ノ ー ト

メンブランフィルター透過による陽イオン界面活性剤の 除去・非イオン界面活性剤の吸光光度定量

向井 重徳*, 中村 栄子®*

Spectrophotometric determination of nonionic surfactants after removing of
cationic surfactants by filtration with a membrane filter

Shigenori MUKAI and Eiko NAKAMURA*

*Department of Environmental Sciences, Faculty of Education and Human Sciences, Yokohama National University, 79-2, Tokiwadai, Hodogaya, Yokohama 240-8501

(Received 3 July 2001, Accepted 20 August 2001)

Filtration with a membrane filter was studied to remove cationic surfactants (CS) which interfered with the spectrophotometric determination of nonionic surfactants (NS) with thiocyanate-iron(III) or thiocyanate-cobalt(II). Materials of the filter, filter pore size and suction rate were studied to separate NS from CS. After the addition of anionic surfactants (AS) to a sample solution, the sample solution was filtered with a polyvinylidenedifluoride membrane filter (pore size 0.1 μm). NS in the sample solution was filtered through the filter, while CS associated with AS remained on the filter. The NS in the filtrate was extracted into toluene with thiocyanate-iron(III), and was measured spectrophotometrically. The procedure was as follows: one milliliter of LAS solution (0.5 mg/ml) was added to a 50 ml sample, which was filtered at a suction rate 3-6 ml/min. After washing the filter with water, 5 ml of a sodium chloride solution (2 M) and 10 ml of toluene were added to the filtrate and NS in the filtrate was extracted into toluene by shaking for 2 min. After standing for 30 min, 5 ml of a potassium thiocyanate solution (10 M), 5 ml of an iron(III) chloride solution (1 M) and 1 ml of a sodium chloride solution (2 M) were added to the toluene solution and the mixture was shaken for 2 min. NS associated with thiocyanate-iron(III) was formed in the toluene layer, and its absorbance was measured at 510 nm. Good results were obtained in recovery tests using sample solutions containing NS in the range of 0~0.1 mg/50 ml as heptaoxyethylenedodecylether. This filtration method is easier than the usual ion exchange method.

Keywords : determination of nonionic surfactants; separation of nonionic surfactants from cationic surfactants; membrane filter.

1 緒 言

非イオン界面活性剤（以下、NSと記す）の定量には、チオシアン酸コバルト(II)錯イオンとの複合錯体をベンゼンに抽出する溶媒抽出吸光光度法が用いられている^{1)~4)}。また、チオシアン酸コバルト(II)錯イオンの代わりに、チオシアン鉄(III)錯イオン⁵⁾⁶⁾やチオシアン酸亜鉛錯イオン⁷⁾

との複合錯体の生成を利用する方法も報告されているが、これらの方法はいずれも陽イオン界面活性剤（以下、CSと記す）が共存すると、これが錯イオンとイオン会合体を生成して定量を妨害する。このため、あらかじめ、試料を陽イオン交換樹脂カラムに通して、CSを吸着除去する前処理が行われる¹⁾。しかし、この前処理法では、イオン交換除去後にカラムの洗浄が必要であり、これにより試料が希釈される、試料のカラム流入量が1 ml/minで操作に時間がかかるなどの問題点がある。

* 横浜国立大学教育人間科学部自然環境講座: 240-8501 神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台 79-2

本研究では、NSとCSとの分離にメンブランフィルター(MF)を用いることを検討した。ポリビニリデンジフロリド製MFを用いると、試料中のNSはフィルターに捕そくされることなく流出し、CSは陰イオン界面活性剤(以下、ASと記す)とのイオン会合体としてMF上に捕そく、除去できることを見いだした。

2 試薬及び装置

2.1 試薬

ヘプタオキシエチレンドデシルエーテル(以下、7OE12Eと記す)水溶液(1 mg/ml): 和光純薬製水質試験用7OE12E 0.1 gを水に溶かして100 mlとした。使用時にはこれを適宜水で希釈した。

塩化ベンジルジメチルテトラデシルアンモニウム二水和物(以下、ゼフィラミンと記す)水溶液(1 mg/ml): 同仁化学製ゼフィラミン 0.1 gを水に溶かして100 mlとした。使用時にはこれを適宜水で希釈した。

硫酸デシルナトリウム(以下、LASと記す)水溶液(1 mg/ml): 純度99%のLAS 0.1 gを水に溶かして100 mlとした。使用時にはこれを適宜水で希釈した。

チオシアン酸カリウム水溶液(10 M): 特級チオシアン酸カリウム 97.1 gを水に溶かして100 mlとした。

塩化鉄(III)水溶液(1 M): 特級塩化鉄(III)六水和物 27 gを水に溶かして100 mlとした。

2.2 装置

吸光度の測定には島津製作所製UV-140-02を用いた。

3 定量操作

検討の結果、3.1の前処理操作を定めた。また、CSから分離したNSの定量は既報⁶⁾に従い、3.2に記述した操作により行うこととした。

3.1 前処理操作

試料50 mlにLAS溶液(0.5 mg/ml) 1 mlを加えた後、ポリビニリデンジフロリド製MF(孔径0.1 μm)により吸引ろ過する。蒸留水10 mlをMF上加えて吸引ろ過し、フィルターを洗浄する。洗浄液も先のろ液と合わせる。この操作により、試料中のNSは完全にろ液に流出し、CSはLASとのイオン会合体としてMF上に捕そくされ、ろ液から除去される。

