ノ ー ト

ラクトン型ローダミン B 含有感応膜を用いる 陰イオン性界面活性剤の蛍光センシング

正 留 隆^{*1}, 中村裕一郎¹, 丸山 慶子¹

1 緒 言

陰イオン界面活性剤 (AS) は、洗剤の主剤として多く使用されており、その消費量の増大に伴い環境汚染源の一つとなっている。従来の AS の分析法には溶媒抽出/吸光度法^{1)~3)}などがあるが、操作が複雑であり有害な有機溶媒を多量に用いるなどの欠点を持っている。したがって、AS の簡便で有機溶媒を用いないセンサ方式の分析法の開発が望まれている^{4)~7)}。著者らは、既に、ラクトン型ローダミン B (L-RB) 色素を含有する感応膜を用いる AS の吸光検出型オブティカルセンサにより 10~50 μM 程度の AS の定量が可能であることを明らかにしている⁷⁾。AS に対する L-RB を含有するこの光学感応膜の応答は、AS 及びプロトンがポリ塩化ビニル (PVC) 膜にイオン対共抽出され、L-RB と AS 及びプロトンからなるイオン会合体がピンク色に発色することを原理としている。

しかしながら、この方法では環境水中の AS の定量を行うにはセンサの感度が不十分であった。そこで、本研究では、L-RB と AS 及びプロトンからなるイオン会合体が蛍光を発することを見だし、このことを利用して、L-RB 含有感応膜を用いる AS であるドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (NaDBS) の蛍光オブティカルセンサの開発を検討した。その結果、L-RB 含有感応膜を用いる AS の蛍光オブティカルセンサの検出下限濃度が、既報⁷⁾の吸光検出型 AS のオブティカルセンサの検出下限濃度より一桁程度以上向上したのでここに報告する。

2 実 験

2.1 試 薬

2-ニトロフェニルオクチルエーテル (NPOE) は同仁化学製を、ローダミン B 及び PVC 粉末は和光純薬工業製を用いた。その他の試薬は市販特級品を精製せずにそのまま用いた。

2.2 センサ感応膜の作製と AS の測定法

1.0 M NaOH 含有 7.5×10^{-5} M ローダミン B 水溶液 10.0 mL と NPOE 5.0 g を混合させ、55 $^{\circ}\text{C}$ で 24 時間振とうさせることにより、NPOE に L-RB を抽出させた。NPOE 層と水層を遠心分離 (10 分間, 4000 RPM) 後に、NPOE 層を 4.0 g 分取し、これにテトラヒドロフラン (THF) 20 mL を加えた。この THF 溶液に PVC 粉末 0.8 g を徐々に加え完全に溶解させた。この溶液をガラス板に並べた石英ガラス板に流し込むことによって、石英ガラス板に PVC 膜を均一にコーティングさせた。石英ガラス板を 24 時間乾燥させたのち、pH 4.0 酢酸-酢酸ナトリウム緩衝溶液で 24 時間コンディショニングしたものを感応膜とした。作製した感応膜の厚さは約 0.2 mm であった。pH 4.0 緩衝溶液共存の 0~5.0 μM の NaDBS 溶液に対する感応膜の $\lambda_{\text{ex}}=559$ nm, $\lambda_{\text{em}}=584$ nm における蛍光強度変化を 10 分間測定した。感応膜の蛍光強度は、1 cm 角の石英セルに NaDBS 溶液を入れ、その対角線上に感応膜をセットし、分光蛍光光度計 (日本分光 FP-750) で測定した。

3 結果及び考察

3.1 センサ感応膜の AS に対する励起及び蛍光スペクトル

Fig. 1 にセンサ感応膜を pH 4.0 緩衝溶液及び、pH 4.0 緩衝溶液に AS として 1.0 μM NaDBS を含む溶液にそれぞれ 30 分浸したのちの励起スペクトル及び蛍光スペクトルを示す。緩衝溶液にセンサ感応膜を浸した場合に比べて、NaDBS 溶液に感応膜を浸した場合の蛍光強度が著しく増大していることが分かる。NaDBS 溶液に感応膜を浸した場合 $\lambda_{\text{ex}}=559$ nm, $\lambda_{\text{em}}=584$ nm において最大の蛍光強度が得られたので、以下の実験ではこれらの波長を蛍光強度測定波長とした。

