衛生化学
EISEI KAGAKU
24 (3) 149-154 (1978)

水中の直鎖型ドデシルベンゼンスルホン酸塩の吸光光度定量法への
メチルイソブチルケトン抽出法の応用¹⁾

中村幸男, 上和田幸子, 北 直子
福岡県衛生公害センター²⁾

Application of Methyl Isobutyl Ketone Extraction for Spectrophotometric
Determination of Linear Dodecylbenzenesulfonate in Water¹⁾

YUKIO NAKAMURA, SACHIKO KAMIWADA and NAOKO KITA
Fukuoka Environmental Research Center²⁾

(Received November 15, 1977)

A simple and rapid determination of linear dodecylbenzenesulfonate (LAS) in natural and waste water was investigated. A water sample containing 3—30 μg of LAS was adjusted to the concentration of 2.7—3.2 % sodium chloride, and shaken with methyl isobutyl ketone (MIBK). LAS and alcoholic anionic surfactants were extracted with MIBK, while many kinds of substances interfering the measurement of LAS were not extracted. Alcoholic anionic surfactants in MIBK were decomposed easily by heating at 80—85° for 5 min with conc. hydrochloric acid but LAS was stable. When the resulting mixture was diluted with 1.2 % sodium chloride, the MIBK layer separated. After the separated MIBK layer was washed with 0.1 M sodium borate solution and then with 0.1 M phosphate-hydrochloric acid buffer of pH 2.5—3, it was shaken with 0.0025 % Methylene Blue solution. The absorbance of LAS-Methylene Blue complex in MIBK layer was measured at 658 nm. The average recovery of LAS added to water sample was higher than 95 %, except in highly polluted water.

Keywords—linear dodecylbenzenesulfonate ; alcoholic anionic surfactant ; methyl isobutyl ketone extration ; methylene blue ; spectrophotometry.

緒 言

水中の陰イオン界面活性剤の吸光度定量法には, M. L 法³⁾によった水道協会上水試験法,⁴⁾ 薬学会協定衛生試験法,⁵⁾ Abbott 法⁶⁾によった JIS 工場排水試験法⁷⁾などのメチレンブルー法, および上記の試験法での妨害物質を除く方法として, 竹下ら⁸⁾の方法がある. しかしアル

キルベンゼンスルホン酸類 (ABS と略す) の人体および環境への影響が論議されるようになり, アルコール系陰イオン界面活性剤 (AS と略す) の占める割合が年々増加の傾向にある. したがって, 前記の方法で測定された陰イオン界面活性剤の総量と ABS 量の間には, かなりの差があるものと推定される.

- 1) 第14回全国衛生化学技術協議会で発表, 福井, 1977年9月.
- 2) Location : *Dazaifu-machi, Chikushi-gun, Fukuoka* (福岡県筑紫郡太宰府町).
- 3) J. Longwells, W. D. Manice, *Analyst*, **80**, 167 (1955).
- 4) “上水試験法,” 日本水道協会編, 日本水道協会, 東京, 1970, p. 342.
- 5) “衛生試験法注解,” 日本薬学会編, 金原, 東京, 1973, p. 748.
- 6) D. C. Abbott, *Analyst*, **87**, 286 (1975).
- 7) “工場排水試験方法, JIS K 0102,” 日本工業標準調査会編, 日本規格協会, 東京, 1971, p. 63.
- 8) 竹下隆三, 吉田 博, 衛生化学, **21**, 271 (1975).

水中の ABS の吸光度法による測定法には前記の薬学会協定法および、JIS 法に、酸による AS の分解操作を加えたものがある。^{5,7)} これらの方法は、AS の分解に 1—2 時間と長時間を要し、多数検体の処理には、適当な方法とは言い難い。また感度も、検水の濃縮操作と 5 cm の吸光セルを用いない限り、0.4 ppm 以下の測定は困難である。

本法では、ABS の大部分を占める ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (LAS と略す) が、メチルイソブチルケトン (MIBK と略す) に易溶である点に注目し、MIBK で水中の LAS を抽出すると同時に、共存する妨害物を可及的に除去した。その MIBK 抽出液と濃塩酸を接触させると、同時に抽出された AS は容易に分解した。MIBK 層を洗浄後、メチレンブルー (MB と略す) を加え、生成した LAS-MB 複合体の吸光度を測定した。

