

## 合成洗剤微量分析法の動向

Trend in the Microanalysis of Synthetic Detergents

早野茂夫\*

Shigeo HAYANO

合成洗剤による水汚染問題の解決のためには、ppm 単位の濃度で含まれている合成洗剤の微量分析法が確立されていなければならない。わが国では昭和 42 年 4 月に合成洗剤の生分解度試験方法が JIS として制定されたが、この内の陰イオン界面活性剤の定量法についても現段階で最適と見なされる方法に関して組織的な研究が行なわれた後採用されたものである。本法は有機微量分析法という観点に立つとけって完成されたものでなく、考慮すべき問題が残されている。また将来需要が増加すると考えられる非イオン界面活性剤の微量分析法に関しても現在検討が加えられている。

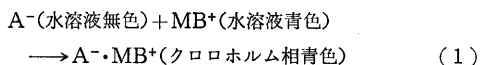
わが国における石油化学工業の急速な発展にともなう、合成洗剤、とくにアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム (ABS) の生産量が飛躍的に増大し、すでに昭和 37 年度には年産 20 万トンのラインを超過した。合成洗剤による水汚染問題が本格的にとりあげられはじめたのはこの頃である。ちなみに昭和 40 年度の ABS の生産量は約 34 万トンであり、水汚染問題もまた工業の発展によってますます顕在化するであろうということを示している。これらの問題については、本特集号において浅原教授が詳細に述べられているので<sup>1)</sup>、深く立ち入らない。問題の解決の一環として、昭和 39 年 12 月に日本石油化学協会において洗剤分析小委員会が組織され、現段階において最良の分析法としてどのような方法が採用しうるかについて審議と合同実験が重ねられた。このうち陰イオン界面活性剤の微量分析法に関する結論は約 1 年後に答申され、上部機関を経て合成洗剤の生分解度試験方法 (JIS K 3363, 昭和 42 年 4 月 1 日制定) の一部にとり入れられた。なお将来、合成洗剤の主成分のひとつとしてますます多く使用されるであろうと予想される非イオン界面活性剤の微量分析法については、同小委員会でも目下引き続き審議中である。筆者は浅原教授のご推挙によってこれに参画させていただいたので、この経験に基づき表題について私見を加えながら解説したいと思う。

## 陰イオン界面活性剤微量分析法の発展

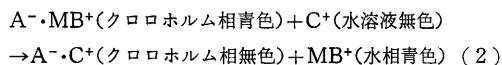
ABS は水溶液中では界面活性を示す部分が陰イオンに解離しているため、分類上陰イオン界面活性剤の中に含まれる。また冒頭に述べた理由によって現在の代表的な陰イオン界面活性剤として取り扱われている。このグループの界面活性剤の分析法には非常に多くの報告があるが、このうち活性剤陰イオンを、反対の電荷を持つ陽イオン物質で錯体を形成させる化学分析法のほとんどすべては、Epton が提唱した方法<sup>2)</sup>を出発点にしているといっても過言ではないであろう。

それは活性剤陰イオン (A<sup>-</sup>) と青色の染料であるメチ

レンブルー (MB) の陽イオン (MB<sup>+</sup>) が、水に不溶性ではあるが、クロロホルムには溶解する錯体を形成するという原理に基づいている。すなわち



Epton が行なった分析の操作では、滴定容器の下層にクロロホルムを入れ、A<sup>-</sup> にやや過剰の MB<sup>+</sup> を加え、このときに生成した A<sup>-</sup> · MB<sup>+</sup> をクロロホルム相に移したのち、陽イオン活性剤 (C<sup>+</sup>) の標準液を加えていき、水相とクロロホルム相の色調が肉眼で判定して同一となったところを終点とする。



