

## II-7. 非イオン界面活性剤の分析法

### 7.1 界面活性剤

界面活性剤は水に対して強い表面活性を有し、溶液中において臨界ミセル濃度以上でミセルのような会合体を形成する物質である。すなわち、界面活性剤は、分子中に油に溶解性のある親油基と水に親和性のある親水基をもった両溶解性物質である。

界面活性剤は、親水基のイオンの性質により、水中でマイナスに解離する陰イオン界面活性剤（アニオン界面活性剤）、水中でプラスに解離する陽イオン界面活性剤（カチオン界面活性剤）、pHによりマイナス又はプラスに解離する両イオン界面活性剤、親水基がマイナスイオンにもプラスイオンにも電離しない非イオン界面活性剤に分類される。

界面活性剤は、両溶解性を利用し、乳化剤、洗浄剤などとして繊維工業、紙パルプ工業、合成ゴム・合成樹脂、農薬工業、食品工業、化粧品工業、金属工業、石油工業、土木・建築工業、医療、家庭用洗剤、台所用洗剤などに広く利用されている。目的により、単独あるいは数種類が配合されて使用されている。表 II.7.1 に界面活性剤の構造による分類と主たる用途について示した。

#### 1) 非イオン界面活性剤

非イオン界面活性剤（中村，1998）の親水性は水酸基（-OH）やエーテル結合（-O-）によるものであるが、これらは水中で解離しないため、他のイオン解離する界面活性剤の親水基に比べて親水性はかなり弱い。非イオン

界面活性剤の親水性は、水酸基やエーテル結合がいくつか集まり発揮しており、1個の親水基で親水性を発揮する陰イオン界面活性剤や陽イオン界面活性剤とこの点が大きく異なる。

非イオン界面活性剤の特徴は、他のイオン性界面活性剤と相溶性があり、他のイオン性界面活性剤と併用できること、安全性も比較的高いこと、淡色のものが通常水に含まない状態で製造でき、特殊なものを除いて経済性に優れている、などである。年々使用量が増加してきており、最近では硬水でも効果が変わらない、低温での洗浄性が良好である、水が含まれないので濃縮処方に配合できるなどの理由で、非イオン界面活性剤の中でもポリオキシエチレンアルキルエーテルを洗剤処方に組み込むことが欧米および日本で盛んになってきている。



図 II.7.1 ポリオキシエチレン型非イオン界面活性剤の一例（ポリオキシエチレンアルキルエーテル）

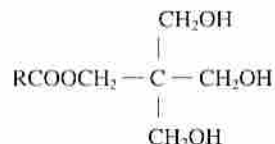


図 II.7.2 多価アルコール型非イオン界面活性剤の一例（ペンタエリスリトール脂肪酸モノエステル）

表 II.7.1 非イオン界面活性剤の分類

化学構造		界面活性剤	略号	主な用途
多価アルコール脂肪酸エステル型	グリセリンエステル型	モノグリセリド	MG	食品添加物
		ジグリセリド	DG	
		レシチン	LC	
	ソルビタンエステル型	ソルビタン脂肪酸エステル	SPAN	食品添加物
	ショ糖脂肪酸エステル型	ショ糖脂肪酸エステル型	SE	食品添加物
グルコシド型	アルキルグルコシド	AG	洗剤, シャンプー	
ポリオキシエチレン型	脂肪酸エステル型	ポリオキシエチレン・ソルビタン脂肪酸エステル	Tween	食品添加物
		ポリオキシエチレン脂肪酸エステル	PEG	化粧品基剤
	エーテル型	ポリオキシエチレンアルキルエーテル	POER	洗剤
		ポリオキシエチレンアルキルフェニールエーテル	POEP	洗剤, 医薬品
アミンアミド型	ジエタノールアミン	牛脂またはヤシ油脂肪酸ジエタノールアミン	DEA	シャンプー, 洗剤
	アミノオキシド	アルキルジメチルアミノオキシド	AO	身体洗浄剤



図 II.7.3 脂肪酸アルカノールアミドの例

## 2) 非イオン界面活性剤の分類

非イオン界面活性剤は親水基の種類により、ポリオキシエチレングリコール型と多価アルコール型に大別される。

ポリオキシエチレングリコール型非イオン界面活性剤は反応性のある水素原子を有する疎水基原料にエチレンオキシドを付加させて作られている界面活性剤である。分子中の親水基としてエーテル結合と水酸基の両方(-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)を有しているが、水酸基は末端の1個だけであり、親水性は主としてエーテル結合による。したがって疎水基1個あたりの付加モル数が多いほどエーテル結合が多くなるので、親水性が大きくなり水に溶けやすくなる。

疎水基原料にはヤシ油還元(C12~C14)アルコールや牛脂還元アルコール(C16~C18)などの天然高級アルコール、天然アルコールと同一の組成をもつチーグラールアルコール、メチル分岐をもつ成分を含む改良オキソアルコール、分子の中ほどに水酸基をもつセカンダリーアルコールなどが合成高級アルコール、ノニルフェノール、ドデシルフェノール、オクタシルフェノールなどのアルキルフェノールなどが用いられている。

