界面活性剤分析法の研究 (第 33 報)

近赤外スペクトルによる界面活性剤中の微量水分の定量

笠井 幸郎・矢野 弥・木村和二郎

鈴鹿工業高等専門学校 (三重県鈴鹿市白子町)

Studies on the Analysis of Surface Active Agent. XXXIII

Determination of Micromoiature in Surfactants by Near-Infrared Spectroscopy

Yukio KASAI, Wataru YANO and Wasaburō KIMURA
Suzuka College of Technology (Shiroko-cho, Suzuka-shi, Mie)

A rapid method for the determination of micromoiature in surfactants by near-infrared spectroscopy was established.

Using carbontetrachloride-DMSO (3:1, vol/vol) as the solvent, water has strong absorption at 1.94μ in the near-infrared region. The linear relationship is obtained between the absorbance value at 1.94μ and water content. Further, various surfactants is dissolved readily by DSMO.

Based on these facts, in this method, surfactant sample (containing 5~20 mg of the water) was weighed into 50 ml volumetric flask, and was dissolved with 12.5 ml of DMSO, and carbontetrachloride was added until marked line. The spectrum of the solution was measured from 1.7 to 2.1μ in 10 cm quartz cell. And the absorbance value was obtained from peak-height of the band at 1.94μ by the baseline method. The moisture content was obtained from the absorbance value and the calibration curve.

The results show that the micromoiature of various surfactants can be determined rapidly and with accuracy (deviation 2.1%) by this method. The concentration of detection limit was 1 mg in 50 ml sample soln.

1 緒 言

前報¹⁾において著者らは洗剤等の界面活性剤調合製品中に含有する数%以上の水分を近赤外スペクトルによって迅速に定量する方法について報告した。近赤外領域には 1.9μ 付近に水の O-H 結合振動 ($\nu_{\text{OH}} + \delta_{\text{H-OH}}$) に基づく吸収が現れ、この吸収を利用してすでに多くの物質中の水分の定量^{2)~5)}および水素結合に関する研究^{6)~8)}が行われている。特に水素結合に関しては界面活性剤の物性研究の手段として興味深いものがある。本研究では、これらの方法を参考に界面活性剤単品中に吸湿等により混存する数%以下の水分を定量することを目的とし、前報同様、近赤外スペクトルによる方法について検討した。すなわち、前報では DMF を溶剤とし、1 cm セルを用いたが、セル長を大にすればさらに低濃度の水分を定量できることが予想される。しかし、セル長が大になると溶剤自身の吸収も大になり前報で用いた DMF 等はい用いることができない。四塩化炭素は近赤外全域に

利用できるが、界面活性剤および水の溶解度が小さく、また、水の吸収が水素結合により影響され、好ましくないなど種々の問題がある。そこで著者らは、10 cm 石英セルを用い、これに用いるための溶剤について詳細に検討し、四塩化炭素-ジメチルスルホキシド(DMSO)混合溶剤が良好であることを認め、界面活性剤中の微量の水分を迅速に定量する方法を確立した。本法は界面活性剤中の水分のみでなく、各種溶剤中および界面活性剤が存在する溶剤中の水の定量手段としても有効である。以下実験について記す。

2 実 験

2.1 装置および溶剤

本実験には前報¹⁾同様、島津自記分光光度計 SV-50 A を使用した。またセルは 5 cm および 10 cm の円筒型、せん付き、石英製のものを用いた。溶剤はいずれも試薬一級品の四塩化炭素、クロロホルム、*n*-ヘキサン、ベンゼン、ジオキサン、酢酸エチル、エタノール、アセトニト

リル, ジメチルホルムアミドおよび DMSO にモレキュラーシーブス 4A (Union Carbide 社製) を, これらの 500 g に対し約 20 g 程度加え, 2~3 日放置し, その上澄み液を用いた。

2.2 供試界面活性剤

供試界面活性剤を **Table-1** に示す。

Table-1 Surfactant samples.

