- (1955)
- 5) E.H. Steiner, *Rev. intern. chocolat.*, **12**, 230 (1957)
 - 6) J.E. Reith, *ibid.*, **13**, 466 (1958)
 - 7) E.H. Steiner, *ibid.*, **14**, 482 (1959)
 - 8) S.V. Vaeck, *Manufacturing Confectioner*, **40**, No. 6, 35 (1960)
 - 9) T. Malkin, B.R. Wilson, *J. Chem. Soc.*, **1949**, 369
 - 10) W. Landmann, R.O. Feuge, N.V. Lovegren, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **37**, 638 (1960)
 - 11) E.H. Steiner, *Rev. intern. chocolat.*, **9**, 296 (1954)
 - 12) C. Keil, A. Hettich, *ibid.*, **8**, 265 (1953)
 - 13) 中西, 塩見, 本誌, **7**, 370 (1960)
 - 14) J. Kleinert, *Rev. intern. chocolat.*, **16**, 2 (1961)

界面活性剤分析法の研究(第18報)

界面活性剤混合物の分析. 4. 陽イオン・両性・非イオン 3元界面活性剤の全活性分と成分界面活性剤の定量

伊 沢 康 司*・中 川 修*・木村和三郎*

Studies on the Analysis of Surface Active Agents. XVIII.

Analysis of the Surfactants Mixtures. 4. Determination of the Total
Active Materials and the Individual Surfactants in the
Cationics・Ampholytics・Nonionics Ternary System

Yasuji IZAWA, Osamu NAKAGAWA and Wasaburō KIMURA

Abstract

For the analysis of total active materials (AM) and individual surfactants in the cationics-ampholytics-nonionics ternary mixtures, the determination of total AM in the mixtures by “*n*-Butanol Liq.-Liq. Extraction” method has been investigated and a new method determining the individual surfactants in the mixtures has been developed.

The method consists of four steps as follows:

- (1) determination of total AM by *n*-butanol・Kieselbach・liq.-liq. extraction method,
- (2) direct titration of cationics by “Semimicro BPB-DCE” method,
- (3) determination of nonionics by “Semimicro Cation-exchange UV Absorption Spectrophotometry”, and
- (4) ampholytics = total AM - (cationics + nonionics).

The results with various ternary mixtures showed that the total AM in the mixtures were extracted quantitatively by *n*-butanol・liq.-liq. extraction method, and that the individual surfactants could be accurately determined by our method.

1 緒 論

陽イオン, 両性, 非イオン3元界面活性剤中の各成分界面活性剤定量法として, 著者らはさきに混合物中の陽イオン界面活性剤の直接定量法“半微量 BPB-DCE法”¹⁾を, また非イオン界面活性剤の定量法“半微量陽イオン交換-UV 吸光光度法”²⁾, および“直接 UV 吸光光度法”³⁾を得た。

本研究では陽イオン, 両性, 非イオン3元界面活性剤

中の全活性分の *n*-ブタノール液-液抽出法による定量的抽出条件を検討して, これを定量し, 全活性分と上の方法で得た陽イオンおよび非イオン界面活性剤含量との差として両性界面活性剤分を求め, ここに陽イオン, 両性, 非イオン3元界面活性剤各成分を定量する“半微量 *n*-ブタノール液-液抽出-BPB・DCE-陽イオン交換 UV 吸光光度法”を創始した。また混合物中の非イオン界面活性分の UV 吸光光度法による直接定量法の応用により“半微量 *n*-ブタノール液-液抽出-BPB・DCE-UV 吸光光度法”を得た。

“半微量 *n*-ブタノール液-液抽出-BPB・DCE-陽イオン交換 UV 吸光光度法”

* 名古屋大学工学部応用化学教室 (名古屋市千種区不老町)
Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Nagoya University

1.1 全活性分の定量

陽イオン, 両性, 非イオン 3 元界面活性剤混合物

 n -ブタノール Kieselbach 液-液抽出法

全活性分

1.2 陽イオン界面活性剤の定量¹⁾

検体 (同上)