上式からも想像されるように、Epton の終点のとり方は化学量論的にやや疑問が残されていた。もし式 (2) のようであるとすれば、むしろクロロホルム相の青色が消失するところを終点とすべきであろう。事実、Epton の方法では分析結果がつねに低く出るという欠点があったので、のちに改良された。このように分析系に水溶液ばかりでなく水と混和しにくいクロロホルムを加え、水相ならびにクロロホルム相への生成物の移行によって終点を求める方法は相滴定法と呼ばれている。本法は実用上比較的簡便であり、再現性も良いので多くの国で公定分析法として採用された。ただこの方法はクロロホルム相あるいは水相への生成物の分配を肉眼で観察しているため、分析しうる試料の陰イオン界面活性剤の濃度あるいは絶対量にはおのずから限度がある。表 1 からわかるように、Epton 法では 100 mg/l (100 ppm) までしか検出し得ない。ところが製造工場における工程管理においてはこれで十分であって、つい先項まではこれ以上の分析感度を要求されることはなかった。

ところが欧米諸国においては、石油化学工業の発達がわが国よりも約 10 年早く進んでおり、各地において合成洗剤による水汚染の問題が無視できない程度に著しくなっていた。たとえば内陸部河川の水門や下水処理場における発泡現象はいろいろな報告に見うけられる。

\* 東京大学生産技術研究所第 4 部

表 1 下水、廃水中の陰イオン界面活性剤定量法<sup>3)</sup>

方 法	原 理, 染 料	測 定 条 件	測 定 濃 度
A. 物理的方法	表面張力測定		
B. 化学的方法, 分相滴定法	活性剤イオンと指示薬染料との反応		
1. Epton	メチレンブルー, クロロホルム	酸 性	100~1000 mg/l
2. Barr, Oliver, Stubbings	ブロムフェノールブルー, ヘキサソ	pH 7.5	10~100 mg/l
3. Edwards, Ginn	ブロムフェノールブルー, ヘキサソ	"	10 mg/l
C. Jones 法, その他の改良法	活性剤イオンと染料錯体溶媒抽出		
1. Jones	メチレンブルー, クロロホルム	酸 性	50~300 $\mu$ g
2. Evans	"	"	"
3. Shell	"	"	"
4. Degens et al.	"	"	"
5. Longwell, Maniece	"	a) アルカリ性 b) 酸性	10~100 $\mu$ g "
6. Sierp, Thiele	"	酸 性	20~100 $\mu$ g
7. Hintermaier	"	"	30~150 $\mu$ g
8. Wickbold	"	"	50~300 $\mu$ g
9. Slack	"	a) アルカリ性 b) 酸性	10~100 $\mu$ g "
10. Moore, Kolbeson	メチルグリーン, ベンゼン	酸 性	5~100 $\mu$ g
D. 精製, 濃縮法			
1. Sallee	活性炭吸着, アミン塩として単離, IR 分析	濃縮法により	10~25 $\mu$ g
2. Foote	"	"	"
3. Fairling, Short	1-メチルヘプチルアミン塩精製, 比色法	"	0.05~1.0 mg
4. Webster, Halliday	D1~3: C3~4 組み合わせ		
E. ラジオトレーサー法			
House, Fries, Sweeney	アルキルベンゼンスルホン酸中の <sup>35</sup> S のトレース		

すでに 1945 年に J.H. Jones は Epton の方法とは根本的に異なる方法を提案している。すなわち 0.1~0.4 mg の ABS を塩酸性で MB と反応させて錯体を形成させたのち、クロロホルム相にこれを移したのち、吸光度法によって比色定量を行なう方法<sup>4)</sup>である。錯体のクロロホルム溶液の最大吸収波長は 650 m $\mu$  前後にあるので、この付近に測定波長を定め、あらかじめ標準試料について調べた検量線と比較するのである。この方法はいくつかの小さい欠点を持ってはいたが、再現性が良く(偏差 3%)、表 1 にも見られるように感度が著しく上がっている。その後の陰イオン界面活性剤の微量分析法の基礎となった。

Jones が創始者となったこの方法の原理は、MB<sup>+</sup> と A<sup>-</sup> が定量的に錯体を形成するということである。現在ではこの際、両者が 1:1 で結合すると考えられている<sup>5)</sup>。この方法は数十  $\mu$ g まで検出するわけであるが、下水中の微量の ABS を検出するためには、もっと感度を上げる必要がある。

1953 年は、アメリカ、イギリスにおいて合成洗剤による水汚染対策が組織的にとりあげられた年である。これらの機運に即応して、この前後より報告された研究はいずれも廃水あるいは河川水中に含まれる微量の陰イオン界面活性剤の分析という観点に立っている。したがって ppm あるいは  $\mu$ g のオーダーの陰イオン界面活性剤を定量的に分析することが要求された。これらの方法は