実験および考察

定量方法

試薬 LAS 標準液——100° で乾燥した和光純薬製 LAS 標準品 100mg を水に溶かして全量 100ml とし、これを原液とした。原液 1 ml を水でうすめ、100 ml とした。この標準液 1 ml は LAS 10 μ g を含む。標準液は 2 週間ごとに新製した。

MB 溶液——メルク製 MB 250 mg を水に溶かして 1 l とし、これを原液とした。この液を 10 倍に希釈し、MIBK と振りまぜ、静置後 MIBK 層を除去した。この溶液は 2 週間ごとに新製した。

アルカリ性洗浄液——0.1 M ホウ酸ナトリウム溶液を MIBK と振りまぜ、静置後 MIBK 層を除去した。この液は約 pH 9.4 であった。

酸性洗浄液——0.1 M リン酸 2 水素 カリウム溶液に、0.1 M 塩酸を加え、約 pH 2.5—3 に調整したのち、MIBK と振りまぜ、静置後 MIBK 層を除去した。

装置 吸光度測定装置は、日立 124 型分光光度計で、1 cm の吸収セルを用いた。振とう器は、イワキ VS 型を用いた。

定量操作 検水 100ml (LAS 3—30 μ g を含むよう調整する) を 200ml 容の分液漏斗にとり、30% (w/v) 塩化ナトリウム溶液 10 ml を加えた。なお無機塩類を多量に含むと予想される検水の場合は、あらかじめその量を測定し、全水量 110 ml 中の総無機塩濃度が 2.7—3.2% になるように、30% (w/v) 塩化ナトリウム溶液の添加量を調整し、MIBK 飽和蒸留水で 10 ml としたのち検水に加えた。ついで MIBK 10 ml を加え、約 3 分間振りまぜた。静置後分離した MIBK 層から、6 ml を 25

ml の共栓付試験管に分取し、3 ml の塩酸を加え、ろ紙片をはさんで栓をし、よく振りまぜながら 80—85° の水浴中で 5—6 分間加熱した。水冷後 50 ml 容の分液漏斗に移し、12 ml の MIBK 飽和 1.2% (w/v) 塩化ナトリウム溶液で洗い込み、約 10 秒間振りまぜた。静置後下層を捨て、6 ml のアルカリ性洗浄液を加え、約 1 分間振りまぜた。洗浄液を捨て、酸性洗浄液で同様に洗浄した。洗浄液を捨て、6 ml の MB 溶液を加え、約 1 分間振りまぜたのち、分離した MIBK 層を、空試験液を対照として、658 nm で吸光度を測定し、あらかじめ作成した検量線より LAS 量を算出した。

定量法の検討

1. LAS 抽出条件の検討 1—1. MIBK 抽出——LAS 5, 10, 20, 30, 40, 50 μ g を加えた蒸留水 100 ml につき前述の「定量操作」(ただし、塩酸による AS の分解処理操作を省略し、水から抽出した MIBK 層より 6 ml を分液漏斗に分取し、ただちに洗浄操作を行なう) により吸光度を測定した (以上第 1 回測定)。1 回目の MIBK 抽出を終った検水は別の分液漏斗に移し、MIBK 8 ml を加え振りまぜ、その 6 ml を分取し、以下 1 回目と同様に操作した (第 2 回目測定)。以下 2 回目と同様の操作を、LAS-MB 複合体による MIBK 層の着色がなくなるまで繰返した。各濃度ごとに 3 試料、計 18 試料につき行なった結果、1 回目の抽出率は、範囲 95—98%、平均値 96.43%、変動係数 1.57% であった。

1—2. 振とう時間——毎秒 6—8 回、1 分間以上の振とうで抽出率はほぼ一定となった。本法では 3 分間振とうした。

1—3. 検水の液性——0.1 M の塩酸、リン酸塩溶液、および水酸化ナトリウム溶液等で pH 2.0—10.0 に調整した数種の LAS 20 μ g を加えた水 100 ml につき、1—1 の第 1 回測定と同様に操作して、吸光度を測定し抽出率を比較したが、pH の差による変動はなかった。したがって本法では、液性の調整は行なわないため、pH の変動による沈殿物の生成等を考慮する必要はなかった。

