

FD-MS および SIMS による界面活性剤の分析

溝 江 慎 也
大 西 英 世
岡 田 忠 司

Analysis of Surfactants by Using FD-MS and SIMS

Shinya MIZOE
Eisei OHNISHI
Tadashi OKADA

Analysis of various types of surfactants has been made by FD-MS and SIMS techniques. Twenty-five samples of commercial standard surfactants were measured, and their FD and SIMS spectra showing the characteristic quasi-molecular ions and/or fragment ions were obtained.

A mixture of surfactants was extracted from a PVC paste resin with light petroleum or ethanol and analyzed using the present techniques. Most of component surfactants were successfully identified by direct comparison of the FD and SIMS spectra with those of the standard specimens.

1. はじめに

FD-MS 法 (電界脱離質量分析法) 及び SIMS 法 (二次イオン質量分析法) は EI 法 (電子衝撃法), CI 法 (化学イオン化法) 等の従来法と異なるイオン化法のため, 熱不安定物質, 難揮発性化合物に対して誘導体化等の前処理を必要とせずに直接測定でき分子量に関する情報が得られる。このため種々の添加剤分析において注目されている分析法である。

界面活性剤の分析は, 従来法 (EI, CI 法) で行なうには誘導体化等の前処理が必要になり, 分析にかなりの時間と労力を要する。各種の界面活性剤が混合使用されているような場合には更に分離操作も必要となり大変な労力となる。又, 前処理の過程での分解, 副生成物の生成等の問題もある。

ここに我々は FD/SIMS 法による界面活性剤の分析を検討した。市販の各種界面活性剤標準試料 (25種) を用いて SIMS, FD 測定を行ない, その両者に対する挙動を調べた。その後, それを基に実試料 (界面活性剤混

合物) への適用を検討した。その結果について報告する。

2. 試料および装置

(1) 試料

(1) 界面活性剤標準試料

市販の各種界面活性剤を標準試料として用いた。

陰イオン界面活性剤	12種
陽イオン界面活性剤	4種
両性界面活性剤	2種
非イオン界面活性剤	7種

(2) 実試料

塩ビペーストレジン中に使用されている界面活性剤分析への適用を検討した。

一般に塩ビペーストレジン中には陰イオン界面活性剤, 非イオン界面活性剤が数種, 配合されている。

実試料としては, S 社品塩ビペーストレジンを用いた。これを石油エーテルおよびエタノール抽出し, その抽出分について, SIMS, FD 測定を行なった。

(2) 装置

M-80B 形日立二重収束 GC 質量分析計および M-8022 形 SIMS 装置を用いた。

3. 測定方法

(1) SIMS 測定 (Fig. 1)

(1) 測定法

- 1) 試料を溶媒 (水, メタノール, エタノールなど) に溶かす。
- 2) グリセロール約 $2 \mu\text{l}$ を試料ホルダー (銀製) 上に塗布する。
- 3) 試料溶液をマイクロシリンジで約 $1 \mu\text{l}$ とり, 試料ホルダー上のグリセロールに加える。
- 4) グリセロールと試料をよく混ぜる。
- 5) 直接導入部に試料ホルダーをセットし, 測定する。

(2) 測定条件

一次イオン源

イオン化法 : 電子衝撃 ($\text{Xe} + \text{e}^- \rightarrow \text{Xe}^+ + 2\text{e}^-$)

イオン種 : Xe^+

イオン加速電圧 : 8 kV

二次イオン源

イオン加速電圧 : 3 kV

(2) FD 測定 (Fig. 2)

(1) 測定法

試料をメタノール, 水, CHCl_3 等の溶媒に溶解し (10~100 mg/ml), その $1 \mu\text{l}$ をエミッターに塗布し, 測定する。

(2) 測定条件

エミッター : カーボンエミッター

エミッタ電流 : 0→45 mA (5.26 mA/min.)

エミッタ電圧 : +3 kV

カソード電圧 : -3.2 kV

イオン加速電圧 : 3 kV

Mass Range : 100~1500

Scan Rate : 8 sec.

