用や、製品の機能および品質をより高いレベルで保つために、分析技術もさらなる進化を遂げる必要があると感じている。より高い分離能を有する技術の開発を中心とした、今後の技術革新に注目していきたい。

## 文献

- 1) 徳原志徳美, 山本奈緒子: オレオサイエンス, **21**, 101 (2021).
- 2) 五味一博: 日本歯周病学会誌, **58**, 86 (2016).
- 3) A. Dispas, H. Jambo, S. André, E. Tyteca, P. Hubert: *Bioanalysis*, **10**, 107 (2017).
- 4) A. T. Jackson, J. H. Scrivens, J. P. Williams, E. S. Baker, J. Gidden, M. T. Bowers: *International Journal of Mass Spectrometry*, **238**, 287 (2004).
- 5) 小池 亮, 城 昭一, 東 美紀子, 脇阪達司: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **53**, 1125 (2004).
- 6) 小池 亮, 城 昭一, 東 美紀子, 脇阪達司: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **53**, 1133 (2004).
- 7) 小池 亮, 城 昭一, 東 美紀子, 脇阪達司: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **54**, 715 (2005).
- 8) 坂井隆也: オレオサイエンス, **20**, 417 (2020).

[花王株式会社 解析科学研究所 森内章博]