3.2 L-RB 含有センサ感応膜の AS に対する感度に及ぼすローダミン B の濃度の影響

Fig. 2 に蛍光センサの NaDBS に対する感度に及ぼす L-RB 感応膜の作製に用いたローダミン B の濃度の影響を示す。Fig. 2 の縦軸は蛍光センサ膜の 0 M~100 μM の

* E-mail: masadome@sic.shibaura-it.ac.jp

¹ 芝浦工業大学工学部応用化学科: 135-8548 東京都江東区豊洲 3-7-5

Fig. 1 Excitation (a) and fluorescence (b) spectra of a sensing membrane based on Rhodamine B-lactone for an anionic surfactant (1.0 μM sodium dodecylsulfonate, NaDBS)

Fig. 2 Relationship between the slope of the calibration curve for sodium dodecylsulfonate (NaDBS) in the concentration range from 0 to 100 μM using sensing membrane and concentration of Rhodamine B

NaDBS 溶液に対する検量線の傾きで、横軸はローダミン B 溶液の濃度である。ローダミン B の濃度が 0～25 μM の場合には、検量線の傾きはローダミン B の濃度が増加するにつれて増大した。ローダミン B 溶液の濃度が 25 μM 以上の場合には、ローダミン B 溶液の濃度が増加すると検量線の傾きは緩やかに増加し、ローダミン B 溶液の濃度が 75 μM の場合、蛍光センサの NaDBS に対する検量線の傾きが最大となった。このことより、以下の実験ではローダミン B の濃度を 75 μM とした。

3.3 L-RB 含有センサ感応膜の AS に対する蛍光強度の経時変化と検量線

Fig. 3 に L-RB 含有感応膜を用いて得られた NaDBS に対する蛍光強度の経時変化を示す。蛍光強度は測定時間が長くなるとともに増加することが分かった。測定感度と分析

Fig. 3 Typical dynamic response curves for sensing a membrane based on Rhodamine B-lactone recorded at $\lambda_{\text{ex}} = 559 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 584 \text{ nm}$ as a result of exposure to NaDBS solutions (pH 4.0, adjusted with 0.1 M $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$ buffer solution)

Concentration of sodium dodecylsulfonate (NaDBS): (1) 1 μM , (2) 2 μM , (3) 5 μM , (4) 10 μM .

Table 1 Effect of coexisting inorganic electrolytes on the determination of 2.0 μM sodium dodecylsulfonate (NaDBS)

Coexisting inorganic electrolytes		Relative fluorescence intensity ¹⁾ /%
None		100
200 μM	NaCl	101
200 μM	KCl	100
200 μM	CaCl_2	113
200 μM	MgCl_2	109
200 μM	Na_2SO_4	105
200 μM	NaNO_3	110

1) Relative fluorescence intensity was expressed as the relative value to that in the case of the absence of coexisting inorganic electrolytes.

時間を考慮して、測定時間は 10 分とした。測定開始から 10 分後の感応膜の蛍光強度と、0.50～5.0 μM の濃度範囲の NaDBS 濃度との間には直線関係が得られ、作製した蛍光センサは 0.5～5.0 μM の NaDBS が定量できる可能性をもっているということが分かった。

3.4 2.0 μM NaDBS の定量に及ぼす共存電解質と非イオン性界面活性剤の影響

AS が存在する環境試料中にはナトリウムイオンなどの無機電解質や非イオン性界面活性剤が共存している。そこで、2.0 μM NaDBS の定量に及ぼす共存電解質及び非イオン性界面活性剤 (Triton X-100) の影響を検討した。その結果を Table 1 及び Table 2 に示す。

2.0 μM NaDBS のみが存在する溶液に対するセンサの蛍光強度を 100 とし、無機電解質と非イオン性界面活性剤が共存する溶液に対するセンサの蛍光強度をその相対値として表している。NaDBS の濃度に対して、100 倍過剰の濃度の共存電解質 (NaCl, KCl, MgCl_2 , CaCl_2 , NaNO_3 , Na_2SO_4)

Table 2 Effect of a coexisting nonionic surfactant (Triton X-100) on the determination of 2.0 μM sodium dodecylsulfonate (NaDBS)

Concentration of Triton X-100/ μM	Relative fluorescence intensity ¹⁾ /%
0	100
1	101
2	101
5	101
10	105
20	100

1) Relative fluorescence intensity was expressed as the relative value to that in the case of absence of a coexisting nonionic surfactant.

