BUNSEKI KAGAKU Vol. 45, No. 12, pp. 1065-1082 (1996)

総合論文

水溶液内イオン会合反応に基づくイオン性界面活性剤の定量

高　雲華*, 本水　昌二®*

Determination of ionic surfactants based on ion association in an aqueous medium

Yunhua GAO and Shoji MOTOMIZU*

*Department of Chemistry, Faculty of Science, Okayama University, 3-1-1, Tsushimanaka, Okayama-shi, Okayama 700

(Received 24 July 1996, Accepted 13 September 1996)

The determination of ionic surfactants was carried out on the basis of ion association between ionic dyes and ionic surfactants in an aqueous medium. Three kinds of dyes (tetrabromophenolphthalein ethyl ester(TBPE), methyl orange analogues and nitrophenylazophenol analogues) were used as novel ion-association reagents. The ion-association constants between cationic surfactants (Q^+) with dyes (D^-) and anionic surfactants (A^-) were obtained. It was found that the hydrophobic interaction plays an important role in the formation of stable ion associates. On the basis of the ion association accompanying a color change, the analytical methods for the determination of ionic surfactants, such as a batchwise spectrophotometric method, a flow-injection method and a photometric titration method, were developed in the presence of a small amount of nonionic surfactant in an aqueous medium. In particular, the photometric titration method was examined in detail. Titration curves could be simulated by using the ion-association constants of both ionic surfactants and indicators with a titrant, quaternary ammonium ion. By using the simulation method of the titration curves, an evaluation of the end-points and selection of the desirable titration conditions were possible. The ionic surfactants at concentrations of the 1×10^{-6} M level can be determined by the photometric titration method. The proposed titration method was applied to several practical samples; the results were in good agreement with both the results of the JIS titration method (Epton method) and a solvent-extraction method with ethyl violet.

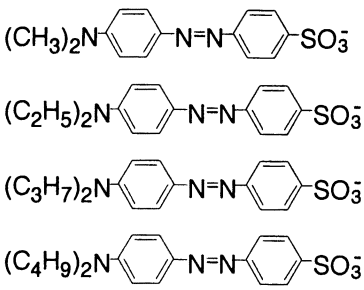
Keywords : analytical method of ionic surfactants in an aqueous medium; simulation of titration curves; ion association constants; photometric titration; anionic dyes.

1 緒　　言

イオン性界面活性剤の定量法としては，染料イオンとのイオン会合体の溶媒抽出分離を伴う吸光度測定法が最もよく使用されている．陰イオン界面活性剤に対する陽イオン染料としては，メチレンブルー，エチルバイオレット[1)~6)]，陽イオン界面活性剤に対する陰イオン染料としてはダイサルフィンブルー（Disulfine Blue）が公定法などではよく用いられてきた[7)]．このほかにも，種々の染料イオンが検討されている．例えば，メチレンブルーの類縁体のアズールA（Azure A）はメチレンブルーよりも硝酸イオン，チオシアン酸イオンの妨害が少ないと報告されている[8)]．陰イオン染料のオレンジII，

* 岡山大学理学部: 700　岡山県岡山市津島中 3-1-1

(a) Anionic Dyes

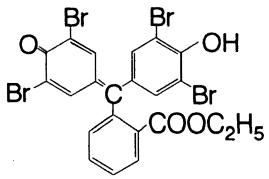


MO⁻

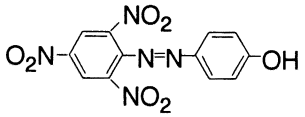
EO⁻

PO⁻

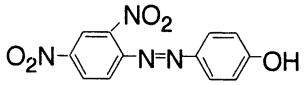
BO⁻



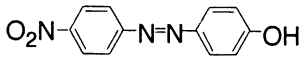
TBPE·H



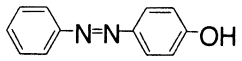
HTNA



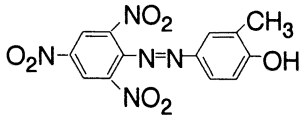
HDNA



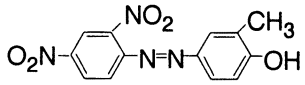
HNA



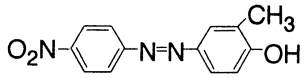
HA



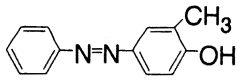
MHTNA



MHDNA



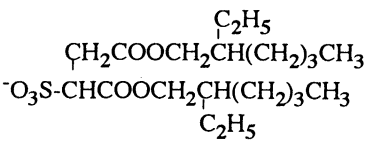
MHNA



MHA

(b) Anionic surfactants

$C_{12}H_{25}OSO_3^-$	LS^-
$C_{12}H_{25}C_6H_4SO_3^-$	DBS^-
$C_{12}H_{25}SO_3^-$	DS^-

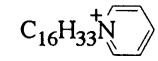


SSS^-

$CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COO^-$	OA^-
$CH_3(CH_2)_{12}COO^-$	MA^-
$CH_3(CH_2)_{10}COO^-$	LA^-

(c) Cationic surfactants

$C_nH_{2n+1}N(CH_3)_3^+$	C_nTMA^+
$C_{18}H_{37}N(CH_3)_3^+$	$STMA^+$
$(C_{18}H_{37})_2N(CH_3)_2^+$	$DSDMA^+$
$C_{14}H_{29}N(CH_2C_6H_5)(CH_3)_2^+$	$Zeph^+$



CPy^+

(d) Nonionic surfactants

$(CH_3)_3CCH_2C(CH_3)_2C_6H_4O(CH_2CH_2O)_{9.5}H$	TX-100
$C_{16}H_{33}O(CH_2CH_2O)_{20}H$	Brij 58

Scheme 1 Reagents used in this work (structures and their abbreviations)

ピナシアノール，ブロモフェノールブルーなどは陽イオン界面活性剤の定量に利用できることが報告されている[9)10)]．更に高感度で簡便，迅速に測定できるイオン会合体の溶媒抽出/FIA 法も開発され，ppb レベルの陰イオン界面活性剤の定量も可能となり，環境水中の微量定量に応用された[11)~15)]．

又，界面活性剤の製造現場における品質管理，工程管理などにおいては，前述のような高感度な定量法よりもむしろ，あまり希釈を必要とせず，高濃度試料に適用できる定量法が要望されている．このような目的には，二相滴定法が従来広く利用されてきた[16)~21)]．これらの方法に用いられている陰イオン界面活性剤の二相滴定法は，Epton により初めて導入されたものである[22)23)]．その後種々の指示薬と滴定剤が検討された結果，現在のメチレンブルー-クロロホルム抽出法が指示薬系として，ハイアミンが滴定剤として用いられることとなった[16)17)]．

長谷川らは，ISO，JIS の滴定法で用いられているメチレンブルー-クロロホルム溶媒抽出法（以下 Epton 法という）に基づく自動二相滴定システムを開発した[24)~26)]．しかし，これらの自動滴定装置は溶媒抽出を伴う検出法のため，装置の保守・管理に難点があり，現在では用いられていない．

一般に，界面活性剤の溶媒抽出吸光光度法は，濃縮，選択的分離などの利点はあるが，有機溶媒特に含ハロゲン溶媒をしばしば用いるため，人体に与える毒性，環境汚染などの危ぐに加え，分析に煩雑な操作と長時間，更には熟練・技術を必要とする．更に水溶液一相系に比べ，自動化が困難であるという欠点がみられる．

El-Khateeb らは，溶媒抽出を使用しない水溶液系における陽イオン界面活性剤の定量法を報告している[27)]．この反応原理は，陽イオン界面活性剤と陰イオン染料のイオン会合体生成に基づく色調変化を利用したものである．しかし，陽イオン界面活性剤の定量範囲は，0.5×10^{-3}~3×10^{-3} M で高濃度領域にのみ適用できる．

本水らは，最近新しい種々の染料陰イオンを合成し，第四級アンモニウムイオンとの水溶液でのイオン会合発色挙動について研究してきた．又，これらの発色反応系を利用して，イオン性界面活性剤に対する水溶液での新しい高感度な分析法の開発も可能であることを報告した[28)~31)]．

本研究では，有機溶媒を用いる溶媒抽出法の代わりに，水溶液におけるイオン会合反応を用いるイオン性界面活性剤の定量法の開発を目的に研究を行った．まず，水溶液でのイオン会合反応に伴って起こる色調変化について検討し，基本的発色原理として次の二つを見いだした：(1) 染料イオンの周りのミクロ環境の変化（親水性と疎水性相互変換）による吸収波長と吸光度の変化（ソルバトクロミズム），(2) 陰イオン性色素の解離性プロトンと疎水性陽イオンとの交換/イオン会合反応による光吸収変化（酸型と解離型相互変換）．更にこの (1) と (2) を同時に伴う反応も見いだした．これらの原理に基づくイオン会合/発色反応を，3 種の陰イオン性染料を用いて検討した．次にイオン性界面活性剤とのイオン会合反応を平衡論的に解析し，水溶液で初めて疎水性イオン間のイオン会合反応の平衡定数を求め，イオン会合に及ぼす有機置換基の影響を考察することができた．更に，これらの反応に基づく，水溶液一相系でのイオン性界面活性剤の光度滴定法と FIA 定量法を開発した．以下これらの研究を総合的にまとめて述べる．

用いた陰イオン色素は，テトラブロモフェノールフタレインエチルエステル（TBPE），メチルオレンジ（MO）系試薬及びフェニルアゾフェノール系試薬である（Scheme 1 参照）．

2 実　　験

2・1 試　薬

本研究で用いたメチルオレンジ系試薬のプロピルオレンジ（PO），ブチルオレンジ（BO）は既報[30)]と同様にして合成し，精製したものを用いた．フェニルアゾフェノール系試薬は，ニトロフェニルアゾアニリンをジアゾ化し，相当するフェノールにカップリングさせて合成した．アルコールから再結晶により精製した．TBPE（カリウム塩，和光純薬製）は市販品をそのまま用いた．

pH 調節には，モノクロロ酢酸緩衝液，酢酸緩衝液，リン酸緩衝液，ホウ酸緩衝液を用いた．

アルキル鎖長の異なる第四級アンモニウム塩（Scheme 1）は，東京化成製のアルキルトリメチルアンモニウムクロリドを減圧下恒量になるまで乾燥し，水に溶かして用いた．その他の溶液も同様に調製した．

非イオン界面活性剤（Scheme 1）としては，Triton X-100（TX-100，Rohm & Haas 製），Brij 58（和光純薬製）を精製することなくそのまま熱い水に溶かし，室温まで冷やして用いた．