半微量 BPB・DCE 法 (pH 9.8~12, NaCl 0.5~2 g)

陽イオン界面活性剤

1.3 非イオン界面活性剤の定量²⁾

検体 (同上)

強酸型陽イオン交換樹脂 Amberlite IR 120 (H⁺)10% イソプロパノール水溶液
pH 2.0~2.5イオン交換吸着
両性, および陽イオン
界面活性剤流出液
非イオン界面活性剤

(POE ノニルフェノール)

UV 吸光度法
 $\lambda_{\max}$ 277 m μ

POE ノニルフェノール

1.4 両性界面活性剤

全活性分 (1) - (陽イオン界面活性剤 (2))

+ 非イオン界面活性剤 (3) = 両性界面活性剤

“半微量 n -ブタノール液-液抽出-BPB・DCE-直接 UV
吸光度法”

1.4.1 全活性分の定量 同上

1.4.2 陽イオン界面活性剤の定量 同上

1.4.3 非イオン界面活性剤の定量³⁾

検体 (同上)

検体水溶液の調製

(陽イオン活性分濃度 < 0.03%, 両性活性分 < 0.025,
非イオン活性分 (POE ノニルフェノール) 0.002~
0.036%)UV 吸光度法 ($\lambda=277$ m μ)

POE ノニルフェノール

1.4.4 両性界面活性剤 同上

本法により陽イオン, 両性, 非イオン 3 元界面活性剤中の全活性分と各成分界面活性剤の定量が可能となり, 本法は界面活性剤混合物の分析上はなほ重要と考える。

2 実 験

2.1 n -ブタノール Kieselbach 液-液抽出法による陽イオン, 両性, 非イオン 3 元界面活性剤の全活性分定量

界面活性剤活性分の抽出法としては 固体-液体 抽出法として 100% エタノール法⁴⁾, 95% エタノール法^{5)~9)} 法, (1:1) トリクロルエタン-エタノール法¹⁰⁾, n -ブタノール法¹¹⁾, (1:1) エーテル-石油エーテル法¹²⁾ などあり, 液-液抽出法としては n -ブタノール Kieselbach 抽出法¹³⁾ エタノール法¹⁴⁾ などある。著者らは界面活性剤の溶解性大きく, ボウ硝の溶解度の小さい n -ブタノールを溶剤とし, 抽出が短時間でなされる液-液抽出法により, 3 元界面活性剤ラウリルベンジルジメチルアンモニウムクロリド-イミダズリン型両性-POE ノニルフェノール混合物の全活性分の定量的抽出を検討し, 抽出操作中抽出器分層部での n -ブタノール-水の分層をよくするために添加するボウ硝が 2% 以上の濃度になると全活性分の抽出を妨害すること, 妨害を受ける界面活性剤は両性界面活性剤であって, 陽イオン, 非イオン界面活性剤は妨害を受けないことを認め, ボウ硝濃度 1% が最適で, 抽出時間 3 hr (検体水溶液の全活性分濃度 0.6%) で全活性分は定量的に抽出されることを明らかにした。

2.1.1 全活性分の定量的抽出に及ぼすボウ硝の影響

2.1.1.1 検体 3 元界面活性剤混合物 検体 3 元界面活性剤水溶液を下記に示す。

	混合比 (重量)	全活性分 (%) (W/W)
陽イオン界面活性剤	ラウリルベンジルジメチルアンモニウムクロリド (工業製品)	1
両性界面活性剤	$C_{11}H_{23}C \begin{matrix} \nearrow N-CH_2 \\ \searrow N-CH_2 \\ \downarrow N-CH_2 \end{matrix} \begin{matrix} CH_2COO^- \\ CH_2CH_2OH \end{matrix}$ (工業製品)	1
非イオン界面活性剤	POE ノニルフェノール (工業製品)	1
		31.5*

