

界面活性剤の定量分析に関する調査研究

黒江美穂*

(2017年1月31日受理)

A survey on quantitative analysis of surfactants

Miho KUROE

Abstract

Surfactants are used in many industries as ingredients of a vast number of commercial and industrial products. This makes surfactants essential for our everyday lives. In Japan, various methods for determination of surfactants are prescribed in laws and standards as official methods. In this report, the official methods are described and summarized. The methods for analyses, especially pretreatment processes and reference materials are focused on to find ways to improve reliability of quantification of surfactants.

1. 背景

我々が生活していく上で、界面活性剤はなくてはならない物質である。身の回りの清潔を保つために不可欠である洗剤、シャンプー、石鹸といった衛生用品の主成分が界面活性剤であるのはもちろんのこと、アイスクリーム、マヨネーズ、マーガリン、バターなどの身近な食品の生産にも界面活性剤が欠かせない。また、水に溶けにくい種類の農薬や医薬品を可溶化する、建築に使われるコンクリートの強度を上げる、衣服を均一に染色する、といった際にも使用されるなど、界面活性剤が利用される業界・分野は衛生、食品、医薬品、化粧品、農業、建築、被服、自動車、印刷など、非常に多岐に渡る¹⁾。

界面活性剤はその分子内に親水基と疎水基を併せ持つユニークな構造をしている。この構造により、例えば図1に示したように、水中において外側に親水基、内側に疎水基を向けて集合することによりミセルを作り、内部に油などの水に溶けない成分を取り込むことで、本来は水に溶けない成分を水中に分散させることが可能となる(乳化作用、分散作用)。その他にも、表面張力を低下させることで農薬を均一に作物の葉に塗布する(浸透作

用)、あるいは親水基に陽イオン性を持つ界面活性剤により細菌の細胞膜を破壊する(殺菌作用)などといった利用もされる。

分子内の親水基と疎水基の構造の違いにより界面活性剤には非常に多くの種類があるが、親水基のイオン性にに基づき、

- ・陰イオン界面活性剤
- ・陽イオン界面活性剤
- ・両性イオン界面活性剤
- ・非イオン界面活性剤

の4種類に大きく分類することが一般的である。

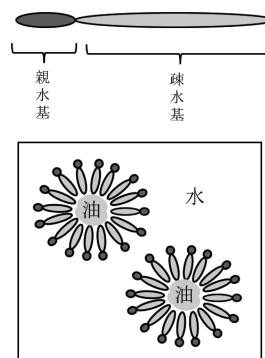


図1 界面活性剤の構造と乳化作用

* 物質計測標準研究部門有機基準物質研究グループ

陰イオン界面活性剤と非イオン界面活性剤は衣料用液体洗剤などに使用されるため使用量が多く、両者を合わせると全界面活性剤販売数量の9割近くを占める¹⁾。陰イオン界面活性剤と非イオン界面活性剤は使用量が多いため、河川や海洋などに放出された後、環境に及ぼす影響が懸念されている。例を挙げると、陰イオン界面活性剤の一種である直鎖アルキルベンゼンスルホン酸は魚類に対する毒性を示すこと^{2,4)}、また非イオン界面活性剤であるアルキルフェノールエトキシレートは環境中で分解されて環境ホルモン様物質であるアルキルフェノール類となることがそれぞれ知られており⁵⁾、こういった環境に対するリスクを把握するために環境中の界面活性剤の定量が必要とされている。

一方、日用品や工業製品中の界面活性剤の定量も重要であり、例えば、製品の品質管理や、界面活性剤の分散性・安定性といった機能性の確認に利用される⁶⁾。その様な目的のための界面活性剤の定量に関する公定法として食品添加物公定書、日本薬局方、水道法などにおいて、食品添加物として使用される界面活性剤の純度試験法や、水道水中の界面活性剤の定量法が規定されている。

以上のように、界面活性剤は幅広い業界で使用されており、環境影響の評価や製品の品質管理のために定量が行われていることから、界面活性剤の定量における問題点を把握し、NMIJとして問題解決に貢献することを目指して本調査研究を実施した。

以下、第二章では、現在行われている界面活性剤の定量方法について主に公定法とされているものを中心にまとめ、第三章では、界面活性剤の定量を行う際の課題点を整理した。最後に第四章で、本調査研究で得られた課題を鑑みて、今後取り組みたい研究の方針について述べた。

2. 界面活性剤の一般的な定量法

2.1 界面活性剤の測定法の分類

界面活性剤の定量は古くから行われており、界面活性剤の種類ごとに適した方法が用いられるが、大まかに重量分析、滴定法、吸光度分析法、クロマトグラフィーの4つの測定法に分類できる⁷⁾。

2.1.1 重量分析

重量分析は界面活性剤そのもの、もしくは界面活性剤との反応生成物の質量を測定することで界面活性剤の量を求める測定法である。分析対象成分の質量を直接測定するため、電荷や特徴的な吸収帯を持たず他の測定法の適用がやや困難な非イオン界面活性剤の定量にも適用可

能である。例えば、JIS 家庭用合成洗剤試験方法のイオン交換クロマトグラフ法とアルミナカラムクロマトグラフ法は、カラムクロマトグラフを用いて不純物を除去した非イオン界面活性剤の重量を測定する重量分析である(後述)。また、りんタングステン酸バリウム法⁸⁾は、強酸性水溶液中で非イオン界面活性剤とバリウム・りんタングステン酸の錯体を形成・沈殿させ、これを加熱すると有機物である非イオン界面活性剤分が揮発ないし燃焼するので、この灼熱減量から非イオン界面活性剤の定量を行うという方法である。

重量分析は、測定に標準液が必要ないという長所があるが、測定の操作が複雑である点や定量値が夾雑物の影響を受けやすいといった短所がある。例えば、JIS 家庭用合成洗剤試験法のイオン交換クロマトグラフ法では、イオン交換樹脂で除去しきれない夾雑物の影響で定量値を過大評価する可能性がある。

2.1.2 滴定法

滴定法は、一般に分析対象成分と迅速かつ化学量論的に反応する物質の濃度既知の溶液(滴定剤)を試料を含む被滴定液へ徐々に加え、反応が完結するまでに要する滴定剤の体積から、分析対象成分を定量する方法である⁹⁾。本稿で後述する公定法では、JIS 家庭用合成洗剤試験法における陰イオン界面活性剤と陽イオン界面活性剤の定量や、日本薬局方における陽イオン界面活性剤の定量に使用されている。そのうち、JIS 家庭用合成洗剤試験方法では、滴定法の一つである分相滴定法が使用されている。分相滴定法とは被滴定液として不均一な系を用いる手法であり、例えば、互いに混ざり合わないクロロホルム相と水相の二相を被滴定液として滴定を行い、指示薬による発色が両相で同じになった時点を終点の判断基準とする。

公定法以外の滴定法としては、非イオン界面活性剤とフェロシアン酸を反応・沈殿させ余剰なフェロシアン酸を滴定法で測定するフェロシアン化カリウム法や、プロモフェノールブルーを分相滴定法の指示薬として用い、陽イオン界面活性剤を陰イオン界面活性剤で滴定するプロモフェノールブルー法などがある⁸⁾。

滴定法の長所は分析対象と同じ成分の標準物質が必要ない点である。一方、分析対象成分が滴定に適した化学構造をもつ必要があるため分析できる成分が限られ、また重量分析と同じく、定量値が試料中の夾雑物の影響を受ける場合があることが欠点である。

2.1.3 吸光度分析法

吸光度分析法は界面活性剤そのもの、もしくは界面活性剤由来の反応物を含んだ溶液の吸光度を測定するこ

とで濃度を求める方法であり、測定は対象成分による吸収が大きく妨害の少ない波長領域で行う。公定法としては、JIS 工場排水試験方法において陰イオン界面活性剤と非イオン界面活性剤の定量に使用されるほか、水道法における水質検査においては、非イオン界面活性剤の定量に使用される（後述）。