いずれも Jones の方法を改良したもので、不純物を含むような試料に対しても適用するという特長がある。たとえば Evans<sup>6)</sup> は妨害物としての尿素を避けるような手段を、また Degens ら<sup>7)</sup> は妨害物としてのチオシアン酸イオンあるいは塩素イオンが存在するときには、試料に適量の硫酸銀あるいはペルヒドロールを加え悪影響を除きうることを示した。

いくつかの Jones の方法の改良法のうち、1960 年以前にもっとも大きい影響を各国に与えたのは Longwell および Maniece が提唱した方法<sup>8)</sup>である。これは一般には頭文字をとって LM 法と呼ばれている。LM 法の特長は陰イオン界面活性剤と MB の錯塩をアルカリ性の緩衝液中で形成させてからクロロホルム抽出を行ないこのクロロホルム層をつぎに酸性 MB 液で洗うことにある。これによって試料中の無機塩やその他の不純物の影響が大幅に除去され、また感度がかなり向上することになった。LM 法は比較的操作が簡単で短時間に行ないうる長所を持っていたので、各国でいろいろな公定法<sup>9)</sup>の基礎となった。

#### LM 法と Abott 法

1962 年に D.C. Abbott は LM 法をさらに発展させた法を発表した<sup>10)</sup>。Abbott によると、これまでの分析に用いられた市販の MB には不純物としてメチレンアズール A および B、ならびにジメチルチオノリンが微

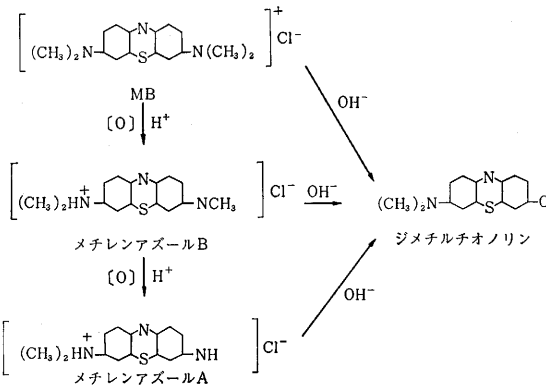
表 3 陰イオン界面活性剤の実験式

方 法	試 料	実 験 式
Abbott 法	SDS*	$y=0.00695x+0.020$
	ABS	$y=0.00537x+0.004$
	LAS**	$y=0.00519x+0.001$
	Aerosol OT***	$y=0.00443x+0.011$
LM 法	Aerosol OT***	$y=0.00425x+0.025$

\* SDS: ドデシル硫酸ナトリウム

\*\*LAS: 直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム

\*\*\*Aerosol OT: ジ-2-エチルヘキシルスルホコハク酸ナトリウム



量含まれている可能性があり、また分析の操作中にこれらの物質に酸化分解によって変化する可能性もある。したがって、これらの不純物を除くために、あらかじめ、MB 溶液をアルカリ性でクロロホルムによって抽出する必要がある。これによって空試験の吸光度値が低くなりそれだけ分析感度を向上させることができる。本法の利点は品位に関係なく MB を使用でき、LM 法にくらべて感度が約 15% 向上したことである。また Abbott 自身は論文の中で、同一試料を異なる機関で分析する場合の結果の再現性も良くなったはずであると述べている。

これまで述べてきた事情によって、日本油化学協会の洗剤分析小委員会の活動は、新しく検討すべき方法として LM 法と Abbott 法のいずれを採用すべきかという問題を解決することから始まった。公定法として採用しうための基準は、0.5 ppm の濃度の ABS を分析した場合の誤差が、信頼度 95% で ±5% 以内におさまることが望ましい。このほか付帯的な問題として陰イオン界面活性剤の標準物質の選定ならびにその分子量の測定法分析に用いられる試薬、とくに MB ならびにクロロホルムの品位ならびに信頼度があげられた。

第一の問題の結論を述べる前に、問題を整理するために檜崎氏に従って<sup>11)</sup>表 2 に LM 法と Abbott 法の相違点を列挙することにしよう。

