可塑化ポリ塩化ビニル膜電極及びイオン交換樹脂マイクロカラムを用いる非イオン性界面活性剤のフローインジェクション分析

正 留 隆*, 今任 稔彦, 石橋 信彦®**

(1990 年 8 月 10 日受理)

イオン性界面活性剤の共存下で非イオン性界面活性剤を分析するためのフローシステムを開発した。そのシステムは、イオン性界面活性剤を除去するためのイオン交換樹脂を充てんしたマイクロカラムと可塑化ポリ塩化ビニル膜を感応膜とする界面活性剤応答電極から成る。イオン性界面活性剤はイオン交換樹脂カラムで除去される。非イオン性界面活性剤は、キャリアーとしてのエタノール/水=50/50(v/v, %)によりカラムを通過し、検出される。電極は $4 \times 10^{-5} \text{ M}$ から $5 \times 10^{-4} \text{ M}$ までの濃度範囲で、トリトン X-100 に対して傾き 40 mV/decade の直線の応答を示し、検出限界濃度は約 10^{-5} M であった。本法は、試料中に共存する無機電解質の影響も受けない。本法により市販洗剤中の非イオン性界面活性剤の定量が可能であった。

1 緒 言

非イオン性界面活性剤の分析法としては、分相滴定法¹⁾、チオシアン酸コバルトアンモニウム、ピクリン酸カリウム及びテトラブプロモフェノールフタレインエチルエステルカリウム塩などを抽出剤とする溶媒抽出/吸光度法^{2)~4)}及び溶媒抽出/AAS法⁵⁾、あるいはイオン選択性電極を用いる電位差分析法⁶⁾⁷⁾などが報告されている。しかしこれらの方法をイオン性界面活性剤が共存する試料に直接適用する場合には、イオン性界面活性剤の妨害を受けるので、その除去が必要である。著者らは既報⁸⁾⁹⁾で可塑化ポリ塩化ビニル (PVC) 膜型イオン電極を検出器とする非イオン性界面活性剤の FIA について報告した。しかしこの方法は簡便ではあるが、電極がイオン性界面活性剤にも応答するため上記の分析法と同様にそれらの除去が必要である。本研究は、イオン性界面活性剤を除去するため、イオン交換樹脂充てんカラムを組み込んだフローインジェクション分析システムを構成し、イオン性界面活性剤中の非イオン性界面活性剤の分析を検討した。その結果市販の洗剤中の非イオン性界面

活性剤を定量することができたので報告する。

2 実 験

試料の非イオン性界面活性剤にはトリトン X-100 (和光純薬工業製) を用いた。その他の試薬は市販特級を用いた。イオン電極の感応膜は既報⁸⁾⁹⁾と同様の方法で作製した。イオン交換樹脂カラムは陽イオン交換樹脂 (Dowex 50 W-X4, Na^+ 形, 20~50 メッシュ) と陰イオン交換樹脂 (Bio-Rad AG1-X4, Cl^- 形, 50~100 メッシュ) をテフロン管 (内径 2 mm, 外径 3 mm) に充てんして作製した。テフロン管の長さを変えイオン性界面活性剤の除去について検討した。用いたフロー系を

Fig. 1 Schematic diagram of flow injection system
A: carrier solution; B: baseline potential supporting electrolyte solution; C: water; D: ion selective electrode detector; E: potentiometer; F: recorder; P: pump; S: sample injector; I: micro-column packed with an ion-exchange resin; G_1 & G_2 : mixing point

* 有明工業高等専門学校工業化学科: 836 福岡県大牟田市東萩尾

** 九州大学工学部工業分析化学教室: 812 福岡県福岡市東区箱崎 6-10-1

Fig. 1 に示す。フロー系は3 流路から成り流路(A)からキャリアー液としてエタノール/水=50/50 (v/v, %) を流し、この流れに試料を試料注入器(S)から 100 μ l 注入し、イオン交換樹脂カラムを通過させる。ここでイオン性界面活性剤が除去され、非イオン性界面活性剤のみがカラムを通過する。流路(B)の流れはイオン電極検出器の電位(ベースライン電位)を安定させるための溶液(ベースライン支持電解質溶液, baseline potential supporting electrolyte solution, 以下 BLSS と略記¹⁰⁾¹¹⁾)でこれを流路(A)からの流れと G_1 で合流させる。BLSS は無機電解質とドデシル硫酸ナトリウム(NaDS)あるいはテトラフェニルホウ酸ナトリウム(NaTPB)との混合液で、更に Tris-HCl 緩衝液で pH を 8.9 に調節している。無機電解質としては、NaCl, BaCl₂ 又は CaCl₂ を用いた。