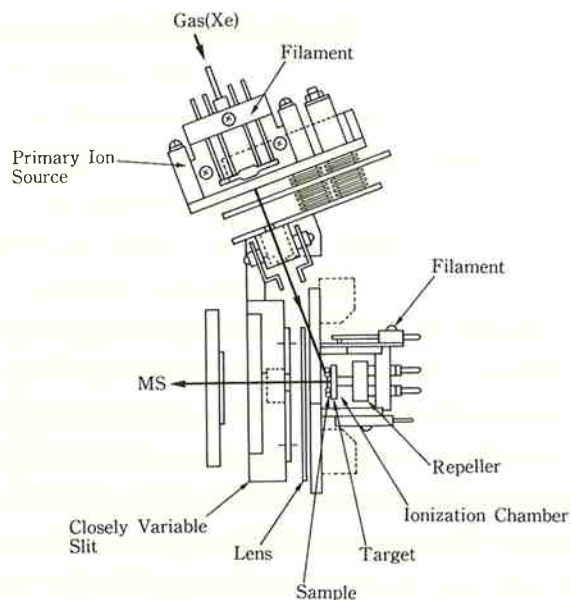


Fig. 1 SIMS Apparatus

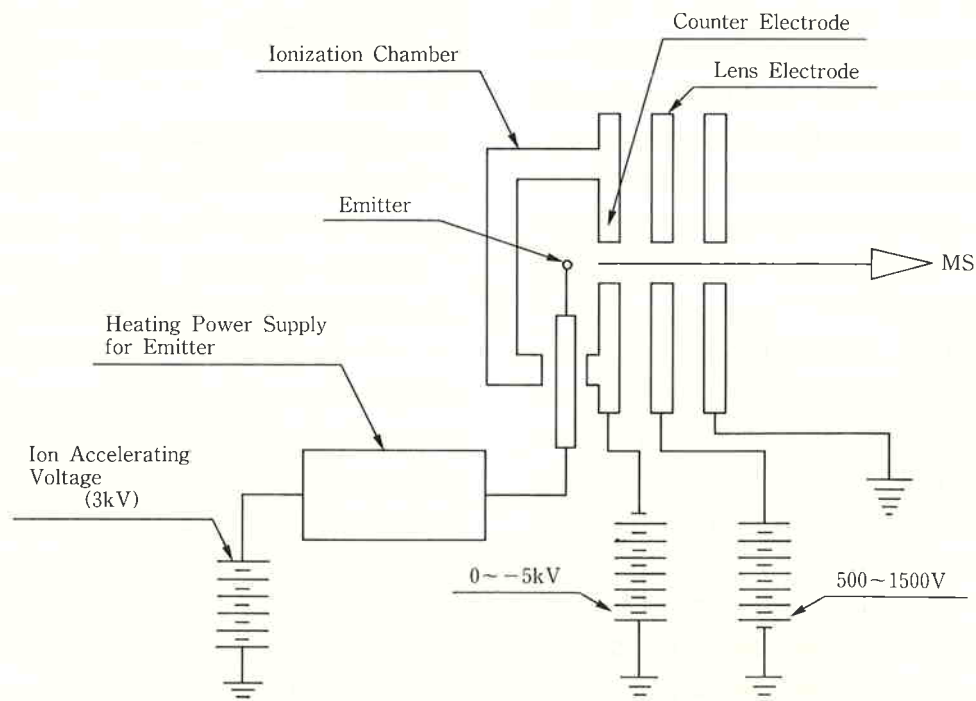


Fig. 2 FD Ion Source

4. 結果および考察

(1) 界面活性剤標準試料の測定

各種界面活性剤標準試料の SIMS, FD 測定を行なった。得られたマススペクトルの代表的なものを Fig. 3~5 に示す。又、測定した各種界面活性剤すべての結果を Table 1 にまとめて示す。

Table 1 より次の知見が得られた。

1) 測定した界面活性剤のほとんどにおいて、分子イオン $[M]^+$ や擬分子イオン ($[M+1]^+$, $[M+Na]^+$, $[M+K]^+$ 等) が得られることがわかった。又、これら以外に種々のフラグメントイオン, 2分子イオンも観測された。

2) 塩の形の陰イオン界面活性剤は、分子中に含まれるカチオンがその分子に付加した形で検出されやすい。

3) 陽イオン界面活性剤の場合は、界面活性剤のカチオン部がそのまま飛び出して検出される。

4) 両性界面活性剤はプロトン或いは Na^+ 付加イオンとして現れやすい。

5) 非イオン界面活性剤の場合、検出陽イオンは M^+ , $[M+1]^+$, $[M+Na]^+$ などと一定していない。

6) 非イオン界面活性剤は FD 法では比較的うまく測定できたが、SIMS 法では分子量に関する情報が得られにくかった。SIMS 法は比較的極性な分子の方が適しており、極性の小さいものはうまくかかりにくいといわれているが、このことを反映しているものと思われる。