1—4. 検水の無機塩類濃度——LAS 10 μ g を加えた数種濃度の塩化ナトリウム溶液 100 ml につき、1—3 と同様に操作して吸光度を測定し、抽出率を比較したが、Fig. 1 のように、1% 塩化ナトリウム溶液から抽出した MIBK 層が最高の吸光度を示し、塩化ナトリウム濃度の上昇とともにゆるやかに減少した。硫酸ナトリウム、硫酸アンモニウム溶液でも、ほぼ同じ傾向を示した。したがって、海水など多量の塩類を含む検水を除き、本法では塩化ナトリウムを添加し、塩類濃度を 2.7—3.2% に調整して海水にも本法がそのまま適用できるようにする

Fig. 1. Effect of Sodium Chloride Concentration on Extraction of LAS

LAS: Sodium dodecylbenzenesulfonate.
MB: Methylene Blue.

とともに、試料中の塩類濃度による抽出誤差をなるべく少なくした。また塩化ナトリウムの添加により、MIBK層と水層との分離性がよくなった。

1-5. 検水中の有機物濃度——20 μg の LAS を加えた数種濃度のポリペプトン、ショ糖、およびデンプン溶液 100 ml につき、1-3 と同様に操作した。少なくとも 1.5% 以下のポリペプトン、およびショ糖溶液、0.2% 以下のデンプン溶液では、抽出率に影響はなかった。しかし 7. で後述するように、有機性腐敗物質の存在は、抽出率に大きく影響することが考えられる。

2. AS の分解 MIBK で LAS を抽出するとき、代表的 AS のドデシル硫酸ナトリウム (RS と略す)、

ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム (アルキル基の炭素数 12, オキシエチレン数 3 を主成分とするもの, ES と略す) 等も同時に抽出され, MB に LAS と同様の反応を呈するため, それ等を除く必要がある。前記の薬学会協定法, JIS 法では, 酸による加水分解に 100°, 1-2 時間を要するが, MIBK 中の AS に高濃度の塩酸を反応させることにより, 短時間内に容易に分解された。

Table 1 は LAS, RS, ES を加えた MIBK 6 ml を共栓付試験管にとり, 以下「定量操作」により分解条件を検討したものである。80-85° 5 分間加熱の条件で 200 μg の RS, ES は分解するが, LAS は変化しないことを示している。

3. MIBK 層の分離 MIBK と濃塩酸は, 室温では任意の割合で溶け合うが, 加温すると 2 層に分離するため, 加温時はよく振りまぜ, 両層の接触を十分にすることがあった。しかし冷却すると両層は再び溶け合うが, 水を加え塩酸濃度をうすくするにしたがい, 分離する MIBK の量は増加した。初めに分取した MIBK 量と同量の MIBK を分離するためには, 塩酸を, MIBK 飽和水中で 4 倍以上希釈する必要がある。Fig. 1 からわかるように, 1% 塩化ナトリウム溶液への LAS 分配率がもっとも低いため, 本法では MIBK 飽和 1.2% 塩化ナトリウム溶液で 5 倍に希釈して塩濃度を 1% とし,

TABLE I. Decomposition of Anionic Surfactants in MIBK by Heating with Hydrochloric Acid.

Surfactant ($\mu\text{g}/6\text{ml MIBK}$)			Heating		Absorbance ^{a)}
LAS	RS	ES	Temp.(°C)	Time(min)	
0	0	0	Room temp.	0	0.040
0	0	0	80-85	5	0.038
10	0	0	Room temp.	0	0.509
10	0	0	80-85	5	0.507
0	200	0	60-65	2.5	2<
0	200	0	60-65	7.5	0.125
0	200	0	80-85	2.5	0.101
0	200	0	80-85	5	0.038
10	200	0	80-85	5	0.510
10	300	0	80-85	5	0.525
0	200	200	60-65	2.5	2<
0	0	200	70-75	5	0.053
10	0	150	80-85	5	0.515
10	0	300	80-85	5	0.545
10	150	150	90-95	5	0.510

LAS: Sodium dodecylbenzenesulfonate.

MLBK: Methyl isobutyl ketone.

RS: Sodium dodecylsulfonate.

ES: Sodium polyoxyethylene alkyl ether sulfonate.

a) Value of anionic surfactant-Methylene Blue complex in MIBK.