この方法の長所は機器が比較的安価である点や操作の簡便さであり、短所は分析対象成分と同じ波長の吸収を持つ夾雑物などの影響を受ける可能性がある点である。

2.1.4 クロマトグラフィー

クロマトグラフィーは試料中の各成分をカラムで分離し、分離された成分を吸光度、蛍光光度や電気伝導度などの様々な検出器で検出することで定量を行う方法である（図2）。縦軸に検出された信号強度、横軸に時間を表したグラフ（クロマトグラム）を測定結果として出力し、測定対象成分のピーク面積値もしくはピーク高さを標準物質と比較することで定量ができる。試料の分離には固定相と移動相が必要であり、移動相が液体であるものを液体クロマトグラフィー、気体であるものをガスクロマトグラフィーと呼ぶ。さらに、液体クロマトグラフィーのうち、移動相を加圧してカラムへ通過させ高性能に各成分を分離する手法を高速液体クロマトグラフィーと呼ぶ。本稿で紹介する公定法では、水道法に規定された水質検査における陰イオン界面活性剤と非イオン界面活性剤の定量や、環境基本法の水質汚濁に係る環境基準の達成状況調査における陰イオン界面活性剤の定量に高速液体クロマトグラフィーが用いられている。クロマトグラフィーの最大の長所は試料中の成分を分離分析することができる点であり、定量値が夾雑物の影響を受けにくい。一方で、装置導入のコストやランニングコストが比較的高いという点が短所である。

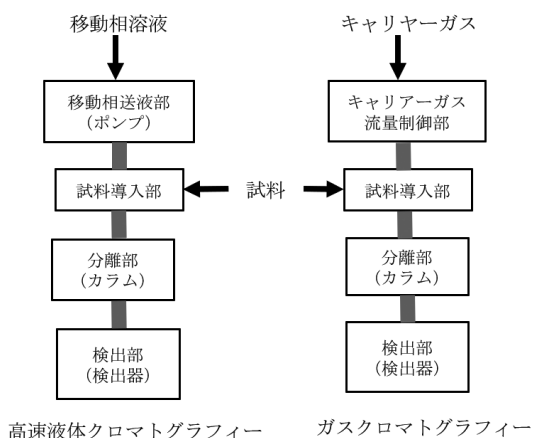


図2 クロマトグラフィー基本構成例

重量分析、滴定法、吸光光度分析法では、化学的な性質の似た成分が総量として定量される。そのため、陰イオン界面活性剤のうちの代表的な成分であるドデシル硫酸ナトリウムを標準として用い、陰イオン界面活性剤の総量をドデシル硫酸ナトリウムに換算して表すといったことが行われるが、直鎖スルホン酸型陰イオン界面活性剤を炭素数の違う成分ごとに分析するといった個別成分の分析には不向きである。界面活性剤は化学構造のわずかな違いによって毒性などの特性が異なることがある¹⁰⁻¹¹⁾。そのため、界面活性剤成分の個別の作用機構解明などの目的で、近年、個々の成分の分離分析が可能なクロマトグラフィーが汎用されている。

2.1.5 その他の測定法⁹⁾

その他の測定法としては、電位差測定法、蛍光分光分析法などがある。電位差測定法は、試料溶液中に挿入した作用電極の電位特性を測定する分析法であり、イオン電極を試料溶液に浸すことでイオン性成分を簡単に測定できるイオン電極測定方法や、電位差を測定することで化学反応の終点を知る電位差滴定（滴定法の一つ）などが含まれる。また、蛍光分光分析法は、試料溶液に紫外線などを照射した際に発する蛍光を測定する方法であり、測定対象の界面活性剤が発蛍光性の化学構造を取る場合、もしくは、蛍光試薬と反応させて発蛍光性の構造を付与することができる場合に有効である。また、これらの手法は流れ分析と組み合わせて使用されることがある。流れ分析は、連続した流れの中で反応などの前処理と測定を行う方法であり、吸光光度分析や蛍光分光分析法などの測定法と組合せることで、測定を自動で行うことができる。

図3、図4は1990年から2011年までの陰イオン界面活性剤定量に関する論文発表数のグラフである¹²⁾。図3は分析方法ごとのグラフとなっている。図3によると、クロマトグラフィー、電位差測定法、吸光光度分析法、蛍光分光分析法の順に近年の論文数が多く、他の分析法に比べてクロマトグラフィーへの関心が高まっていることがうかがえる。一方で、近年論文数が多い電位差測定法は後述する公定法には採用されておらず、研究的な関心度は比較的高い反面、現場の測定法とするには課題があることが推察される。また、図4は試料の種類ごとのグラフである。環境水や排水などの定量に関する論文が最も多く、次いで製品試料の定量が多かった。

2.2 公定法

界面活性剤は幅広い業界で使用されるため、その定量法が多くの法令や規格に公定法として規定・記載されて

いる。本稿ではそのうち、製品中の界面活性剤評価に関するものとして JIS 家庭用合成洗剤試験法、水道法、日本薬局方、食品添加物公定書を、また、環境中の界面活性剤分析に関するものとして JIS 工場排水試験方法、環境基本法（水質汚濁に係る環境基準）、化学物質排出移動量届出制度を紹介する。なお、本稿における各公定法の説明は概要が分かる程度に留めた。詳しい手順については、各公定法の原文を参照いただきたい。

2. 2. 1 JIS K 3362:2008 家庭用合成洗剤試験方法¹³⁾

家庭用洗剤を対象とした本試験法には、陰イオン界面活性剤、非イオン界面活性剤、陽イオン界面活性剤の定量法が記載されている。

・陰イオン界面活性剤

本試験法に規定された公定法における陰イオン界面活性剤の定量は、大きく分けて「全陰イオン界面活性剤の結合硫酸の定量」「アルキル硫酸塩、アルキルエトキシ硫酸塩などの結合硫酸の定量」「石けん分の定量」の3つである。「全陰イオン界面活性剤の結合硫酸の定量」には、さらにメチレンブルーを指示薬として陰イオン界面活性剤で滴定を行う逆滴定法、陽イオン界面活性剤で滴定を行う直接滴定法と、ジミジウムブロマイドを指示薬として陽イオン界面活性剤を用いる ISO 法（滴定法）の3つの定量法が記載されている。逆滴定法は、最初に試料に水を加えて加熱・溶解し、これを冷却した後に全量フラスコでメスアップすることで試料溶液を調製する。次に、試料溶液に、被滴定液を二相に分離するためのクロロホルムと分相指示薬であるメチレンブルーを加え、さらに陽イオン界面活性剤を過剰に加えた後、試料中の陰イオン界面活性剤とイオン対を形成しなかった陽イオン界面活性剤に対し、追加の陰イオン界面活性剤で滴定を行う。この陰イオン界面活性剤が余ることで、最

初は水層に存在していたメチレンブルーと余剰の陰イオン界面活性剤がイオン対を形成して、水層だけでなくクロロホルム層も発色することをもって終点とする。直接滴定法もメチレンブルーを指示薬として使用し、陽イオン界面活性剤と陰イオン界面活性剤の反応を利用した分相滴定法であることは同じであるが、陰イオン界面活性剤を陽イオン界面活性剤で滴定する点が逆滴定法と反対である。なお、直接滴定法は逆滴定法と比べて、分析値が常に低値を示し、また、滴定時のメチレンブルーの遊離反応が比較的緩慢であるため陽イオン界面活性剤を加える度に十分な振とうが必要であり測定に時間がかかるという欠点がある¹⁴⁾。ISO 法の原理も陰イオン界面活性剤を陽イオン界面活性剤で滴定する点は直接滴定法と同様であるが、当量点の指示薬としてジスルフィンブルー-VN-150 およびジミジウムプロミドの混合物を用いる。本法では、まず試料に水を加えて加熱溶解した後、室温まで冷却し、水酸化ナトリウム溶液等で中和する。その後、全量フラスコを用いてメスアップを行い、クロロホルムと水、指示薬を加え、陽イオン界面活性剤標準液を用いて滴定を行う。この方法は、陰イオン界面活性剤の種類の違いによる当量点の変動が小さく、かつ、終点の判断が容易という利点がある⁸⁾。上記3手法では、陰イオン界面活性剤の結合硫酸の総量を定量できる。

次に、「アルキル硫酸塩、アルキルエトキシ硫酸塩などの結合硫酸の定量」では、試料を予め硫酸で加熱することでアルキル硫酸塩とアルキルエトキシ硫酸塩を分解し、水酸化ナトリウムで硫酸を中和した後に、上述の逆滴定法で結合硫酸を定量する。この方法で得られた結合硫酸数を「全陰イオン界面活性剤の結合硫酸の定量」で得られた結合硫酸数から差し引くことで、酸により分解して界面活性剤としての働きを失うもののみを定量する