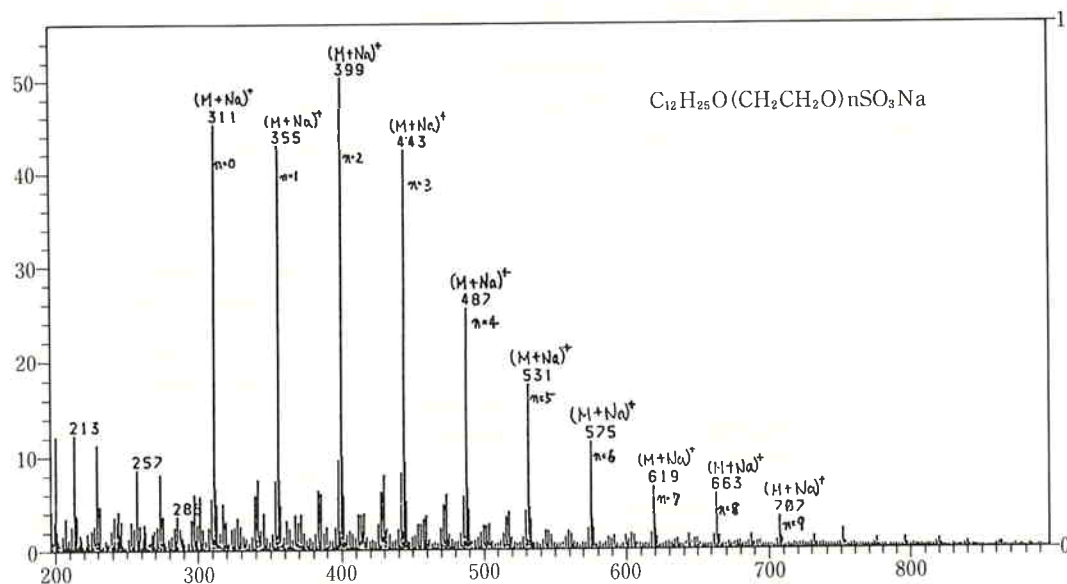


Fig. 3-(a) SIMS Spectrum of Anionic Surfactant

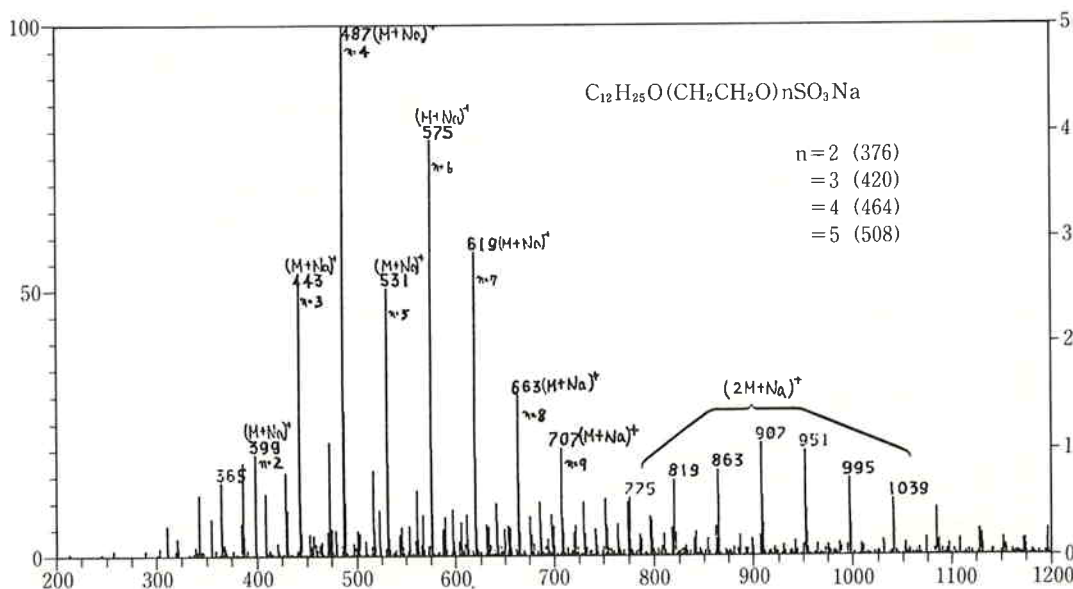


Fig. 3-(b) FD Spectrum of Anionic Surfactant

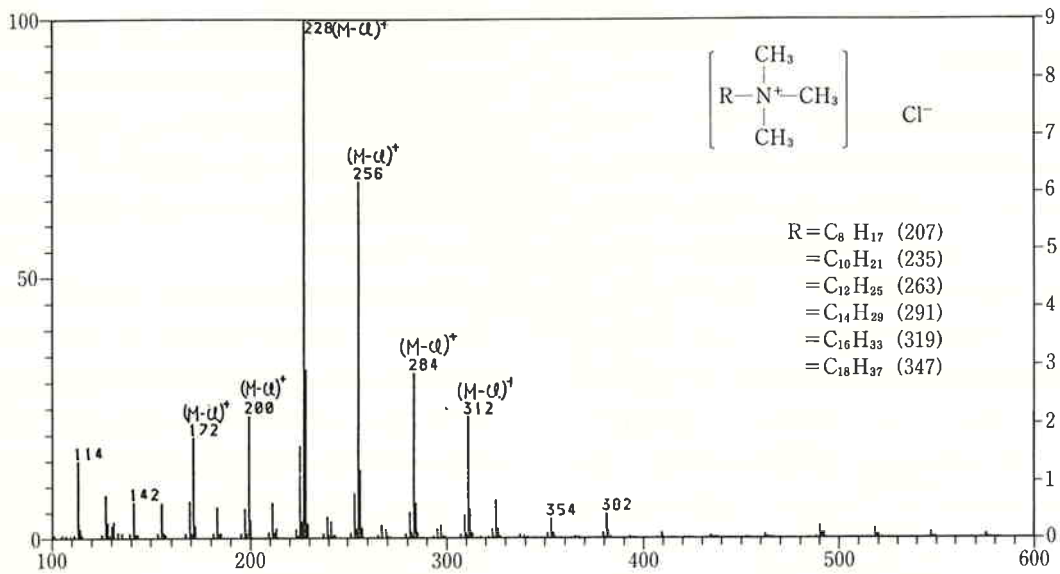


Fig. 4-(a) SIMS Spectrum of Cationic Surfactant

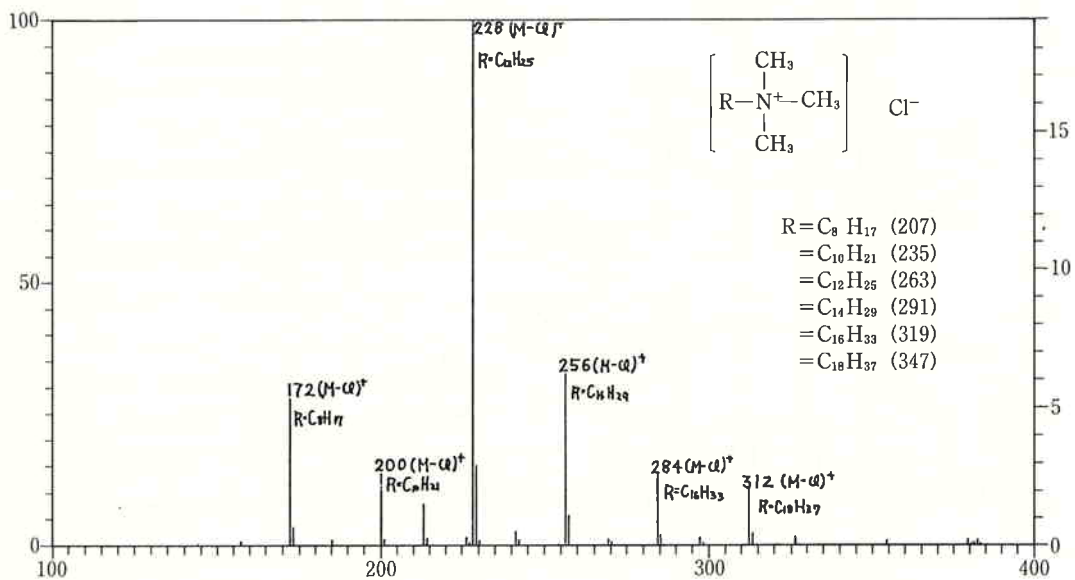


Fig. 4-(b) FD Spectrum of Cationic Surfactant