NaDS, NaTPB はベースライン電位の設定と安定化の役割をもつ。検出器部でのエタノール濃度を低下させるために、更に流路(C)から水を流し G_2 点で合流させる。これはイオン電極の感応膜を保護するためである。流路(A), 流路(B)の流量はそれぞれ 0.6 ml/min で、流路(C)の流量は 1.5 ml/min である。ポンプ及び試料注入器にはサスキ工業 FIA-300 を用いた。イオン電極検出器(電気化学計器 FLC-12)を構成するイオン電極と参照電極の間の電位差を電位差計(イオンメーター, 電気化学計器 COM-20R)で測定し、それを記録計(松下通信工業 VP-6521)に転送しピーク状信号として記録した。

3 結果及び考察

3・1 イオン電極の応答に及ぼすエタノール及び BLSS 中の電解質の影響

工場排水試験法(JIS K0102)で定められた非イオン性界面活性剤の分析においては、イオン交換樹脂カラムによりイオン性界面活性剤を除去し、非イオン性界面活性剤を通過させるための溶液としてエタノール/水=50/50 (v/v, %) が用いられている¹²⁾。本法でもこの溶液を Fig. 1 におけるキャリアー液として用いた。エタノールは PVC 膜型イオン電極の応答に影響すると予測されるので、まず本イオン電極のトリトン X-100 への応答に対するエタノールの影響を検討した。既報⁸⁾⁹⁾では BLSS として 0.1 M NaCl-(10^{-5} ~ 10^{-3} M)NaDS を用いた。この中で 0.1 M NaCl- 10^{-3} M NaDS を用いた場合がトリトン X-100 に対する検出下限濃度が最も低く、感度の面で優れていた。従ってまず BLSS として 0.1 M NaCl- 10^{-3} M NaDS を用いた。その結果、キャ

リヤー液中のエタノール濃度が 30% 以下では、トリトン X-100 に対する感度は電位こう配として 45 mV/decade であるが、30% 以上になると約 20 mV/decade と低下した。又検出下限濃度が 10^{-3} M 程度であり、感度としても不十分であると判定された。次に DS の代わりに TPB⁻ イオンを用いる BLSS を検討した。BLSS として 0.1 M NaCl- 10^{-5} M NaTPB を用いた場合、キャリアー液中のエタノール濃度が 50% と高い場合でも、トリトン X-100 に対する感度及び検出下限は著しく向上した。これは、TPB を用いたほうがベースライン電位が低くなり、これと逆方向に電位を与える非イオン性界面活性剤に対する応答感度が大きくなったためである。

本法では金属イオンと非イオン性界面活性剤との錯陽イオンが電極検出器に応答する⁸⁾⁹⁾。従って BLSS 中の金属イオンの種類も又感度に影響する。BLSS を、1) 0.1 M NaCl- 10^{-5} M NaTPB, 2) 0.1 M BaCl₂- 10^{-5} M NaTPB, 3) 0.1 M CaCl₂- 10^{-5} M NaTPB とした場合のトリトン X-100 に対する応答性を調べた。1)の場合 2×10^{-5} M~ 1×10^{-3} M の範囲で 60 mV/decade の感度を示した。2)の場合 4×10^{-5} M~ 1×10^{-3} M の濃度範囲で 60 mV/decade の感度を示した。3)の場合は、 5×10^{-5} M~ 4×10^{-3} M の範囲で 45 mV/decade の感度を示し、トリトン X-100 に対する感度は上記 1), 2) よりも低い結果が得られた。

試料中に共存する金属イオンの影響についても検討した。BLSS として 0.1 M NaCl- 10^{-5} M NaDS を用いた場合にはトリトン X-100 の分析に対して試料中に共存する Ba²⁺ の妨害が大きいことを既に報告した⁸⁾⁹⁾。これは、Ba²⁺ イオンが Na⁺ イオンよりも非イオン性界面活性剤と錯形成しやすいためである。そこで共存金属イオンの妨害を軽減するためには錯形成能の高い Ba²⁺ イオンを含む溶液を BLSS としたほうが適していると考えられる。実際 BLSS として 0.1 M BaCl₂- 10^{-5} M NaTPB を用いると、Table 1 に示すように試料に含まれる金属イオン及び陰イオンの妨害をほとんど受けないことが分かった。以上により、以下の実験では BLSS として 0.1 M BaCl₂- 10^{-5} M NaTPB を用いた。

3・2 イオン交換樹脂カラムによるイオン性界面活性剤の除去の検討

本電極検出器は陰、陽イオン性界面活性剤にネルンストの応答を示すので¹³⁾¹⁴⁾、イオン交換樹脂カラムにより試料中のイオン性界面活性剤を捕そくし、非イオン性界面活性剤のみカラムを通過させることを試みた。まず

Table 1 The removal of interference of electrolytes in samples by using barium chloride as an electrolyte of a baseline potential supporting electrolyte solution

Coexisting electrolytes	Relative detector response [†]
None	100
0.1 M NaCl	95
0.1 M KCl	96
0.1 M BaCl ₂	94
0.1 M CaCl ₂	94
0.1 M MgCl ₂	94
0.1 M NaNO ₃	103
0.1 M NaClO ₄	98

Sample: 6×10^{-5} M Triton X-100. [†] The peak height was normalized for the response of a sample containing no electrolytes.