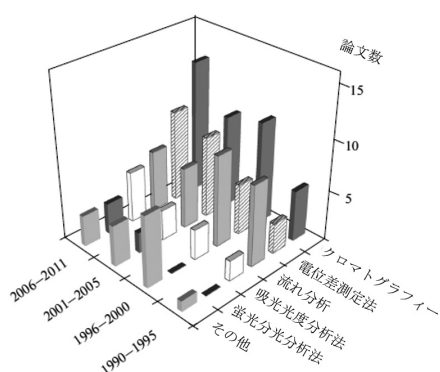


図3 陰イオン界面活性剤定量に関する測定法ごとの論文数の変動
図は J. Anal. Chem に掲載されたものを転載した¹²⁾

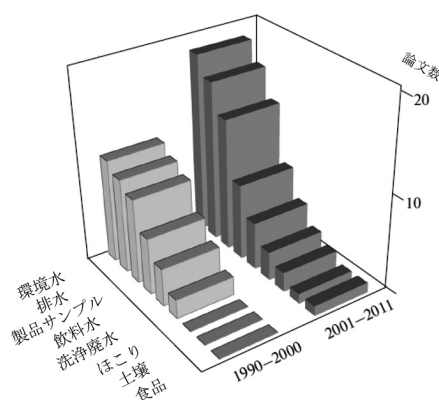


図4 陰イオン界面活性剤定量に関する試料ごとの論文数
図は J. Anal. Chem に掲載されたものを転載した¹²⁾

ことが可能である。

また、上記の方法では高級脂肪酸（弱酸）の金属塩である石けん分を中和滴定することが難しいため、「石けん分の定量」として次の2つの方法が規定されている。

①試料を水-エタノールの混合液に溶解する（不溶分があればろ過を行う）。分液漏斗に移し、石油エーテルを加える。この時、水層と石油エーテル層の二相に分離するので、振とう後に水層（下層）を取り出し、再び分液漏斗に移す。この操作を全部で3回繰り返すことで石油エーテルによる抽出を行う。石油エーテルに抽出されない水層部分に硫酸を加えて脂肪酸を遊離させ、再度これを分液漏斗へ移して石油エーテルで抽出し、石油エーテル層を乾燥させた後に質量を測定して脂肪酸量を求める。この脂肪酸にエタノールを加えて加熱溶解後、水酸化カリウムで滴定し中和価を求め、石けん分を算出する（中和滴定法）。②試料を水に溶解し、クロロホルムと塩基性溶液で調製したプロモクレゾールグリーン溶液を加え、陽イオン界面活性剤標準液で滴定を行う。クロロホルムを加えることにより被滴定液は二相に分離する。水層の青色が無色になる点を終点とする。本法では、被滴定液が塩基性であるため、石けんを陽イオン界面活性剤で滴定可能である（アルカリ分相滴定法）。アルカリ分相滴定法では、石けん中の遊離脂肪酸を、石けんと合わせて定量することが可能である。

・陽イオン界面活性剤

陽イオン界面活性剤の定量には、メチレンブルーを指示薬とし、陰イオン界面活性剤標準液で滴定する方法が定められている。本法は、陰イオン界面活性剤の定量における逆滴定法、直接滴定法と同一の化学反応を用いる。試薬を水に溶かし、全量フラスコでメスアップする。この溶液にメチレンブルーとクロロホルムを添加した後、陰イオン界面活性剤標準液で滴定する。クロロホルム層が青色を呈した点を終点とする。

・非イオン界面活性剤

非イオン界面活性剤の定量法としては、イオン交換クロマトグラフ法とアルミナカラムクロマトグラフ法の2種類があり、どちらの方法においてもカラムを用いて非イオン界面活性剤を分離し、重量分析で定量する。イオン交換クロマトグラフ法では、まず、試料にエタノールを加えて加熱・溶解し、ガラスろ過器を用いてろ過した後、室温まで冷却、全量フラスコでメスアップする。次に、H型とOH型の2種類のイオン交換カラムへ溶液を流し込み、H型のカラムで試料中の尿素や陽イオン性の成分を取り除いた後にOH型のカラムで主に陰イオン界面活性剤を取り除く。2つのカラムを通過した溶出液を

加熱・乾燥し、その質量を測定する。これを非イオン性の不揮発成分の総量とし、上記の2種類のカラムを通す前のエタノール可溶分（質量）に対する比（質量分率）を求め、試料の石油エーテル可溶分（界面活性剤とは異なる不純物；質量分率）を差し引くことで非イオン界面活性剤の質量分率を計算する。一方、アルミナカラムクロマトグラフ法では、試料を酢酸エチルとメタノールの混合液に溶解させてアルミナカラムへ流し、主に陰イオン界面活性剤を除去する。カラム溶出液は加熱・乾燥して残渣の質量を求める。ここで得られた質量の試料に対する比（質量分率）から、石油エーテル可溶分（界面活性剤とは異なる不純物；質量分率）を差し引くことで非イオン界面活性剤の質量分率を算出する。なお、カラム溶出液中にクロロホルム不溶分（尿素）が含まれることが確認できる場合は、クロロホルム可溶分のみの質量を別途求め、この質量との試料に対する比から石油エーテル可溶分を差し引いて非イオン界面活性剤の質量分率を算出する。

なお、本試験法には種類別の定量法だけでなく、エタノール可溶分から石油エーテル可溶分と尿素を差し引いた量を「界面活性剤相当分」とし、界面活性剤の総量を評価する方法も記載されている。

2.2.2 水道法 水質基準に関する省令の規定に基づき厚生労働大臣が定める方法（平成15年厚生労働省告示第261号）¹⁵⁾

水道水中の界面活性剤濃度が高いと発泡現象を起こし、水道水の品質が低下する。これを防ぐために、水道法では陰イオン界面活性剤と非イオン界面活性剤の定量法が記載されている。

陰イオン界面活性剤の定量では、量的に最も多く使用される陰イオン界面活性剤である直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩のうち、商業的に生産されているアルキル基の炭素数が10～14のデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ウンデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、トリデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、テトラデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの5つの成分を標準として使用し、定量したこれらの成分の合計から陰イオン界面活性剤の濃度を求める。測定には、固相抽出 - 高速液体クロマトグラフ法が定められている。固相抽出とは化学分析の前処理に用いられる手法の一つであり、固定相（様々な吸着特性を持つ固体で、主に粒子状のものをカラムに充填して用いられる）へ溶液を流し、溶液中の夾雑物を固定相へ吸着させる、あるいは分析対象成分を固定相に吸着させ後から適切な溶媒によって溶出させることで分析対

象成分と夾雑物とを分離することができる。本法では、まず、試料（検水）を固相抽出用カラムへ流す。次に、吸着した陰イオン界面活性剤をメタノールで溶出させて回収し、窒素ガスを吹き付けて液量を規定量まで減少させる。この溶液を、高速液体クロマトグラフへ注入し、測定を行う。なお、本法における高速液体クロマトグラフの検出器には蛍光検出器が使用される。

非イオン界面活性剤の定量には、固相抽出 - 吸光光度法と固相抽出 - 高速液体クロマトグラフ法の2種類の 방법이定められている。本試験法では非イオン界面活性剤の総量を測定可能であるが、界面活性剤の種類ごとに相対感度は異なる。そこで、標準としてはどの非イオン界面活性剤を使用しても良いというわけではなく、特定の成分を標準として規定することで、標準に対する換算値として、真値とは言えなくとも再現性よく非イオン界面活性剤の総量を算出することができる。本公定法では、製品中の主要な成分の一つである非イオン界面活性剤のヘプタオキシエチレンデシルエーテルを標準として使用するよう規定されている。どちらの方法も調製の手順はほとんど同じであり、まず、試料（検水）を固相抽出用カラムへ流した後、固相抽出用カラムを窒素ガスで乾燥させる。加えて、トルエンを流し非イオン界面活性剤を溶出させる。次に、この溶液にコバルトイオンを含む水溶液を加え振とうすると、水層とトルエン層の二相に分離するので、トルエン層（非イオン界面活性剤とコバルトイオンの錯体を含む）を規定量採取する。この溶液に発色試薬である4-(2-ピアジアルアゾ)-レゾルシノール（PAR）を含む水溶液を加え、振とうした後に水層（コバルトイオンとPARの錯体を含む）を回収し、測定用の試料とする。2法はコバルトのPAR錯体について直接吸光光度計で検出を行うか、高速液体クロマトグラフで成分を分離した後に可視吸光光度検出器（吸光光度計と同様の検出原理を持つ高速液体クロマトグラフの検出器）で検出を行うか、という点が大きく異なるが、いずれも510 nm付近の吸光度測定を行って定量する。なお、検出対象であるコバルトイオンとPARの錯体と、未反応のPARを分離して検出できる点で、固相抽出 - 高速液体クロマトグラフ法の方が有利である。

