アンモニウムライネッケ塩による 非イオン界面活性剤の分光光度定量

宮岸重好・中田征守*・西田守衛

金沢大学工学部工業化学科 (金沢市小立野 2)

Spectroscopic Determination of Nonionic Surfactants with Ammonium Reineckate

Shigeyoshi MIYAGISHI, Yukimori NAKADA and Morie NISHIDA

Department of Industrial Chemistry Faculty of Technology,
Kanazawa University (Kodatsuno-2, Kanazawa-shi)

Spectroscopic determination has been developed for nonionic surfactants, using ammonium reineckate as precipitant in the presence of sodium ion.

It was found that polyethylene glycol (PEG) of average molecular weight 1000 to 20000 react to form the stoichiometrical complex precipitate, polyethylene glycol reineckate (PEG-R) containing 13 moles of ethylene oxide for each mole of reinecke acid. And the combined spectroscopic and ion exchange or gravimetric procedures demonstrated that PEG of average molecular weight 2000 to 20000 react stoichiometrically to form the complexes, Na-PEG-R and Ba-PEG-R, in the presence of sodium ion and barium ion, and these reineckates contain 11 moles of ethylene oxide and 1 mole of sodium, and 10 moles of ethylene oxide and 0.5 moles of barium, respectively, for each mole of reinecke acid.

A plot of absorbance at 525 m μ against the amount of each PEG reineckates in the acetone solutions was found to be linear, while PEG-R is soluble in water and the acetone solutions of Ba-PEG-R give scattering values in the absorbance.

Then, determination of PEG and other nonionic surfactants was studied in the presence of sodium chloride, and PEG and each nonionic surfactant could be determined by using each calibration curve.

However, all of surfactants used for the present experiment, were able to be determined with only one calibration curve, by plotting absorbance against the amount of ethylene oxide contained in their surfactanti.

1 緒 言

ポリオキシエチレン (POE) 系非イオン界面活性剤の分析法には、ヘテロポリ酸^{1), 2), 3)}, テトラフェニルホウ素ナトリウム^{4), 5), 6)}, フェロシアン化カリウム⁷⁾, アンモニウムコバルトチオシアネート⁸⁾ などを用いる多くの方法があり、またこれらの沈殿試薬にはしばしば塩化バリウムが併用され、ヘテロポリ酸³⁾, テトラフェニルホウ素ナトリウム⁴⁾ についてはそれぞれつぎの組成の錯塩が生ずることが示されている。

ところで、著者らはこれまでアンモニウムライネッケ塩を沈殿試薬として、両性界面活性剤の定量⁹⁾, 陽イオン界面活性剤と両性界面活性剤の混合物の定量¹⁰⁾ およびいろいろの陽イオン界面活性剤の赤外線吸収スペクトルやペーパークロマトグラフィーによる定性¹¹⁾ などについて報告してきたが、今回はアンモニウムライネッケ塩を用いて POE 系非イオン界面活性剤の定量を検討した。

このため、まずいろいろの重合度のポリエチレングリコール (PEG) を用い、これらのライネッケ塩 (R 塩) を合成し、その性質および組成を検討し、ついでこれらの R 塩をアセトンに溶解させて 525 m μ における吸光

* 現在、石原産業株式会社

度を測定することにより、平均分子量 2000~20000 の PEG および POE 系非イオン界面活性剤の定量を行ない、良い結果を得た。

2 実 験

2.1 界面活性剤

PEG は無水リン酸の存在のもとに減圧で充分乾燥し、POE 系非イオン界面活性剤は、酢酸エチルに溶かし、混在する遊離の PEG を 10% 硫酸ナトリウム溶液で数回抽出除去し、充分乾燥して試料とした。

これらの界面活性剤約 1g を精ヒョウし、蒸留水に溶かして 100 ml とし、水に不溶の界面活性剤 PN-435 および PN-676 は約 2g を精ヒョウし、メタノールに溶かして 100 ml とし、さらにそれらを蒸留水で希釈して用いた。

また、界面活性剤の平均分子量は無水フタル酸-ピリジン法¹²⁾により求め、エチレンオキシドの重合度を計算し Table-1 に示した。

Table-1 Nonionic Surfactants.