注) * 赤外線水分測定器による水分測定値より算出

2.1.1.2 Kieselbach 液-液抽出器 原報抽出器¹⁵⁾ を半微量化し, 溶剤煮沸フラスコ容量 200 ml, 分層器長さ 22 cm, 径 3 cm, 還流冷却器ジムロート型 50 cm, 混合フラスコ容量 150 ml の抽出器を使用した。

2.1.1.3 3 元界面活性剤水溶液の調製 検体 3 元界面活性剤水溶液 (1) 8 g を精ヒョウ水 (蒸留水以下同じ) に溶かし定容ビン中正確に 100 ml にした水溶液 25 ml をピペットで Kieselbach 抽出器 (2) 中にとりボウ硝を添加, 水を加えて 120 ml とする。供試水溶液中のボウ硝濃度は 0, 1, 2, 3, 4, 10% とする。

2.1.1.4 操 作 煮沸フラスコに n -ブタノール (bp 115~117°C 留分) 100 ml をとり, 油浴温度 165~170°C, 空気を吹き込みながら 1, 2, 3, 4 hr 抽出を行なう。抽出終了後, 煮沸フラスコ中の抽出液に少量の無水ボウ硝を加え口過する。フラスコ および口紙は n -ブタノール 2 ml ずつ 5 回洗浄し, 洗液は口液と合して 200 ml

ナス型フラスコに移し、湯浴上減圧で脱ブタノールを行ない、抽出液が約 10 mL に濃縮したら定量用既ヒヨウ 50 mL 丸底フラスコに移し、再び湯浴上減圧下でブタノールを留去し抽出物をヒヨウ量する。

2.1.1.5 実験結果および考察 抽出結果を表-1、図-1 に示す。抽出初期において、ボウ硝添加量と抽出量との間には相関関係は見られないが、抽出平衡値（抽出時間 3 hr）に関しては、ボウ硝 0% と 1% が同値で水分測定より求めた値（31.5%）と一致するが、2, 3, 4% はほとんど同値であって、しかも 2% も低く、さらに 10% ボウ硝濃度になると 7% も低い値を示す。これより明らかにボウ硝による抽出妨害があることを認めたので、つぎに各単独界面活性剤の場合につき、ボウ硝効果を検討した。

表-1 全界面活性分抽出に及ぼすボウ硝の影響

3 元界面活性剤水溶液 活性分濃度 (%)	ボウ硝濃度 (%)	油 浴 温 度 (°C)	抽出時間 (hr)	抽 出 量* (%), (W/W)
0.6	0	165~170	1	26.0
"	"	"	2	30.2
"	"	"	3	31.0
"	"	"	4	30.7
0.6	1	165~170	1	11.4
"	"	"	2	26.6
"	"	"	3	31.3
"	"	"	4	31.0
0.6	2	165~170	1	20.3
"	"	"	2	26.1
"	"	"	3	28.9
"	"	"	4	28.8
0.6	3	165~170	1	18.0
"	"	"	2	25.8
"	"	"	3	28.4
"	"	"	4	28.5
0.6	4	165~170	2	26.2
"	"	"	3	28.2
"	"	"	4	28.4
0.6	10	165~170	3	25.0

注) * 抽出された活性分 (%)

2.1.2 成分界面活性剤の活性分抽出に及ぼすボウ硝の影響

検体 3 元界面活性剤混合物 (2.1.1.1) の成分界面活性剤につきボウ硝濃度 10%, 抽出時間 3 hr の抽出効率 (%) を測定し、ボウ硝の過剰添加による抽出妨害の原因を検討した結果、非イオン界面活性剤、陽イオン界面活性剤はいずれもボウ硝の影響を受けず、これに反して両性界面活性剤が、著しく抽出妨害を受けることを認めた。

2.1.2.1 検 体

図-1 全活性分の抽出に及ぼすボウ硝の影響

陽イオン界面活性剤 ラウリルベンジルジメチルアンモニウムクロリド (工業製品, アセトン再結物)