2.2.3 第十七改正日本薬局方（平成28年3月7日厚生労働省告示第64号）¹⁶⁾

日本薬局方は医薬品の性状や品質の適性化を図るための規格基準書であり、多くの成分が医薬品各条の項目に記載されている。そのうち、界面活性剤としてはベンザルコニウム塩化物、ベンゼトニウム塩化物、ステアリン酸ポリオキシシル40、ソルビタンセスキオレイン酸エス

テル、ポリソルベート80、モノステアリン酸グリセリン、ラウリル硫酸ナトリウム、ラウロマクロゴール等がある¹⁷⁾。上記成分の中で定量法の掲載があるのは陽イオン界面活性剤であるベンザルコニウム塩化物とベンゼトニウム塩化物の2種類である。どちらの成分の定量法もほとんど同じ方法が用いられており、水で試料を溶解させた後、メチルオレンジを指示薬としてテトラフェニルホウ酸ナトリウムで酸塩基滴定を行う。

2.2.4 第9版食品添加物公定書¹⁸⁾

本公定書では、食品添加物の成分の規格、製造の基準、品質確保の方法が定められている。食品添加物として使用できる界面活性剤は指定されており（指定添加物）、そのうち本公定書に記載があるのはオクテニルコハク酸デンプンナトリウム、クエン酸三エチル、グリセリン脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、プロピレングリコール脂肪酸エステル、ステアロイル乳酸カルシウム、ステアロイル乳酸ナトリウム、ポリソルベート20、ポリソルベート60、ポリソルベート65、ポリソルベート80の12種類である。本公定法において定量法の記載があるのは、クエン酸三エチルとポリソルベート20、ポリソルベート60、ポリソルベート65、ポリソルベート80である。

クエン酸三エチルの定量では、試料に非水滴定用の酢酸を加えて加温・溶解し、ガスクロマトグラフィーによる測定に供する。測定時間内に現れる全てのピーク面積の総和を100とし、それに対する対象成分（クエン酸三エチル）のピーク面積百分率を求めて含量とする（面積百分率法）。ポリソルベートの定量では、よう化水素を用いてポリソルベート中のエーテル結合を開裂してよう化アルキルを生じさせ、これに硝酸銀を加えることでよう化銀を生成させるツァイゼル定量法に、滴定法を組み合わせた方法が記載されており、ポリソルベート中のオキシエチレン含量を得ることができる。

2.2.5 JIS K 0102:2013 工場排水試験方法¹⁹⁾

本公定法は環境基本法における水質汚濁に係る環境基準のための定量法や、水質汚濁防止法における排出基準のための定量法を始め、多くの強制法規に引用されている。本試験法に定量法が記載されている界面活性剤は、陰イオン界面活性剤と非イオン界面活性剤である。

陰イオン界面活性剤の定量法には、メチレンブルー吸光光度法、エチルバイオレット吸光光度法、溶媒抽出 - フレーム原子吸光法の3種類があり、これらの測定法はどれも吸光度を測定する方法である。メチレンブルー吸光光度法は、まず、水とメチレンブルー等を入れた分液漏斗に試料とクロロホルムを加え振とうする。分

液漏斗中で水層とクロロホルム層の二相に分離するので、下層のクロロホルム層を回収する。残った水層のクロロホルムによる再抽出を繰り返した後、回収したクロロホルム層を集め全量フラスコを用いてクロロホルムでメスアップし、抽出された界面活性剤とメチレンブルーの会合体に起因する吸光度の測定を行う。エチルバイオレット吸光度法では、分液漏斗に試料と水、指示薬であるエチルバイオレット、トルエン等を加え、振とう・静置後に二相のうちトルエン層を回収し、吸光度の測定を行う。溶媒抽出-フレイム原子吸光法では、カリウムを取り込んだジベンゾ-18-クラウン-6と陰イオン界面活性剤をイオン対とした後、4-メチル-2-ペンタノンでイオン対を抽出し、抽出溶液中のカリウムをフレイム原子吸光分析で定量する。具体的には、まず、分液漏斗に試料、硫酸カリウムと酢酸アンモニウムの水溶液、水を加えて、さらに、ジベンゾ-18-クラウン-6の4-メチル-2-ペンタノン溶液を加え振とうする。すると、水層と4-メチル-2-ペンタノン層に分離するので上記イオン対を含む4-メチル-2-ペンタノン層を回収する。4-メチル-2-ペンタノン層を硫酸カリウムと酢酸アンモニウムの水溶液で洗浄した後、抽出されたイオン対中のカリウムをフレイム原子吸光分析法で測定する。なお、フレイム原子吸光分析とは、高温の炎の中で分析対象元素から基底状態の原子を生成させ、その吸光度の測定から元素の定量を行う方法である。また、本公定法では、メチレンブルー吸光度法と同様の原理を用いた流れ分析も記載されており、JIS K 0170-8²⁰⁾ (陰イオン界面活性剤の流れ分析を使用した水質試験方法についての規格) が引用されている。

非イオン界面活性剤の定量法はテトラチオシアナトコバルト (II) 酸吸光度法とチオシアン酸鉄 (III) 吸光度法の2種類が掲載されている。陰イオン界面活性剤同様どちらの方法においても吸光度の測定により定量が行われ、テトラチオシアナトコバルト (II) 酸吸光度法で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、チオシアン酸鉄 (III) 吸光度法ではチオシアン酸鉄 (III) カリウムとの錯体の吸光度を測定する。両法の測定手順は以下の通りである。テトラチオシアナトコバルト (II) 酸吸光度法では、まず、試料をエタノールに溶かしてイオン交換樹脂カラムへ流し、イオン性の不純物を除去する。溶出液を加温・濃縮し、全量フラスコを用いて水でメスアップを行う。次に、分液漏斗に移し、水とテトラチオシアナトコバルト (II) 酸アンモニウム溶液、ベンゼン等を加えると二相に分離するので、ベンゼン層を回収し、硫酸ナトリウ

ムで脱水後、上記錯体の吸光度測定を行う。一方、チオシアン酸鉄 (III) 吸光度法は、テトラチオシアナトコバルト (II) 酸吸光度法と同様に分液漏斗へ試料溶液を移し、水、トルエン等を加え振とうする。水層を捨てた後、チオシアン酸カリウム、塩化鉄 (III) 等を加え振とうし、再び水層を捨て、トルエン層の吸光度を測定する。

2.2.6 環境基本法 水質汚濁に係る環境基準 (昭和46年12月28日環境庁告示第59号)²¹⁾

本法令においては、人の健康の保護と生活環境の保全を目的に水質汚濁に係る環境基準が定められており、界面活性剤とその分解物は、生活環境の保全のために定量することとされている。JIS工場排水試験方法と同じ定量法を使用する分析対象成分もあるが、界面活性剤については本試験法では異なる方法が定められている。

定量法の記載がある界面活性剤は陰イオン界面活性剤であり、そのうちの直鎖アルキルベンゼンスルホン酸及びその塩が分析対象成分である。本法では、不純物の除去と濃縮のため固相カラムを用いて試料の前処理を行い、得られた溶出液 (メタノール溶液) に窒素ガスを吹き付けて乾燥させ、内標準液等でメスアップする。その後、タンデム質量分析計を検出器とする高速液体クロマトグラフで測定・定量を行う。本検出器を使用することで高感度な検出が可能であるほか、炭素数ごとの個別定量も容易である。

2.2.7 化学物質排出把握管理促進法 化学物質排出移動量届出制度 (PRTR 制度)²²⁾

化学物質の環境への排出量と化学物質が廃棄物に含まれて移動した量を行政庁が把握、集計、公表する仕組みである。本制度では、人の健康を損なうおそれや動植物の生息・生育に支障を及ぼすおそれがあるものを第一種指定化学物質とし、監視の対象としている。第一種指定化学物質に指定されている界面活性剤には、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、N,N-ジメチルドデシルアミン N-オキシドといったものがある²³⁾。

本制度で物質の排出量・移動量を算出する方法は5種類あり、そのうちの1つが実測により排出量を知る方法であるが、定量法については具体的な定めはない。

表1、表2には本稿で紹介した公定法の対象となる試料と試料の量、測定法の分類についてまとめた。試料中の界面活性剤濃度が比較的濃い場合に、少ない量の試料を用いて重量分析、滴定法が適用され、逆に濃度が薄い水道水や環境水の分析においては、多量の試料を用いるとともに、一般的に感度の高い吸光度分析法とクロマ