Table 2 The removal of interference of ionic surfactants in samples by a micro-column packed with an ion-exchange resin

Coexisting ionic surfactants	Relative detector response [†]	
	Without	with column
None	100	100
10^{-2} M dodecyltrimethyl ammonium bromide	600	97
10^{-2} M sodium dodecyl sulfate	56	102

Sample: 1×10^{-4} M Triton X-100; Column: Dowex 50 W-X4 (Na⁺ form)/Bio Rad AG1-X4 (Cl⁻ form) = 1:1 (v/v) (i.d. 2 mm × 700 mm) + Dowex 50 W-X4 (Na⁺ form) (i.d. 2 mm × 300 mm). [†] The peak height was normalized for the response of a sample containing no ionic surfactants.

カラム長さの影響を検討した。陽イオン交換樹脂と陰イオン交換樹脂を体積比で 1:1 に混合し充てんしたカラムを用いた場合、カラムの長さが 70 cm では 10^{-4} M トリトン X-100 の定量に対して NaDS が 100 倍過剰に共存しても妨害しなかった。しかしドデシルトリメチルアンモニウムブロミド (DTA) が 10 倍過剰に共存する試料に対しては DTA の妨害を除去できなかった。これはトリトン X-100 の定量に対して、陽イオン性界面活性剤の妨害が陰イオン性界面活性剤の妨害よりかなり大きいのである。

そこで前記の陰、陽イオン交換樹脂を混合充てんした 70 cm のカラムに 30 cm の陽イオン交換樹脂カラムを連結した。その結果 Table 2 に示すように 100 倍過剰

Fig. 2 Typical calibration peak of Triton X-100

Carrier solution: ethanol/H₂O = 50/50 (v/v, %) (0.6 ml/min); Baseline potential supporting electrolyte solution: 0.1 M BaCl₂ containing 10^{-5} M sodium tetraphenylborate (pH = 8.9), (0.6 ml/min) flow rate of water (1.5 ml/min); Micro-column: Dowex 50 W-X4 (Na⁺ form)/Bio Rad AG1-X4 (Cl⁻ form) = 1:1 (v/v) (i.d. 2 mm × 700 mm) + Dowex 50 W-X4 (Na⁺ form) (i.d. 2 mm × 300 mm); Sample volume: 100 μ l

の DTA が共存しても妨害しない結果を得た。

3・3 検量線

以上の検討により、Fig. 1 のフロー系を設定した。これによるトリトン X-100 の検量ピークを Fig. 2 に示す。 4×10^{-5} M から 5×10^{-4} M までの濃度範囲で傾き 40 mV/decade の直線的応答を示している。この感度はカラムを用いない場合の感度 (60 mV/decade) よりも低い。これはイオン交換樹脂カラム中での試料の分散のためであり、カラムを備えていないときの感度より算出すると分散度は約 3.6 である。ピーク高さが試料の濃度に依存しない最高試料濃度としての検出下限濃度は約 1.0×10^{-5} M であった。分析速度は試料濃度により異なるが、 6×10^{-5} M で 1 時間当たり約 8 試料であった。 6×10^{-5} M のトリトン X-100 の連続 5 回の注入によりその再現性を検討したところその相対標準偏差は 3% 程度であった。なお電極検出器はトリトン X-100 以外の非イオン性界面活性剤に対してもほぼ同程度に応答を示した。従って非イオン性界面活性剤の混合試料中のトリトン X-100 のみを分析する場合にあらかじめ HPLC で分離しておく必要がある。

3・4 回収率の測定

市販洗剤を 500 倍から 2000 倍に希釈した溶液に既知量のトリトン X-100 を添加し、その回収率を求めた。

Table 3 Recovery for determination of nonionic surfactants in commercial detergents

Detergent	Added/ mol l ⁻¹	Found/ mol l ⁻¹	Recovered, %
A	9.80×10^{-5}	9.27×10^{-5}	94.6
B	4.95×10^{-5}	4.82×10^{-5}	98.6
C	9.80×10^{-5}	9.27×10^{-5}	94.6

Added detergent: Triton X-100. Samples were diluted 500 times for A, 1000 times for B and 2000 times for C.

