



ORIST

Technical Sheet

No. 19-09

洗剤の LCMS 分析

キーワード：LCMS、洗剤界面活性剤、質量分析、クロマトグラフィー

はじめに

界面活性剤はひとつの分子内に親水基と疎水基を有する物質です。浸透作用、乳化作用、分散作用、再付着防止作用など種々の性質を有することから、洗剤としてだけでなく食品、化粧品、医薬品、工業品など産業のさまざまな分野で利用されています。

界面活性剤は揮発性が低いことからガスクロマトグラフ (GC) よりも液体クロマトグラフ (LC) の方が分離に適していますが、UV 吸収を持たないものも多く、検出器としては質量分析計 (MS) が有効なため、LCMS での分析が適切と考えられます。しかし、界面活性剤の種類に着目すると、カチオン界面活性剤、アニオン界面活性剤、ノニオン界面活性剤と電荷的な性質がまったく異なるものが同時に使われることもあり、また、それぞれに種類が多く、一斉に分析することは困難でした。

本テクニカルシートでは、LCMS を用いることで、市販の洗剤に含まれる界面活性剤を網羅的に分析した方法と結果について紹介します。

装置

LCMS は液体クロマトグラフ部と質量分析検出器から構成される装置です。当研究所森之宮センターには用途によって種々の MS 装置がありますが、本テクニカルシートで紹介するのは定量を得意とした Triple Q という MS 装置が組み合わされた LCMS 装置です。

LC に注入された試料はカラムによって分離され、質量分析部に送られます。質量分析部ではエレクトロスプレーイオン化 (ESI) 法でイオン化され、ポジティブイオンとネガティブイオンを同時に検出できます。試料に含まれる界面活性剤は、その溶離時間と質量分析の結果に基づいて定性分析できます。

サンプル

市販の食器用洗剤 6 種類 (A~F)、手洗用洗剤 G、衣料用洗剤 H を分析しました。成分表示によると各洗剤に使用されている界面活性剤はアルキルエーテル硫酸エステル (AES)、脂肪酸アルカノールアミド (AA)、アミノオキシド (AO)、アルキルグリコシド (AG)、アルファオレフィンスルホン酸 (AOS)、

ポリオキシエチレンアルキルエーテル (POE)、その他の成分としてジアルキルスルホコハク酸 (DASS)、アルキルグリセリルエーテル (AGE) などのようになります (図 1、表 1)。食器洗い洗剤は複数の界面活性剤を混合しており、商品により特徴があることがわかります。

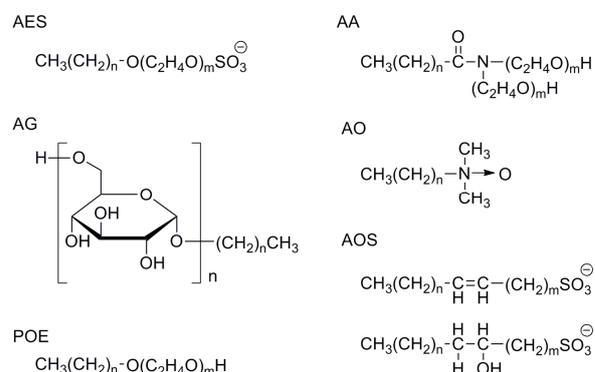


図 1 各種界面活性剤の略号と構造

表 1 各洗剤に成分表示されている界面活性剤

| 洗剤 | 界面活性剤 | | | | | | | |
|----|-------|----|----|----|-----|-----|------|-----|
| | AES | AA | AG | AO | AOS | POE | DASS | AGE |
| A | ○ | — | — | ○ | — | — | — | — |
| B | ○ | — | — | — | — | — | ○ | — |
| C | — | — | ○ | — | — | — | — | ○ |
| D | ○ | ○ | — | — | — | — | — | — |
| E | ○ | — | — | — | — | — | — | — |
| F | — | — | — | — | ○ | — | — | — |
| G | ○ | — | — | — | — | — | — | — |
| H | — | — | — | — | — | ○ | — | — |

分析装置および条件

試料は市販の洗剤 (1 μL) をメタノール (1 mL) に溶解して調製しました。

液体クロマトグラフは Shimadzu LC20 シリーズを用いました。カラムは Waters XBridge C18 (2.1 × 100 mm, 3.5 μm) を使用しました。カラム温度は 40°C としました。移動相は溶離液 A: 水 (10 mM ギ

酸アンモニウム)、溶離液 B: メタノール (10 mM ギ酸アンモニウム) とし、グラジエント条件は溶離液 B10% (0 min) から 95% (20 min) の直線グラジエント後、25 分保持しました。流速は 0.2 mL/min とし、試料はオートサンプラーを用いて 10 μ L を注入しました。

質量分析装置は SCIEX API2000 を用いました。イオン化法は ESI で行いました。キャピラリー電圧は 4.5 kV (+) および -4.0 kV (-) としました。解析は SCIEX Analyst ソフトウェアで行いました。

分析例

洗剤 A の全イオンマスクロマトグラム(TIC)では 14 分から 30 分の間に種々の界面活性剤のピークが観測されました。この領域のマスペクトルを描画させると図 1 のようになりました。ポジティブモードでもいくつかピークが観測されていますが、界面活性剤成分に相当するピークは観測されませんでした。

