

含窒素ポリオキシエチレン系界面活性剤の分析法

2. ポリオキシエチレンアルキルアミド類について

田中 久 小林規矩夫 沼田 一

前報に引き続き含窒素ポリオキシエチレン系界面活性剤である、ポリオキシエチレンアルキルアミド（以下POE-AAと略す）類の環境試料（水質、底質）に対する分析法を検討した。POE-AA類は、一般の非イオン界面活性剤と類似した性質をもち、構造的にはポリエチレングリコール脂肪酸エステルに似ているが、脂肪酸エステルに比べ加水分解に対する安定性が高く、金属加工油、ワックス、シリコン油などの乳化剤として、また繊維の染色助剤、顔料の分散剤、ラテックスの添加剤として使用されている。

分 析 法

1. 分析法要旨

水試料については、酢酸エチルで抽出し、この抽出物をアルカリ分解処理後ジクロルメタンで再び抽出した。この抽出物について、陰・陽イオン交換樹脂カラムおよびシリカゲルカラムを用いて、妨害成分を除去し、塩酸・メタノール試薬を加えて加熱し、生成した脂肪酸メチルエステルをGC-FIDで測定した。この反応は図1に示したとおりである¹⁾。底質試料については、アルカリ分解後のジクロルメタン抽出物について以下水質試料と同様に操作した。

2. 分析法フローチャート

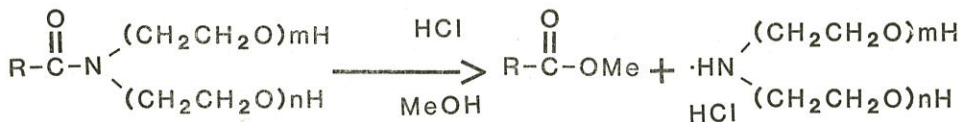
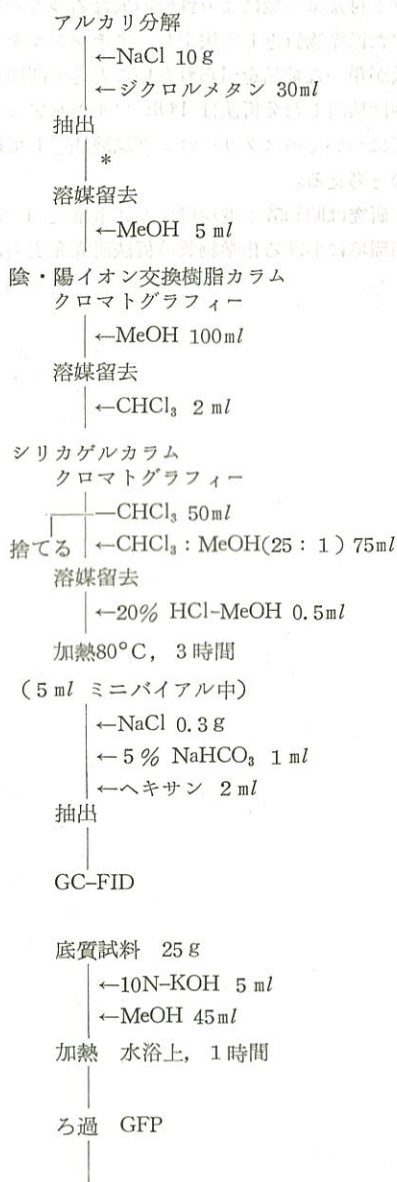
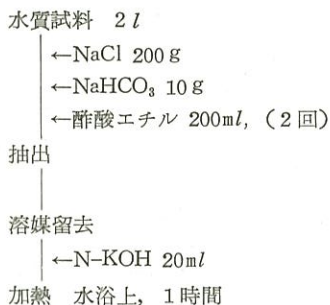


図1 反応式

溶媒留去

5 ml ミニバイアル (タフボンドディスク付)

←NaCl
←ジクロロメタン 30ml

抽出

*

以下水質と同様に操作

結 果

検量線およびガスクロマトグラム(標準物質, TAMDS-4)を図2, 図3に示した。

3. GC-FID測定条件

充てん剤: 1.5%OV-1 Chromosorb W 60/80

カラム: 3mmφ×1m ガラスカラム

カラム温度: 150°C→200°C 20°C/min

窒素流量: 40ml/min 注入口温度: 280°C

注入量: 2 μl

2. 反応条件の検討

市販 POE-AA(TAMDS-4) について, 塩酸・メタノール試薬の添加量, 加熱時間, 加熱温度について検討した結果表1に示すように, 試薬量 0.5ml, 加熱時間 3時間, 加熱温度 80°C で反応は十分進行した。

4. 標準液の調製

ステアリン酸メチルエステル, およびパルミチン酸メチルエステルをヘキサンに溶解し, 0.1mmol 標準液を調製した。また, 市販 POE-AA 類としては, ニッコール TAMDS-4(日光ケミカルズ工業㈱)を用いた。