Table 3 に示すように回収率は 94~98% であり, 本法は市販の洗剤分析に適用できることが分かった。

3・5 本法と JIS 法との比較

JIS 法では, 1~20 ppm の範囲で非イオン性界面活性剤の定量が可能である。本法の定量下限濃度は, 10^{-5} M (数 ppm) であり JIS 法にはやや劣るが, JIS 法より, より高濃度まで希釈なしに分析可能である。選択性については JIS 法には記載されていないが, JIS 法の改良法を報告している三浦ら¹⁵⁾によると, 非イオン性界面活性剤に対して金属イオン及び陰イオンは 20 倍過剰までは妨害しない。

本法では, 既に述べたように非イオン性界面活性剤に対して約 2000 倍過剰まではこれらのイオンの妨害を受けない。従ってこの点では本法が優れている。イオン性界面活性剤の妨害については本法は JIS 法と同じ方法を採用しているので同程度であると言える。又 JIS 法ではイオン性界面活性剤をイオン交換樹脂カラムで除去し, 更にカラムからの流出液を蒸発させる前処理のため

に 1 試料当たりの分析時間は少なくとも 30 分以上は必要であろう。従って本法のほうが JIS 法よりも迅速である。

文 献

- 1) M. Tsubouchi, N. Yamasaki, K. Yanagisawa: *Anal. Chem.*, **57**, 783 (1985).
- 2) L. Favretto, B. Stancher, F. Tunis: *Analyst* (London), **105**, 833 (1980).
- 3) R. A. Greff, E. A. Setzkorn, W. D. Leslie: *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **42**, 180 (1965).
- 4) K. Toei, S. Motomizu, T. Umano: *Talanta*, **29**, 103 (1982).
- 5) P. T. Crisp, J. M. Eckert, N. A. Gibson: *Anal. Chim. Acta*, **104**, 93 (1979).
- 6) D. L. Jones, G. J. Moody, J. D. R. Thomas: *Analyst* (London), **106**, 439, 974 (1981).
- 7) M. Sugawara, S. Nagasawa, N. Ohashi: *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **176**, 183 (1984).
- 8) T. Masadome, T. Imato, N. Ishibashi: *Anal. Sci.*, **6**, 605 (1990).
- 9) 正留 隆, 今任稔彦, 石橋信彦: 分析化学, **39**, 519 (1990).
- 10) 石橋信彦, 城 昭典: 旭硝子工業技術奨励会研究報告, **33**, 47 (1978).
- 11) “イオン電極と酵素電極”, 鈴木周一編, p. 60 (1981), (講談社).
- 12) JIS K 0102, 工場排水試験方法通則 (1986).
- 13) N. Ishibashi, T. Masadome, T. Imato, *Anal. Sci.*, **2**, 487 (1986).
- 14) T. Masadome, T. Imato, N. Ishibashi, *Anal. Sci.*, **3**, 121 (1987).
- 15) 三浦恭之, 鈴木裕子, 長谷井真人, 康 智三: 分析化学, **38**, T15 (1989).

FIA of nonionic surfactants using a plasticized polyvinyl chloride membrane electrode and a micro-column packed with an ion-exchange resin.

Takashi MASADOME*, Toshihiko IMATO and Nobuhiko ISHIBASHI** (*Department of Industrial Chemistry, Ariake National College of Technology, Higashi-Hagio, Omuta-shi, Fukuoka 836; **Department of Applied Analytical Chemistry, Faculty of Engineering, Kyushu University, 6-10-1, Hakozaki, Fukuoka-shi, Fukuoka 812)

A flow injection system for the determination of nonionic surfactants in the presence of ionic surfactants was investigated. The system consists of a micro-column packed with an ion-exchange resin and a surfactant-selective electrode using a plasticized polyvinyl chloride membrane containing no ion-exchange site. Ionic surfactants were removed on the micro-column. Nonionic surfactants passed through the column with ethanol/H₂O=50/50 (v/v, %) were detected. The electrode showed the cationic poten-

tial response with a slope of 40 mV/decade for Triton X-100 from 4×10^{-5} to 5×10^{-4} M. The detection limit of Triton X-100 was 1×10^{-5} M. The proposed method is free from the interference of coexisting inorganic electrolytes in sample solutions. By this method, nonionic surfactants in detergent samples could be determined.

(Received August 10, 1990)

Keyword phrases

FIA; determination of nonionic surfactants in the presence of ionic surfactants; micro-column; surfactant-selective electrode; plasticized PVC membrane.