陰イオン界面活性剤（Scheme 1）：ドデシル硫酸ナトリウム（LS，99% 以上），ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム（DBS，ABS 測定用），ドデカンスルホン酸ナトリウム（DS，99%）（以上和光純薬製），ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム（SSS，関東化学製），及びせっけんのオレイン酸ナトリウム（OA），ミリス

チン酸ナトリウム（MA），ラウリン酸ナトリウム（LA）（以上のせっけんは和光純薬製）を減圧下，50°Cで恒量値を得るまで乾燥した後，必要量を正確に量り取り，水に溶かして用いた．

2・2 装 置

分光光度計：吸光度の測定は Hewlett-Packard HP 8452A ダイオードアレー分光光度計を用い，光路長 10 mm のセルを用いた．

微分光度滴定：京都電子製自動光度滴定装置 AT-310J 型を用い，必要波長の干渉フィルターを用いた．滴定終点の決定は微分曲線により行った．

pH 測定：複合 pH 電極付き Corning Ion Analyzer 250 を用いた．

2・3 操作法

イオン会合定数の決定は次に述べるバッチ法と滴定法により行った．

バッチ法：25 ml のメスフラスコに染料イオン溶液 1.0×10^{-4} M 5 ml，0.25% TX-100 水溶液 1 ml を採る．これに第四級アンモニウム塩溶液（最終濃度 0～4×10^{-5} M）と緩衝液を加える．標線まで蒸留水を加えた後，選定した波長における吸光度を測定する．

滴定法：下記のイオン界面活性剤の滴定法と同じ操作で滴定曲線を得る．この滴定曲線とシミュレーションした滴定曲線とを比較して，イオン会合定数を求める．

イオン界面活性剤の定量は次に述べる FIA 法と滴定法により行った．

FIA 法：二流路 FIA 装置を用い，試料溶液を注入バルブによりキャリヤー流れに注入する．ピーク高さを測定し，標準溶液（LS）を用いて作成した検量線からイオン性界面活性剤濃度を求める．

滴定法：50 ml ビーカーに陰イオン界面活性剤を含む試料水溶液 25 ml を採り，一定量の TX-100，緩衝液，指示薬を順次加え，滴定剤水溶液で滴定する．装置内蔵の自動微分滴定曲線の変曲点より終点を決定した．

3 イオン会合反応に基づく光吸収特性変化

3・1 MO 系試薬の光吸収特性変化：ソルバトクロミズムに基づく色調変化

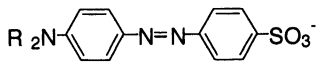
MO はタンパク質と反応し，色調変化を示すことが古くから知られていた．本水らは，この反応はイオン会合に基づくものとの考えから，アルキル鎖長の異なる MO 類縁試薬を合成し，有機陽イオンとの水溶液内イオン会合反応について検討した．その結果，これらの染料陰イオンは長鎖アルキルアンモニウムイオンと反応し，光吸収極大は短波長にシフトすることが分かった．本研究では，更に pH の影響，アルキルアンモニウムイオンのアルキル鎖長の影響などを詳細に検討し，より幅広い応用を目指した．

Table 1 に本研究で用いた MO 系試薬を示している．MO とエチルオレンジ（EO）以外は本研究で合成した試薬である．

これらの染料陰イオンは陽イオン界面活性剤とイオン会合体を形成し，クロロホルムなどの有機相に抽出されるので，抽出/吸光光度定量試薬として使用できる．又，有機相（クロロホルム）へ抽出されたときの吸収極大は Table 1 に示すように，水相におけるものよりも，短波長にシフトし，ソルバトクロミズム現象を示す．

この系の試薬は，陽イオン界面活性剤のみならず，非イオン性物質の非イオン界面活性剤[30]，アルコール[33]とも相互作用し，顕著な短波長シフトを示すことが分か

Table 1 Methyl Orange and its analogues examined



R-	Dyes(D)	Abbr.	pK_a	$\lambda_{max(HA)}$[a)]/nm	$\lambda_{max(D^-)}$[b)]/nm	$\lambda_{max(QD)}$[c)]/nm	$\lambda_{max(O)}$[d)]/nm
CH_3–	Methyl Orange	MO	3.57	495	465	400	430
C_2H_5–	Ethyl Orange	EO	4.35	500	465	415	420
C_3H_7–	Propyl Orange	PO	3.95	510	478	415	420
C_4H_9–	Butyl Orange	BO	4.01	510	478	415	420

a) Maximum absorption wavelength of protonated dyes(HD) in an acidic medium.
b) Maximum absorption wavelength of deprotonated dyes(D^-) in an alkaline medium.
c) Maximum absorption wavelength of ion associates with stearyltrimethyl ammonium ion in an alkaline medium.
d) Maximum absorption wavelength of ion associates with tetradecyldimethylbenzyl ammonium ion in chloroform.

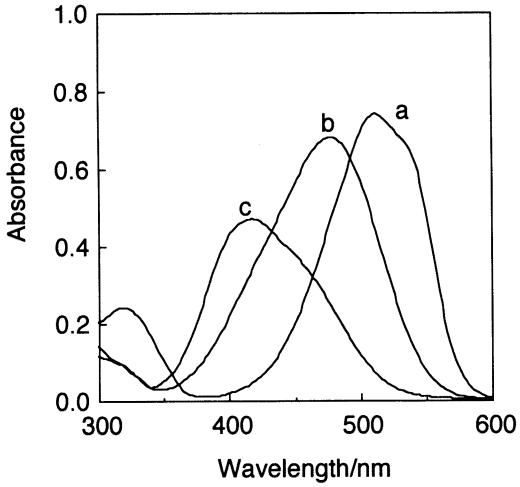


Fig. 1 Absorption spectra of propyl orange (PO) in aqueous media
PO^-: 2×10^{-5} M; a, pH 2.0; b, pH 6.8; c, 2×10^{-5} M $STMA^+$, pH 6.8

った．これら非イオン性物質との反応は，疎水基（親油性基）間の疎水性相互作用に基づくものと考えてよい．このような光吸収特性変化は，“染料の周りのミクロ環境が親水性から疎水性へ変化することにより生じたもの”と考えられ，ソルバトクロミズム現象に含まれるものである．

MO 系染料陰イオンと陽イオン界面活性剤は比較的安定なイオン会合体を形成し，上述の相互作用する物質の中では，最も大きな短波長シフトを示す．例えば，Fig. 1 に水溶液における PO の酸型，解離型及びイオン会合体の吸収曲線を示すように，PO は陽イオン界面活性剤（Q^+）の添加により，吸収極大波長が 480 nm（中性～アルカリ性）あるいは 510 nm（酸性）から 400 nm へと短波長シフトし，溶液はオレンジ色から黄色になる．ほかの MO 系イオンについても同様に短波長シフトする（Table 1 参照）．又，染料イオン（D^-）と陽イオン界面活性剤とは（1 : 1）のイオン会合体（$Q^+\cdot D^-$）を形成することがモル比法により分かった．従って，反応は次のように示すことができる（波長は PO の場合を示す）．

$pH>pK_a$

$$D^- + Q^+ \rightleftarrows Q^+\cdot D^- \qquad (1)$$

$\lambda_{max}=480$ nm　　$\lambda_{max}=400$ nm

$pH<pK_a$

$$HD + Q^+ \rightleftarrows Q^+\cdot D^- + H^+ \qquad (2)$$

$\lambda_{max}=510$ nm　　$\lambda_{max}=400$ nm

陽イオン界面活性剤と陰イオン界面活性剤（A^-）とは比較的強固なイオン会合体（$Q^+\cdot A^-$）を形成するが，それら自身はいずれも可視域に吸収を示さず，又吸収変化もない．そこで，染料陰イオンと陽イオン界面活性剤の反応に伴う吸収特性変化を利用することにより，陽イオン界面活性剤と陰イオン界面活性剤のイオン会合反応をモル比法により検討した．その結果，陽イオン界面活性剤と陰イオン界面活性剤も（1 : 1）のイオン会合体を形成することが分かった．従って，この反応は次式のように示すことができる．

$$\underset{400\text{ nm}}{Q^+\cdot D^-} + A^- \rightleftarrows \underset{480\text{ nm}}{Q^+\cdot A^-} + D^- \qquad (3)$$

すなわち，D^- と A^- の交換反応を用いることにより，陰イオン界面活性剤の吸光光度定量も可能になる．

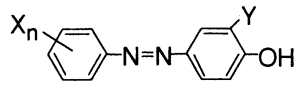
以上述べたように MO 系試薬では，イオン会合によるソルバトクロミズム及びプロトン交換反応が有効に利用できる．

3・2　フェニルアゾフェノール系試薬の光吸収特性変化：プロトン交換及びソルバトクロミズムに基づく色調変化

Table 2 に本研究で合成し，検討したフェニルアゾフェノール系試薬を示している．Table 1 に示すように MO 系試薬では，イオンの周りが親水性場から疎水性場に変わると吸収極大波長は短波長側へシフトし，しかもモル吸光係数は小さくなる．この現象は，水溶液（極性の溶媒）中ではアミノ基の N の孤立電子対が移動しキノノイド型になりやすいということから説明できる．これとは逆に，ニトロ基を持つフェニルアゾフェノール系試薬では，Table 2 に示すように，イオン会合により長波長側へシフトし，しかもモル吸光係数は大きくなる．

Fig. 2 には，少量の非イオン界面活性剤のトリトン X-100（TX-100）の存在下で，陽イオン界面活性剤の添加による MHTNA（Scheme 1 参照）の pH 6.0（pK_a 6.52）における吸収曲線の変化を示している．ステアリルトリメチルアンモニウムイオン（$STMA^+$）の濃度の増加に対して，600 nm の吸光度は増大し，420 nm の試薬 MHTNA の吸収は減少する．しかも 480 nm に明りょうな等吸収点が存在する．このことから，存在する

Table 2 Derivatives of 4-hydroxyazobenzene synthesized and examined



4-hyodroxy-azobenzene

X_n	Y	Abbr.	pK_a	$\lambda_{max(HD)}$[a]/ nm	$\lambda_{max(D^-)}$[b]/ nm	ε_{D^-}/ 10^4	$\lambda_{max(QD)}$[c]/ nm	ε_{QD}/ 10^4	$\lambda_{max(O)}$[d]/ nm	$\varepsilon_{QD(O)}$/ 10^4
2′,4′,6′-trinitro-	H	HTNA	6.39	400	560	2.9	588	—	600	6.2
2′,4′-dinitro-	H	HDNA	7.24	398	510	2.8	560	—	605	6.1
4′-mononitro-	H	HNA	7.73	380	475	2.9	500	—	540	3.2
H	H	HA	8.14	350	405	—	415	—	455	—
2′,4′,6′-trinitro-	CH_3–	MHTNA	6.52	420	575	4.9	600	3.8	595	8.2
2′,4′-dinitro-	CH_3–	MHDNA	7.49	410	540	2.5	580	3.2	615	7.2
4′-mononitro-	CH_3–	MHNA	8.16	395	495	3.0	525	3.3	575	—
H	CH_3–	MHA	8.35	355	440	2.3	440	—	440	—

a) Maximum absorption wavelength of protonated dyes(HD) in an acidic medium.
b) Maximum absorption wavelength of deprotonated dyes(D^-) in an alkaline medium.
c) Maximum absorption wavelength of ion associates with stearyltrimethyl ammonium ion in an alkaline medium.
d) Maximum absorption wavelength of ion associates with tetrapentyl ammonium ion in chloroform.