ポリオキシエチレングリコール型非イオン界面活性剤の構造はエーテル結合によっているため、酸、アルカリに比較的安定であるが、脂肪酸にアルカリ触媒でエチレンオキシドを付加させたり、脂肪酸とポリエチレングリコールと直接エステル化して合成されるポリエチレングリコールエステル型非イオン界面活性剤は、疎水基と親水基がエステル結合で結ばれているので、加水分解に弱い。ポリエチレングリコールエステル型非イオン界面活性剤は一般に浸透性、洗浄力はポリオキシエチレングリコール型非イオン界面活性剤に比較して劣り、主として乳化分散剤、繊維用油剤、染色助剤などとして使用される。

多価アルコール型非イオン界面活性剤は、グリセロール、ペンタエリスリトール、ラウリン酸モノグリセライド、ステアリン酸モノグリセライド、ソルビット、ショ糖などの多価アルコールに高級脂肪酸のような疎水基がエステル結合したもので、疎水基に水酸基が多く結合されており、これが親水性に寄与している。多価アルコール型非イオン界面活性剤は、水に完全に溶解するものは少なく、水中でエマルジョンになる程度の親水性しかない。

多価アルコール型非イオン界面活性剤は、浸透剤、洗

剤としてはほとんど使用されることはなく、繊維油剤、乳化剤などの配合基材として用いられる。エステル結合の代わりにアミド結合した脂肪酸アルカノールアミドも多く合成されている。脂肪酸アルカノールアミドは水に溶けやすく、洗浄性、泡安定性に優れている。

## 7.2 油 処 理 剤

油処理剤は、海上に流出した石油類を処理するための溶剤と界面活性剤を主剤とした化学品(界面活性剤研究会, 1980, 海上災害防止センター, 1996)であり、集油剤、沈降剤、凝固剤、乳化分散剤などのタイプがあるが、実際には乳化分散剤以外にはほとんど使用されていない。日本においては、1973年運輸省官房長通達(昭48.2.2 官安21号)「流出油処理剤の使用基準について」、1974年海洋汚染防止法施行規則第33条の規定に基づく、運輸省船舶局よりの「油処理剤性能基準」(船査第563号)により、規格が定められ、同時に使用基準が定められている。

油処理剤は60~90%(通常70~80%)が溶剤、10~40%(通常20~30%)が界面活性剤から構成される。界面活性剤は油を牛乳状に水中油滴型に乳化させる作用を有し、溶剤は油の粘度を低下させ、界面活性剤と油をよくなじませる働きをする。油処理剤は一般に流出油量に対して20~30%程度使用することが推奨されている。

油処理剤で処理された流出油のエマルジョンは通常深さ3m以下には沈まず海面に広く拡散する。また、このようなエマルジョンは水中油滴型であるので船や岩肌に着着しにくくなり、さらには油の表面積が非常に増大するため水中の微生物による分解や大気による酸化分解が大いに促進される。海浜の汚染防止効果も大きい。したがって油処理剤の使用は、流出油を物理的に回収できない場合の次善の策として有効な手段であるといわれている。

油処理剤の具備すべき条件およびその規格基準を下記に示した。溶剤は主としてノルマルパラフィンが用いられ、界面活性剤としては、毒性が少なくかつ流出油の乳化分散性に優れ、溶剤との相溶性がよく冬季でも固化沈殿しないことから非イオン界面活性剤が用いられている。当初エーテル型非イオン界面活性剤が使用されていたが、水生生物への影響が強いので、現在はエステルエーテル型の非イオン界面活性剤が使用されている。特に乳化分散性に優れ、魚毒性の低いポリエチレングリコールオレイン酸エステルやポリオキシエチレンソルビタンオレイン酸エステルが主として用いられている。脂肪酸ア