両性界面活性剤
$$\text{C}_{11}\text{H}_{23}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{N}-\text{CH}_2 \\ \searrow \text{N}-\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{COO}^- \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$$
 (工業製品, エタノール抽出物)

非イオン界面活性剤 POE ノニルフェノール ($n=8\sim9$) (工業製品)

2.1.2.2 実験結果および考察 活性分濃度 0.6%, ボウ硝濃度 10%, 抽出時間 3 hr として検体界面活性剤 (1) のそれぞれの抽出を行なった結果を表-2 に示した。すなわち陽イオン界面活性剤および非イオン界面活性剤はボウ硝の妨害を受けず抽出効率は 99~100% であるのに反して、イミダゾリン型界面活性剤は 68.4% で著しく低い。この結果からボウ硝濃度 10% (両性界面活性剤: ボウ硝=6:100 (重量比)) における検体 3 元界面活性剤 (2.1.1.1) の全活性分抽出量を計算 (検体 3 元界面活性剤組成: 陽イオン界面活性剤 10.0, 両性界面活性剤 10.8, 非イオン界面活性剤 10.4%) すると 27.7% となり表-1 のボウ硝濃度 3% (両性界面活性剤: ボウ硝=6:90 (重量比)), 抽出時間 3 hr の抽出結果 28.4% と比較すると大体一致している。これよりボウ硝濃度 2% (両性界面活性剤: ボウ硝=1:10 (重量比)) 以上の場合の 3 元界面活性剤全活性分の抽出量低下はイミダゾリン型両性界面活性剤に起因することが明らかになった。イミダゾリン型両性界面活性剤のボウ硝による抽出妨害はイミダゾリン環中の $-\bar{\text{N}}=$ に Na_2SO_4 が作用して、

表-2 成分界面活性剤の抽出効率に及ぼすボウ硝の影響

検 体	供試量 (g)	検体水溶液中のボウ硝濃度 (%)	抽出時間 (hr)	抽出量 (g)	抽出効率 (%)
陽イオン界面活性剤	0.5696	10	3	0.5636	98.9
両性界面活性剤	0.5656	"	"	0.3803	68.4
非イオン界面活性剤	0.5566	"	"	0.5553	99.8

の錯塩となり、有機溶剤に対する溶解度が減ずるものとする。

2.2 陽イオン、両性、非イオン 3 元界面活性剤の成分界面活性剤定量

以上の実験より *n*-ブタノール Kieselbach 液-液抽出法により、全活性分濃度 0.6%, 添加ボウ硝濃度 1%, 抽出時間 3 hr で定量的に全活性分を抽出しうることを認めたので、著者らはこれと先に報告した“半微量 BPB・DCE 法”¹⁾ “半微量陽イオン交換, UV 吸光度法”²⁾ とを組み合わせて陽イオン、両性、非イオン 3 元界面活性剤中の全活性分, 陽イオン活性分, 非イオン活性分をそれぞれ定量し、これより両性活性分を間接的に求める 3 元界面活性剤の成分界面活性剤定量法を創案し、ラウリルピリジニウムクロリド-セチルジメチルベタイン-POE ノニルフェノール, ステアリルトリメチルアンモニウムクロリド-セチルジメチルベタイン-POE ノニルフェノール, ラウリルベンジルジメチルアンモニウムクロリド-イミダゾリン型両性界面活性剤-POE ノニルフェノール各 (1:1:1) 3 元界面活性剤の全活性分および成分界面活性剤の定量を試みた結果、それぞれの分析値は計算値とよく一致した。