Surfactants	Average molecular weight	Number of ethylene oxide (<i>n</i>)
PEG (P- 300)	303	6.5
(P- 400)	395	8.6
(P- 600)	593	13.1
(P- 1000)	1,050	23.4
(P- 2000)	2,090	47.0
(P- 3000)	2,980	67.3
(P- 8000)	8,200	186
(P-20000)	20,800	473
POE lauryl ether(PL-729)	729	12.3
POE oleyl ether(PO-824)	824	12.6
POE nonyl phenyl ether (PN- 435)	435	4.9
(PN- 676)	676	10.4
(PN-1000)	1,000	17.7

PEG : Polyethylene glycol, POE : Polyoxyethylene.

2.2 界面活性剤 R 塩

ポリエチレングリコールライネッケ塩 (PEG-R)、ナトリウムポリエチレングリコールライネッケ塩 (Na-PEG-R) およびバリウムポリエチレングリコールライネッケ塩 (Ba-PEG-R) はつぎのようにして合成し、それらの融点を Table-2 に示した。

PEG-R の場合は、PEG 1g を少量の蒸留水に溶かし、1% アンモニウムライネッケ塩溶液 200 ml を加え、氷室で 1 夜放置し、生じた PEG-R の沈殿をろ取して乾燥し、蒸留水で 3 回再結晶した。また、Na-PEG-R および Ba-PEG-R の場合は、PEG 1g に塩化ナトリウムまたは塩化バリウムを 10g 加え、少量の蒸留水に溶かし、以下 PEG-R と同様な方法によりそれぞれ Na-PEG-R および Ba-PFG-R を合成し、アセトン-水混

Table-2 Melting points of PEG-R, Na-PEG-R and Ba-PEG-R.

PEG	mp (°C)		
	PEG-R	Na-PEG-R	Ba-PEG-R
P- 300	173~175		
P- 400	148~150		
P- 600	118~120		
P- 1000	99~101	125~126	123~124
P- 2000	102~104	128~129	121~122
P- 3000	101~103	129	122~123
P- 8000	101~103	131~132	122~123
P-20000	100~102	127	123~124

合溶媒より 3 回再結晶した。

2.3 ライネッケ酸 (R 酸) の検量線

PEG-R などの組成を決定するために必要な R 酸の検量線は組成の既知なラウリルトリメチルアンモニウム R 塩を用いて求めたつぎの検量線¹⁰⁾を利用した。

$$y = 0.1048x + 0.005$$

ただし、 y は 525 m μ における吸光度、 x はアセトン溶液 1 ml 中の R 酸の 10^{-6} mol 数である。

2.4 Na-PEG-R 中のナトリウムの定量

Na-REG-R 中のナトリウムの定量はイオン交換樹脂法¹³⁾を応用した。

Na-PEG-R 約 300 mg を精ヒョウし、50% アセトン溶液 20 ml に溶かし、充分再生水洗した Amberlite IR-120 のカラム (樹脂量 15 ml) に流入し、PEG が除去されるまで水洗した。つぎに 10% メタノールを含む 0.2 N-塩酸でナトリウムイオンを溶離させ、50 ml ずつ分取し、そのおのおのを水浴上で蒸発乾固後 120°C で 20 min 乾燥させ、蒸留水に溶かして 0.01 N-硝酸銀溶液で滴定した。

2.5 Ba-PEG-R 中のバリウムの定量

Ba-PEG-R 約 400 mg を精ヒョウし、少量のアセトンに溶かし、さらに希硫酸を過剰に加え、加熱して Ba-PEG-R を分解し、バリウムは硫酸バリウムとして沈殿させ、常法により硫酸バリウムとしてヒョウ量した。

2.6 界面活性剤の定量

界面活性剤溶液 5 ml に 10% 塩化ナトリウム溶液 5 ml を加え、さらに 1% アンモニウムライネッケ塩溶液を 10 ml 加えた後氷室で 1 hr 放置し、生じた沈殿は No. 4 のガラスフィルターでろ取し、10% 塩化ナトリウム溶液で充分洗浄した後、80% アセトン溶液に溶かして全量を 25 ml とし、日立製 EPU-2 A 型分光光度計 (液層 1 cm) により 525 m μ で吸光度を測定した。ただし、生じた界面活性剤ライネッケ塩が粘性液体の場合は遠心分離器により分離し、10% 塩化ナトリウム溶液で充分洗浄し、沈殿の場合と同様に 80% アセトン溶液に溶かして吸光度を測定した。