表 II.7.2 市販されている油処理剤

承認日	承認番号	種 類	申 請 者	住 所
50. 12. 10	P-255	ニチエース 1500K	日栄工業(株)	伊勢原市鈴川18番地
50. 12. 10	P-256	シーグリーン 805	松本油脂製菓	大阪府八尾市洪川町2-1-3
50. 12. 10	P-257	ネオス AB 2000	(株)ネオス	神戸市中央区加納町6-2-1
50. 12. 10	P-258	ネオス AB 3000	(株)ネオス	神戸市中央区加納町6-2-1
50. 12. 10	P-259	ミラクル KS-3000S	片山化学工業	大阪市東淀川区東淡路2-10-15
50. 12. 10	P-260	ミラクル KS-3000	片山化学工業	大阪市東淀川区東淡路2-10-15
50. 12. 10	P-261	トーホーカクタスクリーン L-1	東邦チタニウム(株)	港区虎ノ門1-26-6
50. 12. 10	P-262	マリンスター	山佐化学(株)	港区新橋2-21-1-501
50. 12. 10	P-264	YUNISOL FL (70)	日本油化工業(株)	横浜市中区海岸通3-9
50. 12. 10	P-265	メールクリーン 101A	東邦千葉化学工業	中央区日本橋人形町1-2-5
50. 12. 10	P-266	ニッサンメタリックス	日本油脂(株)	千代田区有楽町
50. 12. 10	P-267	コーストガード S-101	丸菱油化工業(株)	大阪市八北区芝田2-1-8
50. 12. 10	P-268	ポートクリーン A	瑞穂化学工業(株)	京都市南区土島羽
50. 12. 10	P-269	メールクリーン 505	タイホー工業(株)	港区高輪2-21-44
50. 12. 10	P-282	シークル N-800	第一工業製菓	京都市下京西7条東久保町55
50. 2. 17	P-282	ヤマトクリーン S-480	第一工業製菓	京都市下京西7条東久保町55
51. 4. 7	P-294	ユカイ A	山佐化学(株)	港区新橋2-21-1-501
51. 6. 10	P-296	ON-100	中野油脂研究所	下関市大字形山字中原297-1
51. 10. 15	P-317	シンヨースティック OB-507	新東洋化学工業	横浜市磯子区上中黒385-1
51. 10. 15	P-318	スノーラップ E12000	日産化学工業(株)	千代田区神田錦町1371
51. 10. 15	P-319	スーパーエマルジョン OX-20	呉協同機工(株)	福岡県田川郡川崎町大字川崎1
51. 10. 15	P-320	スーパーエマルジョン OX-20B	呉協同機工(株)	福岡県田川郡川崎町大字川崎1
51. 12. 1	P-325	S・O・R	同和化学(株)	横須賀市内川1-6-2
51. 12. 10	P-323	パーケム DLT-100	日本パーカライジング	中央区日本橋2-16-8
51. 12. 10	P-323	パーケム DLT	日本パーカライジング	中央区日本橋2-16-8
51. 2. 25	P-331	D・K-ゾル 1 型	第一化成産業(株)	千代田区神田神保町3-7-1
51. 2. 25	P-332	D・K-ゾルニュー 2 型	第一化成産業(株)	千代田区神田神保町3-7-1
52. 8. 15	P-369	シェル分散剤 LT	第一工業製菓(株)	京都市下京区七条東久保55
52. 12. 5	P-374	ハイトロン #3A	三洋化成工業(株)	京都市東山区
52. 12. 5	P-375	オイルクリーナー H	三洋化成工業(株)	京都市東山区
52. 12. 26	P-376	リング OSD-300	横浜油脂工業(株)	横浜市西区南浅間町1-1
53. 7. 28	P-395	ミラクル KS-3000	片山化学工業研究所	大阪市東淀川区東淡路2-10-15
54. 8. 14	P-417	ニッカサンクリーン E-700	日華化学工業(株)	福井市文京4-23-1
55. 8. 15	P-423	リング OSD-300L	横浜油脂工業(株)	横浜市西区浅間町1-1
55. 8. 15	P-424	トーホーカリタスクリーン L-10	東邦チタニウム(株)	港区虎ノ門1-26-6第17森ビル
56. 8. 7	P-428	D・K ゾル SP 型	第一化成	千代田区神田神保町
57. 6. 29	P-432	メールクリーン 201A	東邦千葉化学工業	中央区日本橋人形町1-2-5
58. 1. 17	P-435	YUNISOL FL (100)	日本油化工業(株)	横浜市中区海岸通3-9
58. 3. 9	P-436	トーホーカクタスクリーン L-10A	東京ファインケミカル(株)	千代田区南幸町1-2-2
59. 9. 3	P-443	ネオス AB-H	(株)ネオス	神戸市中央区加納町6-2-1
60. 2. 6	P-444	シーグリーン DC-6	松本油脂製菓(株)	大阪府八尾市洪川町6-2-1
62. 6. 11	P-453	トーホーカリタスクリーン H-10	東京ファインケミカル(株)	千代田区南幸町1-2-2
62. 6. 11	P-454	ガモゾール・LT-A	富士化成工業(株)	中央区八重洲1-8-17
62. 6. 11	P-454	ガモゾール・コンク・C-100	富士化成工業(株)	中央区八重洲1-8-17
62. 7. 29	P-458	YUNISOL FL (100)	日本油化工業(株)	横浜市中区海岸通3-9
62. 11. 20	P-464	メールクリーン 707	タイホー工業(株)	港区高輪2-21-14
2. 5. 11	P-492	フォーアイトシークリン EM-3116	東邦千葉化学工業	中央区日本橋人形町1-2-5
2. 5. 29	P-494	エマルゾ N-1990	東邦千葉化学工業	中央区日本橋人形町1-2-5
3. 4. 24	P-497	YCC-ブルークリーン	第一工業製菓(株)	京都市下京区七条東久保町55
9. 2. 024	P-536	D1128	タイホー工業(株)	港区高輪2-21-44