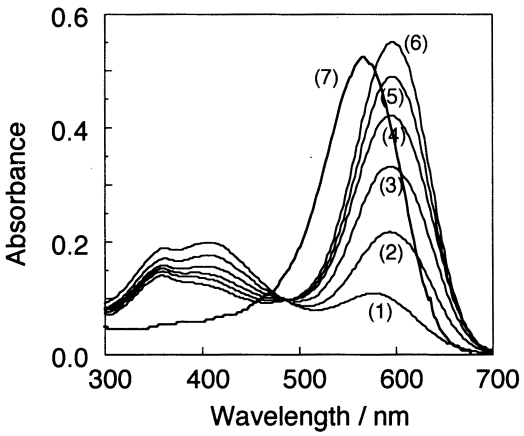


Fig. 2 Absorption spectra of MHTNA in the presence of $STMA^+$

MHTNA: 2×10^{-5} M; TX-100, 0.015%; pH 6.0 (curves 1~6); $STMA^+$ ($\times10^{-5}$ M): (1) 0.0, (2) 0.4, (3) 0.8, (4) 1.2, (5) 1.6, (6) 2.0, (7) pH 9.2; $STMA^+$: none

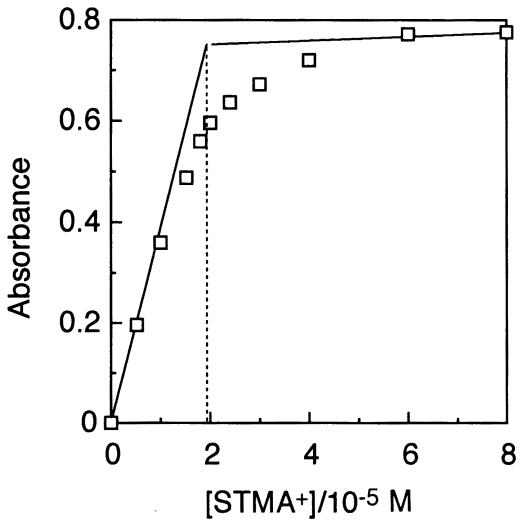


Fig. 3 Molar ratio method for the reaction of MHTNA with $STMA^+$ in the presence of nonionic surfactant

MHTNA: 2×10^{-5} M; TX-100, 0.015%; pH 6.02 (MHTNA: pK_a=6.52); λ=600 nm

MHTNA の種は 2 種類，すなわち，MHTNA の酸型と解離型とのイオン会合体 1 種類と考えてよい．

pH 9.2 における MHTNA の解離型とイオン会合体の吸収曲線を比較すると分かるように，解離型からイオン会合体への波長シフトは小さい．Fig. 3 には，染料陰イオン(PAP)と陽イオン界面活性剤とのイオン会合体の組成についてモル比法により検討した結果を示す．この結果から，(1 : 1) のイオン会合体を形成することが分かり，反応は次式のように示される．

$$PAP^- + Q^+ \rightleftarrows Q^+ \cdot PAP^- \qquad (4)$$

Red Blue

$$\underset{\text{Yellow}}{HPAP}+Q^+ \rightleftarrows \underset{\text{Blue}}{Q^+\cdot PAP^-}+H^+ \qquad (5)$$

この系の試薬では，プロトン交換とソルバトクロミズムを同時に利用することにより｛反応式(5)｝，イオン会合反応に基づく発色を鋭敏に検知することができる．

3・3　トリフェニルメタン系試薬の光吸収特性変化：プロトン交換に基づく色調変化

本水らは，酸性染料 TBPE と第四級アンモニウムイオンとの水溶液でのイオン会合/発色挙動について研究した．少量の TX-100 存在下の酸性溶液で TBPE は黄色の H 型の H·TBPE となり溶解しているが，陽イオン界面活性剤とイオン会合体を形成すると，青色を発することを既に報告した[28)29)]．この発色反応は“解離性プロトンと疎水性陽イオンの交換による光吸収変化に基づくもの”である．この発色反応においても，TBPE と陽イオン界面活性剤とは（1：1）のイオン会合体を形成し，反応は次式(6)のように示すことができる．

$$\underset{\lambda_{max}=430\ nm}{H\cdot TBPE}+Q^+ \rightleftarrows \underset{\lambda_{max}=610\ nm}{Q^+\cdot TBPE^-}+H^+ \qquad (6)$$

4　イオン会合反応の平衡論的解析

2·1～2·3 で説明したイオン会合/発色反応ではいずれも（1：1）のイオン会合体を形成する．本研究では，これらのイオン会合平衡を，バッチ式吸光光度法により解析するとともに，精密光度滴定の結果を用いてコンピュータ解析する方法を開発した．

4・1　バッチ式吸光光度法による平衡定数の決定

ここでは一価陽イオン Q^+ と一価染料陰イオン D^- が次式に示すように反応するものとし，それぞれの初濃度及び平衡濃度の関係は以下のとおりとする．

	$Q^+ + D^- \rightleftarrows Q^+\cdot D^-$		
初濃度	C_Q	C_D	0
平衡濃度	$[Q^+]$	$[D^-]$	x

ここで，C_Q と $[Q^+]$，C_D と $[D^-]$ は Q^+ と D^- の初濃度と平衡濃度を表し，x は生成したイオン会合体（$Q^+\cdot D^-$）の濃度を表す．（1：1）イオン会合体生成に対応するイオン会合定数 $K_{Q\cdot D}$ は，次式(7)で表すことができる．

$$K_{Q\cdot D}=\frac{[Q^+\cdot D^-]}{[Q^+][D^-]}=\frac{x}{(C_A-x)(C_D-x)} \qquad (7)$$

式(7)及び質量均衡則，ランバート-ベール則より，次の関係が導かれる．

$$\begin{aligned} A&=(\varepsilon_1[D^-]+\varepsilon_2 x)l \\ &=(\varepsilon_1[D^-]+\varepsilon_2 K[Q^+][D^-])l \\ &=\{\varepsilon_1 C_D/(1+v)+\varepsilon_2 v C_D/(1+v)\}l \end{aligned} \qquad (8)$$

ここで，v は次式(9)で示される値である．

$$v=K[Q^+]=\frac{[Q^+\cdot D^-]}{[D^-]} \qquad (9)$$

又，式(8)から次式が得られる．

$$v=\frac{\varepsilon_1 C_D-A}{A-\varepsilon_2 C_D} \qquad (10)$$

式(8)において，A，ε_1 及び ε_2 はそれぞれ吸光度，D^- 及び $Q^+\cdot D^-$ のモル吸光係数を示している．又，K は $K_{Q\cdot D}$ を示している．l は光路長を示し，本研究では $l=10$ mm である．式(7)，(8)，(9)及び(10)から，次式(11)の関係が導かれる．

$$K=\frac{vC_DK}{C_Q(1+v)}+\frac{v}{C_Q} \qquad (11)$$

ここで，左辺$=g(K)$ とすると，次式(12)となる．

$$g(K)=\frac{vC_DK}{C_Q(1+v)}+\frac{v}{C_Q} \qquad (12)$$

平衡定数 K は，実験より得られる値 A，ε_1 及び既知の値 C_D，C_Q を用いて，式(11)より，未知数 K，ε_2 として逐次近似法により決定した．なお，得られた結果が次の式を満足するときの値を K_{ass} として採用した．

$$|Z|=\left|\frac{\log K_{n+1}-\log K_n}{\log K_{n+1}}\right|\leq e \qquad (13)$$

ここで，K_n，K_{n+1} は式(12)により n 回目及び $(n+1)$ 回目の逐次近似により得られたイオン会合定数を示す．又，Z，e は相対許容誤差を示し，$e=0.001$ とした．

Fig. 4 にイオン会合定数決定の実際例を示している．本法で求めた $K_{STMA\cdot PO}$ を用いて計算した吸光度は，実測値とよく一致していることが分かる．

又，陽イオン界面活性剤 Q^+ と陰イオン界面活性剤 A^- のイオン会合定数は次の交換反応を利用して求めた（K_{exch}：交換平衡定数）．

$$Q^+\cdot D^- + A^- \rightleftarrows Q^+\cdot A^- + D^-$$

Table 3 Ion association constants $\log K_{ass}$ of alkyltrimethylammonium ions C_nTMA^+ with anionic azo dyes

C_nTMA^+	$\log K_{ass}$										
	BO^-		PO^-			EO^-			MO^-		
	(TX-100, %[a])		(TX-100, %)			(TX-100, %)			(TX-100, %)		
	0	0.002	0	0.002	0.01	0	0.002	0.005	0	0.002	0.005
$C_{18}TMA^+$	6.49	6.58	6.45	6.58	7.09	6.41	6.39	6.82	6.39	6.44	6.76
$C_{16}TMA^+$	6.16	6.37	5.82	5.77	7.03	5.11	5.29		5.05	5.07	
$C_{14}TMA^+$	5.63	5.78	4.74	4.91	5.58	3.76	3.05		3.05	2.97	
$C_{12}TMA^+$	ND[b]	4.95	ND[b]	ND[b]	4.09	ND[b]	ND[b]		ND[b]	ND[b]	

pH 6.8. a) Percent(m/v). b) ND: these constants could not be determined because of their insufficient reactivity.