Table 3 Recovery tests of sodium dodecylsulfonate (NaDBS) added to environmental water samples

Sample solution	Added NaDBS/ μM	Found/ μM	Recovery/%
River water	0	0.00	
	0.50	0.48	96
	1.00	1.04	104
Tap water	0	0.07	
	0.50	0.53	92
	1.00	0.98	91

と 10 倍過剰の非イオン性界面活性剤が共存しても, NaDBS の定量に対して, 10 % 程度以下の妨害しか与えないことが分かった.

3.5 環境水に添加した NaDBS の回収率

本法が環境水中の AS の定量に適用できるかを調べるため, 環境水に NaDBS を添加し, NaDBS の回収率を L-RB 含有感応膜を用いて測定した. その結果を Table 3 に示す. 回収率は 91 ~ 104 % 程度であり, 本蛍光センサにより,

環境水中の NaDBS の定量ができる可能性があることが分かった.

4 結 言

本研究で開発した蛍光センサ感応膜によって, 0.50 ~ 5.0 μM の濃度範囲の NaDBS の定量が可能であることが分かった. 開発された蛍光センサ感応膜による AS の定量法は, 操作が従来法である溶媒抽出/吸光光度法よりも非常に簡単であり, 有毒な有機溶媒は使用しない. 蛍光センサ感応膜の AS に対する検出感度は, 他の光センサの感度よりもはるかに高い^{4)~6)}. さらに, AS の測定のための蛍光感応試薬としての L-RB は, 他の蛍光センサ感応試薬よりもかなり安価であり, 蛍光センサ感応膜の作製法は非常に簡単である. 本 AS の定量法は, 洗剤製造の品質管理及び環境水中の AS の測定に非常に有用であると考えられる.

(平成 22 年 9 月 15 日, 日本分析化学会第 59 年会及び平成 23 年 5 月 22 日, IUPAC International Congress on Analytical Sciences 2011 において, 一部発表)

文 献

- 1) Japanese Industrial Standard Committee, "JIS-K0120", Japanese Standards Association, Tokyo (1986).
- 2) S. Motomizu, S. Fujiwara, A. Fujiwara, K. Toei : *Anal. Chem.*, **54**, 392 (1982).
- 3) S. Taguchi, I. Kasahara, Y. Fukushima, K. Goto : *Talanta*, **28**, 616 (1981).
- 4) W. H. Chan, A. W. M. Lee, J.-Z. Lu : *Anal. Chim. Acta*, **361**, 55 (1998).
- 5) T. Okazaki, K. Imai, A. Sultana, N. Hata, S. Taguchi, H. Kuramitz : *Anal. Lett.*, **48**, 2217 (2015).
- 6) N. Dürüst, S. Naç, N. Ünal : *Sens. Actuators, B*, **203**, 181 (2014).
- 7) T. Masadome, M. Akatsu : *Anal. Sci.*, **24**, 809 (2008).

Fluorescence Optical Sensing of Anionic Surfactants Using a Lactone-form Rhodamine B Membrane

Takashi MASADOME^{*1}, Yuichiro NAKAMURA¹ and Keiko MARUYAMA¹

^{*} E-mail : masadome@sic.shibaura-it.ac.jp

¹ Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Shibaura Institute of Technology, Toyosu, Koto-ku, Tokyo 135-8548

(Received March 10, 2017; Accepted April 18, 2017)

We report on the development of an optical fluorescence sensor based on the lactone-form Rhodamine B (L-RB) for the detection of an anionic surfactant (AS). The sensor was prepared by embedding the L-RB in a 2-nitrophenyloctyl ether-plasticized poly (vinyl chloride) (PVC) membrane. The optical fluorescence response to AS occurred due to ion-pair coextraction of an AS and a proton into the PVC membrane. The extracted AS enlarges fluorescence of the PVC membrane ($\lambda_{\text{ex}} = 559 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 584 \text{ nm}$). The optical fluorescence membrane responds to anionic surfactants, such as dodecylbenzenesulfonate in the concentration range from 0.50 to 5.0 μM . The coexistences of NaCl, KCl, CaCl_2 , MgCl_2 , Na_2SO_4 and NaNO_3 at 100 times, a nonionic surfactant (Triton X-100) at 10 times excess to AS did not interfere with the determination of AS within an error of 10 %. The recovery of AS added to environmental water samples was roughly 91 – 104 %. The result indicates that there is small matrix effect on the determination of AS in environmental water samples, and that the present optical fluorescence sensor is applicable for the determination of AS in environmental water samples such as river water and tap water.

Keywords: fluorescence sensor; anionic surfactant; lactone-form Rhodamine B.