海上災害防止センター、海上防災事業者協会編：海上防災ハンドブック（1996年9月）による。

ルカノールアミドは単独で使用されることはないが、これらと併用されることがある。陰イオン界面活性剤、陽イオン界面活性剤、両性界面活性剤、その他の非イオン界面活性剤は、毒性が強かったり、溶剤との相溶性が悪いなどにより使用されることはほとんどない。

#### 油処理剤の具備すべき条件

- 流出油に対する乳化分散性が優れていること
- 引火点が高いこと
- 粘度が低く使用が簡便であること
- 海産生物に対する毒性が少ない
- 生分解性が良好であること

#### 油処理剤の規格基準

- (海洋汚染防止型式承認規則、官報運輸省令第36号第35条の5(1983))
- 引火点：61°C以上
- 動粘度：30°Cで50 cst以下
- 乳化率：規定の条件で静置開始後30秒で60%以上、10分で20%以上
- 界面活性剤の生分解性：振とう培養法で生分解開始後7日目の値と8日目の平均が90%以上
- 対生物毒性：スケルトネマコステータム(珪藻)が100 ppm(容積比)1週間で死滅しない。
- ヒメダカのTL<sub>m</sub>(24 hr)が3000 ppm(容積比)以上

### 7.3 非イオン界面活性剤の分析法

#### 1) 分析法の概要

環境試料中の非イオン界面活性剤の測定法としては、テトラチオシアナトコバルト(Ⅱ)酸吸光光度法(JIS, 1998)、臭化水素酸分解法(環境庁環境保健部環境安全課, 1998)、ヨウ化ビスマス塩法などがある。

テトラチオシアナトコバルト(Ⅱ)酸吸光光度法は水質試料に適用され JIS K 0102: 1998「工場排水試験方法」に記載されている。これは非イオン界面活性剤とテトラチオシアナトコバルト(Ⅱ)酸アンモニウムとの錯体をベンゼンで抽出して、紫外部の吸光度を測定し、ヘプタオキシエチレンドアシルエーテルを標準物質として作成した検量線を用いて定量する方法である。

臭化水素酸分解法は、非イオン界面活性剤が臭化水素酸と反応して発生する臭化エチレンを GC/FID で測定する方法である。環境庁環境保健部環境安全課「平成9年度化学物質開発調査報告書」(平成10年7月)の非イオン界面活性剤では、水質、底質、生物を試験対象とし、本法を基本としてより精度の良い GC/MS を用いて分析を行っている。

ヨウ化ビスマス法はヨーロッパ中心に実施されている方法で、酢酸エチルによる予備抽出、錯塩沈殿を酒石酸

塩溶液に溶かし、電位差滴定で定量する方法である。

いずれの方法も非イオン界面活性剤のポリオキシエチレン基との反応を応用したものである。非イオン界面活性剤にはポリオキシエチレン基を有していないものもあるが、単独で使用されることはまれであり、また、非イオン界面活性剤の中で、ポリオキシエチレン基を有するものの生産量は圧倒的に多く、環境試料中に存在しているほとんどの非イオン界面活性剤はポリオキシエチレン基を有していると考えられる。したがって、ポリオキシエチレン基を指標とする上記の分析法は非イオン界面活性剤の分析法として妥当であろう。

#### 2) 環境試料中の非イオン界面活性剤の定量法

環境試料中の非イオン界面活性剤定量法として、広く用いられており、公定法であるテトラチオシアナトコバルト(Ⅱ)酸吸光光度法と非イオン界面活性剤の選択的かつ微量分析法である臭化水素酸分解法について記述する。

##### (1) テトラチオシアナトコバルト(Ⅱ)酸吸光光度法(JIS, 1998)

適用範囲：水質試料

定量範囲：非イオン界面活性剤  $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_7\text{H}]$  0.1~2 mg

繰返し分析精度：変動係数で3~10%

##### ① 試薬

水：JIS K 0557 に規定する A3 の水

塩酸(1+1)：JIS K 8180 に規定する塩酸を用いて調製する。

水酸化ナトリウム溶液：試薬特級の水酸化ナトリウムを用いて 40 g/l の濃度になるように調製する。

テトラチオシアナトコバルト(Ⅱ)酸アンモニウム溶液：JIS K 900 に規定するテトラチオシアナトコバルト(Ⅱ)酸アンモニウム 310 g と JIS K 8552 に規定する硝酸コバルト(Ⅱ)六水和物 140 g とを水に溶かして 500 ml とする。これを分液漏斗 1000 ml に移し、JIS K 8858 に規定するベンゼン 50 ml を加えて激しく振り混ぜて放置する。ベンゼン層を捨て、再びベンゼン 50 ml を加えて振り混ぜ放置する。ベンゼン層を捨てた後に、水中のベンゼン微粒子を除くために、水層を乾いたろ紙でろ過する。