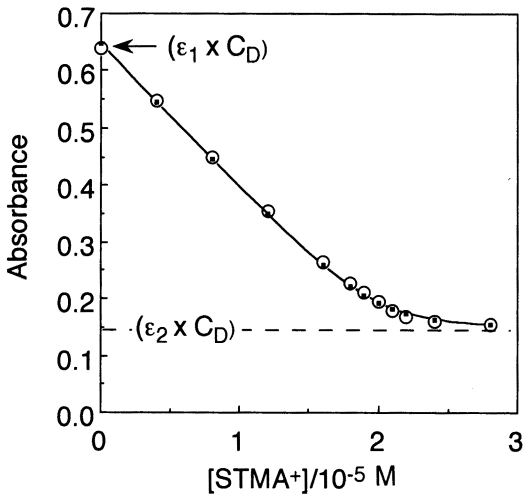


Fig. 4 Comparison of experimental data and calculated data

PO: 1.99×10^{-5} M; pH 6.8; TX-100, 0.002%; $\lambda=490$ nm. ○: experimental data; ■: calculated data; Values obtained by the calculation: $\log K_{Q\cdot D}=6.58$, $\varepsilon_{QD}=7\times10^3$ l mol^{-1} cm^{-1}

$$K_{exch}=\frac{[Q^+\cdot A^-][D^-]}{[Q^+\cdot D^-][A^-]} \qquad (14)$$

K_{exch} を実験より求め，既知の $K_{Q\cdot D}$ を用いれば，次式より $K_{Q\cdot A}$ を求めることができる．

$$K_{Q\cdot A}=K_{exch}\cdot K_{Q\cdot D} \qquad (15)$$

Table 3 には，pH 6.8 で TX-100 が存在しない場合と存在する場合について，MO 系染料陰イオンとアルキルトリメチルアンモニウムイオンとの見掛けのイオン会合定数（K_{ass}）を求めた結果を示している．TX-100 が存在しない場合，ドデシルトリメチルアンモニウムイオン $C_{12}TMA^+$ では，最もイオン会合しやすい BO^- においても K_{ass} を求めることはできなかった．

Table 3 から分かるように，陰イオン，陽イオンにおいてアルキル鎖が長くなるほど，イオン会合定数は大きくなり，又 TX-100 が存在すると K_{ass} も大きくなる．TX-100 の効果は，生成したイオン会合体と混合ミセルを生成し，イオン会合体を安定化させることであると考えられる．アルキル鎖長は，陽イオン界面活性剤の寄与のほうが大きいことも分かった．Fig. 5 に $\log K_{ass}$ と長鎖アルキル基の炭素数の関係を示す．アルキル炭素数の増加とともにイオン会合定数はいずれも大きくなるが，頭打ちの傾向が見られる．しかもこの傾向は BO^- において最も顕著である．これらの結果から，アルキル鎖長の寄与は溶媒抽出におけるほぼ直線的寄与（LFER）とは全く異なることが分かる．すなわち，長鎖アルキル基の炭素数が 14 よりも少なくなると急激にイオン会合しにくくなり，又 18 あたりで相手イオンのアルキル鎖長にかかわらずほぼ頭打ちとなる．これは水溶液中における有機イオン間のイオン会合が，疎水相互作用の寄与を大きく受けているためと考えている．

Table 4 には，pH 4 で TX-100 あるいは Brij 58 の存在下における，TBPE 及び陰イオン界面活性剤（DBS）と陽イオン界面活性剤とのイオン会合定数を示している．MO 系染料陰イオンの場合と同様に，陽イオン界面活性剤のアルキル鎖長が長いほどイオン会合定数が大きくなることが分かる．又，非イオン界面活性剤の種類はイオン会合定数にわずかながら影響する．

以上の実験結果より，ある一定以上のアルキル鎖長がイオン会合性に大きく寄与しており，疎水性相互作用が

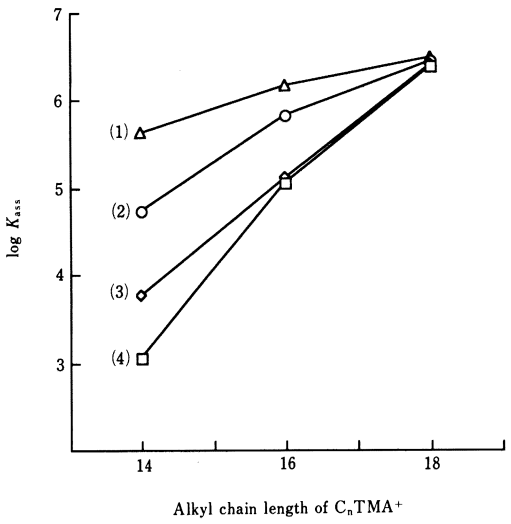


Fig. 5 Relations between $\log K_{ass}$ and alkyl chain lenth of alkyltrimethylammlonium C_n TMA^+ in the absence of nonionic surfactants
pH 6.8. (1) BO^-; (2) PO^-; (3) EO^-; (4) MO^-

Table 4 Ion association constants, $\log K_{Q.A}$, of $C_nH_{2n+1}TMA^+$ with DBS or TBPE

$C_nH_{2n+1}TMA^+$	$\log K_{ass}$		
	DBS	TBPE[a)]	TBPE[b)]
$n=18$	7.30	5.19	5.33
16	7.08	5.06	5.12
14	6.78	4.48	4.57
12	6.00	3.60	3.90
$DSDMA^+$	—	6.02	6.21

TBPE, 2×10^{-5} M; pH 4.0. $DSDMA^+$: distearyldimethylammonium ion. These ion association constants were obtained by the batchwise method.
a) 0.025% TX-100, b) 0.004% Brij 58

水溶液中のイオン会合反応に重要な役割を果たしていることが明らかとなった．又，少量の非イオン界面活性剤の存在は，イオン会合体を可溶化する効果を示し，しかもイオン会合を促進する効果をすることが分かった．

4・2　光度滴定法によるイオン会合定数の決定

最近の精密光度滴定装置を用いる滴定法は，0.001 ml のけたまで十分読みとることができるので，4・2 で述べたバッチ法よりも 1 回の実験で質の高いデータを多量に得ることができるという利点を持っている．この方法ではイオン会合定数の決定に加え，滴定誤差の計算，滴定の鋭敏度，滴定条件などに関する情報も計算により予測することができる．

分析対象試料である陰イオン界面活性剤（A^-）と指示薬である陰イオン染料（D^-）が滴定剤の陽イオン界面活性剤（Q^+）と次式のように反応する場合を考える．

$$Q^+ + A^- \rightleftarrows Q^+\cdot A^-$$
$$Q^+ + D^- \rightleftarrows Q^+\cdot D^-$$

これらの反応に対応する平衡定数は次式となる．

$$K_{Q\cdot A}=\frac{[Q^+\cdot A^-]}{[Q^+][A^-]};\ K_{Q\cdot D}=\frac{[Q^+\cdot D^-]}{[Q^+][D^-]} \qquad (16)$$

$[Q^+]$, $[A^-]$, $[Q^+\cdot A^-]$ 及び $[Q^+\cdot D^-]$ は，それぞれ Q^+, A^-, $(Q^+\cdot A^-)$ 及び $(Q^+\cdot D^-)$ の平衡濃度を表す．

質量均衡則より次式の関係が導かれる．

$$[Q^+]_{total}=[Q^+]+[Q^+\cdot A^-]+[Q^+\cdot D^-] \qquad (17)$$

A^-, D^-, $(Q^+\cdot A^-)$ 及び $(Q^+\cdot D^-)$ のモル分率をそれぞれ α_A, α_D, α_{QA} 及び α_{QD} とすると，式(16)，(17) より，次式の関係が導かれる．

$$\frac{V_Q\cdot C_Q}{V_Q+V_A}=\frac{V_A\cdot C_A}{V_Q+V_A}\cdot\alpha_{QA}+\frac{V_D\cdot C_D}{V_Q+V_A}\cdot\alpha_{QD}+[Q^+] \qquad (18)$$

ここで，V_Q: 試料に加えられた滴定剤の体積（ml），V_A: 滴定される試料の体積（ml），C_Q: 滴定剤（Q^+）の濃度（M），C_A: 試料（A^-）の初濃度（M），C_D: 指示薬の滴定液中における初濃度（M），$[Q^+]$: 滴定液中に Q^+ の形で存在している濃度を示す．

式(18) を変形して，次式を得る．

$$V_Q=\frac{V_A(C_A\alpha_{QA}+C_D\alpha_{QD}+[Q^+])}{C_Q-[Q^+]} \qquad (19)$$

式(19) を利用すれば，任意の滴定体積 V_Q における $[Q^+]$ を計算できる．又，任意の滴定点における指示薬の濃度 $[D^-]$ は次式となる．

$$[D^-]=\frac{V_A\cdot C_D\cdot\alpha_D}{V_Q+V_A} \qquad (20)$$

又，ある波長での吸光度 A は次式(21) の関係となっている．

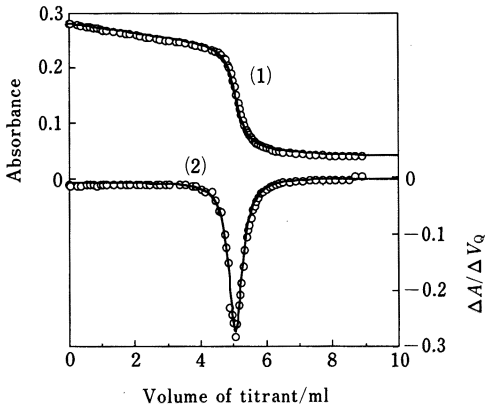


Fig. 6 Experimentally obtained and simulated titration curve

Open circle: experimental data; Solid line: simulated data. TX-100: 0.010%; Titrant: 5×10^{-4} M $STMA^+$; Indicator: 5×10^{-6} M PO^-; Sample: 25 ml of 1×10^{-4} M LS^-; pH 3.0; $\lambda=520$ nm. (1): titration curve (absorbance *vs.* volume of titrant); (2): differential curve ($\Delta A/\Delta V_Q$ *vs.* volume of titrant). $\Delta A/\Delta V_Q$: differential coefficient. Values obtained by the calculation: $\log K_{STMA\cdot PO}=5.90$, $\log K_{STMA\cdot LS}=7.9$; $\varepsilon_{QD}\times l=3.4\times10^4$ l mol^{-1} cm^{-1}, $\varepsilon_{QD}\times l=4.5\times10^3$ l mol^{-1} cm^{-1}

$$A=\varepsilon_D[D^-]l+\varepsilon_{QD}[Q^+\cdot D^-]l \qquad (21)$$

V_Q と A を用いれば，吸光度-滴定液量の関係を示す滴定曲線を描くことができ，その滴定曲線の微分曲線も求められる．又，逆にこの滴定曲線から，$K_{Q\cdot A}$，$K_{Q\cdot D}$，ε_{QD} 等を求めることができる．