TABLE II. Effect of Washing on Removal of Interfering Substances extracted with MIBK

Substance added (mg/100ml water)	LAS added ($\mu\text{g}/100\text{ml water}$)	pH of water ^{a)}	Found as LAS ($\mu\text{g}/100\text{ml water}$) ^{b)}	
			No washing	After washing
—	0	2.5, 10	0	0
—	20	2.5, 10	20.0	20.0
KSCN (as SCN)	25	3	12.2	0.1
KSCN (as SCN)	25	9	5.1	0.2
KOCN (as OCN)	25	3	0.5	0
KNO ₃ (as NO ₃)	100	3, 9	0	0
Potassium stearate	5	3, 9	0.5	0.1
Phenol	30	3, 9	0	0
Salicylic acid	3	3	21.9	0
Dimethylamine-HCl	5	10	20.7	19.9
Tween 85	0.2	3, 9	0.4	0.1
Naphthol sulfonate	0.2	3, 9	0	0
Sodium decanesulfonate	0.3	3	3.9	0
Sodium hexadecanesulfonate	0.1	3	60	60
DEHSS	0.05	3	—	35.4
Hydrogen sulfide	0.3	3, 9	—	20.2
Free chlorine	0.3	3, 9	—	19.8

LAS: Sodium dodecylbenzenesulfonate.

MIBK: Methyl isobutyl ketone.

DEHSS: Di (2-ethylhexyl) sulfosuccinate.

a) Adjusted after addition of the interfering substance.

b) Quantity as LAS obtained by the proposed method without HCl treatment.

LAS の損失を少なくした。

4. MIBK 層の洗浄 3. により分離された MIBK 層と MB 層を反応させるとき、前処理中に使用した試薬類が残留すると、空試験値、LAS-MB 複合体の吸光強度に大きな影響を与えるため、これらの物質は MB を添加する前に、なるべく完全に除く必要がある。さらに前記の MB 法では、検水中に共存する妨害物⁹⁾の除去に、アルカリ性での LAS-MB 複合体の抽出、酸性での抽出溶媒の洗浄等を行なっているが、本法においても、それ等の物質が MIBK 抽出のみでは完全に除去できず MIBK 層に転溶し、MB と反応して、測定値に誤差を与える可能性があるため、それ等の物質を添加した水について、1—3 と同時に操作して得た吸光度と、1—3 の操作から洗浄過程を省略して得た吸光度を比較し Table III にその例を掲げた。高級スルホン酸型界面活性剤を除き、少なくとも掲げた濃度以下では MIBK 抽出および洗浄の効果があることを示している。

すなわち、本法での硼酸塩アルカリ性洗浄液の使用は、残留した塩酸を中和したうえに、なおアルカリ性を保つことにより、抽出時に MIBK 層に転溶した酸性物質を除くためであり、pH 2.5—3 の酸性洗浄液の使用

TABLE III. Effect of Molarity of Alkaline and Acid Washing Solutions on Loss of LAS in MIBK

Molarity of washing solution ^{a)}		Absorbance ^{b)} (LAS 20 $\mu\text{g}/100\text{ ml water}$)
Alkaline	Acid	
0.01	0.01	0.601
0.025	0.025	0.628
0.05	0.05	0.644
0.1	0.1	0.646

LAS: Sodium dodecylbenzenesulfonate.

MIBK: Methyl isobutyl ketone.

a) A solution (6 ml) of MIBK containing LAS was shaken with 6 ml of alkaline washing solution (sodium borate), followed by shaking with 6 ml of acid washing solution (phosphate-HCl buffer of pH 2.5-3).

b) Value of LAS-Methlen Blue complex obtained by the proposed method without HCl treatment.

は、残留したアルカリ性洗浄液を中和し、さらに塩基性物質を除去するとともに、吸光度測定に影響する MB 溶液の pH の必要以上の上昇および低下を防ぐためである。なお洗浄液としての蒸留水の使用は乳化を起こして MIBK 層の分離が困難になるうえに、LAS の水層への

9) “公害分析指針，水・土壌編 1，” 日本分析化学会関東支部編，共立，東京，1972，p. 68.