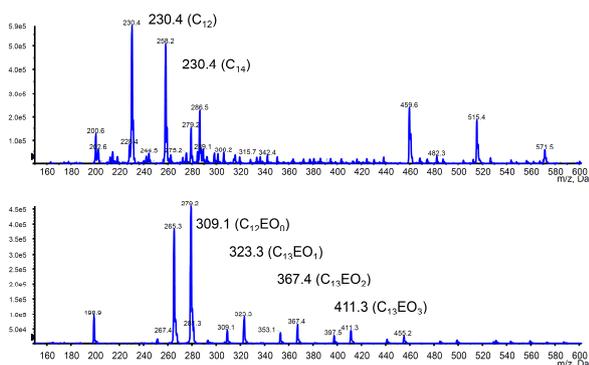


図 1 食器用洗剤 A の界面活性剤部分の ESI マスペクトル (上段: ポジティブ、下段: ネガティブ)

食器用洗剤 A には AO と AES が含まれています。AO はポジティブモードで観測されます。一方、AES はネガティブモードで観測され、表 1 に示す構造式のアシル鎖長と EO 鎖長 (n と m の数) により異なるイオンとして検出されます。電荷質量 (m/z) が 309.1 はドデシル硫酸 ($n=11, m=0$) であり、323.3、367.4、411.3 はアシル基としてトリデシル基 ($n=12$)、EO 鎖長が 1~3 ($m=1\sim3$) の AES に該当します。これらのマスクロマトグラムを描画すると、図 2 (a)~(d) のようにそれぞれが分離している (RT = 23.11、23.83、24.11、24.21) ことがわかります。

この方法をすべての洗剤に適用し、界面活性剤成分のデータベースを作成すると表 2 のようになりました。このように、LCMS 分析は、界面活性剤の種類やその原料由来の推定にも有効です。

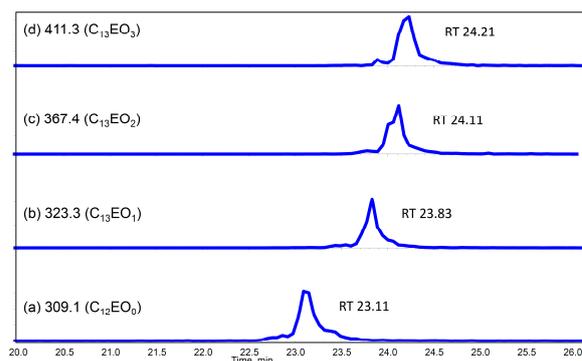


図 2 AES のマスクロマトグラム (a) m/z 309.1、(b) m/z 323.3、(c) m/z 367.4、(d) m/z 411.3

表 2 界面活性剤の LCMS 分析結果

| 活性剤 | n | m | 保持時間 (min) | モード | 観測 m/z | 当該活性剤を含む洗剤 |
|-----------------|-----------------|----------------|------------|-------|----------|---------------|
| AES | 11 | 0 | 22.55 | - | 265.3 | A, B, D, E, G |
| | 11 | 1 | 23.11 | - | 309.1 | A, D, E, G |
| | 11 | 2 | 23.43 | - | 353.3 | D, E, G |
| | 11 | 3 | 23.60 | - | 397.6 | D, E, G |
| | 11 | 4 | 23.69 | - | 441.3 | D |
| | 12 | 0 | 23.19 | - | 279.2 | A |
| | 12 | 1 | 23.83 | - | 323.3 | A, B |
| | 12 | 2 | 24.11 | - | 367.4 | A |
| | 12 | 3 | 24.21 | - | 411.3 | A |
| | 13 | 0 | 23.99 | - | 293.1 | D, E, G |
| | 13 | 1 | 24.42 | - | 337.0 | D, G |
| | 13 | 2 | 24.59 | - | 381.0 | D |
| | AO | 11 | - | 22.28 | + | 230.4 |
| AG | 9 | 1 | 21.66 | + | 338.4 | C |
| | 11 | 1 | 23.25 | + | 366.6 | C |
| | 13 | 1 | 24.59 | + | 394.6 | C |
| AGE | 7 | 1 | 20.65 | + | 205.3 | C, G |
| | 9 | 1 | 22.27 | + | 233.5 | G |
| DASS | 13 | 2 | 21.51 | - | 421.3 | B, C |
| AA ^a | 6 | 2 | 17.92 | + | 232.5 | D |
| | 8 | 2 | 20.68 | + | 260.3 | D |
| | 10 | 2 | 22.66 | + | 288.4 | D, F |
| AA | 10 | 1 | 22.83 | + | 244.3 | F |
| | 10 | 3 | 22.91 | + | 332.7 | F |
| | 10 | 4 | 22.97 | + | 376.5 | F |
| | 10 | 5 | 23.00 | + | 420.3 | F |
| | 12 | 2 | 24.10 | + | 316.7 | D |
| | 14 | 2 | 25.51 | + | 344.4 | D |
| | 16 ^b | 2 | 25.51 | + | 370.4 | D |
| | 16 ^c | 2 | 23.44 | + | 372.4 | D |
| 16 ^c | 2 | 26.44 | + | 372.4 | D | |
| AOS | olefin | | 23.46 | - | 275.2 | F |
| | hydroxy | | 22.27 | - | 293.2 | F |
| POE | 11 | 9 ^d | 25.07 | + | 600.5 | H |
| | 12 | 9 ^d | 25.07 | + | 614.3 | H |
| | 13 | 9 ^d | 25.07 | + | 628.3 | H |

(a) AA の EO 数 m は二鎖の合計、(b) 不飽和 (c) 飽和、(d) イオン強度から求めた中心鎖長、 $m=5\sim12$

発行日 2019年10月1日

作成者 生物・生活材料研究部 化粧品材料研究室 佐藤 博文、静間 基博

Phone: 06-6963-8035 E-mail: hsato@omtri.or.jp