実際に，滴定曲線のシミュレーションと実測の滴定曲線の比較から，陽イオン界面活性剤と陰イオン界面活性剤とのイオン会合定数及び陽イオン界面活性剤と指示薬イオンとのイオン会合定数を求めた．Fig. 6 には，$STMA^+$ を滴定剤，PO を指示薬として用い，ドデシル硫酸イオン（LS^-）を滴定した場合の滴定曲線を示している．白丸は実測値で，実線はシミュレーションしたものである．この結果から，$\log K_{Q\cdot D}=5.9$ で，$\log K_{Q\cdot A}=7.9$（吸光光度法で求めた $\log K_{Q\cdot A}=8.3$）であることが分かった．なお，用いた吸光度センサーは反射型のため，正確な光路長を求めることができないので，本研究では（$\varepsilon\times l$）の値を求めている．

Table 5 Ion association constant $\log K_{Q\cdot D}$, of ion associates formed between $STMA^+$ and anionic azo dyes

pH	$\log K_{Q\cdot D}$			
	BO^-	PO^-	EO^-	MO^-
2.0	5.80(5.89)	4.9 (4.77)	4.2	4.0
3.0	6.40(6.78)	5.90(6.31)	4.9	4.85(4.33)
6.8	7.15(ND)	6.42(7.09)	5.8	5.25(ND)

Titrant: 5×10^{-4} M $STMA^+$; Indicator: 5×10^{-6} M D^-; Sample: 1×10^{-4} M DBS^-. BO^- and PO^-, 0.010% TX-100; MO^- and EO^-, 0.015% TX-100. ND: not determined. Figures in parentheses were the values obtained by the batchwise method.

Table 5 には，MO 系アゾ染料と陽イオン界面活性剤（$STMA^+$）との見掛けのイオン会合定数を pH を変化させて求めた結果を示している．これらの染料イオンの pK_a は 3.5～4.0（Table 1）で，pH が高くなるにつれ，見掛けのイオン会合定数も大きくなることが分かる．又，バッチ法と光度滴定法で求めたイオン会合定数には少し差がある．これは両方法による測定に用いた溶液系

Table 6 Ion association constant, $\log K_{Q\cdot A}$, of $C_nH_{2n+1}TMA^+$ with anionic surfactants and Propyl Orange

$C_nH_{2n+1}TMA^+$	$\log K_{Q\cdot A}$							
	$DBS^{-a)}$	$LS^{-a)}$	$SSS^{-a)}$	$DS^{-a)}$	$OA^{-b)}$	$MA^{-b)}$	$LA^{-b)}$	PO^-
$n=18$	7.3	7.9	6.8	6.25	7.20	6.98	5.90	5.9
16	7.0	7.4	6.5	5.7				5.5
14	6.3	ppt	5.9	ppt				4.8
12	5.5	ppt	5.2	4.8				4.2

DBS: sodium linear-dodecylbenzeneslfonate; LS: sodium dodecyl sulfate; SSS: sodium di-2-ethyl-hexylsulfosuccinate; DS: sodium dodecane-1-sulfonate. OA: oleate; MA: myristate; LA: laurate. Titrant: 5×10^{-4} M $C_nH_{2n+1}TMA^+Cl^-$; Sample: 1×10^{-4} M anionic surfactants containing 0.015% TX-100. a) Indicator, 5×10^{-6} M PO^-; pH 3.0. ppt; precipitates occurred. b) Indicator, 1×10^{-5} M $MHNA^-$; pH 9.2

が若干異なること（滴定法では DBS^- 共存溶液）によるものと考えられる．

Table 6 には陰イオン界面活性剤と陽イオン界面活性剤とのイオン会合定数を示している．これらのイオン会合定数から，アルキル鎖の炭素数が同じ場合には，イオン会合性はアルキル硫酸＞アルキルスルホン酸＞カルボン酸の順になることが分かる．

5　水溶液でのイオン性界面活性剤の定量

イオン会合に基づく色調変化及び第四級アンモニウムイオンとのイオン会合性等について検討した結果を用いて，水溶液でのイオン性界面活性剤の吸光度測定に基づく定量法について検討した．

5・1　酸性染料 TBPE とのイオン会合反応を用いる定量法

5・1・1　バッチ式吸光光度法とフローインジェクション法　TBPE は pH＜4 では酸型となり，水溶液に溶けにくい．しかし，非イオン性界面活性剤，例えば，TX-100 が存在する場合には混合ミセル状態を形成し，可溶化状態となる．又，陽イオン界面活性剤と TBPE のイオン会合体及び陽イオン界面活性剤と陰イオン界面活性剤とのイオン会合体は水溶液で沈殿となりやすく，可溶化能を有する非イオン性界面活性剤の存在が必要となる．バッチ式吸光光度法では，TBPE は pH 4.0 付近で陽イオン界面活性剤の定量に適用できることを既に報告した[29]．種々の陽イオン界面活性剤に対して作成した検量線の傾きの大きさは，それぞれのイオン会合定数の大きさの順序と一致している．又，Table 4 及び 6 に示すイオン会合定数から，陽イオン界面活性剤と陰イオン界面活性剤とのイオン会合定数は TBPE とのものよりも大きい．すなわち，陰イオン界面活性剤（A^-）の定量では，A^- に対して過剰に加えた Q^+ による吸光度変化を利用すればよい．TBPE のイオン会合発色反応は FIA にも応用でき，迅速高感度な定量法となり，殺菌消毒剤，アルカロイド等の医薬品などの分析にも応用できる有用な方法である．一方，交換反応を用いる陰イオン界面活性剤の定量では，イオン会合体の（$Q^+ \cdot TBPE^-$）を含む試薬系を用いるため，イオン会合体がチューブ，フローセルへ吸着しやすく，ベースラインがドリフトする[29]．

5・1・2　酸性染料 TBPE を指示薬に用いる光度滴定法　4·2 で述べた滴定曲線のシミュレーション法によって滴定終点と当量点との整合性について考察した．そのシミュレーション結果から，10^{-6}～10^{-4} M の試料 A^- を光度滴定法で正確に行うためには次の条件を満足させることが必要と分かった．

$$\log K_{QD} > 4 \tag{22}$$

$$\log K_{QA} - \log K_{QD} \geqq 1.0 \tag{23}$$

TBPE は高感度な吸光光度定量用試薬であり，指示薬としての鋭敏性にも優れ，イオン性界面活性剤の光度滴定法に有効に利用できるものと考えられる．Table 4，6 の平衡定数より，最も反応性の悪い DS^- を滴定するためには，$STMA^+$ が式(22)，(23) の条件を満足することが分かる．$DSDMA^+$ のイオン会合性は $STMA^+$ より強いが，$DSDMA^+$ 自身の水溶液での溶解度が小さく，高濃度試料の滴定では，$STMA^+$ のほうが推奨される．Fig. 7 には，pH 2.9～4.6 の滴定曲線を示している．これらの滴定では，式(22)，(23) の条件をすべて満足しているので，終点の検出は可能であった．しかし，pH が低いと反応性が低く，逆に pH が高いと吸光度の変化が小さくなる．従って，実際には pH 3～4 の条件が推奨される．陰イオン界面活性剤の水溶液での光度滴定法と JIS 法の Epton 法とを用いて合成洗剤について比較した．結果を Table 7 に示している．本滴定法では正確を期すため，LS を標準とした検量線を作成し，それに基づいて試料の濃度を算出した．試料 1～4 のアルキル硫酸イオンでは，TBPE 法の結果と公定法の Epton 法の結果とはよく一致している．試料 5 のアルキルベンゼンスルホン酸イオンでは，Epton 法ともほぼ一致している．スルホコハク酸系界面活性剤は十分滴定可能であるが，結果から試料 6 にはアルキル鎖の短いものが含まれていると思われる（組成不明）．試料 7 の α-オレフィンスルホン酸イオンでは，ほぼ一致しているといってよい．試料 8～12 のポリオキシエチレン鎖を持つアルキル硫酸イオンでは，滴定剤の $STMA^+$ との反応性が悪いことに誤差の原因がある．TBPE 滴定法はすべての陰イオン界面活性剤に適用できるわけではないが，現在用いられている陰イオン界面活性剤は量からみれば LS，DBS 系が圧倒的に多いため，かなりの分野で利用できるものと考えられる．陽イオン界面活性剤の光度滴定では直接滴定と逆滴定が使用できる．直接滴定では滴定剤として DBS を用い，逆滴定法では過剰に加える陰イオン界面活性剤として DBS を用いた[36]．TBPE を指示薬として用いる滴定法では，陽イオン界面活性剤，陰イオン界面活性剤いずれも 10^{-6}～10^{-3} M の範囲で検量線は良好な直線性を示し，精度よく定量できる．

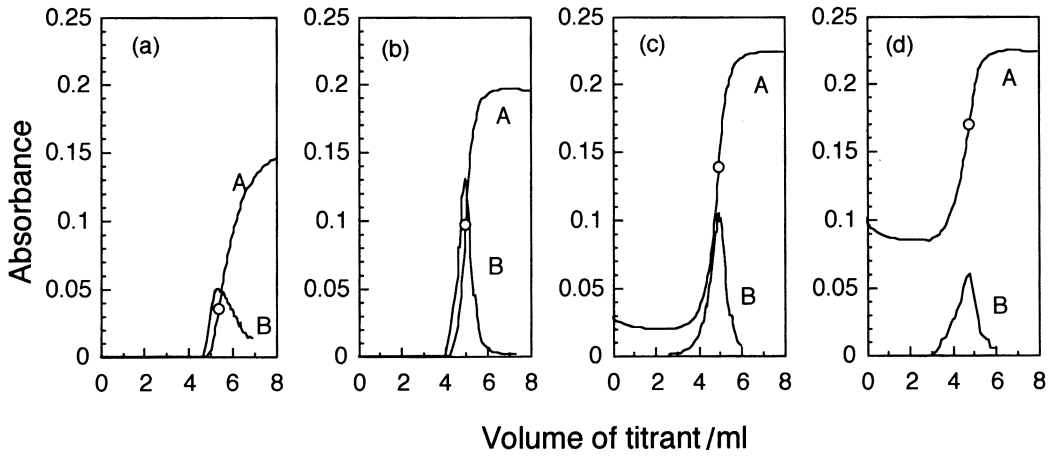


Fig. 7 Effect of pH on titration curves

A: absorbance curves; B: differential curves, circles indicate end-points.