トグラフィーが適用される傾向がある。

3. 界面活性剤定量における課題点

前章では、界面活性剤定量の公定法についてまとめた。界面活性剤は種類が多く、公定法に限っても種類、用途、目的により様々な測定法が使用される。測定法にはそれぞれ長所や短所があるが、正確な定量値を得るためには試料の前処理工程が適切に行われているかが鍵となることが多い。また、上述の測定法において、重量分析以外では化学分析機器校正用の適切な標準物質が必要である。本章では界面活性剤定量における前処理と標準物質の値付けについてまとめ、その課題点について考察するものとする。

3.1 前処理

本稿で紹介した公定法で用いられる前処理工程を表1、表2に示した。これらの工程において注意すべき点がいくつかある。まず、固体試料の溶解、液体試料の濃縮、溶媒の留去といった試料溶液中の分析対象成分の濃度を変化させる前処理であるが、この手順において重要になるのは、目的の希釈率・濃縮率や、分析対象成分の変化の有無である。そこで、固体試料を溶解させる際に溶け残りがいないか、加熱しながら溶解や濃縮を行う際に分析対象成分に熱分解が起きていないか、といった点に注意する必要がある。また、分析対象成分の抽出やイオン交換樹脂カラムによる分析対象成分以外の除去といった、分析対象成分とそれ以外とを分離する工程では、分析対象成分の回収と分析対象成分以外の除去が適切に行

表1 界面活性剤の公定分析法(1)

公定法の名称	対象成分	定量法	分析に必要な試料量	前処理過程
JIS家庭用合成洗剤試験法	陰イオン界面活性剤 全陰イオン界面活性剤の結合硫酸	逆滴定法(滴定法)	約1.4g ^a	加熱溶解→冷却→メスアップ→陰イオン界面活性剤標準液の添加→滴定(測定)
		直接滴定法(滴定法)	約1.4g ^a	加熱溶解→冷却→メスアップ→滴定(測定)
		ISO法(滴定法)	約1.4g ^a	加熱溶解→冷却→中和→メスアップ→滴定(測定)
	アルキル硫酸塩、アルキルエトキシ硫酸塩などの結合硫酸	滴定法(滴定法)	約1.4g ^a	加熱溶解→冷却→メスアップ→硫酸の添加→加熱分解→冷却→中和→メスアップ→上記の逆滴定法における陰イオン界面活性剤標準液の添加以降と同じ操作
	石けん分	中和滴定法(滴定法)	約10g ^b	溶解→ろ過(不溶分がある場合)→抽出残さ(水相)→酸による分解→溶媒分画→洗浄→脱水→ろ過→溶媒留去→質量測定→加温溶解→滴定(測定)
		アルカリ分相滴定法(滴定法)	0.2g~0.3g ^c	溶解→滴定(測定)
	陰イオン界面活性剤	メチレンブルーによる定量法(滴定法)	約2g ^a	溶解→メスアップ→滴定(測定)
	非イオン界面活性剤	イオン交換クロマトグラフ法(重量分析)	約5g ^b	加熱溶解→ろ過→冷却→メスアップ ↓ 陰イオン性成分と陰イオン性成分の除去(イオン交換樹脂カラム)→溶媒留去→質量測定 ↓ 溶媒留去→質量測定
		アルミナカラムクロマトグラフ法(重量分析)	約2g~3g ^d	溶解→陰イオン界面活性剤などの除去(アルミナカラム)→溶媒留去→質量測定
水道法	陰イオン界面活性剤	固相抽出-高速液体クロマトグラフ法	<0.5mg/L ^e , 500mL ^f	固相抽出→溶媒留去→HPLC測定
	非イオン界面活性剤	固相抽出-吸光度法	<0.04mg/L ^e , 1000mL ^f	固相抽出→コバルトイオンとの錯体形成→溶媒分画→コバルトイオンとPARの錯体形成→溶媒分画→吸光度測定
		固相抽出-高速液体クロマトグラフ法	<0.01mg/L ^e , 500mL ^f	固相抽出→コバルトイオンとの錯体形成→溶媒分画→コバルトイオンとPARの錯体形成→溶媒分画→HPLC測定

^a 純分として ^b 試料として ^c 陰イオン界面活性剤として ^d 試料として(試料中の陰イオン界面活性剤は700mg以下) ^e 非イオン界面活性剤として ^f 検水として

表2 界面活性剤の公定分析法(2)

公定法の名称	対象成分	定量法	分析に必要な試料量	前処理過程
日本薬局方	ベンザルコニウム塩化物	メチレンブルーによる定量法(滴定法)	約0.15g ^b	溶解→滴定(測定)
	ベンゼトニウム塩化物	メチレンブルーによる定量法(滴定法)	約0.2g ^b	溶解→滴定(測定)
食品添加物公定書	クエン酸三エチル	ガスクロマトグラフィーによる定量法	規定なし	加温溶解→ガスクロマトグラフィーによる測定
	ポリソルベート	ツマイゼル定量法	約65mg ^b	加熱による反応→滴定(測定)
JIS工場排水試験法	陰イオン界面活性剤	メチレンブルー-吸光度法	2mg~50mg ^e , <35mL ^f	メチレンブルーとのイオン対形成→溶媒分画→メスアップ→吸光度測定
		エチルパイオレット吸光度法	0.5mg~12.5mg ^e , <100mL ^f	エチルパイオレットとのイオン対形成→溶媒分画→吸光度測定
		溶媒抽出-フレイム原子吸光度法	2.5mg~50mg ^e , <40mL ^f	DBC-6とのイオン対形成→溶媒分画→滴定(測定)
	非イオン界面活性剤	テトラチオシアナトコバルト(II)酸吸光度法	0.1mg~2mg ^b , 100mL ^f	陰イオン性成分と陰イオン性成分の除去(イオン交換樹脂カラム)→加温濃縮→メスアップ→テトラチオシアナトコバルト(II)酸アンモニウムと非イオン界面活性剤の錯体形成→溶媒分画→脱水→吸光度測定
		チオシアン酸鉄(III)吸光度法	0.02mg~0.2mg ^b , 100mL ^f	陰イオン性成分と陰イオン性成分の除去(イオン交換樹脂カラム)→加温濃縮→メスアップ→溶媒分画→チオシアン酸鉄(III)カリウムと非イオン界面活性剤の錯体形成→溶媒分画→吸光度測定
環境基本法	陰イオン界面活性剤	LC-MSによる定量法(クロマトグラフィー)	<1mg/L ^g , 500mL ^f	固相カラム抽出→溶媒留去→メスアップ→LC-MSによる測定

^b 試料として ^f 検水として ^g ドデシル硫酸ナトリウム相当分として ^h ヘプタオキシエチレンドデシルエーテル相当分として ⁱ 分析対象の各陰イオン界面活性剤として

われる必要がある。さらに、分析対象成分と指示薬などのイオン対もしくは錯体の形成といった、測定の際に分析対象成分を検出可能にする（もしくは分析対象成分以外の成分を不検出にする）ための工程では、選択性の高い反応が適用されることが望ましい。

上記の前処理の妥当性を確認するためには、いくつかの方法が考えられる。代表的な手段は、添加回収試験の実施や、組成標準物質の分析による定量値の真度の評価、技能試験への参加などである。

3.1.1 添加回収試験

添加回収試験とは、ある試料とそれに既知量の分析対象成分を添加した試料をそれぞれ分析し、添加試料と無添加試料の分析結果（分析対象成分の絶対量として）の差分と、成分の添加量の比である回収率を求める試験法である。この試験により、前処理過程における分析対象成分の損失等を知ることができ、その損失分を補正することも可能となる。上述の公定法における回収率の一例として、水道法における陰イオン界面活性剤定量の前処理（固相抽出）の回収率は低濃度試料で87.3%～120.5%、高濃度試料で93.6%～105.0%と良好であるという報告がある²⁴⁾。一方で、同じく水道法における非イオン界面活性剤定量の前処理（固相抽出-コバルトと非イオン界面活性剤の錯体形成-トルエン抽出-コバルトとPARとの錯体形成-トルエン除去）を用いて添加回収試験を2回行った際に1回目は30.6%、2回目は63.0%と分析回により回収率に差が出たという報告もあり²⁵⁾。前処理による損失分の補正のためには回収率の再現性に注意する必要がある。添加回収試験では回収率から前処理工程に問題がないかを判断することが可能であるが、添加した成分の状態（試料マトリックスへの吸着など）は実試料中の状態と必ずしも同一ではない。そのため、試料からの抽出の工程が含まれる場合などにおいて、添加回収試験で回収率に問題がなくても実際の測定では実試料からの回収率が低くなり、厳密には妥当性の確認にはならない可能性がある。添加回収試験は、比較的容易に実施できるという利点もあるが、上記の問題を避けるためには後述の標準物質を用いた分析を行うことが望ましい。