3.2 発色操作

3.1のろ液を分液漏斗に採り、塩化ナトリウム溶液(2 M) 5 ml、トルエン10 mlを加えて約2分間振り混ぜた後、約30分間放置する。水相を捨て、トルエン相にチオシアン酸カリウム水溶液(10 M) 5 ml、塩化鉄(III)水

溶液(1 M) 5 ml、塩化ナトリウム溶液(2 M) 1 mlを加えて、約2分間振り混ぜた後、約10分間放置する。トルエン相の吸光度を510 nmで測定する。NSとして7OE12Eを用いて作成した検量線より、試料中のNS濃度を7OE12E表示で求める。

4 結果及び考察

以下の検討では、NS、CS、ASとして工場排水試験方法でそれぞれの界面活性剤標準液の調製に用いられている7OE12E、ゼフィラミン、LASを使用した。

4.1 MFによるNSとCSの分離

CSの分離、除去を以下に従って検討した。

4.1.1 MFの種類 7OE12E、ゼフィラミン、ゼフィラミンとLASとを含む溶液を、それぞれポリテトラフルオロエチレン(PTFE)製、ポリビニリデンジフロリド製、セルロース混合エステル製のMFに通した後、流出液について3.2に準じて発色操作を行った。得られた吸光度をMFに通さず、直接発色させたそれぞれの溶液の吸光度と比較した。PTFE製MFでは、7OE12E溶液の流出液は発色操作を行っても全く発色せずに、7OE12EがMF上に捕そくされることが分かった。また、ゼフィラミン溶液及びゼフィラミン-LAS溶液の流出液はいずれも発色したが、後者の発色は前者より弱かった。これは、ゼフィラミンのみではMF上に捕そくされることなく、完全に流出する一方、LASが共存するとゼフィラミン-LASのイオン会合体が生成してその一部がMF上に捕そくされるためと推定した。したがって、CSだけが共存する試料中のNSの分離には適応できるものの、多量のASが共存し、CSがASとのイオン会合体として存在する環境水のような試料には適応できないと考えられる。一方、ポリビニリデンジフロリド製MFでは、7OE12E溶液の流出液は発色操作により発色し、その吸光度はMFを通さず、直接発色させた溶液の吸光度とほぼ同じであった。また、ゼフィラミン-LAS溶液の流出液は全く発色しなかった。ポリビニリデンジフロリド製MFでは、7OE12EはMF上に捕そくされることなく完全に流出し、ゼフィラミンはLASとのイオン会合体としてMF上に捕そくされと考えられる。また、セルロース混合エステル製MFでは7OE12E、ゼフィラミン、ゼフィラミン-LASのイオン会合体のいずれも、その一部がMF上に捕そくされた。以上の結果から、試料にLASを添加してポリビニリデンジフロリド製MF(以下、フィルターと記す)によるろ過を行うことにした。

4.1.2 CSの捕そくに対するフィルター孔径の影響

7OE12E 0.1 mg及びこれにゼフィラミン 0.1 mg、LAS 0.5 mgを共存させた溶液をそれぞれ、孔径0.1、0.22、0.45 μm のフィルターに通した後、流出液について3.2の発色

Table 1 Effect of membrane filter pore size

7OE12E taken/mg	Zephiramine added/mg	LAS added/mg	Pore size/ μm	7OE12E found	
				absorbance	mg
0.10	0	0	—	0.41 ₀	0.10
			0.45	0.41 ₁	0.10
			0.22	0.40 ₈	0.10
			0.10	0.40 ₆	0.09 ₉
0.10	0.10	0.50	—	0.87 ₇	0.21 ₄
			0.45	0.68 ₈	0.16 ₈
			0.22	0.61 ₆	0.15
			0.10	0.41 ₄	0.10 ₁

Membrane filter: polyvinylidenedifluoride; Sample: 50 ml

Table 2 Removal of cationic surfactant by the filtration

7OE12E taken/mg	Zephiramine added/mg	LAS added/mg	Filtration	7OE12E found	
				absorbance	mg
0.10	0	0	with	0.40 ₀	0.09 ₈
			without	0.41 ₀	0.10
0.10	0.10	0	with	0.49 ₆	0.12 ₁
			without	0.58 ₃	0.14 ₂
0.10	0.10	0.5	with	0.40 ₈	0.10
			without	0.84 ₄	0.20 ₆
0.10	0	0.5	with	0.40 ₈	0.10
			without	0.41 ₇	0.10 ₂
0.10	0.05	0.5	with	0.41 ₇	0.10 ₂
			with	0.40 ₇	0.09 ₉