(a) pH 2.9, (b) pH 3.6, (c) pH 4.0, (d) pH 4.6; TBPE: 5×10^{-6} M, Brij 58 0.004%; Titrant: 5×10^{-4} M $STMA^+$; Sample: 25 ml of 1×10^{-4} M DBS; λ=610 nm

Table 7 Comparison of the proposed methods with other official methods as applied to the analysis of commercial detergents

Sample[a] No	Anionic surfactant, %				
	MW[b]	Epton method	TBPE method[c]	MO method[d]	EV method[e]
1	289	99.6±0.7	98.5±0.4	100.3±0.1	99.3±0.6
2	304	30.6±0.3	30.1±0.3	30.2±0.2	30.2±0.8
3	299	24.9±0.4	25.1±0.1	24.8±0.3	24.4±0.4
4	414	39.9±0.4	40.9±0.5	40.2±0.3	38.6±0.2
5	344	65.5±0.4	62.6±0.7	65.2±0.3	60.7±0.0
6	450	69.7±0.4	58.4±0.5	63.4±0.4	64.5±1.7
7	346	27.5±0.3	25.3±0.5	25.8±0.5	22.2±0.2
8	551.1	30.0±0.4	22.5±0.3	28.1±0.0	27.5±0.1
9	541	40.0±0.3	33.0±0.3	36.1±0.5	35.6±0.2
10	414	25.6±0.5	21.0±0.3	22.8±0.2	23.5±0.3
11	1069	26.5±0.7	4.1	5.5±0.1	13.4
12	1349	24.7±0.3	6.6	10.5±0.1	10.3

a) Ref. 35. Sample 1～4: alkyl sulfate; 5: alkylbenzene sulfonate; 6: dialkylsulfosuccinatediethylhexanol; α-olefinesulfonate; 8-12: alkylpolyoxyethylene sulfate.

b) Mean values of molecular weight.

c) Titrant: 5×10^{-4} M $STMA^+$; Indicator: 5×10^{-6} M $TBPE^-$; pH 3.2; TX-100: 0.025%.

d) Titrant: 5×10^{-4} M $STMA^+$; Indicator: 5×10^{-6} M MO^-; pH 3.6; TX-100: 0.015%.

e) Solvent extraction-spectrophotometric method with Ethyl Violet as a pairing ion (Ref. 2 and 4).

5・2 MO 系アゾ染料を用いる定量法

MO 系アゾ染料を用いて，水溶液での高感度な吸光光度法，FIA 法及び光度滴定法が可能となった．

5・2・1 吸光光度法 (3・1) で述べたように，MO 系アゾ染料は陽イオン界面活性剤の存在下で，吸収極大波長が短波長へシフトする．この光吸収変化はイオン性界面活性剤の吸光光度定量に応用できる．Table 3 から分かるように，MO から BO まで，アルキル置換基の炭素数が長いほどイオン会合性は強くなる．従って，BO は陽イオン界面活性剤の定量に最適である．この反

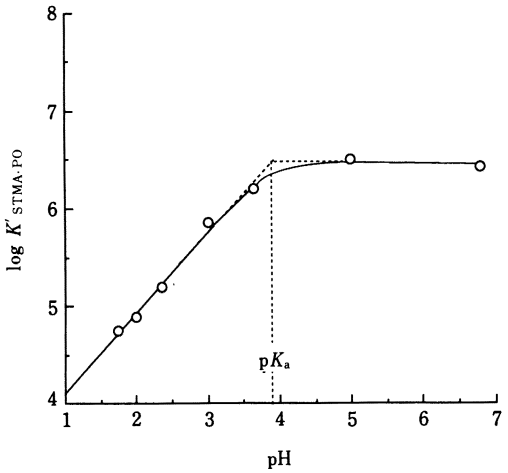


Fig. 8 Effect of pH on the conditional ion association constants ($\log K'$)
Titrant: 5×10^{-4} M $STMA^+$; Indicator: 5×10^{-6} M PO^- · Sample: 1×10^{-4} DBS^-; TX-100: 0.010%

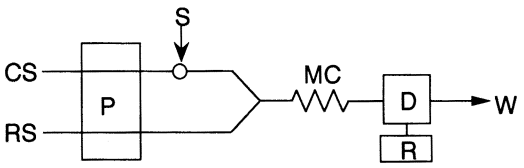


Fig. 9 Flow injection system for the determination of surfactants
CS: carrier, H_2O; RS: reagent solution; P: double plunger micro pump (0.8 ml min^{-1}); S: sample injection (100 μl); MC: mixing coil (0.5 mm i.d.×1 m); D: visible detector; R: recorder; W: waste

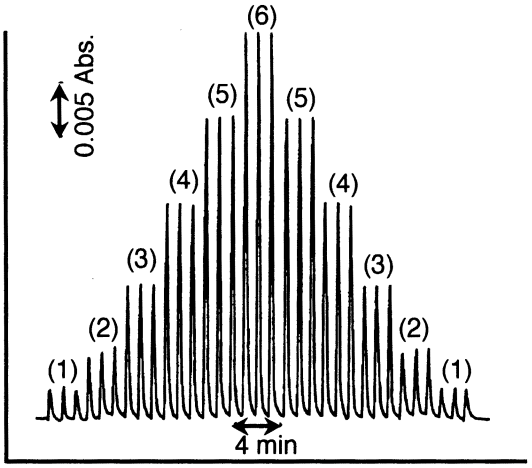


Fig. 10 Flow signals for anionic surfactants (LS^-)
PO^-: 4×10^{-5} M; $DSDMA^+$: 3×10^{-5} M; TX-100: 0.02%; pH 2.9. LS^- ($\times10^{-6}$ M): (1) 0.5, (2) 1.0, (3) 2.0, (4) 3.0, (5) 4.0, (6) 5.0

応系の場合にも，非イオン界面活性剤を添加することによって，イオン会合体は水溶液中に可溶化した状態で安定に存在できる．陰イオン界面活性剤の定量には交換反応を用いることを考えた．すなわち，イオン会合体 $Q^+\cdot D^-$ を含む溶液に A^- を加えると疎水性が低く，反応性の弱い D^- は A^- と交換される．従って，遊離した D^- による吸光度変化を A^- の定量に利用できる．陰イオン界面活性剤を定量するためには，K_{QA} は K_{QD} より大きいほど終点検出に有利である．Fig. 8 には，PO と STMA のイオン会合反応を例にして，pH と条件イオン会合定数（$\log K_{ass}'$）の関係を示している．pH $<pK_a$ では傾きは 1 となり，$pK_a<$pH では一定となっている．又，これらの直線の交点の pH は pK_a に等しくなっている．すなわち，このようなイオン会合反応においても，通常の条件生成定数の概念が成立していることを示している．以上のように，イオン会合性はプロトン濃度を変えることにより調節できることが分かる．従って，pH $<pK_a$ では pH の低下とともに K_{QA} と K_{QD} の差は大きくなる．pH の影響の検討結果によれば，pH 2.9 で PO と DSDMA 反応系，pH 2.1 で MO と $(C_{10}H_{21})_3N(CH_3)^+$（TDoMA$^+$）反応系が陰イオン界面活性剤のバッチ式定量法に適用できることが分かった．バッチ式吸光光度法では陽イオン界面活性剤及び陰イオン界面活性剤はいずれも 10^{-6}～10^{-4} M の範囲で定量できることが分かった．

5•2•2 FIA 法　FIA システムの構成を Fig. 9 に示す．ポンプはダブルプランジャー型のもの（サヌキ工業製，DM2M-1016），吸光度測定には可視吸光検出器（相馬光学，S-3250）を用い，400 及び 500 nm 付近で測定した．界面活性剤の吸着を考慮し，反応コイルには，通常 0.5 mm×1 m の PTFE チューブを用いた．陽イオン界面活性剤定量にはアゾ染料として BO を用いた[30)~32)]．試薬液の液性は中性，酸性共に再現性よいピークが得られた．又，この FIA により，10^{-7} M の陽イオン界面活性剤の定量が可能となり，逆性せっけんや殺菌，消毒剤として用いられる第四級アンモニウムイオンなどに幅広く応用できる．陰イオン界面活性剤の定

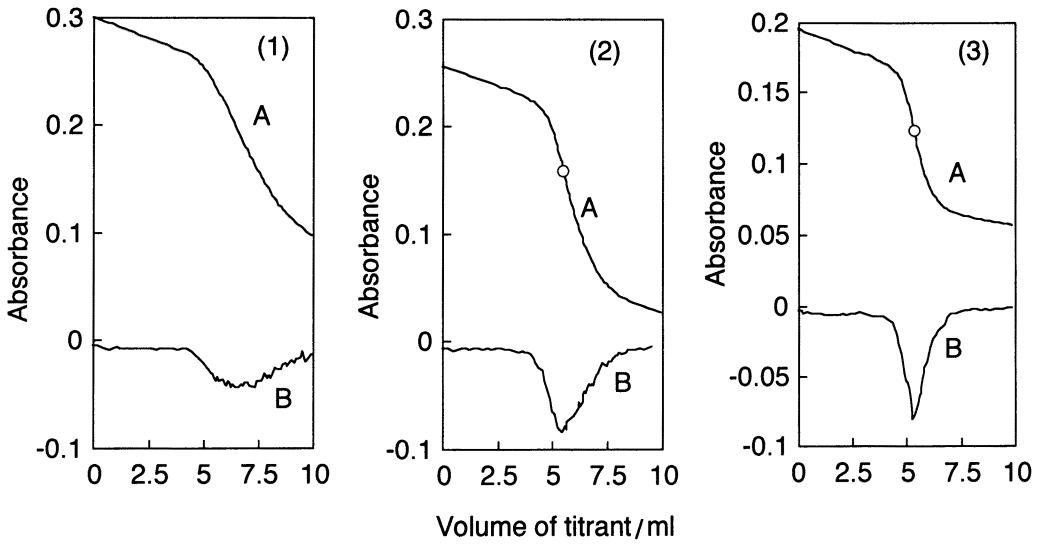


Fig. 11 Effect of pH on the titration curves

A: absorbance curves; B: differential curves, circles indicate end-points. Titrant: 5×10^{-4} M $STMA^+$; TX-100: 0.015%; Sample: 25 ml of 1.0×10^{-4} M DBS^-; Indicator: 5×10^{-6} M MO^-; (1) pH=2.0, λ=520 nm; (2) pH=3.0, λ=520 nm; (3) pH=6.8, λ=480 nm