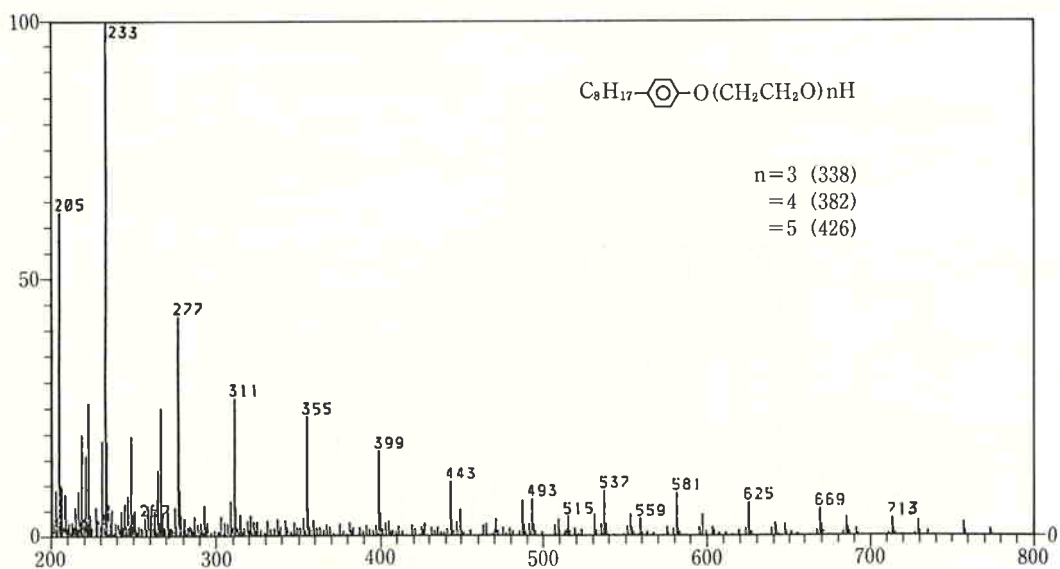


Fig. 5-(a) SIMS Spectrum of Non-ionic Surfactant (NaCl Added)

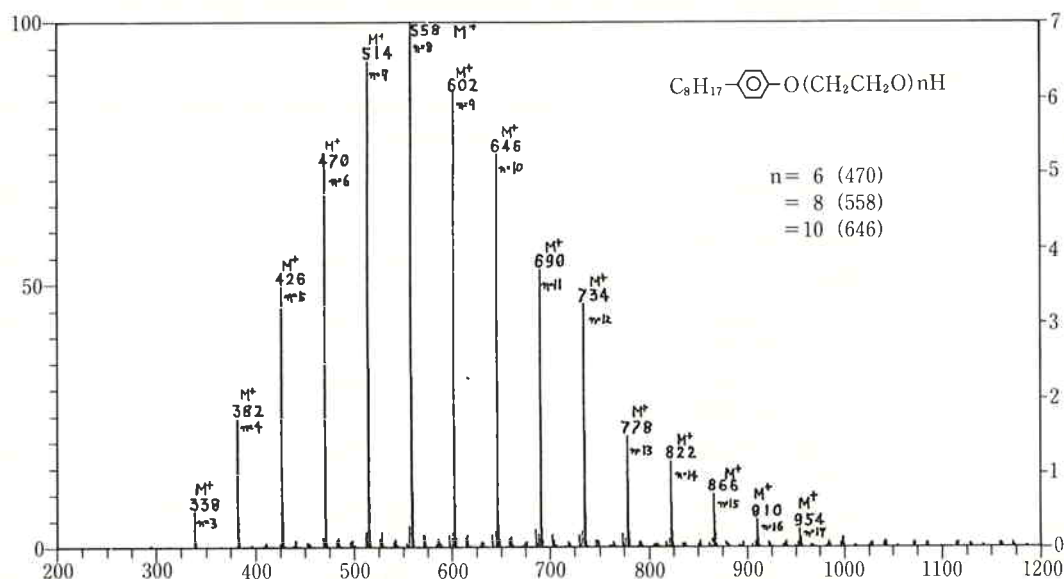


Fig. 5-(b) FD Spectrum of Non-ionic Surfactant

れる。SIMS 測定で擬分子イオンの得られなかったものについては少量の食塩水の添加を試みた。その結果、 $R-O-(EO)_nH$ については、これによって $[M+1]^+$ 及び $[M+Na]^+$ が明確に現れたが、他のものについては効果は見られなかった。