3.1.2 組成標準物質の分析

実際に測定したい試料のマトリックスに似た成分組成を持つ組成標準物質を利用することで試験所や分析者の技能、分析法の妥当性確認が可能である。さらに、組成標準物質を利用することは他の精度管理のための手段と異なり、定量値の真度の評価も可能となる。標準物質には計量トレーサビリティの確保された認証標準物質と（非

認証）標準物質があるが、真度の評価のためには前者を用いることが推奨されている。しかし、認証標準物質は整備されている種類が少ないのが現状であり、目的に合うものが存在しない場合がある。特に、界面活性剤の認証標準物質は海外も含めほとんど供給されておらず、その整備が課題となっている。

3.1.3 技能試験

技能試験では、同一試料について参加機関が個別に分析を行い、後日第三者機関が各参加試験所の定量値を開示することで、参加機関は他機関の分析結果と自分たちの成績を知ることが可能となる²⁶⁾。参加機関は技能試験の結果に基づいて分析法の妥当性、分析者の技能、試験所や校正事業者としてのシステムの機能状況を判断することができる。また、技能試験の結果から第三者機関が分析の問題点を指摘し、問題のある試験所に対して助言を行う場合もある。技能試験の参加によって、第三者機関による客観的な分析技能の評価がなされることが利点であるが、一般に厳密な真度の評価は不可能である。一例として、厚生労働省は登録水質検査機関による水質検査が適切に実施されているかを確認するための技能試験を実施しており、これに参加することで分析における問題の抽出が可能である。ただし、厚生労働省のHP上に記録のある平成18年から平成30年に実施された同技能試験の対象物質は界面活性剤以外であり²⁷⁾、対象成分が異なる場合、技能試験による問題抽出が難しい点が課題と言える。

これらの妥当性確認は、確認を行った試験、分析方法、分析者のみの結果であることに注意する必要がある。普段の分析においても妥当性確認の結果が良好であったときと同じように注意を払って分析を行うことや、妥当性確認を継続的に行うことが重要である。また、技能の確認と維持には、上述の手段の他に分析法間、分析者間での定量値の比較も有効である。

3.2 有機高純度標準物質の値付け

正確な純度が値付けされている標準物質を測定の基本として使用することは、正確な定量を行うために重要であり、例えば、滴定法における滴定液の調製や吸光光度分析法とクロマトグラフィーにおける検量線作製のために標準物質は欠かせない。本節では、校正用の純物質系標準物質（高純度物質および標準液）について述べる。

3.2.1 界面活性剤の標準物質

公定法により必要な標準は異なるが、必要な標準の品質や値付け方法については公定法の中で定められている場合が多い。例えばJIS家庭用合成洗剤試験方法では、

陰イオン界面活性剤と陽イオン界面活性剤の定量をする際に基準となる濃度既知の陰イオン界面活性剤であるラウリル硫酸ナトリウムや陽イオン界面活性剤である塩化ベンゼトニウムが必要である。同法では、ラウリル硫酸ナトリウムの純度評価を行う際に、まず硫酸を加えて加熱することで硫酸水素ナトリウムと高級アルコールに加水分解する。そして前者については水酸化ナトリウムによる滴定で定量を行い（加水分解のため添加した硫酸の量は空試験で評価し差し引く）、後者についてはガスクロマトグラフィーで炭素数の分布を測定して、様々な炭素鎖の長さの成分からなるアルキル硫酸ナトリウムの化学式量を算出し、両者からアルキル基の炭素数が12であるラウリル硫酸ナトリウムとしての純度を決定する。一方、塩化ベンゼトニウムの純度は、純度を求めたラウリル硫酸ナトリウムによる滴定から求めるとされている。なお、本試験法による非イオン界面活性剤の定量では重量分析が使用されるため、標準物質は必要ない。

水道法では自己調製した標準液、もしくは計量法の規定に基づく市販標準液を標準原液として使用することが認められている。このうち、後者に該当するものとしてJCSS (Japan Calibration Service System) 標準液が現在整備されつつある。JCSS 標準液は、国家標準への計量トレーサビリティ体系に則って正確な濃度が付与された標準液であるが、陰イオン界面活性剤と非イオン界面活性剤のJCSS 標準液は本稿執筆時点では整備中である。

日本薬局方既定の公定法で定量が行われる塩化ベンザルコニウムとベンゼトニウム塩化物（塩化ベンゼトニウム）は、テトラフェニルホウ酸ナトリウム液による滴定が行われており、滴定液の調製にはJIS K 9521 テトラフェニルほう酸ナトリウム（試薬）²⁸⁾で定められた特級のものを使用する。

JIS 工場排水試験方法では、陰イオン界面活性剤と非イオン界面活性剤の定量において以下の試薬を用いて検量線用標準液を調製することが定められている。陰イオン界面活性剤では、試薬（ドデシル硫酸ナトリウム）は純度及び平均分子量の分かったものを用いる。非イオン界面活性剤では、試薬（ヘプタオキシエチレンドデシルエーテル）の品質は日本油化学協会が定めた試験方法で確認することとされている。

水質汚濁に係る環境基準における公定法では、炭素数の異なる5つの陰イオン界面活性剤標準品それぞれから調製した標準液か、市販の混合標準液を検量線用として使用する。

以上のような品質の標準を使用することが定められているが、定量値を真の値に近づけるために重要となるの

が、標準へ付与される特性値の精確さである。測定に使用する標準液は一般に純物質を希釈して調製するため、濃度の精確さ確保には調製の適切さと、試薬の純度の2点が重要である。調製の適切さについては、秤量の正しさや、溶媒の揮発などに注意する必要がある。一方、試薬の純度については、これを正しく評価する際に最高の信頼性を持って値付けが可能な方法として、一次標準測定法が挙げられる。一次標準測定法については3.2.2で詳しく述べる。

3.2.2 純度評価方法

「一次標準測定法とは、最高の計量学的な特性をもち、その操作を完全に記載及び理解でき、完全な不確かさの記載がSI単位にもとづいて記載できる方法である」と定義され²⁹⁾、国際単位系 (SI) (mol または kg) にトレーサブルな値を得ることが可能な分析法とされる。しかし、一次標準測定法を用いたから必ず計量トレーサビリティの確保された値を得ることができる訳ではない点には注意が必要であり、例えば、分析工程で秤量が不適切に行われれば計量トレーサビリティがとれた値付けとは言えなくなる。また、市販の標準物質は必ずしも計量トレーサビリティの確保されたものではなく、界面活性剤定量の同等性確保の上での課題である。

有機化合物の純度評価方法にはいくつかの方法がある。まず、物質の純度評価法として最も一般的なものは差数法である。一次標準測定法は、標準物質の参照が必要ない一次標準直接法と、標準物質との比較が必要な一次標準比率法の2種類に分類でき、界面活性剤のような有機物の標準に値付けをすることが可能な一次標準直接法は凝固点降下法、一次標準比率法には滴定法が該当する²⁹⁾。また、現在は一次標準比率法として認められていないが、原理上一次標準比率法に準じる方法として、3.2.2.4で後述する定量核磁気共鳴分光法 (qNMR 法) がある。

3.2.2.1 差数法

試料中の全不純物を計測し、その定量値を100%から差し引いて純度の値とする方法である。一次標準測定法とはされていないが、高純度金属や高純度ガスなど、事実上これ以外に値付けの手段がない対象物質もあり、有機化合物の純度評価にも広く用いられている³⁰⁾。ただし、全ての不純物を取りこぼしなく定量することが難しいのが難点である³¹⁾。また、不純物の種類が分析対象成分に類似の化合物、水分、揮発性物質など様々であるため、不純物定量の際に様々な手法を組み合わせる必要がある。信頼性の高い結果を得るにはコストも手間もかかる。

市販の試薬の「純度」には、特定の条件でのクロマトグラフィーによる面積百分率（測定時間内に現れる全てのピーク面積の総和を100とし、それに対する対象成分のピーク面積百分率を求めて含量とする方法であり、不完全な差数法と言える）がそのまま用いられていることも多く、それが後述のような真値とのかい離の原因となりうる。また、界面活性剤のように不純物の多い、さらには「主成分」そのものが複数の類似化合物からなるような対象への差数法の適用は困難である。