同氏の研究によれば、分析精度(再現性)は 95% 信頼限界で、Abbott 法が 100±1.8% にたいし、LM 法は同じ条件で 100±4.7% であり、前者がすぐれている。また分析感度も、Abbott の述べているようにその傾斜が同法では大となる。すなわち陰イオン界面活性剤

の添加量を  $x \mu\text{g}$ 、そのときの吸光度を  $y$ 、空試験の場合の吸光度を  $c$  とすると、一般に  $y=mx+c$  なる関係が得られる。ここで  $m$  は検量線の傾斜になる。いま両法について  $x, y$  の間の実験式を比較すると表 3 のようになる。この結果は Abbott の主張が正しいことを裏書きしている。これによって、小委員会発足後約 8 カ月にして Abbott 法を採用することが決定された。付帯的な問題に関するものを含めて、この間に提出された試料ならびに実施された合同実験はぼう大な数に達している。ひとたびこの基本的な方針が定まれば、これにのっとって標準操作を定め、同一の試料について合同実験を行ない確認するということになる。この結果、陰イオン界面活性剤の濃度が 0.5 ppm ならびに 1 ppm の場合におおむね一致した値を得ることがわかった。浅原教授が述べられているように、社会的な要請はかなり急を要するものであったので、昭和 41 年 1 月に以上を骨子とした暫定案を公表し<sup>12)</sup>、識者の意見を問うかたわら、これが基礎となって多くの段階を経て巻頭に述べたような公定法が制定されたのである。

### 陰イオン界面活性剤微量分析の将来

まえにも述べたように、これまでの微量分析法の発展は、原理的には MB と陰イオン界面活性剤が 1:1 の錯体をつくり、このものの溶解度積が非常に小さく<sup>13)</sup>、かつクロロホルムに移行してベールの法則に従う吸光度を示すという事実に基づいている。油化学協会が答申した案の基礎をなす Abbott 法は、通常は無機化合物が共存してもあまり妨害を受けないが、チオシアン酸イオンやシアンイオン、アニリンなどが共存すると大きい影響を受ける<sup>11)</sup>。また CMC、牛血清アルブミンが混在す

表 2 LM 法と Abbott 法の比較

操作手順	試 薬	LM 法	Abbott 法
第一分液漏斗	クロロホルム	保証付試薬をそのまま使用	クロロホルムを 1%MB 溶液で洗浄した後、蒸留、乾燥
	MB 溶液	保証付試薬をそのまま使用	MB 溶液をクロロホルムで洗浄してから使用
	緩衝液	アルカリ性リン酸塩溶液	アルカリ性ホウ酸塩溶液
第二分液漏斗	MB 溶液	MB を硫酸酸性にする	MB 溶液をクロロホルムで洗浄し硫酸酸性にする
	緩衝液	なし	アルカリ性ホウ酸塩水溶液

るとクロロホルム抽出の際に乳化が起こり操作が困難となり正しい値を得にくくなる。このように考えてくると Abbott 法といえども妨害物の本体が不明の場合には安心して使用できないという不安が残る。またこれをそのまま下水活性汚泥の共存する系に使用することはできないだろう。というのは、活性汚泥が存在すると乳化が起きやすくなるばかりでなく、錯体の形成が阻害され、汚泥中に含まれる他の物質がクロロホルム中に移行する可能性が多いからである<sup>14)</sup>。

妨害物の影響を取り除くためのひとつの方法は、錯体形成過程の前後において、クロマトグラフ的に他の物質と分離することである。このアイデアの基本になるものとしては、大場氏の実験があり<sup>15)</sup>、容易に実施できると見られていたが、想像するように簡単でなかった。この場合の問題は吸着剤から試料の錯体の抽出を行なう場合に誤差を伴いやすいということにある。μg オーダーの量を薄層クロマトグラフのプレートから抽出し光学的方法あるいは物理的方法によって定量する場合の誤差については H. Jork が論じているように<sup>16)</sup>、ある場合には信じがたいほど大きくなるのがしばしばある。したがって以上の方法では周密な条件の設定をすることがまず第一の問題になるであろう。