(2) 実試料の測定結果

S 社品塩ビペーストレジンの石油エーテル抽出分およびエタノール抽出分について、SIMS および FD 測定を行なった。得られたスペクトルを Fig. 6~11 に示す。

SIMS, FD 測定結果を、従来法での分析結果と比較したものが Table 2 である。

なお、従来法では次のような分析を行なっている。

1) 石油エーテル抽出分について。

石油エーテル抽出分→アセチル化→MS 測定 (CI 法)
又、ソルビタン脂肪酸エステルを確認をする場合は、更に次の分析も行なう。

石油エーテル抽出分→加水分解→ CCl_4 抽出→水層をエバポレート→アセチル化→GC/MS 測定 (EI 及び CI 法)

2) エタノール抽出分について。

エタノール抽出分→イオン交換分離→溶媒留去、真空乾燥→メチル化→MS 測定 (CI 法)

Table 2 より、次のことが明らかとなった。

- 石油エーテル抽出分中の界面活性剤については、SIMS, FD 測定共、ソルビタン脂肪酸エステルを確認できなかった。両手法共、少量の成分は見逃しやすいことがわかる。 $C_{12}H_{25}-O-(EO)_nH$ 及び $C_9H_{19}-\text{C}_6\text{H}_4-$

$O-(EO)_nH$ については、SIMS, FD 共、 \bar{n} (EO の平均付加モル数) が従来法に比べて大きく出ている。従来法ではアセチル化をしても n が大きくなると揮発性の関係で検出されにくくなり、このため \bar{n} は実際より小さ目に出る傾向にある。これに対して SIMS や FD では逆に n の小さいものが出にくいため、 \bar{n} は大き目に出ることになる。この差が出ているものと思われる。FD の場合、特に \bar{n} が大きく出ることがわかる。

- エタノール抽出分の FD 測定では、上記 2 種の非イオン界面活性剤も検出されている。これはエタノール抽出分中に元々、混ざっているもので、従来法では操作上、無視されているため出ていない。SIMS 法では、これら非イオン界面活性剤は検出されにくいということがあり、その上、量的にもあまり多くないため、ほとんど出ていないものと思われる。

- $R-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{Na}$ の R 基の組成比については、従来法と FD の結果は比較的良く合っている (SIMS では多少、分布にずれが見られる)。SIMS 法, FD 法共、定量性はあまり期待できないが、このような同一界面活性剤内の R 基組成分布は求めることができるものと思われる。

しかし、各界面活性剤の相対的量比の把握については、それぞれ、分子イオン (又は擬分子イオン) の出やすさ、安定性等が異なるので、スペクトル中のイオン強度だけから一概に決定できない。

Table 1 Summary of SIMS and FD Measurement of Standard Surfactants

Class	Standard Surfactants	SIMS		FD	
		Detected Quasimolecular Ion (or Molecular Ion)		Detected Quasimolecular Ion (or Molecular Ion)	
Anionic Surfactant	RCOOK	○	M+K	○	M+K
	$\begin{array}{c} \text{ROOC-CH-SO}_3\text{Na} \\ \\ \text{ROOC-CH}_2 \end{array}$	○	M+Na	○	M+Na, M+1
	$\text{R} \begin{array}{c} \ominus \\ \text{SO}_3\text{Na} \\ \text{(Soft Type)} \end{array}$	○	M+Na	○	M+Na
	$\text{R} \begin{array}{c} \ominus \\ \text{SO}_3\text{Na} \\ \text{(Hard Type)} \end{array}$	○	M+Na	○	M+Na
	$\text{R} \begin{array}{c} \ominus \oplus \\ \text{SO}_3\text{Na} \end{array}$	○	M+Na	○	M+Na
	$\text{R} \begin{array}{c} \ominus \quad \text{O} \quad \ominus \\ \text{SO}_3\text{Na} \quad \text{SO}_3\text{Na} \end{array}$	○	M+Na		
	R·O·SO ₃ Na	○	M+Na	○	M+Na
	R·O·SO ₃ NH ₄	○	M+1, M+NH ₄	○	M+NH ₄
	R-O(-EO) _n SO ₃ Na	○	M+Na	○	M+Na
	R-O(-EO) _n SO ₃ Na	○	M+Na	○	M+Na
	"			○	M+Na
	$\begin{array}{c} (\text{RO})_2 \text{P-O-K} \\ \\ \text{O} \end{array}$			○	M+K
Cationic Surfactant	RNH ₂ ·CH ₃ COOH	○	M-CH ₃ COO (RNH ₃ ⁺)	○	M-CH ₃ COO (RNH ₃ ⁺)
	$\left[\begin{array}{c} \text{R}_1 \oplus \text{R}_3 \\ \text{N} \\ \text{R}_2 \quad \text{R}_4 \end{array} \right] \text{Cl}^-$	○	M-Cl	○	M-Cl
	"	○	M-Cl	○	M-Cl
	"	○	M-Cl	○	M-Cl
Amphoteric Surfactant	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{R-N}^{\oplus} \text{CH}_2\text{COO}^- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	○	M+1, M+Na	△	M+Na
	"	○	M+1, M+Na	△	M+Na
Non-ionic Surfactant	R-O(-EO) _n H	○	(NaCl Added) M+1, M+Na	○	M+1(*)
	"	○	M+1	○	M(*)
	R-O(-EO) _n H	×		○	M
	$\begin{array}{c} \text{CHOH} \quad \text{CHOH} \quad \text{CHOH} \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{CH}_2 \quad \quad \text{O} \quad \quad \text{CH} \quad \text{CH}_2 \text{OOC-R} \end{array}$	○	M+Na	○	M+1
	$\begin{array}{c} \text{CH-O} \cdot \text{EO} \cdot \text{nH} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_2 \quad \quad \text{O} \quad \quad \text{CH} \quad \text{CH}_2 \text{O} \cdot \text{EO} \cdot \text{nOC R} \end{array}$	×		○	M+Na
	R·COO(-EO) _n H	×		○	M+1
	$\begin{array}{c} \text{R}_2 \\ \\ \text{R}_1 \text{N} \rightarrow \text{O} \\ \\ \text{R}_3 \end{array}$	○	M+1	○	M+1