量の試薬溶液として，MO と $TDoMA^+$ を用いた場合，陰イオン界面活性剤の種類によって反応速度が異なり，従ってピーク高も異なることが分かった[37]．しかし，PO と $DSDMA^+$ の場合には，陰イオン界面活性剤の種類によらず，ほぼ同じ傾きの検量線が得られた[32]．従って陰イオン界面活性剤の FIA には，PO と $DSDMA^+$ の反応系を利用した．Fig. 10 は陰イオン界面活性剤定量のための検量線を示す．ピークの再現性もよく，直線性のよい検量線が得られた．10^{-7} M 以上の陰イオン界面活性剤の定量が可能で，環境水に応用することが可能である[32]

5・2・3 光度滴定法 3・1 で述べた式(1)と(2)のような反応系を終点指示に応用した．ここでは，主に陰イオン界面活性剤の定量について述べる．滴定剤としては，陽イオン界面活性剤の $DSDMA^+$，$Zeph^+$（テトラデシルジメチルベンジルアンモニウムイオン），CPy^+（セチルピリジニウムイオン），$STMA^+$ が適用できる．本研究では主に $STMA^+$ について検討した．非イオン界面活性剤の TX-100 は 0.015%，指示薬の濃度は 5×10^{-6} M が最も適当であった．指示薬として MO，EO，PO，BO を検討した．BO の場合には，pH>3 で $\log K_{STMA\cdot BO}$ と $\log K_{STMA\cdot A}$ の差が小さく，指示薬としては利用できない．pH が低くなると $\log K_{STMA\cdot BO} < \log K_{STMA\cdot A}$ となり，滴定条件を満足することができる．Fig. 11 には MO を指示薬として陰イオン界面活性剤の DBS を滴定した場合の pH の影響を示している．pH 2 では，MO と $STMA^+$ との反応性は弱く（条件イオン会合定数が小さく），終点の検出が難しい．pH>3 になると明りょうな終点が得られた．検討した結果，MO，EO，PO 及び BO を指示薬とした場合の最適 pH 範囲はそれぞれ 3～11，3～9，1.7～2.6 及び 1.5～2.2 であることが分かった．Table 8 に BO，PO と MO を指示薬とした DBS の検量線を示している．いずれの場合にも良好な再現性と直線性が得られた．又，pH 3.6 で MO を指示薬とした場合，1×10^{-4} M DBS の滴定における相対標準偏差は 0.40% (n=7) であった．MO を指示薬（pH 3.6）とし，合成洗剤の滴定を行った結果を Table 7 に示している．アルキル硫酸イオンの場合には TBPE 法とほぼ同様の結果が得られたが，それ以外の試料では，TBPE 法よりも誤差は小さくなっている．MO を指示薬として用いれば，滴定できる pH 範囲は 11 までと広い．従って，せっけんの定量も可能と考え，洗剤とせっけんの分別定量について検討した．Fig. 12 には，洗剤とせっけんの定

Table 8　Linearity of calibration graphs of DBS^- experimentally obtained

$DBS^-/10^{-4}$ M	Titrant/ml			
	BO^-(pH 1.5)	PO^-(pH 1.7)	MO^-(pH 3.6)	MO^-(pH 9.2)
0.00	—	—	—	—
0.05	0.389±0.017	0.364±0.000	0.363±0.009	0.380±0.028
0.10	0.673±0.019	0.599±0.006	0.593±0.010	0.666±0.023
0.50	2.742±0.014	2.783±0.011	2.617±0.003	2.683±0.022
1.00	5.268±0.020	5.164±0.020	5.099±0.001	5.132±0.015
2.00	10.334±0.035	9.981±0.015	10.024±0.017	10.024±0.008
$y=ax+b$				
a	5.091	4.929	4.965	4.935
b	0.165	0.180	0.117	0.174
r	1.000	1.000	1.000	1.000

Titrant: 5×10^{-4} M $STMA^+$; Indicator: 5×10^{-6} M D^-; TX-100: 0.015%

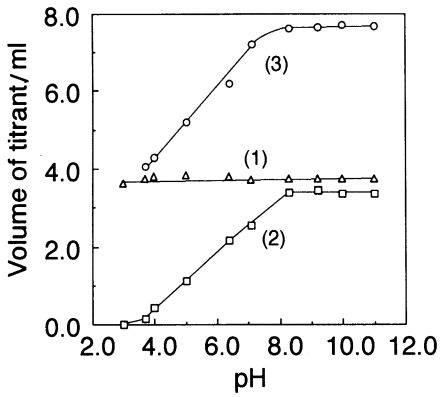


Fig. 12　Effect of pH on the titration of an anionic surfactant and a soap
Titrant: 5×10^{-4} M $STMA^+$; Indicator: 5×10^{-6} M MO^-; TX-100: 0.015%; Concentration of each surfactant: 1×10^{-4} M; λ=480 nm. (1) DBS^-; (2) OA^-; (3) DBS^-+OA^-

Table 9　Linearity of calibration graphs of DBS^- and OA^-

Surfactant/ 10^{-4} M	Titrant/ml	
	DBS^-	OA^-
0.00	0.174	0.089
0.05	0.380±0.028	0.297±0.076
0.10	0.666±0.023	0.577±0.027
0.50	2.683±0.022	2.403±0.008
1.00	5.132±0.015	4.818±0.007
2.00	10.024±0.008	9.426±0.022
$y=ax+b$		
a	4.935	4.678
b	0.174	0.089
r	1.000	1.000

Titrant: 5×10^{-4} M $STMA^+$; Indicator: 5×10^{-6} M MO^-; pH 9.2; TX-100: 0.015%

Table 10　Comparison of JIS method with the proposed methods using various titrants

Soap	Method		
	JIS	MO	MHNA
Oleate(OA^-)	96.6	93.4	96.1
Myristate(MA^-)	97.8	83.9	98.6
Laurate(LA^-)	92.6	20.6	56.8

Figures show the contents of anionic surfactants(%).

量に及ぼす pH の影響について調べた結果を示す．pH >8.5 で，せっけんの定量が可能となった．又，pH を変えることにより，せっけんと洗剤の分別定量も可能となる．Table 9 には pH 9.2 で得られた洗剤とせっけんの検量線用の滴定データを示す．いずれも良好な検量線となることが分かる．Table 10 は MO 法と JIS 法を用いてせっけんの定量について検討した結果を示す．オレイン酸イオン（OA^-），ミリスチン酸イオン（MA^-）の場合はよく一致しているが，ラウリン酸イオン（LA^-）の場合には大きな誤差となっている．これは MO と LA^- のイオン会合性の差が小さいことが原因である（$\log K_{QA}-\log K_{QD}=0.6$）．$LA^-$ のよりよい滴定には，MO より反応性の弱い指示薬が必要となる．

Table 11 Ion association constant, $\log K_{Q\cdot D}$, of $C_{18}TMA^+$ with nitrophenylazophenol dyes

Azo dyes	$\log K_{Q\cdot D}$	
	−H	−Me
2′,4′,6′-trinitro-	5.94	6.27
2′,4′-dinitro-	5.29	5.61
4′-mononitro-	4.88	5.01
no nitro-	4.15	4.19

D^-, 2×10^{-5} M; TX-100, 0.015%; pH = pK_a + 2. Azo dyes: see Table 2.

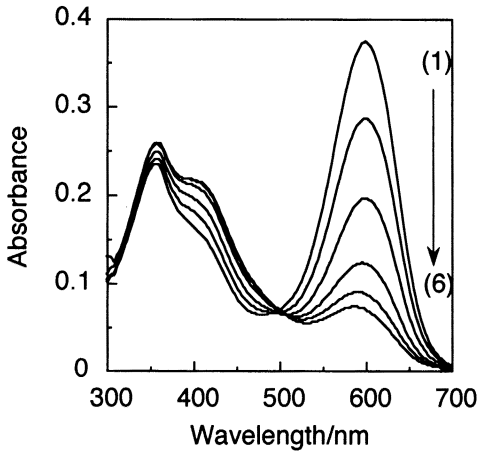


Fig. 13 Absorption spectra of MHTNA in the presence of STMA and DBS

MHTNA: 1.4×10^{-5} M; TX-100: 0.015% (m/v); pH 6.0; $STMA^+$: 1.2×10^{-5} M; DBS ($\times10^{-5}$ M): (1) 0, (2) 0.4, (3) 0.8, (4) 1.2, (5) 1.6, (6) 2.0

5・3 フェニルアゾフェノール系試薬を用いる定量法

5・3・1 吸光光度法 Table 11 には，バッチ法で求めたフェニルアゾフェノール系アゾ染料と STMA とのイオン会合定数を示している．アゾ染料のニトロ基の数が多いほど，又メチル基が導入されたものほど，イオン会合性が大きいことが分かった．Fig. 2 及び Table 2 からフェニルアゾフェノール系試薬では，解離型とイオン会合体との波長シフトは MO と逆方向で，しかもかなり小さいことが分かる．反応性と空試薬値を考慮し，pH＜pK_a で発色反応させることとし，トリニトロ基を導入したアゾ染料の吸光光度定量法への応用について検討した．陽イオン界面活性剤の定量には疎水性の強いもの，例えば STMA が定量できる．陰イオン界面活性剤の定量には交換反応を利用した．Fig. 13 には，MHTNA と STMA の存在下で，DBS の添加による吸収曲線の変化を示している．600 nm における吸光度変化は陰イオン界面活性剤の定量に応用できる．定量範囲は 10^{-6} M 以上である．

5・3・2 光度滴定法 式(5)で示される発色反応を終点指示に応用した．滴定剤として STMA について検討した．吸光光度法で検討した MHTNA は滴定剤と

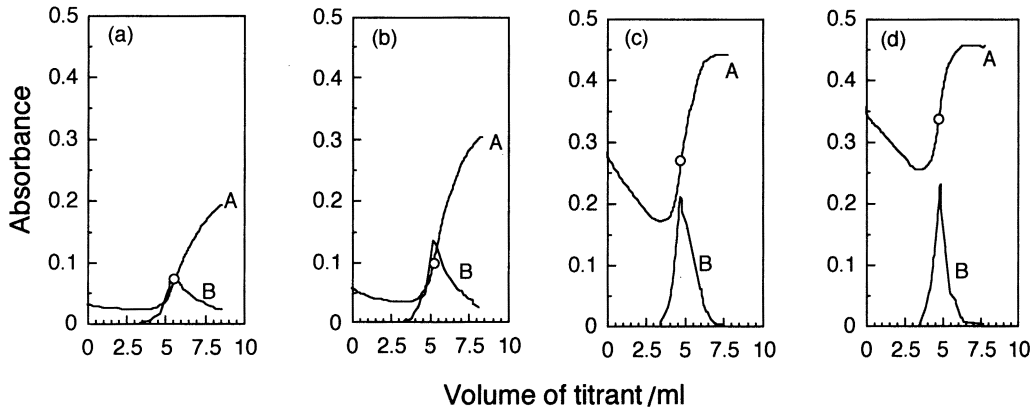


Fig. 14 Effect of pH on titration curves

A: absorbance curves; B: differential curves. Titrant: 5×10^{-4} M $STMA^+$; Sample: 1×10^{-4} M DBS; Indicator: 1×10^{-5} M MHNA; TX-100: 0.015%; λ = 530 nm; (a), pH 6.5; (b), pH 7.2; (c), pH 8.2; (d), pH 9.2