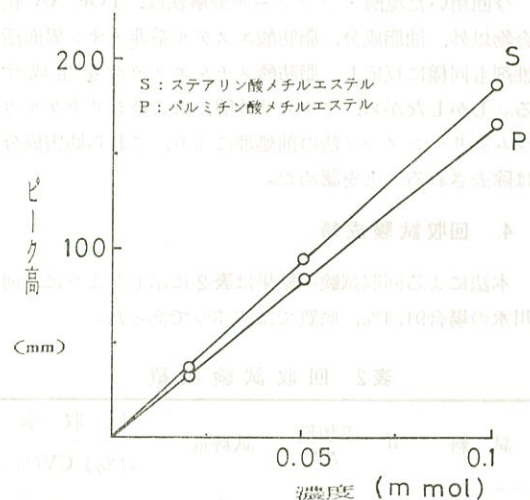


図2 検量線

5. 試薬および器具

塩酸・メタノール試薬: 冷メタノールに乾燥 HCl ガスを導入し, 20%塩酸・メタノールとして用いた。

陰・陽イオン交換樹脂: ダウエックス 50W-X8, ダウエックス 1-X8 を文献²⁾により精製した。

リアクティ・サーモヒーター: ピアス化学(株)製

サンプル・コンセントレーター

シリ・サーモヒーター

S: ステアリン酸メチルエステル
P: パルミチン酸メチルエステル

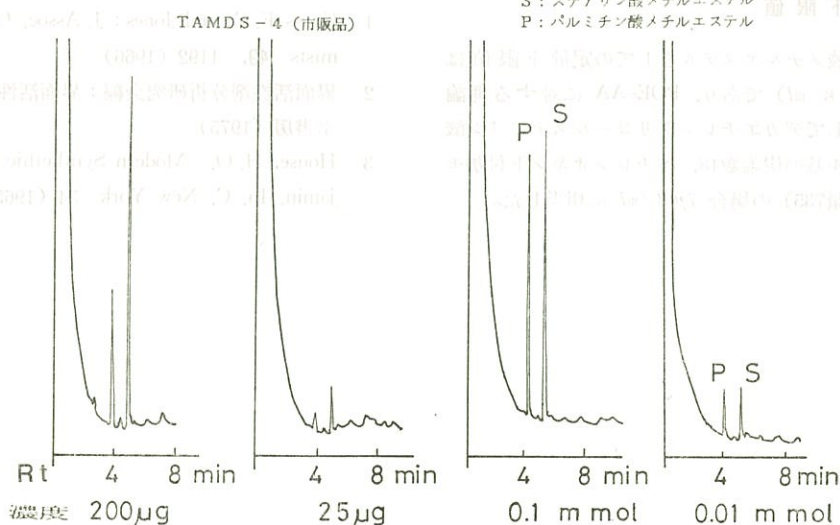


図3 ガスクロマトグラム

表1 反応条件の検討

試薬量 (ml)	0.2					0.5					1.0	
時間 (hr)	1	2	3	4	6	1	2	3	4	6	1	
n	3	1	1	1	1	3	1	3	1	1	1	
温度 (°C)	80	0.57	0.78	0.84	0.93	0.99	0.70	0.85	1.00*	1.01	1.00	—
	100	—	—	—	—	—	0.98	—	1.00	—	—	0.90

注1) ステアリン酸メチルエステルピーク高の比率 (*標準ピーク高)

注2) 試料: TAMDS-4 1,000 μ g

3. 妨害成分の影響

今回用いた塩酸・メタノール分解法は、POE-AA 化合物以外、油脂成分、脂肪酸エステル系非イオン界面活性剤も同様に反応し、脂肪酸メチルエステルを生成する。しかしながら、アルカリ分解、およびシリカゲルカラムクリーンアップ法の前処理により、これら妨害成分は除去されることを認めた。

4. 回収試験成績

本法による回収試験の結果は表2に示したように、河川水の場合91.4%、底質では83.3%であった。

表2 回収試験成績

試料	n	添加量 μ g	試料量	回収率	
				\bar{x} (%)	CV(%)
精製水	4	200	2 l	84.7	4.95
河川水	5	200	2 l	91.4	5.68
底質	4	200	20 g	83.3	5.27

5. 定量下限値

ステアリン酸メチルエステルとしての定量下限値は0.01mmol (3 μ g/ml) であり、POE-AA に対する理論的標準物質としてデカエチレングリコールステアリン酸アミド (アキル基の炭素数18, エチレンオキシド付加モル数10, 分子量735) の場合 7 μ g/ml に相当した。

ま と め

POE-AA 型非イオン界面活性剤については、基本的に第1級、または第2級のポリオキシエチレンアルキルアミンとして分析することが望ましい。このことから、House³⁾によつて述べられている水素化リチウムアルミニウム還元によるアミド体の解裂法を採用、これによつて生成するアミン体について、TMS化による方法の検討を行つたが良好な結果は得られなかった。このため、今回塩酸・メタノール分解法によるアミド体の解裂、および生成脂肪酸エステルを分析する方法について検討を行った。このことから環境試料中の POE-AA 型非イオン界面活性剤のスクリーニング試験法としては、アルカリ分解法ならびに陰・陽イオン交換樹脂カラム、シリカゲルカラムによるクリーンアップ法の採用により、十分適用し得るものと考えられる。

なお、本研究は昭和57年度環境庁委託事業として行い、第6回環境における化学物質分析法研究発表会において発表した。

文 献

- Gross F. C. and Jones: J. Assoc. Offic. Agr. Chemists 49, 1192 (1966)
- 界面活性剤分析研究会編: 界面活性剤分析法 108, 幸書房 (1975)
- House, H. O.: Modern Synthetic Reactions, Benjamin, In, C. New York 34 (1965)