3 結果と考察

3.1 PEG-R, Na-PEG-R および Ba-PEG-R の組成

Table-2 に示したいろいろの平均分子量の PEG の R 塩, PEG-R, Na-PEG-R および Ba-PEG-R のアセトン溶液の吸光度を測定し、濃度と吸光度の関係をそれぞれ Fig.-1, 2, 3 に示した。Fig.-1, 2 より、PEG-R および Na-PEG-R の場合には、それぞれ平均分子量 1000, 2000 以上の PEG の R 塩が同一直線上にのり、これらの平均分子量の PEG は R 酸と一定の割合で結合していることがわかった。Ba-PEG-R については Fig.-3 からわかるように、平均分子量 2000 以上の PEG では同一直線上にのるものとして直線の傾斜より R 酸との結合比を求めた。

また、Na-PEG-R 中のナトリウム量や Ba-PEG-R 中のバリウム量を求め、Fig.-2, 3 より求めた R 酸 1

Fig.-1 Absorbance of PEG-R.

Fig.-2 Absorbance of Na-PEG-R.

Fig.-3 Absorbance of Ba-PEG-R.

Table-3 Ratios of sodium and ethylene oxide to R acid in Na-PEG-R.

Na-PEG-R	Sample (mg)	Sodium in sample (mg)	$\frac{\text{Sodium (mmol)}}{\text{Sample (g)}}$	$\frac{\text{Sodium (mol)}}{\text{R acid (mol)}}$	$\frac{\text{Ethylene oxide (mol)}}{\text{R acid (mol)}}$
P-2000	334.8	8.06	1.05	0.88	11.2
P-3000	305.6	7.41	1.05	0.88	11.2
P-8000	252.0	6.32	1.09	0.91	11.2
P-20000	257.7	6.30	1.06	0.89	11.2

R acid in Na-PEG-R was calculated from Fig.-2.

Table-4 Ratios of barium and ethylene oxide to R acid in Ba-PEG-R.

Ba-PEG-R	Sample (mg)	Barium in sample (mg)	$\frac{\text{Barium (mmol)}}{\text{Sample (g)}}$	$\frac{\text{Barium (mol)}}{\text{R acid (mol)}}$	$\frac{\text{Ethylene oxide (mol)}}{\text{R acid (mol)}}$
P-2000	403.2	58.4	0.621	0.50	10.8
P-3000	403.4	56.5	0.600	0.48	9.5
P-8000	420.4	53.3	0.543	0.44	9.6
P-20000	391.0	51.3	0.562	0.45	9.6

R acid in Ba-PEG-R was calculated from Fig.-3.

PEG-R では R 酸 1 mol と結合するエチレンオキシドの mol 数は Fig.-1 から求めると 13 であった。したがって Na 型, Ba 型になるにつれて R 酸 1 mol と結合するエチレンオキシドの mol 数が減少することがわかる。以上の結果から, それぞれの R 塩はつぎの組成を持つことがわかった。

3.2 非イオン界面活性剤の定量に及ぼす pH の影響

界面活性剤をライネック塩として定量する際に, 両性界面活性剤のように pH により著しく影響される場合¹⁰⁾があるので, pH の影響について検討した。

pH の調整は, ナトリウムイオン以外の金属の影響を除くため, 1.0 N-塩酸および 1.0 N-水酸化ナトリウム溶液を用い, P-3000 について pH 1.0 から 9.0 の範囲まで検討したところ, Table-5 に示すように定量に際してはほとんど pH による影響は認められなかった。そこで, 定量には特に pH の調整は行なわなかったが, 定量の際の溶液の pH は 5.7 付近にあった。

Table-5 Effect of pH on determination of nonionic surfactants.

pH	1.0	3.0	5.0	7.0	9.0
Absorbance	0.333	0.333	0.328	0.329	0.334

Surfactant : P-3000

3.3 PEG の定量

PEG として P-2000, P-3000, P-8000 および P-20000 の 5 種を用い, これらの定量について検討した。

Na-PEG-R 型でいずれも定量可能であることがわかり, その結果を Table-6 に示した。平均分子量 1000 以下の PEG では Na-PEG-R が水溶性になるため定量できなかった。また塩化ナトリウムを添加しない場合, PEG-R は水素型となり, 水溶性のためすべて定量できず, 塩化ナトリウムの代わりに塩化バリウムを使用した場合は水に難溶性であるが, Fig.-3 に示したように Ba-PEG-R の濃度-吸光度の直線にばらつきが認められたのでさらに検討は行なわなかった。

なお, 使用した検量線は Fig.-2 の Na-PEG-R の濃度-吸光度の直線を PEG の濃度-吸光度の関係に換算した次式を用いた。

$$y = 0.00830x - 0.006$$

ただし, y は吸光度, x は採取 PEG 量 (mg/25 ml)

また, PEG を Na-PEG-R として沈殿させ, 10% 塩化ナトリウム溶液で洗浄する場合, この沈殿に塩化ナトリウムが含まれ, 純アセトンに溶解しにくくなるため,

Table-6 Determination of PEG.