2.2.1 検体 3 元界面活性剤 つぎに示すように各元界面活性剤を水 50 ml に溶かして 3 元界面活性剤溶液を調製した。

陽イオン界面活性剤 (g/50 ml)	両性界面活性剤 (g/50 ml)	非イオン界面活性剤 (g/50 ml)
(1) ラウリルピリジニウムクロリド (合成品) 0.4017	セチルジメチルベタイン (工業製品, アセトン再結物) 0.3945	POE ノニルフェノール (<i>n</i> =8~9) (工業製品) 0.3991
(2) ステアリルトリメチルアンモニウムクロリド (工業製品, アセトン再結物) 0.4040	" 0.3844	" 0.4093
(3) ラウリルベンジルジメチルアンモニウムクロリド (工業製品, アセトン再結物) 0.5002	イミダゾリン型 (工業製品) 0.5592	" 0.5200

2.2.2 操作および計算

2.2.2.1 全活性分の定量 検体 3 元界面活性剤水溶液 2.2.1 25 ml をピペットで Kieselbach 液-液抽出器

にとり、水を加えて 120 ml とし、ボウ硝を添加してボウ硝濃度を 1% に調製し油浴温度 165~170°C, 抽出時間 3 hr で抽出を行なう。なお、抽出定量操作は前述したとおりである。

$$m = \text{抽出量 (g)}$$

$$m_T = \text{検体水溶液中の全活性分 (g)}$$

とすれば,

$$m_T = 2m \text{ (g)} \quad (1)$$

2.2.2.2 陽イオン活性分の定量 検体溶液 2.2.1 10 ml をピペットで定容ビン中にとり、水で薄めて正確に 250 ml とする。この水溶液を滴定液とし、pH 12 の緩衝液 10 ml, 塩化ナトリウム 0.5 g, BPB 指示薬 7 滴, DCE 10 ml を添加した 3 mmol ラウリル硫酸ナトリウム基準液 5 ml を滴定し、陽イオン界面活性剤の mmol 濃度を求め、予め“半微量 BPB・DCE 法”により求めておいた活性分の平均分子量 (*M*) を用いて検体水溶液中の陽イオン活性分量を算出する。なお、“半微量 BPB・DCE 法”の滴定操作は前報¹⁾に記載したとおりである。

$$a = \text{供試 3 元界面活性剤水溶液の滴定数 (ml)}$$

$$M = \text{検体陽イオン活性分平均分子量}$$

$$m_C = \text{検体 3 元界面活性剤溶液中の陽イオン活性分 (g)}$$

とすれば,

$$m_C = \frac{3 \cdot M}{a \cdot 160} \text{ (g)} \quad (2)$$

あるいは,

$$\log m_C = 2.27300 + \log M - \log a \quad (3)$$

2.2.2.3 非イオン活性分の定量 検体溶液 2.2.1 5 ml を 50 ml 定容ビン中にとり (1:1) 塩酸 4 滴を添加, 10% イソプロパノール水溶液を加えて正確に 50 ml とする。この溶液 5 ml をピペットで Amberlite IR 120 (H型) イオン交換塔にとり、“半微量陽イオン交換・UV 吸光度法”の操作により、陽イオン界面活性剤、両性界面活性剤をイオン交換吸着させ、流出液および洗液は 50 ml 定容ビン中にとり水で正確に 50 ml とする。この水溶液の 277 mμ における吸光度を測定し、あらかじめ求めておいた吸光度-濃度関係式¹⁶⁾より検体 POE ノニルフェノールの量を求める。