(*) A series of ions which we could not interpret, was also observed.

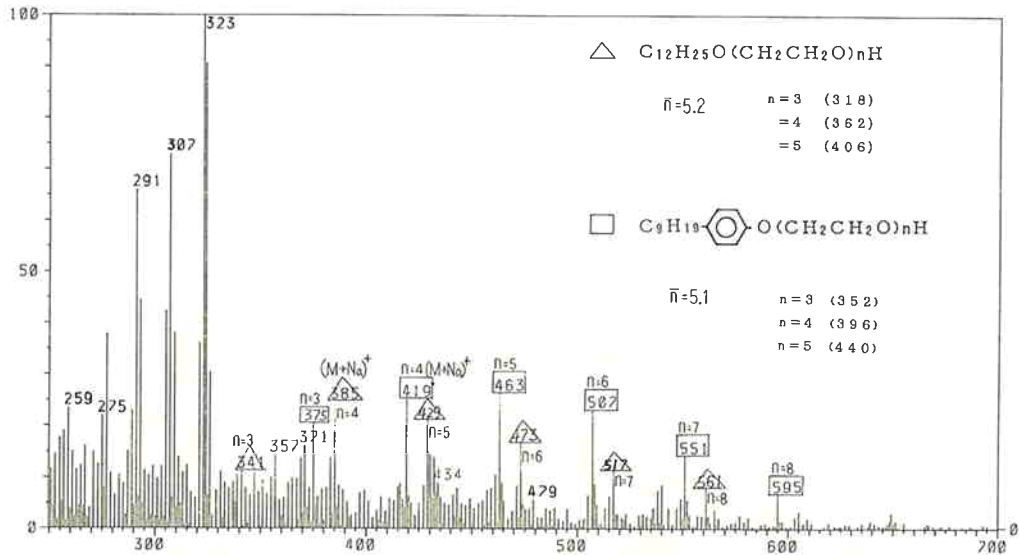


Fig. 6 SIMS Spectrum of Petroleum-ether Extract

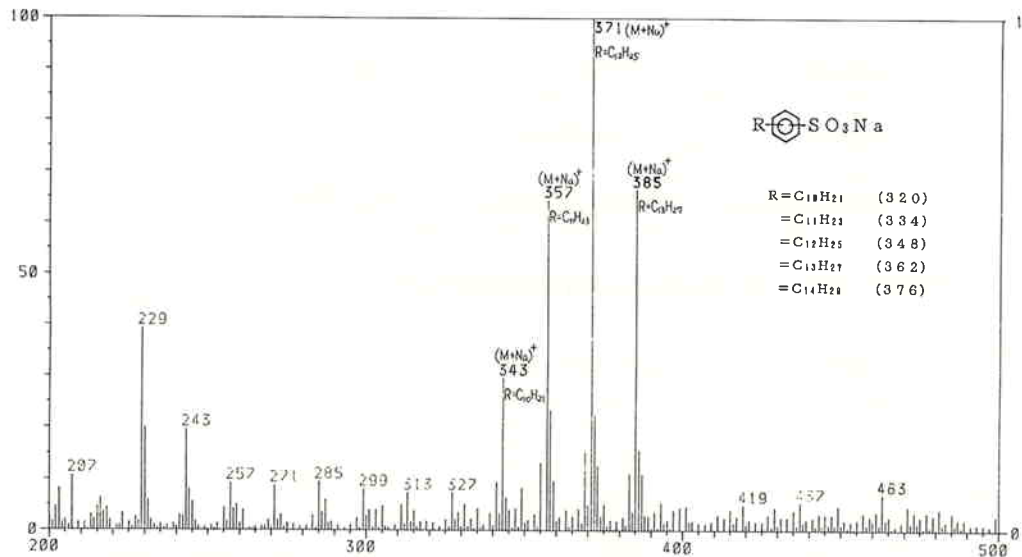


Fig. 7 SIMS Spectrum of Ethanol Extract