塩化ナトリウム：JIS K 8150 に規定するもの。

硫酸ナトリウム：JIS K 8987 に規定するもの。

エタノール(95)：JIS K 8102 に規定するもの。

エタノール(1+1)：水1容に、エタノール(95%)1容を加えて調製する。

ベンゼン：JIS K 8858 に規定するもの。

強酸性陽イオン交換樹脂：低架橋度(ジビニルベンゼン含量4~6%)で粒子径300~1180 μmのもの。



R-Na 形。

強塩基性陰イオン交換樹脂 (I 形)：低架橋度 (ジビニルベンゼン含量 4 ~ 6 %) で粒子径 300 ~ 1180  $\mu\text{m}$  のもの。R-Cl 形。

非イオン界面活性剤標準溶液 [0.1 mg $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_7\text{H}/\text{ml}$ ]：ヘプタオキシエチレンドデシルエーテルをその 100% に対して 0.100 g はかりとり、水に溶かして全量フラスコ 1000 ml に移し入れ、水を標線まで加える。使用時に調製する。

## ② 器具及び装置

### 分液漏斗

イオン交換樹脂カラム：強酸性陽イオン交換樹脂と強塩基性陰イオン交換樹脂 (I 型) とを体積比で 1:2 になるようにとる。水を加えてよく混合しながら、気泡が混入しないようにガラス管に充てんし、イオン交換樹脂柱の高さを約 200 mm に調節する。エタノール (1+1) 100 ml を流す。このイオン交換樹脂カラムは、数回繰り返し使用してもよい。

光度計：分光光度計

吸収セル：石英ガラス製又はこれと同等の品質のもの。

## ③ 前処理

- ・試料 100 ml をとり、エタノール (95) 100 ml を加えて振り混ぜる。
- ・この溶液をイオン交換樹脂カラムに 10 ~ 15 ml (L-樹脂・h) で流し、流出液をビーカー 500 ml に受ける。
- ・イオン交換樹脂カラムのイオン交換樹脂の上部に液面が近づいたら、エタノール (1+1) 100 ml を少量ずつ加え、イオン交換樹脂カラム内の試料を流出させる。流出液はビーカー 500 ml に合わせる。
- ・流出液を水浴上で約 30 ml になるまで蒸発させる。
- ・放冷後、この溶液を全量フラスコ 100 ml に移し入れ水を標線まで加える。

## ④ 操作

- ・c. 前処理で調製した溶液の適量 ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_7\text{H}$  として 0.1 ~ 2 mg を含む) を分液漏斗 200 ml にとり、水で 100 ml とする。
- ・テトラチオシアナトコバルト (II) 酸アンモニウム溶液 15 ml と塩化ナトリウム 35 g とを加えて約 1 分間振り混ぜた後、約 15 分間放置する。
- ・ベンゼン 25 ml を加えて約 1 分間激しく振り混ぜ、放置する。水層を捨て、ベンゼン層をビーカーに移し、硫酸ナトリウム 5 g を加えて振り混ぜ脱水する。
- ・これを吸収セルに移し、水 100 ml について、同様の操作を行ったベンゼンを対照液とし、322 nm 付近の吸光度を測定する。
- ・空試験として前処理で調製した測定の用いたのと同量の溶液を 200 ml の分液漏斗に採取し、テトラチオシアナトコバルト (II) 酸アンモニウム溶液 15 ml の代わりに水 15 ml を用い、測定と同様の操作を行った後、ベンゼンを対照液として波長 322 nm 付近の吸光度を求め、試料について得た吸光度を補正する。
- ・検量線から非イオン界面活性剤の量を求め、試料中の非イオン界面活性剤の濃度 [mg  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_7\text{H}/\text{L}$ ] を算出する。

## ⑤ 検量線

非イオン界面活性剤標準液 [ $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_7\text{H}/\text{ml}$ ] 1 ~ 20 ml を分液漏斗 200 ml に段階的にとり、水を加えて 100 ml とし、試料と同様の操作を行って非イオン界面活性剤 [ $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_7\text{H}$ ] の量と吸光度との関係を作成する。

## ⑥ 分析法フローシート

以上の分析操作は図 II. 7.4 のフローチャートにまとめられる。

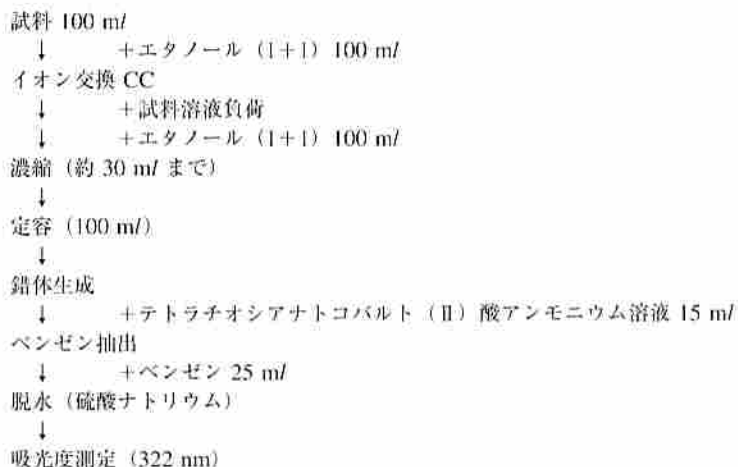


図 II. 7.4. テトラチオシアナトコバルト (II) 酸吸光度法の分析フロー

(2) 臭化水素酸分解法 (環境庁環境保健部環境安全課, 1998)