PEG	PEG taken (mg)	PEG found (mg)*	Recover(%)
P-2000	10.4	10.8	103.8
	20.8	21.3	102.4
	31.2	31.2	100.0
	41.6	40.6	97.6
P-3000	10.3	11.1	107.9
	20.6	21.3	103.4
	30.9	31.3	101.3
	41.2	40.4	98.0
P-8000	10.3	11.3	109.6
	20.6	21.4	103.8
	30.9	30.6	99.0
	41.2	40.8	99.0
P-20000	10.3	10.8	104.8
	20.6	21.2	102.9
	30.9	30.8	99.7
	41.2	40.8	99.0

* Calculated from the equation $y = 0.0083x - 0.006$ by using the measured absorbance (y).

80% アセトン溶液に溶解して吸光度を測定した。この場合純アセトンの場合に比して水および塩化ナトリウムの存在は吸光度に影響を与えなかった。

3.4 POE 系非イオン界面活性剤の定量

POE アルキルエーテル型界面活性剤および POE ノニルフェニルエーテル型界面活性剤の定量を塩化ナトリウムを添加した場合について検討し, その結果を Fig.-4, 5 に示した。個々の界面活性剤の濃度に対する吸光度のプロットはすべて直線となるが, その傾斜は異なった。したがって各界面活性剤ごとに検量線を用意すれば定量が可能である。

Fig.-6 は Fig.-4, 5 の界面活性剤の濃度-吸光度の

Fig.-4 Calibration curves of POE alkyl ether type nonionic surfactants.

Fig.-5 Calibration curves of POE nonyl phenyl ether type nonionic surfactants.

プロットをエチレンオキシドの濃度-吸光度のプロットに換算し、求めた直線である。POE アルキルエーテル型界面活性剤の場合は Fig.-2 より換算した PEG の検量線にまったく一致し、POE ノニルフェニルエーテル型界面活性剤の場合はわずかに低い値を示した。

したがって同じタイプの界面活性剤はアルキル基の鎖長の違いやエチレンオキシドの重合度の違いにかかわらず1本の検量線で定量でき、また少し精度を犠牲にすれば、PEG を含めて、本実験に用いたすべての非イオン界面活性剤が、最少自乗法により求めた次式により定量できることがわかった。

$$y = 0.00798x + 0.005$$

ただし、 y は吸光度、 x はエチレンオキシド量 (mg/25 ml) である。

なお、本実験に用いた POE 系非イオン界面活性剤は PEG に比べ、エチレンオキシドの重合度が低いにもかかわらず定量が可能であったのは、おそらく界面活性剤

Fig.-6 Calibration curves of nonionic surfactants.

分子中の親油基のため界面活性剤ライネック塩の水に対する溶解度が減少したことによるものと思われる。

(昭和 45 年 4 月 23 日受理)

文 献

- 1) C.C. Shaffer, F.H. Critchfield, *Anal. Chem.*, **19**, 32 (1947)
- 2) J. Oliver, C. Preston, *Nature*, **164**, 242 (1949)
- 3) W. Kimura, T. Harada, *Fette-Seifen Anstrichmittel*, **61**, 930 (1959)
- 4) R. Neu, *Fette-Seifen Anstrichmittel*, **59**, 823 (1957)
- 5) 原田, 木村, *油化学*, **8**, 523 (1959)
- 6) 笠井, 矢野, 木村, *工化*, **72**, 912 (1969)
- 7) N. Schönfeldt, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **32**, 79 (1955)
- 8) E.G. Brown, T.J. Hayes, *Analyst*, **80**, 775 (1955)
- 9) 西田, 的場, 渡辺, 笛吹, *金沢大学工学部紀要*, **4**, 189 (1966)
- 10) 西田, 中田, *金沢大学工学部紀要*, **5**, 43 (1968)
- 11) 宮岸, 西田, *油化学*, **18**, 309 (1969)
- 12) *Drug Standards*, **21**, 116 (1953)
- 13) 吉村, 脇, *分析化学*, **6**, 362 (1957)