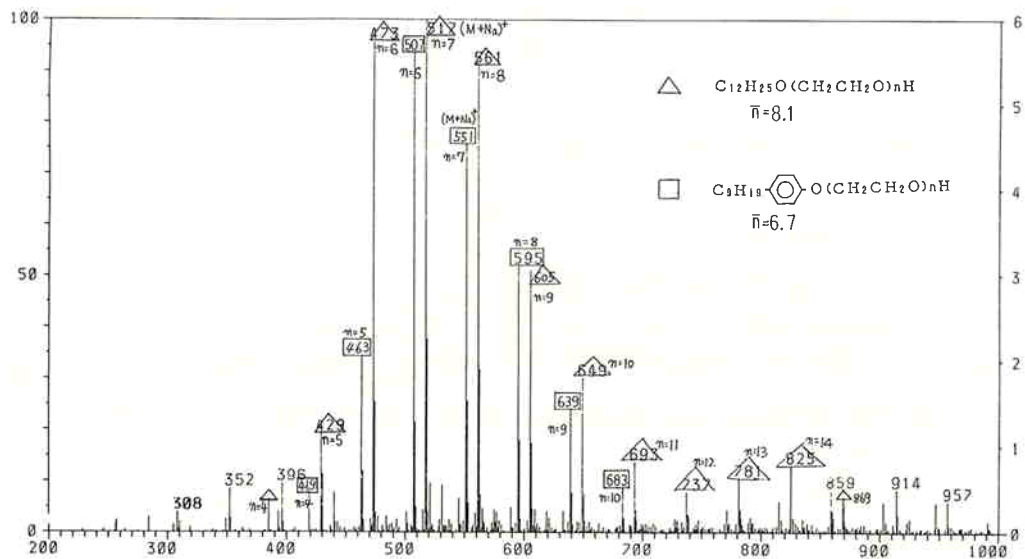


Fig. 8 FD Spectrum of Petroleum-ether Extract

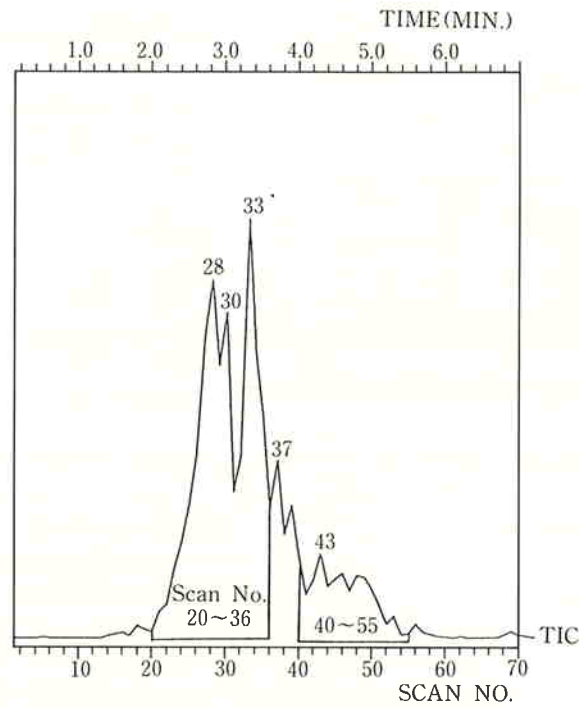


Fig. 9 TIC of FD Measurement of Ethanol Extract

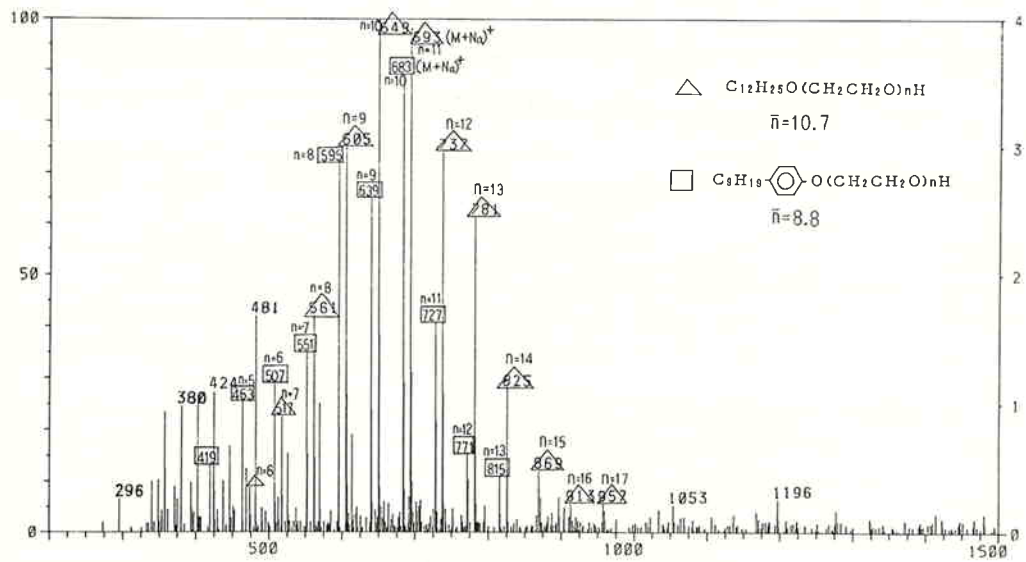


Fig. 10 FD Spectrum of Ethanol Extract (Scan No. 20~36)