本分析法は水質試料, 底質および生物試料に適用できる。

① 試験概要

水質試料は酢酸エチル抽出を行い, 脱水後, 濃縮乾固し, 水/メタノール (1:1) に溶解して Sep Pak 陽イオン, 陰イオン交換樹脂, C18 で精製し, 臭化水素酸を反応させ生成した臭化エチレンをガスクロマトグラフ (GC) 又はガスクロマトグラフ-質量分析計 (GC/MS) で定量し, 標準物質のヘプタオキシエチレンドデシルエーテルとして表示する。底質及び生物試料は, メタノール抽出し, n-ヘキサン洗浄, 水を添加した後ガラス繊維ろ紙でろ過し, ろ液を水質試料と同様な操作で精製し定量する。この分析法では, 非イオン系界面活性剤のうちポリオキシエチレン型の非イオン界面活性剤が測定できる。本法の検出限界と表 II.7.3 に示した。

表 II.7.3 臭化水素酸分解法の検出限界

試料	試料量	検出限界	定量限界
水質	1 l	2.5 µg/l	8.2 µg/l
底質	20 g	38 µg/Kg	

② 試薬

ヘプタエチレングリコールモノドデシルエーテル: 和光純薬工業 (株) 特級

エマルゲン108: 花王 (株) 製

TAMDS-4, ポリオキシエチレンステアリン酸アミド, TAMNS-10, ポリオキシエチレンステアリアルアミン: 日光ケミカルズ (株) 製

p-キシレン-d<sub>10</sub>: CAMBRIDGE ISOTOPE LABORATORIES社 (CIL) 製

メタノール, 酢酸エチル, 無水硫酸ナトリウム, 塩化ナトリウム, n-ヘキサン: 残留農薬分析用

臭化水素酸, 酢酸: 試薬特級

精製水: Mili.Q SP.TOC. 超純水製造装置 (ミリポア社製) による精製水。妨害が生じる場合には, n-ヘキサンで2回洗浄して用いる。

陽イオン交換樹脂カートリッジカラム: Sep-Pak Plus Accell CM Cartridges (360 mg) Waters 社製

陰イオン交換樹脂カートリッジカラム: Sep-Pak Plus Accell QMACartridges (360 mg), Waters 社製

C18 カートリッジカラム: Sep-Pak PlusC18 Cartridges (360 mg), Waters 社製

ガラス繊維ろ紙: GF/F, Whatman 社製

③ 器具

ロータリーエバポレーター (恒温槽付き): 抽出液の濃縮に用いる。

振とう器: 液・液抽出に用いる。

マイクロシリンジ: 内標準液の添加及び GC/MS の注入に用いる。

注射筒: 固相カートリッジカラムを用いたクレンジングに用いる。

分液ロート (2 l, 200 ml), ビーカー (300 ml), ナス型フラスコ (300 ml), スピッツ型共栓付き試験管 (10 ml), 共栓付き試験管 (20 ml) 遠沈管 (100 ml), アンブル管 (5 ml), パスツールピペット: アセトンで洗浄し, 乾燥して用いる。

減圧ろ過装置: 底質および生物試料からの抽出操作における抽出液のろ過に用いる。

簡易型アンブル熔閉器: アンブルの溶接に用いる。

④ 試料の前処理

a. 水質

試料 1 l を 2 l の分液ロートに採取し, 塩化ナトリウム 100 g (注1) を加えて十分混合・溶解した後, 酢酸エチル 120 ml を加えて約10分間振とう抽出し, 十分静置して酢酸エチル層を採取する。水層は酢酸エチル 100 ml を用いて振とう抽出操作を更に1回繰り返す, 得られた酢酸エチル抽出液は 300 ml のビーカーに合わせ, 無水硫酸ナトリウムを用いて脱水した後, 300 ml のナス型フラスコに移して, ロータリーエバポレーターを用いて 30°C で減圧濃縮乾固し, 水/メタノール (1:1) 10 ml に溶解する。

b. 底質・生物

試料 20 g (注2) を 100 ml の遠沈管に採取し, メタノール 40 ml を加えた後, 振とう機で約10分間振とう抽出し, 3000 rpm で約5分間遠心分離し, メタノール層を 200 ml の分液ロートに移し替える。メタノール 40 ml で振とう抽出操作をさらに1回繰り返す, 遠心分離後メタノール層を分液ロートに合わせる。分液ロートに n-ヘキサン 30 ml を加えて振とうし, n-ヘキサン層は捨てる。この操作をさらに1回繰り返す (注3)。メタノール層に精製水約 70 ml 加えて振とうし, ガラス繊維ろ紙 GF/F でろ過をする (注4)。ろ紙を水/メタノール (1:1) 5 ml で2回洗浄する。