3.2.2.2 凝固点降下法

不純物が存在することにより主成分の凝固点（融点）を下げる性質を利用する一次標準直接法²⁹⁾であり、原理的には不純物の種類によらず試料中の不純物総量（物質質量分率）を評価できる。凝固点降下法で純度評価をするためには主成分と不純物の総量が測定中に変化しないことが重要である³²⁾。また、凝固中あるいは融解中に不純物が完全に液相に存在することが望ましいが、固相に不純物が存在する場合においても固相と液相への不純物の分配係数が凝固中あるいは融解中に変化しなければ測定可能である。ただし、不純物の存在量が多い場合、本法の適用は難しく、試料中に複数の「主成分」が存在するような場合も、凝固点もしくは融点が定まらないため、一般に界面活性剤への適用は困難である。

3.2.2.3 滴定法

滴定法で一次標準測定法としてSI単位にトレーサブ

ルな値付けをするためには、SI単位にトレーサブルな値の付いた滴定液を用いることが必須である。また、滴定液の成分が分析対象成分と同じように反応する夾雑物が存在する場合、その夾雑物を別途定量して差し引くことが必要である。さらに滴定には、中和滴定（酸塩基滴定）、酸化還元滴定、錯滴定、沈殿滴定といった種類がある²⁹⁾が、これらの反応を示さない分析対象成分の定量には使用できない。界面活性剤標準液の値付けを滴定法で行いたい場合も同様の点に注意する必要がある。特に、異性体や同族体を複数含む溶液を試料とする場合、このうち特定の成分の値付けに滴定法を使用することは困難である。

3.2.2.4 qNMR法

プロトンNMRでは成分ごと（正確には分子中の特定の位置）のプロトンの個数に対してその数に比例したシグナルの面積強度を得ることができる。本法は、プロトンNMRで基準物質（分子内の当該シグナルに寄与するプロトン数が既知）と測定対象成分の混合溶液の測定を行うことで、基準物質の濃度から、分析対象成分の濃度（純度）を知ることができる³³⁻³⁴⁾。qNMR法は、原理的には1つの基準物質があれば水素を含むあらゆる分析対象成分を定量可能であり、さらには凝固点降下法や滴定法に比べて測定が迅速というメリットがある。一方で、シグナルどうしが重なってしまう場合に有効な分離手法が少ないため、分析対象成分と似た構造を持つ夾雑物が

表3 qNMR法による市販試薬（農薬）の純度測定結果とクロマトグラフィーによる面積百分率に基づく成績書記載の純度

表は環境化学に掲載されたものを転載した³⁶⁾

サンプル No.	成分名	純度 (%)			サンプル No.	成分名	純度 (%)		
		qNMR (n=3 平均, RSD %)	製造者 ^{a)}				qNMR (n=3 平均, RSD %)	製造者 ^{a)}	
1	Acetamidiprid *	74.9	0.4	98.8 (GC/FID)	21	Imidacloprid *	99.1	0.6	100 (LC/UV)
2	Benzofenap	99.2	1.9	99.6	22	Isoxathion-W	98.5	0.5	98.9 (GC/FID)
3	Bromobutide *	100.0	0.2	— ^{b)}	23	Isoxathion-K	99.7	0.3	99.1 (GC/FID)
4	Butamifos-W	94.7	0.8	99.8 (GC/FID)	24	Isoxathion-H	98.6	0.1	99.9 (GC/FID)
5	Butamifos-K	90.3	0.6	99.2 (GC/FID)	25	MCPA *	99.8	0.2	— ^{b)}
6	Butamifos-H	94.8	0.7	99.9 (GC/FID)	26	Mecoprop	99.6	0.7	— ^{b)}
7	Cafenstrole *	97.9	0.8	99.8 (HPLC/UV)	27	Mefenaset *	99.6	0.2	99.9 (GC/FID)
8	Carbofuran	100.3	0.4	99.9 (HPLC)	28	MPP *	100.4	0.4	99.9 (GC/FID)
9	Dalapon *	71.8	0.8	99 (GC/FID)	29	MPP sulfoxide	100.0	0.3	99.8 (LC/UV)
10	DDVP-old *	47.9	2.5	98.7 (GC/FID)	30	MPP sulfone *	99.4	0.4	99.3 (GC/FID)
11	DDVP-new	94.5	0.4	99 (GC/FID)	31	MPP oxon *	97.5	0.3	100 (GC/FID)
12	Disulfoton-W	99.7	0.4	98.6 (GC/FID)	32	MPP oxon sulfoxide	98.5	0.5	99.4 (GC/FID)
13	Disulfoton-K	99.3	0.2	95.3 (GC/MS, LC/DAD)	33	MPP oxon sulfone	98.8	0.5	99.8 (GC/FID)
14	Disulfoton-S	99.5	0.3	98.6 (HPLC/UV)	34	Pirimiphos-methyl	99.0	0.1	98.9 (GC/FID)
15	Diuron *	99.1	0.01	100 (LC/UV)	35	Pretilachlor-W	77.1	0.5	99.2 (GC/FID)
16	Fenobucarb *	99.9	0.5	— ^{b)}	36	Pretilachlor-K	77.0	1.6	99.8 (GC/FID)
17	Fipronil *	92.9	0.2	98.1 (GC/FID)	37	Pretilachlor-S	76.9	0.4	97.7 (HPLC/UV)
18	Fipronil sulfone *	99.9	0.4	— ^{b)}	38	Pyroquilon-W	100.9	0.2	100 (GC/FID)
19	Flutolanil *	99.9	0.7	100 (GC/FID)	39	Pyroquilon-K	100.3	1.1	99 (HPLC/DAD)
20	IBP *	99.5	0.3	100 (GC/FID)	40	Pyroquilon-S	100.8	0.5	99.9 (GC)
					41	Tricyclazole *	99.4	0.1	100 (LC/UV)

a) 純度はクロマトグラムの主成分ピークを面積百分率で示している。

b) 証明書に純度に関する記載なし。

18個の製品は開封後約2~5年間4℃で保管したものである。

混在していることの多い界面活性剤などの定量は困難である³⁵⁾。なお qNMR 法について SI 単位にトレーサブルな値付けをするためには、SI 単位にトレーサブルな値の付いた基準物質を用いることが必要である。

qNMR 法にも欠点はあるが、他の純度評価法と異なり主成分の直接定量が可能であることから、不純物の見落としなどによる予期せぬバイアスを生じる可能性は低いと思われる（滴定法も「直接法」の一つではあるが選択性は劣る）。田原らは、浄水からの検出率や個別評価値が高い農薬のうち、標準物質として使用される可能性の高い市販試薬を qNMR 法で純度測定し、その結果を報告している³⁶⁾。表 3 は分析した全ての試薬の成績書記載の純度と qNMR 法で絶対純度を算出した値の比較である。約 7 割の試薬は成績書と qNMR 法による測定値がほとんど一致したが、一方で 5% 以上の差がみられ

た試薬については図 5 でさらに比較しており、未開封の試薬において成績書記載の純度と比べて最大 22.8% の差があることが報告されている。標準物質の純度は定量値に与える影響が大きいので、計量トレーサビリティの確保された標準物質の使用は定量値の信頼性向上に大きく貢献するものと期待される。

4. 総括と今後の展望

界面活性剤は様々な業界で使用され、その用途は多岐に亘り、構造の異なる多くの種類が存在する。本稿で紹介した界面活性剤定量の公定法についても、用途、対象成分により前処理法、測定法は様々である。分析の信頼性を確保するには、添加回収試験や標準物質の分析、技能試験といった妥当性確認が必須であり、その継続が大切である。

分析法によって使用する標準も様々であるが、現行の界面活性剤の公定分析法では必ずしも計量トレーサブルな値が付与された標準物質が使用されている訳ではない。必要な定量精度によっては、計量トレーサブルな特性値のついた標準の使用は必須でないが、計量トレーサビリティの確保により、定量値の同等性が保証され、時間や測定場所など異なる環境で測定された定量値どうしを容易に比較できるようになる。

しかしながら、3.2.2 に記載した測定法はいずれも不純物の多い試料の測定にはあまり適していない。そのため、界面活性剤のように分析対象成分以外の成分を複数含むような標準物質への値付けは困難である。また、クロマトグラフィーにおいては、複数の測定対象成分それぞれに対して標準が必要となることが多いので、例えば必要な成分の混合標準液に直接個別の値付けが可能になれば都合がよい。界面活性剤の分析法のうち、クロマトグラフィーで測定を行う水道法と水質汚濁に係る水質基準の公定法では、陰イオン界面活性剤（デシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ウンデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、トリデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、テトラデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム）と非イオン界面活性剤（ヘプタオキシエチレンドデシルエーテル）が標準として使用される。これらの成分の構造を図 6 に示した。これらの成分は長い炭素鎖を有するため炭素数の異なるものや枝分かれ構造を有するなど主成分に似た構造の不純物が含まれることが多く、計量トレーサビリティの確保された値付けを行うことは難しい。類似不純物を含む界面活性剤への精確な値付け方法について今後取り組ん