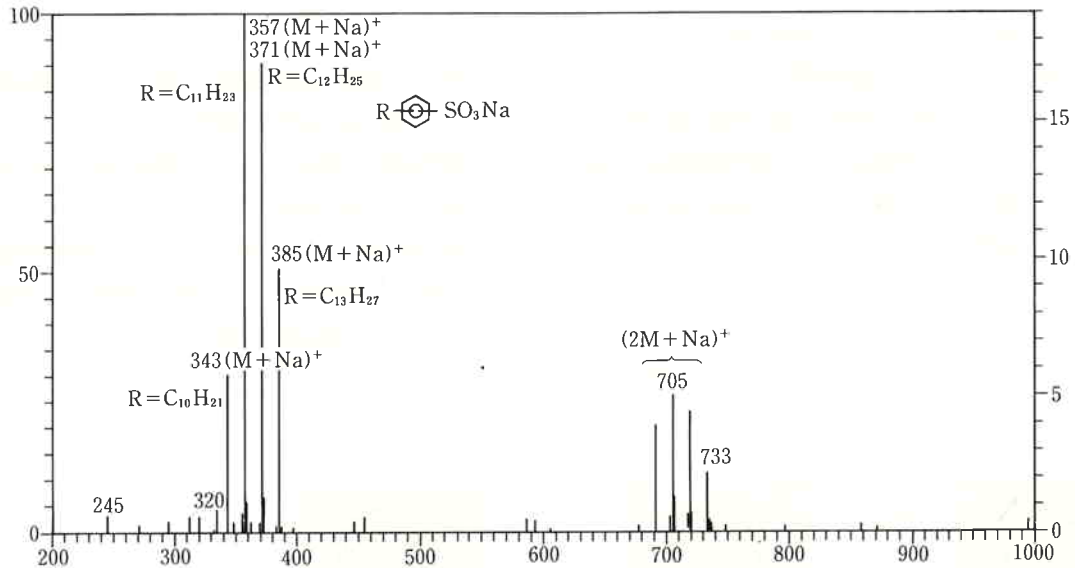


Fig. 11 FD Spectrum of Ethanol Extract (Scan No. 40~55)

Table 2 Comparison of Results with Conventional Analysis Method

	Conventional Analysis Method	SIMS Measurement	FD Measurement
Petroleum-ether Extract	$C_{12}H_{25}-O-(EO)_nH$ $\bar{n}=4.0$	$C_{12}H_{25}-O-(EO)_nH$ $\bar{n}=5.2$	$C_{12}H_{25}-O-(EO)_nH$ $\bar{n}=8.1$
	$C_9H_{19}-O-(EO)_nH$ $\bar{n}=3.9$	$C_9H_{19}-O-(EO)_nH$ $\bar{n}=5.1$	$C_9H_{19}-O-(EO)_nH$ $\bar{n}=6.7$
	The small quantity of sorbitan-fatty acid esters was detected.	Sorbitan-fatty acid esters were not recognized.	Sorbitan-fatty acid esters were not recognized.
Ethanol Extract	$R-O-SO_3Na$ (Composition Ratio) R= $C_{10}H_{21}$ 31 $C_{11}H_{23}$ 100 $C_{12}H_{25}$ 83 $C_{13}H_{27}$ 56 $C_{14}H_{29}$ 2	$R-O-SO_3Na$ (Composition Ratio) R= $C_{10}H_{21}$ 30 $C_{11}H_{23}$ 65 $C_{12}H_{25}$ 100 $C_{13}H_{27}$ 67	$R-O-SO_3Na$ (Composition Ratio) R= $C_{10}H_{21}$ 27 $C_{11}H_{23}$ 100 $C_{12}H_{25}$ 84 $C_{13}H_{27}$ 42 $C_{12}H_{25}-O-(EO)_nH$ $\bar{n}=10.7$ $C_9H_{19}-O-(EO)_nH$ $\bar{n}=8.8$

5. ま と め

SIMS および FD 法による界面活性剤の分析を検討した。各種界面活性剤標準試料 (25種) について、SIMS および FD 測定を行なった結果、そのほとんどにおいて分子イオン、又は擬分子イオンが明確に得られることがわかった。検出される擬分子イオン (分子イオン) は界面活性剤の種類によって、ほぼ決まっているが、

非イオン界面活性剤の場合はあまりはっきりしていない。又、非イオン界面活性剤は、FD では比較的うまく測定できたが、SIMS では分子イオン、擬分子イオンが出にくかった。SIMS には比較的極性な分子が適しているといわれており、この点、非イオン界面活性剤はやや測定されにくいものと思われる。なお、擬分子イオン (分子イオン) が得られない時、少量の食塩水の添加が効果的なこともあった。

実試料として、塩ビペースト抽出分について検討した結果、メイン成分については十分同定可能であるが、少量成分が見過ごされやすいことがわかった。

定量性については、同一界面活性剤のR基の組成分布は求められそうだが、各界面活性剤の相対的量比は、はっきりとは求め難い。又、EOの平均付加モル数は大き目に出ることも判明した。

文 献

- 1) R. L. Cochran; *Applied Spectroscopy Reviews*, 22 (2 & 3), 137-187 (1986)
- 2) 松尾武清, 板垣又丕, 交久瀬五雄; “質量分析”, 29, (1), 1 (1981)
- 3) M. Barber, R. S. Bordoli, R. D. Sedgwick, A. N. Tyler; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 325 (1981)
- 4) “日立 Technical Data”, Sheet No. 21



著 者

氏名 溝江 慎也
Shinya MIZOE
入社 昭和50年1月10日
所属 研究本部化学研究所
第五研究室
副主任研究員



著 者

氏名 大西 英世
Eisei OHNISHI
入社 昭和46年3月5日
所属 研究本部化学研究所
第五研究室



著 者

氏名 岡田 忠司
Tadashi OKADA
入社 昭和46年4月6日
所属 研究本部化学研究所
第五研究室
第五研究室長