⑤ 試料液の調製

予めメタノール 20 ml で洗浄した (注5) 陽イオン交換樹脂・陰イオン交換樹脂・C18 カートリッジカラム (3個連結) に試料液を負荷し, 少量の水/メタノール (1:1) で数回濃縮容器を洗いながらカートリッジカラムに負荷する。C18 カートリッジカラムだけを取り出し, 硬質アンブルをセットした後, メタノール 4 ml を用いて目的物質を溶出する。溶出液は窒素ガスを吹き付けて濃縮・乾固する。臭化水素酸/酢酸 (1:1) 0.5 ml (注6) 添加し, アンブルをガスバーナーで熔閉し (注7), 乾燥機機中で 150°C, 2時間反応させる。冷却後,



アンプル管内の試料液を 20 ml 共栓試験管に少量の水で洗いながら移し替え、5 ml に定容する。ヘキサン 1 ml と内部標準液 10 µg/ml を 20 µl 加えて振とう抽出し、十分静置して n-ヘキサン層をバスターピペットで採取する。

#### ⑥ 空試料液の調製

試料と同量の精製水を用いて試料の前処理および試料液の調製の項に従った操作をして得た試料液を空試験液とする (注 8)。

#### ⑦ 標準液の調製

ペンタエチレングリコールモノドデシルエーテル 10 mg を精密に秤量し、メタノールに溶解して正確に 100 ml とし、100 µg/ml の標準原液とする。内標準物質 (p-キシレン-d<sub>10</sub>) 10 mg を正確に量りとり、n-ヘキサンに溶解して正確に 100 ml とし、100 µg/ml の標準原液とし、さらに n-ヘキサンで 10 倍希釈して 10 µg/ml の標準溶液とする。

GC 検量線用溶液 (5–25 µg/ml)、GC/MS 検量線用溶液 (0.05–5.0 µg/ml) は、メタノールを用いて希釈する。

#### ⑧ 標準液の臭化水素酸反応液の調製

検量線溶液も試料溶液の調製の項の臭化水素酸での反応以降の操作を同様に行い、検量線溶液とする。

#### ⑨ 測定

##### a. GC 条件

カラム：キャピラリーカラム VOCOL, 膜厚：3.0 µm  
長さ、内径：60 m × 0.75 mm

カラム温度：40°C (2分)–10°C/分–160°C

キャリアーガス：ヘッド圧 0.5 kg/cm<sup>2</sup> (定圧モード)

使用機種：島津製 GC-14A 型

検出器：FID, 温度 200°C

注入法：スプリットレス法

注入口操作条件：温度：150°C, バージ開始時間：1.5分

##### b. GC/MS 条件

カラム：キャピラリーカラム VOCOL, 膜厚：1.5 µm  
長さ、内径：60 m × 0.32 mm

カラム温度：50°C (2分)–10°C/分–200°C

キャリアーガス：2 ml/min (定流量モード)

使用機種：Automass50 (GC: HP5890)

注入法：スプリットレス法

注入口操作条件：温度：150°C, バージ開始時間：1.5分

インターフェース：温度：200°C

イオン化条件：EI 法イオン源温度：210°C

イオン化電圧：70eV (EI)

モニターイオン：臭化エチレン, M/Z 107, 109

p-キシレン-d<sub>10</sub> (内部標準物質),

M/Z 116

(水質)

試料 1 l

↓ +塩化ナトリウム 100 g

溶媒抽出

↓ +酢酸エチル 120, 100 ml

脱水 (無水硫酸ナトリウム)

↓

クリーンアップ (Sep-Pak CM-QMA-C18)

↓ +メタノール 120 ml (洗浄)

↓ 試料負荷

↓ +メタノール 4 ml (溶出)

濃縮乾固

↓

臭化水素酸反応 (硬質アンプル中 150°C 2時間)

↓ +臭化水素酸：酢酸 (1:1) 0.5 ml

溶媒抽出

↓ +内標準 (p-キシレン-d<sub>10</sub>)

GC/MS測定

図 II.7.5 臭化水素酸分解法の分析フロー

#### ⑩ 分析法フローシート

以上の分析操作は、図 II.7.5 に示されるフローチャートにまとめられる。

#### ⑪ 検量線

標準液 1 µl を GC 又は GC/MS に注入し、臭化エチレンの示すピーク面積又は臭化エチレンの示すピーク面積と内標準物質のピーク面積値の比を用いて検量線を作製する。