Membrane filter: polyvinylidenedifluoride; Sample: 50 ml

操作を行った。結果を Table 1 に示す。7OE12E だけを含む溶液の場合は、いずれの孔径のフィルターに通した場合も、7OE12E の定量値は採取量と一致し、7OE12E がフィルターに捕そくされることなく、完全に流出することが分かった。一方、ゼフィラミン、LAS が共存する溶液の場合は、0.1 μm の孔径では、7OE12E の定量値が採取量と一致し、ゼフィラミンが LAS とのイオン会合体としてフィルター上に捕そくされ、妨害が除去出来ることが分かった。しかし、0.22 μm 以上の孔径では定量値が採取量を大きく上回り、ゼフィラミンと LAS とのイオン会合体の一部が流出して定量を妨害することが推定された。操作では 0.1 μm の孔径のフィルターを用いることとした。

4・1・3 CS の捕そくに対する LAS 添加量の影響 ゼフィラミン 0.1 mg を共存させた 7OE12E 0, 0.1 mg の溶液に LAS 0~1 mg を添加し、3・1 に準じて吸引沝過後、3・2 の発色操作を行った。7OE12E を含む場合も含まない場合も、LAS を添加しないとゼフィラミンの一部がフィルターを通過するために正の発色妨害が見られたが、LAS をゼフィラミンに対して 1 当量以上添加すれば、ゼフィラミンが LAS とのイオン会合体としてフィルター上に完全に捕そくされ、沝液から除去できることが分かった。

4・1・4 CS の捕そくに対する吸引沝過速度の影響

7OE12E 0, 0.05, 0.1 mg のそれぞれにゼフィラミン 0.1 mg, LAS 0.5 mg を共存させた溶液を沝過速度 3~6 ml/min で吸引沝過した後、発色操作を行った。3~6 ml/min の流量において、いずれの流出液の吸光度もフィルターを通さずに発色させた 7OE12E 溶液の吸光度とほぼ一致し、これらの流量でゼフィラミンが LAS とのイオン会合体として完全にフィルターに捕そくされ、沝液から除去できることが分かった。

4・1・5 NS と CS の分離 7OE12E にゼフィラミンや LAS を共存させた溶液を用い、3・1 の前処理を行った場合と行わなかった場合とについて 3・2 による発色操作を行い、7OE12E を定量した。結果を Table 2 に示す。7OE12E だけを含む溶液では、前処理の有無にかかわらず、7OE12E の定量値は採取量と一致し、7OE12E がフィルター上に捕そくされることなく流出することが分かる。一方、7OE12E にゼフィラミンだけを共存させた溶液では、前処理を行うと、行わなかった場合に比べ、7OE12E の定量値は低下するものの、採取量よりは大きな値となり、ゼフィラミンの一部がフィルターに捕そくされずに流出することが分かる。ゼフィラミンと LAS を共存させた溶液では、前処理を行った場合の 7OE12E の定量値は採取量と一致し、フィルター上にゼフィラミンが LAS とのイオン会合

Table 3 Recovery tests

7OE12E added/mg	7OE12E found/mg	Recovery, %
0	0	—
0	0	—
0.05	0.04 ₆	92
0.05	0.04 ₈	96
0.10	0.09 ₄	94
0.10	0.09 ₃	93

Sample: sea water 50 ml

体として完全に捕そくされることが分かる。また、ゼフィラムの共存量を変えて前処理を行った場合の結果も Table 2 中に示したが、いずれの共存量でも良好な定量結果が得られている。

4・2 検量線

7OE12E 0～0.2 mg を含む溶液を用い、3・1、3・2 に従って検量線を作成した。また、3・2 の発色操作のみを行った場合の検量線も作成したが、いずれの場合も 0.2 mg まではほぼ同じ傾きの直線関係が得られ、前処理による NS の損失はほとんどないと考えられた。なお、7OE12E 0.1 mg

を含む溶液を用いて 3・1、3・2 を含む 10 回の繰り返し操作を行った場合の相対標準偏差は約 1.2% であった。

4・3 実試料における添加実験

海水試料を用いて本法による 7OE12E の添加、回収実験を行った結果を Table 3 に示す。いずれも 90% 以上の回収率が得られ、実試料に適用できると考えられた。

(1999 年 9 月, 日本分析化学
会第 48 年会にて一部発表)

文 献

- 1) JIS K 0102, 工場排水試験方法 (1998).
- 2) R. A. Greff, E. A. Setzkorn, W. D. Leslie: *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **42**, 180 (1965).
- 3) 前川 勉, 田川専照, 塩谷勝夫, 岸 彦平: 水質汚濁研究, **2**, 223 (1979).
- 4) 三浦泰之, 鈴木裕子, 長谷川真人, 康 智三: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **38**, T15 (1989).
- 5) 村井省二: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **33**, T18 (1984).
- 6) 中村栄子, 二木亜樹: 工業用水, No.505, 17 (2000).
- 7) P. T. Crisp, J. M. Eckert, N. A. Gibson, I. J. Webster: *Anal. Chim. Acta*, **123**, 355 (1981).