$$E = 277 \text{ m}\mu \text{ における吸光度}$$

$m_N = \text{検体 3 元界面活性剤溶液中の非イオン活性分 (g)}$
とすれば,

$$m_N = \frac{(E + 0.014)}{0.5406} \text{ (g)} \quad (4)$$

あるいは,

$$\log m_N = 0.26712 + \log (E + 0.014) \quad (5)$$

2.2.2.4 両性活性分

$m_A = \text{検体 3 元界面活性剤水溶液中の両性活性分 (g)}$
とすれば,

$$m_A = m_T - (m_C + m_N) \quad (6)$$

2.2.3 実験結果

表-3 検体3元活性剤水溶液の成分活性剤の分析結果

3元界面活性剤		全活性分 (m_T) (g/50 ml)	非イオン活性分 (g/50 ml)		陽イオン活性分 (g/50 ml) 3 m mol ラウリル硫酸ナトリウム基準液, $f=1.0000$				両性活性分 (g/50 ml) (m_A)
			吸光度 (E)	m_N	滴 定 数 (ml)	m mol 濃 度	平均分子量 (M)	m_c	
(1)	測定値	1.182	0.195	0.387	13.50 13.50 13.45	1.112 1.112 1.119	1.114	289.4	0.403
	計算値	1.196		0.399				0.402	0.395
(2)	測定値	1.190	0.207	0.409	16.20 16.15 16.30	0.928 0.931 0.923	0.927	348.5	0.404
	計算値	1.197		0.409				0.404	0.384
(3)	測定値	1.554	0.266	0.519	12.96 12.94 12.99	1.157 1.159 1.155	1.157	345.9	0.500
	計算値	1.579		0.520				0.500	0.559

検体3元界面活性剤水溶液 2・2・1 の分析結果を 表-3 に示すがその各分析値は計算値とよく一致することを認めた。

本研究は研究費の一部を文部省科学研究費および旭化学工業奨励会補助金の援助を得て行なったもので、ここに深く感謝の意を表する。

(昭和 36 年 6 月 8 日理受)

3 総 括

1) n -ブタノール Kieselbach 液-液抽出法によるラウリルベンジルジメチルアンモニウムクロリド-イミダゾリン型両性界面活性剤-POEノニルフェノール 3元界面活性剤中の全活性分の定量的抽出を検討した結果、添加するボウ硝が両性活性分の 10 倍(重量)以上になると、両性活性分のみが抽出妨害を受け、したがって抽出結果が低値を示すことを確かめた。

2) n -ブタノール Kieselbach 液-液抽出法により、全活性分濃度 0.6%, ボウ硝濃度 1%, 抽出時間 3 hr で、陽イオン, 両性, 非イオン 3元界面活性剤中の全活性分を定量的に抽出しうることを認めた。

3) n -ブタノール液-液抽出法, 半微量 BPB・DCE 法, 半微量陽イオン交換・UV 吸光光度法の組み合わせにより, 3元界面活性剤中の成分活性剤をそれぞれ定量する新分析法を創案し, 各種陽イオン, 両性, 非イオン 3元界面活性剤の分析に適用した結果, 各分析値は計算値と一致することを認めた。

1961 年 4 月 2 日, 日化会第 14 年会発表。

文 献

- 1) 伊沢, 中川, 木村, 本誌, **11**, 309-12 (1962)
- 2) 伊沢, 中川, 木村, 本誌, **11**, 174-9 (1962)
- 3) 伊沢, 木村, 本誌, **11**, 180-3 (1962)
- 4) Virzern, Guillot, *Ann. chim. anal. et chim. appl.*, **23** (9), 235-7 (1941)
- 5) ASTM, Standards on Soap & other Detergents, Philadelphia (1955)
- 6) Am. Oil Chemists' Soc., Official & Tentative Methods, Chicago (1959)
- 7) D. Berkowitz, R. Bernstein, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **16**, 239-41 (1944)
- 8) W.H. Simmons *et al.*, *Analyst*, **76**, 277-86 (1951)
- 9) W.H. Hunt, M.H. Neustadt; *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **24**, 1-3 (1947)
- 10) H. Jahn, *Chemiker-Ztg.*, **57**, 383-4 (1933)
- 11) H. Gerber, J. Sporleder, *Textilber.*, **15**, 21-7 (1934)
- 12) J. Renard; *J. Pharm. Belg.*, **7**, 403-8 (1952)
- 13) S.A. Miller, B. Bann, A.P. Ponsford; *J. Appl. Chem.*, **1**, 523-4 (1951)
- 14) A. Parisot; *Oléaria*, **3**, 13-20 (1949); *C.A.*, **44**, 2263 (1950)
- 15) R. Kieselbach; *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **15**, 223 (1943)
- 16) 伊沢, 木村, 本誌投稿中