新しい方向の第 2 は、これまでに述べた方法をより手数のかからない、かつ迅速に実施しうる方法に直すということである。機器化あるいは自動化への努力がこれに当てはまるが、現に MB 錯体法についてはフロー・ダイヤグラムを組んでオートアナライザーによって分析を行なっているところもある<sup>17)</sup>。

濃度が ppm 以下の陰イオン界面活性剤を測定しようとする場合には、適当な方法で濃縮を行ない、少なくとも濃度を 0.1 ppm 以上に高めてから Abbott 法で分析を行なうということになる。もし濃縮方法として蒸留法以外の手段を用いるとすれば、たとえば活性炭吸着によることが考えられる。しかし表 1 にも見られるように、かりに Sallee の方法<sup>18)</sup>をとりあげて見ても、操作がわずらわしい割合には感度がすぐれていない。もっともこの方法は、Fairing ならび Short<sup>19)</sup>によってかなり改良が加えられたが、一般的な方法とするにはまだ複雑すぎる欠点がある。いずれにしても無機塩を多量に含む系の中の微量の界面活性剤をとり出すには、活性炭はイオン交換樹脂よりもすぐれており、検討すべき問題が残されていると思われる。

これらの方法はいずれも界面活性剤陰イオン一般を対象とした、いわば官能基分析であって、分析に供せられる物質の化学構造を標準物質である、ジ-2-エチルスルホコハク酸ナトリウムに換算して濃度を見積もる方法である。これは一般に用いられている界面活性剤の種類が限られており、また化学構造や分子量が大して異ならな

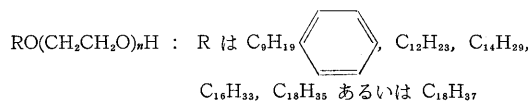
い場合には、実用上きわめて有効である。しかしながら試料の水道水あるいは下水中に、化学構造の異なる 2 種以上の陰イオン界面活性剤が含まれており、しかもそのおのおのを別々に定量したい場合には問題ははなはだ複雑となる。

工業的な分析技術の進歩の傾向としては、分析操作の数をできるだけ単純化するとともに、感度ならびに精度を向上するために分光的にであれ、電気分析的にであれ、あるいはクロマトグラフ的にであれ、機器分析にのせうような工夫が必要である。このような見地に立つと、陰イオン界面活性剤の分析方法にはまだまだ改良しうる余地が数多くあるように考えられる。

### 非イオン界面活性剤分析における問題

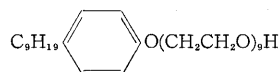
陰イオン界面活性剤が合成洗剤の主成分として大量生産されているのに比べ、非イオン界面活性剤は現在ではなお、おもに繊維工業あるいは機械工業などの工業用助剤として利用されている。しかしながら石油化学工業の発展によって原料の酸化エチレンが安価に供給されるようになったので、年々用途がひろげられており、すでに数年前より合成洗剤の一部に無泡性洗剤の原料として用いられている。したがって近い将来に非イオン界面活性剤による水汚染の問題が起こりうる可能性が存在する。

非イオン界面活性剤は陰イオン界面活性剤と異なり、水液溶液中でイオンに解離しないが、ひとつの分子中に親水性の原子団と親油性の長い炭素鎖を持っている点ではイオン性の界面活性剤とまったく同様である。現在工業的に製造されている代表的な非イオン界面活性剤は一般的な構造としてつぎのように表わすことができる。



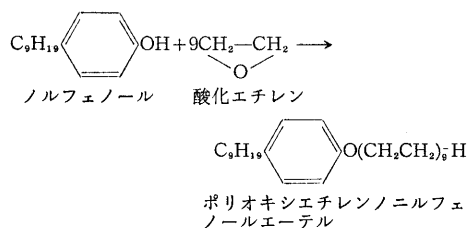
ここで  $n$  は 5~20 が普通である。陰イオン界面活性剤の分析においては、親水基の化学的性質に着目したものが主流を占めていたが、非イオン界面活性剤の分析でも親水基である酸化エチレン鎖に対して反応試薬を適用する方法が圧倒的に多い。しかもこれらの方法は歴史が浅いためあって、化学量論的に見て反応機構ははっきりしないものが多く、陰イオン界面活性剤の分析に比べると操作がより複雑になる。