分配による損失が大きく不適当であった。

洗浄による LAS の損失は Table IV のように、洗浄液の塩濃度を 0.05 M 以上にすることにより、防ぐことができた。本法では 0.1 M 溶液 6 ml を使用した。

5. MB 溶液 MB 溶液の使用量は、分取した MI BK 層と同容量の 0.0025% 溶液で十分であった。振とう時間は 1—3 分間で吸光度に変化はなかった。

6. 検量線 LAS 5—30 μg を含む蒸留水につき、空試験値を対照として検量線を作成し、Fig. 2 に示した。LAS, 0, 20 μg における 20 回の繰返し実験による、

Fig. 2. Calibration Curve of LAS

LAS: Sodium dodecylbenzenesulfonate.

TABLE IV. Recovery of LAS Added to Water

Sample	Volume used (ml)	LAS			
		Contained(μg)	Added(μg)	Found(μg)	Recovery(%)
Distilled water	100	0	20.0	20.0	100
Tap water	100	ND	20.0	19.7	98.5
Well water	100	2.0	20.0	21.7	98.5
River water I	100	4.8	10.0	14.3	95.4
River water II	60 ^{a)}	5.8	10.0	13.9	81.2
River water II	20 ^{a)}	2.3	10.0	11.9	95.5
Sewage I	50 ^{a)}	15.0	10.0	24.3	84.2
Sewage I	20 ^{a)}	6.7	10.0	16.0	92.6
Sewage II	80 ^{a)}	24.1	10.0	31.8	77.3
Sewage II	20 ^{a)}	7.3	10.0	16.5	91.7
Sea water	100	ND	20.0	18.6	93.0

LAS: Sodium dodecylbenzenesulfonate.

ND: Not detected.

a) Diluted to 100 ml with distilled water.

MIBK を対照とした吸光度の平均値は、それぞれ 0.038, 0.642, 変動係数は 11.5% および 1.10% であった。なお呈色は、25° 以下の室温、室内光下で、少なくとも 90 分間は安定であった。

7. 添加回収実験 各種検水について添加回収実験を行ない、Table V に蒸留水からの回収率を 100% としたときの結果を示した。水道水、井水、汚染度の低い河川水および海水では、蒸留水に近い回収率が得られたが、汚染度の高い水では回収率が低下した。したがってその場合は、できるだけ試料を希釈するか、標準添加法による添加実験が必要であった。また MIBK による抽出を数回繰返すことにより、回収率は上昇するが、感度は低下する。

Table VI に薬学会協定法との比較値を掲げた。すなわち、LAS を含まない検水に LAS を添加し、その回収率をみた。ただし、両者の感度に差があるため、薬学会協定法では検水 50 ml をそのまま、本法では 10 ml を 100 ml にうすめて操作したが、ほぼ同じ回収率を示し

TABLE V. Comparison of Recovery of LAS by Two Different Methods

Sample	LAS added ($\mu\text{g}/100\text{ml water}$)	LAS found(μg)	
		Proposed method	HCPS method ^{a)}
Tap water	200	194	195
River water I	200	194	186
River water II	100	102	90
Sewage I	200	195	188
Sewage II	200	205	197
Sea water	200	197	204

a) Standard method of analysis for hygienic chemistry authorized by the Pharmaceutical Society of Japan.

た。

結 論

MIBK で抽出され、塩酸に難分解性で、かつ洗浄操作でも除去できないスルホン酸型陰イオン界面活性剤（高級アルカンスルホン酸塩類、ジアルキルスルホコは

く酸塩類等)が共存するとき、正の誤差を与えた。したがってそれ等を多量に含む工場排水などには本法は適用できない。しかし一般環境水中のスルホン酸型陰イオン界面活性剤の大部分はLASと考えられる。

本法を、薬学会協定法およびJIS法と比較したとき、所要時間は約1/3以下に短縮され(3試料同時操作で50—60分間)、感度は10倍以上(0.03—0.3 ppm)上昇した。ただし7.で述べたように、試料の性質によっては回収率は必ずしも十分ではなかった。したがって濁度、

色度等により、汚染度が高いと予想される検水については、注意して操作する必要があるが、標準添加法がもっとも適当と考えられる。この場合、所要時間は長くなるが、前記諸法に比較すればより簡便である。

謝辞 本研究に際し、ごべんたつを賜った猿田南海雄所長、高橋克己副所長、試料を提供された水質課の諸氏およびESを分けていただいた花王石鹼株式会社に感謝する。