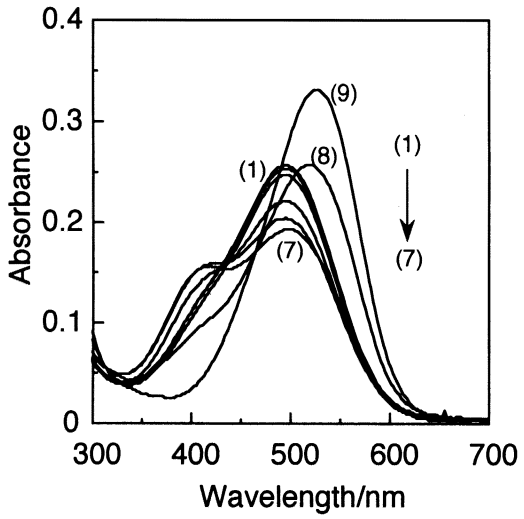


Fig. 15 Absorption spectra of MHNA obtained by adding $STMA^+$ in the presence of 1×10^{-4} M DBS^-
MHNA: 1×10^{-5} M; TX-100: 0.015%; $STMA^+$ ($\times10^{-4}$ M): (1) 0, (2) 0.05, (3) 0.1, (4) 0.2, (5) 0.4, (6) 0.6. (7) 0.8, (8) 1.0, (9) 1.2

の反応性が強すぎるので，滴定の指示薬としては適用できない．検討した結果，モノニトロアゾ染料が最適と分かった．従って，ここでは主に MHNA についての結果を述べる．MHNA は，MO 系のものより高い酸解離定数（pK_a: 8.2）を持っており，又イオン会合性は MO 系試薬よりも弱いために，pH 9 付近でのせっけんの光度滴定に優れていることが期待できる．Fig. 14 には，洗剤 DBS を滴定する場合の滴定曲線に与える pH の影響を示している．pH<7 では，指示薬と滴定剤との反応性が悪く，終点の変化は明りょうでない．一方，pH >pK_a ではシャープな微分曲線が得られた．又，滴定曲線の終点前の部分で，滴定剤の添加によって吸光度の減少が観察された．この現象は Fig. 15 の結果から解釈できる．すなわち，まず $STMA^+$ と DBS^- の反応によって溶液中の遊離の DBS^- の量が減少し，これに伴い水溶液中に存在していた解離型の MHNA がプロトン付加型となり TX-100 中に取り込まれる．これは MHNA の見掛けの酸解離定数が大きくなることに相当し，500 nm 付近の解離型の吸収が減少する．次に，$STMA^+$ が増すと MHNA のイオン会合体が生成され，525 nm の吸光度がしだいに増大してくる．Fig. 15 の (1)～(7) の吸収曲線が示すように，この現象を利用すれば，MHNA の解離型からイオン会合体へのシフトが小さいという欠点を補うことができる．Table 10 には，せっけんについて JIS 法との比較の結果を示している．LA^- については MO の場合よりも改良されていることが分かる．このようにせっけんへの応用には改良すべき点もあるが，長鎖のものについては十分応用可能で，JIS 法に比べ非常に簡単に定量できることが分かった．

最後に，検討した 3 種の染料を指示薬とした場合の特徴をまとめると次のようになる．TBPE は高感度な指示薬で，pH 3 から 5 まで利用できる．MO は広い pH 範囲で洗剤の定量に利用できる．又，pH>8.5 ではせっけんの定量にも利用できる．更に，pH 3 付近では洗剤のみ定量できるので，pH を変えて滴定すれば，洗剤とせっけんの分別定量が可能である．PAP は比較的高い pH 領域で使用でき，洗剤とせっけんの定量に利用できるが，これらの分別定量には利用できない．

実際への応用では，要求される実験条件と目的に応じて，これらの指示薬系の中から最適のものを選択することが大切である．今のところ，現在我が国で製造されている合成洗剤の 90% 以上が TBPE 法又は MO 法で定量できる．

本研究では，水溶液内イオン会合反応に関する研究を行った．イオン会合反応に伴って起こる染料の色調変化をイオン性界面活性剤の定量に応用した．又，水溶液ではイオン会合反応の平衡定数を求め，イオン会合に及ぼす影響などを考察することができた．これらの反応に基づく，水溶液一相系でのイオン性界面活性剤の定量法は有機溶媒を用いず，毒性が小さく，簡単迅速で，自動化しやすいという利点がある．

本研究は文部省科学研究費（基盤研究(B)(2)07454203）により行った．ここに厚く感謝致します．
又，滴定に関して終始御指導と御助言をいただいた京都電子工業(株)石原進介氏（九州研究所長）及び花王(株)脇坂達司，大籐和幸両氏に厚く感謝致します．

文　献

1) American Public Health Association, American Water Works Association and Water Pollution Control Federation: "*Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water*", 17 th ed., pp. 5～59 (1989), (Washington, D.C.).
2) JIS K 0101, 工業用水試験方法 (1991); JIS K 0102, 工場排水試験方法 (1993).
3) S. Motomizu, S. Fujiwara, K. Tôei: *Anal. Chim. Acta*, **128**, 185 (1981).
4) S. Motomizu, S. Fujiwara, A. Fujiwara, K. Tôei: *Anal. Chem.*, **54**, 392 (1982).
5) K. Yamamoto, S. Motomizu: *Analyst* (London),

112, 1405 (1987).
6) J. Kawase, A. Nakae, M. Yamanaka: *Anal. Chem.*, **51**, 1640 (1979).
7) J. Waters, W. Kupfer: *Anal. Chim. Acta*, **85**, 241 (1976)
8) J. Van Steveninck, J.C. Riemersma: *Anal. Chem.*, **38**, 1250 (1966).
9) G. V. Scott: *Anal. Chem.*, **40**, 768 (1968).
10) P. Mukerjee: *Anal. Chem.*, **28**, 870 (1956).
11) J. Kawase: *Anal. Chem.*, **52**, 2124 (1980).
12) M. Valle, J. Alonso, J. Bartroli, I. Marti: *Analyst* (London), **113**, 1677 (1988).
13) S. Motomizu, Y. Hazaki, M. Oshima, K. Tôei: *Anal. Sci.*, **3**, 265 (1987).
14) S. Motomizu, M. Oshima, T. Kuroda: *Analyst* (London), **113**, 747 (1988).
15) 本水昌二，是近勝彦: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **38**, T143 (1989).
16) International Organization for Standardization, ISO 2271 (1972), 6121 (1979), 2871-1 (1988).
17) JIS K 3362, 合成洗剤試験方法 (1990).
18) T. Sakai, M. Tsubouchi, M. Nakagawa, M. Tanaka: *Anal. Chim. Acta*, **93**, 357 (1977).
19) Z. P. Li, M. J. Rosen: *Anal. Chem.*, **53**, 1516 (1981).
20) M. Tsubouchi, J. H. Mallory: *Analyst* (London), **108**, 636 (1983).
21) M. Tsubouchi, Y. Yamamoto: *Anal. Chem.*, **55**, 58 (1983).
22) S. R. Epton: *Nature* (London), **160**, 795 (1947).
23) S. R. Epton: *Trans. Faraday Soc.*, **44**, 226 (1948).
24) 長谷川 章，山中 実，辻 和郎，田村正平: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **31**, 508 (1982).
25) 長谷川 章，山中 実，辻 和郎: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **32**, 474 (1983).
26) 高野 敏，長谷川 章，大塚博司: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **37**, 137 (1988).
27) S. Z. El-Khateeb, E. M. Abdel-Moety: *Talanta*, **35**, 813 (1988).
28) 細井康宏，本水昌二: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **38**, 205 (1989).
29) 細井康宏，本水昌二: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **38**, 211 (1989).
30) S. Motomizu, M. Oshima, Y. Hosoi: *Mikrochim. Acta*, **106**, 57 (1992).
31) S. Motomizu, M. Oshima, Y. Hosoi: *Mikrochim. Acta*, **106**, 67 (1992).
32) S. Motomizu, Y. H. Gao: *Microchemical J.*, **49**, 326 (1994).
33) 本水昌二，細井康宏，大島光子: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **39**, 201 (1990).
34) S. Motomizu, M. Oshima, Y. Gao, S. Ishihara, K. Uemura: *Analyst* (London), **117**, 1775 (1992).
35) 本水昌二，高 雲華，石原進介，上村幸次，大籐和幸，脇坂達司: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **42**, T105 (1993).
36) S. Motomizu, Y. Gao, K. Uemura, S. Ishihara: *Analyst* (London), **119**, 473 (1994).
37) S. Motomizu, M. Oshima, Y. Gao: *Anal. Sci.*, **7** (supplement), 301 (1991).

要　旨

水溶液でのイオン性界面活性剤の定量について研究した．発色反応試薬系としては，酸性染料のテトラブロモフェノールフタレインエチルエステル (TBPE)，陰イオン性アゾ染料のメチルオレンジ系及びフェニルアゾフェノール系試薬について検討した．これらの試薬陰イオンを用いて陽イオン界面活性剤とのイオン会合定数及び陽，陰イオン界面活性剤間のイオン会合定数を求め，反応性について考察した．これらのイオン会合反応に基づき，バッチ法による吸光光度定量，フローインジェクション吸光光度定量，光度滴定について検討した．特に新しい試みとして，イオン会合滴定法について詳細な検討を行った．イオン会合滴定における滴定曲線を，試料イオンと滴定イオン間のイオン会合定数，指示薬とのイオン会合定数を用いてシミュレーションし，微分による滴定終点と当量点との整合性について考察した．本滴定法では，10^{-6} M までの陽イオン界面活性剤及び陰イオン界面活性剤が定量できる．又，実際試料の滴定結果は二相滴定法の JIS 法及び溶媒抽出吸光光度法とよく一致した．