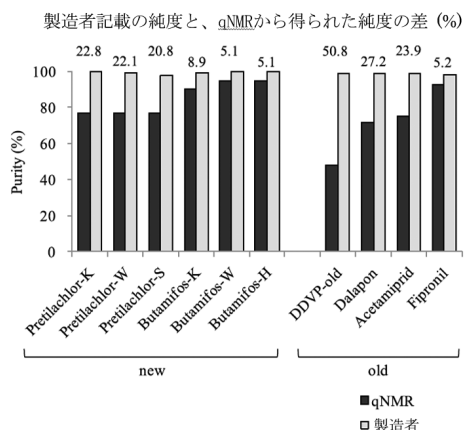
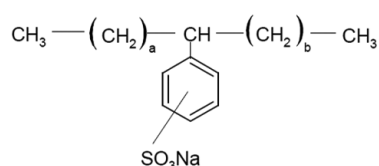


図 5 市販試薬（農薬）における成績書記載の純度と qNMR 測定による絶対純度の比較（5% 以上の差がみられた 10 個の試薬について）

表は環境化学に掲載されたものを転載した³⁶⁾



デシルベンゼンスルホン酸 (C=10)	a + b = 7
ウンデシルベンゼンスルホン酸 (C=11)	a + b = 8
ドデシルベンゼンスルホン酸 (C=12)	a + b = 9
トリデシルベンゼンスルホン酸 (C=13)	a + b = 10
テトラデシルベンゼンスルホン酸 (C=14)	a + b = 11

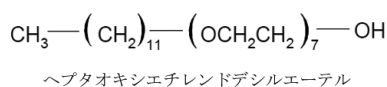


図 6 直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウムとヘプタオキシエチレンドデシルエーテルの構造式

でいくことで、界面活性剤定量の信頼性向上に貢献したい。

謝辞

本調査研究報告書の執筆を行うにあたり、全般に渡りご指導・ご助言いただきました有機基準物質研究グループ長沼田雅彦博士に深謝いたします。また、物質計測標準研究部門総括研究主幹井原俊英博士、有機基準物質研究グループの諸先輩方から貴重なご助言を頂きました。ここに感謝いたします。

参考文献

- 1) 日本界面活性剤工業会,
<http://www.jp-surfactant.jp/surfactant/history/index.html>
(2019年1月29日現在)
- 2) 藤野裕弘, 片岡弘子, 阿部淳一, 市田恵美: 合成洗剤成分のヒメダカへの影響(1): 陰イオン界面活性剤の半数致死濃度を中心として, 東海大学紀要. 教養学部 36 (2006) 201-210.
- 3) R.A. Kimerle, and R.D. Swisher, and H.D: Reduction of aquatic toxicity of linear alkylbenzene sulfonate (LAS) by biodegradation, *Wat. Res.* 11 (1977) 31-37.
- 4) M.A. Lewis: Chronic and sublethal toxicities of surfactants to aquatic animals, *Wat. Res.* 25-1 (1991) 101-113.
- 5) 谷保佐知, 羽成修康, 堀井勇一, 山下信義: 有機化学物質の環境分析法の標準化-最先端の分析技術を用いた国際的化学品管理への貢献-, シンセシオロジー 5-4 (2012) 261-276.
- 6) 市場有子: 界面活性剤分析における技術進歩, *ぶんせき* 4 (2018) 154-155.
- 7) 社団法人日本分析化学会編: 改訂六版 分析化学便覧, (丸善出版株式会社, 2011) 458-467.
- 8) 界面活性剤分析研究会編: 界面活性剤分析法 新版, (幸書房, 1987)
- 9) 田中龍彦: JIS 使い方シリーズ 化学分析の基礎と実際, (財団法人日本規格協会, 2008)
- 10) R.D. Swisher, J.T. O'Rourke, and H.D. Tomlinson: Fish bioassays of LAS and Intermediate biodegradation products, *J. Amer. Oil Chemist' Society* 41-11 (1964) 746-752.
- 11) J. Jensen: Fate and effects of linear alkylbenzene sulphonates (LAS) in the terrestrial environment, *Sci. Total Environ.* 226 (1999) 93-111.
- 12) Ya. R. Bazel, I.P. Antal, V.M. Lavra, and Zh. A. Kormosh: Methods for the Determination of Anionic Surfactants, *J. Anal. Chem.* 69-3 (2014) 211-236.
- 13) JIS K3362 家庭用合成洗剤試験方法, 日本規格協会 (2008).
- 14) 木村和三郎, 伊藤康司: 界面活性剤分析法, *油化学* 13-3 (1964) 117-126.
- 15) 水質基準に関する省令の規定に基づき厚生労働大臣が定める方法(平成15年7月22日厚生労働省告示第261号)
- 16) 第十七改正日本薬局方(平成28年3月7日厚生労働省告示第64号)
- 17) 山内仁史, 杉江修一: 医薬品分野における界面活性剤, *オレオサイエンス* 2-11 (2002) 697-704.
- 18) 第9版食品添加物公定書,
https://www.mhlw.go.jp/stf/seisakunitsuite/bunya/kenkou_iryuu/shokuhin/syokuten/kouteisho9e.html (2019年1月15日現在)
- 19) JIS K0102 工場排水試験方法, 日本規格協会 (2013).
- 20) JIS K0170-8 流れ分析法による水質試験方法-第8部: 陰イオン界面活性剤工場排水試験方法, 日本規格協会 (2011).
- 21) 水質汚濁に係る環境基準(昭和46年12月28日環境庁告示第59号)
- 22) 特定化学物質の環境への排出量の把握等及び管理の改善の促進に関する法律(平成11年7月13日法律第86号)
- 23) 特定化学物質の環境への排出量の把握等及び管理の改善の促進に関する法律施行令(平成12年3月29日政令第138号)
- 24) 栃本博, 小杉有紀, 富士栄聡子, 保坂三継, 矢口久美子: 固相抽出-高速液体クロマトグラフ法による陰イオン界面活性剤の分析に関する外部精度管理, 東京都健康安全研究センター研究年報 58 (2007) 343-348.
- 25) 山口陽子: 固相抽出-吸光度法による工場排水及び環境水中の非イオン界面活性剤の測定, 佐賀県環境センター所報 18 (2006) 53-55.
- 26) 宮下振一: 化学分析の技能試験に関する国内外の動向と今後の課題, 産総研計量標準報告, 8-4 (2013) 483-514.
- 27) 厚生労働省,
<http://www.mhlw.go.jp/stf/seisakunitsuite/bunya/topics/bukyoku/kenkou/suido/kentoukai/kanri.html> (2019年1月29日現在)

- 28) JIS K9521 テトラフェニルほう酸ナトリウム (試薬), 日本規格協会 (2014).
- 29) 久保田正明編: 化学分析・試験に役立つ 標準物質活用ガイド, (丸善株式会社, 2009) 28-30.
- 30) 沼田雅彦: NMIJ の供給する化学計測のトレーサビリティ (有機化学分野: 標準物質), 環境と測定技術 42-11 (2015) 11 5-13.
- 31) 羽成修康, 石川啓一郎, 鎗田孝, 大塚聡子, 岩澤良子, 藤木直美, 沼田雅彦: 計量法校正事業者登録制度用アルキルフェノール基準物質の差数法による純度評価, 分析化学 60-11 (2011) 877-884.
- 32) Y. Shimizu, Y. Ohte, X. Bao, S. Otsuka, Y. Kitamaki, K. Ishikawa, T. Ihara, K. Kato: Development of certified reference materials of high-purity volatile organic compounds: purity assay by the freezing-point depression method, *Accred. Qual. Assur.* 13 (2008) 389-396.
- 33) 斎藤直樹: 核磁気共鳴 (NMR) 分光法による有機化合物の定量分析法に関する調査研究, 産総研計量標準報告, 9-1 (2014) 117-133.
- 34) JIS K 0138 定量核磁気共鳴分光法通則 (qNMR 通則), 日本規格協会 (2017).
- 35) 「qNMR プライマリーガイド」ワーキング・グループ著: qNMR プライマリーガイド 基礎から実践まで, (共立出版株式会社, 2015) 1-11.
- 36) 田原麻衣子, 杉本直樹, 大槻崇, 多田敦子, 穂山浩, 合田幸広, 西村哲治: 定量分析値の信頼性確保のための qNMR を用いた市販試薬の純度決定, 環境化学 22-1 (2012) 33-41.