非イオン界面活性剤の分析におけるつぎの困難は、陰イオン界面活性剤の場合と異なり、酸化エチレン鎖の長さが、統計的にしか意味を持っていないということである。たとえば酸化エチレン鎖の  $n$  が 9 のノニルフェノール誘導体はつぎのように書くことができる。



しかしながら、このように化学的に純粋な物質は現実の

工業製品には存在しない。その理由はこの物質を合成する場合に酸化エチレンが統計的にしか付加しないからである。すなわち、



実際にこのような製品を薄層クロマトグラフにかけて分析してみると  $n=9$  に極大を持つようなガウス形の分布をしていることがわかる。 $n$  の範囲は 1 から 18 までに及んでいる<sup>20)</sup>。したがって、酸化エチレンの付加モル数が 9 のポリオキシエチレンノルフェノールエーテルは、特別な方法で合成しない限り、1 モルから 18 モル付加したものの混合物で、9 モル付加のものが最大量を占めているということになる。この割合、換言すれば分布がつねに相似であれば、物理的性質あるいは化学的性質を言い表わす場合に統計的な意味を持つが、正直なところ分布が相似であるという保証はまったくない。それどころか経験的には合成条件で分布が変化することがわかっている。陰イオン界面活性剤の微量分析においては、少なくとも現段階で化学的に純粋と見なしうる標

準物質として、ジ-2-エチルヘキシルスルホコハク酸ナトリウム (Aerosol OT, あるいは Manoxol OT) を指定することができた。しかしながら、非イオン界面活性剤の場合には上に述べたような理由から、厳密に一義的に標準物質を定められない。われわれが手にしうるのは付加モル数の平均値がわかった物質だけである。もし、特殊な方法で化学的に純粋な一種の標準物質を定めたとしても、かなりの費用がかかり、その上現実の分析にはあまり意味を持たないだろう。というのは、後に述べるように非イオン界面活性剤の微量分析では、一般に化学構造と平均付加モル数が指定されて、はじめて一本の検量線が引けるからである。あるいは親油基が同一でも平均付加モル数によって検量線の傾斜が変化すると言いつてもよい。したがって標準物質の選定の場合にはふたつの約束が含まれることになる。つまり特定の親油基を持ち特定の酸化エチレン平均付加モル数を有する化合物という表現になる。

非イオン界面活性剤の微生物分解性の研究のための分析法という立場に立つと問題がさらにこみいってくる。厳密にいうと、非イオン界面活性剤の微生物分解の機構ならびに化学構造との関係はほとんどわかっていない。この問題に決着をつけるのが先決で、分析方法はこの後で考えた方が合理的であると唱えている人もいるほどに<sup>21)</sup>、現状は遅れた段階にある。