#### ⑫ 定量

試料液 1 µl を GC 又は GC/MS に注入し、得られた臭化エチレンの示すピーク面積又は臭化エチレンの示すピーク面積と内標準物質のピーク面積値の比から検量線によりヘプタエチレングリコールモノドデシルエーテル濃度に換算して定量する。

#### ⑬ 計算

以下の式により計算を行う。

計算値 (µg/l または µg/kg) = 検出量 (ng) × (最終液量 (ml) / 注入量 (µl)) × ((1 / 試料量 (ml または g)) × (1/1000))

#### ⑭ 検出限界および定量限界の求め方

現在の分析機器は、ノイズフィルターやインテグレーションのスムージング機能を持っているため、実務上ノイズの定義が困難であり、バックグラウンドから検出限界を決定することは困難な点がある。そこで、機器の応答の感度から検出限界および定量限界を求める。

応答値を R、濃度を C とした場合、感度は応答の勾配 dR/dC で示すことができる。機器分析においては応答の安定性を考慮する必要があり、感度 Y は次式のように定義される。ここで σ<sub>R</sub> は応答の精度を示す標準偏差である。

表 II.7.4 検出限界および定量限界の推定に用いたデータ

	水質			底質	
試料濃度 ( $\mu\text{g/l}$ )	10	20	30	検出限界推定値 ( $\mu\text{g/Kg}$ )	122.9
応答値 (X)	8.6	16.3	24.4	試料濃度 ( $\mu\text{g/Kg}$ )	500
標準偏差 ( $\sigma\text{R}$ )	0.2160	0.3559	0.6976	分析値 (X)	405
検出力 (Dn)	0.3996	0.6947	1.3646	標準偏差 (Sc)	12.0
検出限界 (Dx3)		2.459		検出限界 (DL)	37.8
定量限界 (Dx10)		8.196		96%信頼区間	24.2-83.3
普通分散 (Fd)		11.65			

$$Y = (dR/dC) \times (1/\sigma R)$$

感度 Y が大きいほど微量域まで検出できるので検出力 D は次式により求めることができる。

$$D = (1/\sqrt{n} \times Y) = t \times (\sigma R/\sqrt{n}) \times (dC/dR)$$

ここで、t は信頼度95%の t 分布の値であり、検出限界および定量限界は、それぞれ、D×3、D×10 と定められる。計算の具体的な例を表 II.7.4 に示した。

### (3) 臭化水素酸分解法の解説および問題点

#### ① 解説 (注釈は本文中に指示した箇所を示す。)

注1：海水試料の場合加えない

注2：遠心分離により間隙水を必ず除去する。

注3：メタノール層をヘキサンで洗浄し、中性成分を除去する。なお、メタノール層に精製水を添加した後、ヘキサン洗浄すると回収率が若干低下する。

注4：精製水 70 ml を添加すると、水に不溶性の成分が生成するため過を行う。

注5：ブランク値が高くなるためメタノールで洗浄する。

注6：酢酸由来のブランクがあるため開封後時間の経過した試薬は注意が必要である

注7：密封できたか十分確認する必要がある。密封が不十分だと乾燥機中で揮散してしまうおそれがある。

注8：試薬由来のブランクが非イオン界面活性剤として約 0.002 mg 程度検出されることがある。

注9：検出限界及び定量限界は「検出限界の定め方について」(昭和63年5月27日)により次のとおり算出した。

#### ② 分析上の問題点

本分析法は、非イオン界面活性剤のうちポリオキシエチレン基を有する非イオン界面活性剤を臭化水素酸分解して、生成した臭化エチレンを測定し、標準物質のヘプタエチレングリコールモノドデシルエーテルに換算する方法である。また、非イオン界面活性剤として約 0.002 mg に相当する試薬ブランクを示すことがある。したがって、臭化エチレンが検出されても、必ずしも非イオン界面活性剤に由来しているとはいえず、他の臭化物(2-プロモエチルエーテル、1-プロモデカン、4-プロモエトキシベンゼンなど)の同定・定量、または、LC/MS による非イオン界面活性剤そのものの測定が必要と考えられる。

### 引用文献

- 中村 好伸, 1998. 非イオン界面活性剤-歴史、種類と性質、用途、水環境学会誌, 21(4), 2-6.
- 界面活性剤研究会, 1980. 流出処理と界面活性剤、新界面活性剤の機能作用の解明とその応用製品の開発・実用総合技術資料集、経営開発研究センター出版部, pp. 980-989.
- 海上災害防止センター, 1996. 海上防災ハンドブック (海上防災事業者協会編)
- JIS, 1998. 30.2 非イオン界面活性剤、工場排水試験方法 (JIS K 0102), pp. 79-82.
- 環境庁環境保健部環境安全課, 1998. 非イオン界面活性剤、平成9年度化学物質分析法開発調査報告書, pp. 228-241.

<関口洋一・川口寿之>