表 4 非イオン界面活性剤の微量定量法

	原 理	測 定 条 件	測 定 濃 度
A. 吸光度法			
1. Crabb, Persinger	チオシアン酸コバルト錯体溶媒抽出, 直接比色	エーテル抽出後 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ , $\text{NH}_4\text{CNS}$ と反応, クロロホルム抽出, 620 $\text{m}\mu$	1~50 ppm
2. Greff, Setzkorn, Leslie	"	$\text{NaCl}$ , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ , $\text{NH}_4\text{CNS}$ , ベンゼン抽出 320 $\text{m}\mu$	0.1~20 ppm
3. Stevenson	リンモリブデン酸錯体沈殿中のモリブデン比色	$\text{HCl}$ 酸性, $\text{BaCl}_2$ でリンモリブデン酸を加え ppt. 遠沈, $\text{H}_2\text{SO}_4$ で溶解, $\text{NH}_4\text{CNS}$ , $\text{ZnCl}_2$ , $\text{HCl}$ 470 $\text{m}\mu$	50~200 $\mu\text{g}$
4. Pitter	リントングステン酸錯体, 沈殿中のタングステン比色 (ヒドロキノン)	$\text{HCl}$ 酸性, $\text{BaCl}_2$ でリントングステン酸 ppt. 遠沈, $\text{H}_2\text{SO}_4$ 酸性ヒドロキノン添加 500 $\text{m}\mu$	1~100 $\mu\text{g}$
5. Burttschell	" (ジチオール)	前処理後 $\text{HCl}$ 酸性, $\text{BaCl}_2$ でリントングステン酸 ppt. pH 5, 遠沈, $\text{H}_2\text{SO}_4$ - $\text{HCl}$ 酸性 $\text{Ti}(\text{III})$ 添加, ジチオール添加後酢酸ブチル溶解 630 $\text{m}\mu$	1 $\mu\text{g}/10 \text{cc}$
6. Wickbold	ヨード蒼鉛酸錯体沈殿より蒼鉛をピロリジンチオカルバミン酸塩として比色	前処理後ドラゲンドルフ試薬 ( $\text{BiONO}_3$ , $\text{AcOH} + \text{KI} + \text{BaCl}_2$ ) で ppt. 遠沈, カルバミン酸添加溶解	30~300 $\mu\text{g}$
7. Morgan	チオシアン酸コバルト錯体よりコバルトをニトロン-R-塩錯体として比色	$\text{HCl}$ 酸性ニトロン-R-塩液, $\text{HNO}_3$	
B. 錯体の濁り度測定			
1. Kho, Stolten	マイヤー試薬 ( $\text{HgCl}_2$ , $\text{KI}$ ) 添加	460 $\text{m}\mu$	10~100 $\mu\text{g}/\text{cc}$
2. Bürger	マイヤー試薬, $\text{BaCl}_2$	"	30~500 $\mu\text{g}$
C. 薄層クロマトグラフ法			
1. Patterson, Hunt, Tucker	クロロホルム抽出後展開, 内部標準必要	ドラゲンドルフ試薬の噴霧, 直径測定	1~10 $\mu\text{g}/10 \text{cc}$
2. Komorniczky	"	"	0.25~1.25 $\mu\text{g}$
D. 陰イオン界面活性剤に変化させて分析			
Han	末端アルコール基の硫酸エステル化, LM法		10 ppm で再現性は 1 ppm より良

## 非イオン界面活性剤の微量分析

数年前からこの問題についていろいろな方法が発表されている。前章にも述べたようにこの主流は酸化エチレン鎖にたいする反応を基礎としたものである。いろいろな方法を E. Heinerth の総説<sup>22)</sup> を参考にまとめて見ると表 4 のようになる。

これらの方法の多くは、従来から知られていたマクロ分析の方法の試薬あるいは操作条件に改良を加え、微量定量法としたものである。たとえばチオシアン酸コバルト錯体を液媒抽出して比色する方法は蔵多氏らの方法<sup>23)</sup> の発展としたものと見なすことができる。しかしながらこの系列の分析法の中で最も進歩したものである Greff の方法<sup>24)</sup> にも問題が多い。洗剤分析小委員会にたいする石渡氏の報告資料によれば、本法は 20 ppm 以下ではバラツキが非常に大きくなる。本法で抽出溶剤として用いられているベンゼンの代わりに 2 塩化エタンを使用すると感度がかかなり向上するが、それにしても河川水中の微量の非イオン界面活性剤の定量法としては十分でない。またこの方法は当実験室の松島氏の実験によると妨害物としての中性油脂の影響を非常に受けやすい。

現段階でもっとも有望な分析法と見られているものは Burttschell の方法<sup>25)</sup> である。この分析法も Shaffer ら<sup>26)</sup> によってはじめられたリタングステン酸と酸化エチレン鎖の反応の発展である。洗剤分析小委員会の合同実験によると、この方法は 5~20 ppm の濃度範囲ではかなり満足すべき結果が得られている。ただこれは、親油基が一定で酸化エチレン鎖の長さの異なるものを分析する場合に、酸化エチレンの長さも変化しても検量線のこう配の変化の仕方が小さいということである。この原因はジチオールとタングステンの錯体の発色が鋭敏であるということの結果であろうが、このような方法で感度を上げようとする場合に生じる矛盾のひとつが表われたわけである。本法では前処理としてイオン交換樹脂を用いイオン性の妨害物を除くために、これらの影響をほとんどうけない。また石渡氏の研究によると、非イオン性の妨害物の影響もあまり大きくないことがわかっている。

非イオン界面活性剤の標準物質に何を採用するかについてはいまだ結論が得られていない。

以上で非イオン界面活性剤の微量分析法の代表的なものに関して言及した。表 4 に見られるように、この他に可能性のあるものはいくつかあり、表 4 に上げなかったものにガスクロマトグラフ法あるいは赤外スペクトル法<sup>27)</sup> がある。いずれの場合にもイオン交換樹脂で前処理し活性炭で濃縮したのち、メタノールとクロロホルムで試

料を溶離してから分析にかけることになる。これらの方法はいずれもいかにして再現性を向上させるかという問題をかかえてこんでいる。同様のことが薄層クロマトグラフ法についても言えるであろう。

終わりにのぞみ、本問題に関し共同実験ならびにディスカッションにおいて、多大の有益な知見を提供された日本油化学協会洗剤分析小委員会主務橋崎英男氏、委員石渡英夫氏、同大場健吉氏、同中尾正三氏、同野中正夫氏、同林信太氏、同山中樹好氏に深甚な謝意を表する次第である。  
(1967 年 12 月 8 日受理)

## 文 献

- 1) 浅原, 生産研究, **20**, 70 (1968)
- 2) S. R. Epton, *Nature*, **160**, 795(1947); *Trans. Farad. Soc.*, **44**, 226 (1948)
- 3) W. K. Fischer, *Fette-Seifen-Anstrichmittel*, **63**, 14 (1961)
- 4) J. H. Jones, *J. Ass. Off. Agric. Chem.*, **28**, 398 (1945)
- 5) 山木, 工化, **65**, 1854 (1962); 早野, 影山, 鈴木, 工化, **68**, 2131 (1965)
- 6) H. C. Evans, *J. Soc. Chem. Ind.*, **69**, Suppl. 2S, 76, (1950)
- 7) P. N. Degens, Jr., H. C. Evans, J. D. Kommer, P. A. Winsor, *J. of Appl. Chem.* **3**, 54 (1953)
- 8) J. Longwell, W. D. Maniece, *Analyst*, **80**, 167 (1955)
- 9) たとえば, イギリス (1955, 1957), ドイツ (Bundesgesetz 1962), 日本 (JIS K 0102-1964) はいずれも LM 法を基礎にしたものである。
- 10) D. C. Abbott, *Analyst*, **87**, 286 (1962)
- 11) 伊藤, 橋崎, 東工試報告, **62**, 296 (1967)
- 12) 日本油化学協会洗剤部会, 油化学, **15**, 33 (1966)
- 13) W. R. Samples, *4th Int. Cong. Surface Active Agents*, C/VII, 15, Bruxell (1964)
- 14) 寺沢, 吉野, 用水と廃水, **5**, 754 (1963)
- 15) 大場, 吉田, 水道協会雑誌, No. 371, 16 (1965)
- 16) H. Jork, *Z. f. Anal. Chem.*, **221**, 17 (1966)
- 17) T. H. Liddicoet, L. H. Smithson, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **42**, 1097 (1965)
- 18) E. N. Sallee, J. D. Fairing, R. W. Hess, R. House, P. M. Maxwell, F. W. Meipolder, F. M. Middleton, J. Ross, W. C. Woelfel, P. J. Weaver, *Anal. Chem.*, **28**, 1822 (1956)
- 19) J. D. Fairing, J. Halliday, *Analyst*, **84**, 552 (1959)
- 20) 早野, 二本木, 浅原, *Tenside* 投稿中
- 21) W. Osburn, J. H. Benedict, *Soap & Chem. Specialties*, Nov. 66 (1965)
- 22) E. Heinerth, *Tenside*, **3**, 109 (1966)
- 23) 蔵多, 油脂化学協会誌, **4**, 293 (1955)
- 24) R. A. Greff, E. A. Setzkorn, W. D. Leslie, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **42**, 180 (1965)
- 25) R. H. Burttschell, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **43**, 366 (1966)
- 26) C. B. Shaffer, F. Critchfield, *Anal. Chem.*, **19**, 32 (1947)
- 27) C. D. Frazee, Q. W. Osburn, R. O. Crisler, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **41**, 808 (1964)