Ionic type	Component
Nonionics	POE nonylphenylether $\bar{P}=5.8$ $\bar{P}=10.3$ $\bar{P}=21.4$ $\bar{P}=35.4$
Anionics	Sodium dodecylbenzene sulfonate Sodium lauryl sulfate
Cationics	Cetyltrimethylammonium bromide Tetradecyldimethylbenzylammonium chloride
Amphoterics	N-lauryl N, N-dimethyl α -betain

非イオン界面活性剤 4 種は先の報文⁹⁾同様, 有効成分 100% とする工業製品より Malkemus の方法¹⁰⁾にしたがい遊離 PEG を除去し, 付加モル数はピリジン-無水酢酸法による水酸基価より算出した。アニオン界面活性剤 2 種は, 工業製品をエタノールで 2 回抽出して得たものである。カチオン界面活性剤のうちセチルトリメチルアンモニウムブロミドは工業製品をアセトンで 2 回再結晶して得たものであり, テトラデシルジメチルベンジルアンモニウムクロリドは市販品 (ドータイト・ゼフィラミン, 同仁薬化) をそのまま用いた。両性界面活性剤 1 種は, 工業製品をアセトンで 2 回再結晶して得た。

2.3 分析操作

水 5~20 mg 相当量含有する試料 (2 g 以下) を 50 ml メスフラスコ中に精ひょうし, DMSO をピペットにて 12.5 ml 加え, 振とうあるいは必要あれば水浴中で加温して試料を完全に溶解する。次に, 四塩化炭素を標線まで正確に加える (加温したものについては冷後)。こうして調製した試料溶液を 10 cm 石英セルに入れ, 1.7~2.1 μ 間の吸収スペクトルを測定し, 1.94 μ の吸収より **Fig.-7** に示すようなベースライン法で吸光値を求め, この吸光値とあらかじめ作成した検量線から水分量を定量する。なお, 検量線は次のようにして作成する。乾燥した DMSO-四塩化炭素 (vol. 1: vol. 3) を溶媒として, 水含量が 2~30 mg/50 ml の範囲の溶液 3 種以上を調製し, それぞれの溶液の 1.7~2.1 μ 間の吸収スペクトルを測定し, 1.94 μ の吸光値を **Fig.-7** のようにして求め, 吸光値と水の濃度の関係をプロットし検量線とする。なお測定に用いる乾燥した DMSO および界面活性剤は吸湿性が強いのでひょう量および溶液調製は注意を要し, 迅速に行う必要がある。また, セルは必ずせん付きのものを用いる。

3 実験結果と考察

前報¹⁾では 1 cm セルに溶剤として DMF を用いて洗剤中に含有する数%以上の水分を定量したが, セル長を大にすれば, さらに低濃度の水分を定量できることが推察される。しかし, この場合, 溶剤自身の吸収も大になり, 溶剤の選定が問題になる。**Table-2** に島津自記分光光度計で 5 cm および 10 cm セルを用いた場合の近赤外域測定可能最大波長を示す。

Table-2 The limit of measurable wavelength (μ).

Solvent	Length of cell	
	5 cm	10 cm
Carbon tetrachloride	2.50	2.50
Chloroform	2.50	2.28
n-Hexane	1.79	1.76
Benzene	2.13	1.74
Dioxane	1.79	1.76
Ethyl acetate	1.99	1.77
Ethanol	1.50	1.50
Acetonitrile	2.17	1.82
DMF	1.76	1.72
DMSO	2.03	1.72

水の吸収が 1.9 μ 付近に現れるので, 5 cm セルでは四塩化炭素, クロロホルム, ベンゼン, 酢酸エチル, アセトニトリルおよび DMSO が使用可能であることが認められる。しかし, 10 cm セルになると使用可能な溶剤は四塩化炭素とクロロホルム 2 種のみである。

次に 5 cm セルを用いた場合の各溶剤中の水の吸収スペクトルを **Fig.-1~3** に示す。

図からも明らかなように, いずれも 1.90~1.94 μ 間に水に基づく強い吸収が現れる。また, それぞれの溶媒を用いた場合の水含量 (X mg/50 ml) とベースライン法によって求めた吸光値 ($a_{i\max}$) の関係は,

四塩化炭素の場合: $X=52 a_{1.90}$ ただし $X < 2.5$

クロロホルムの場合: $X=68 a_{1.90}$ ただし $X < 20$

ベンゼンの場合: $X=59 a_{1.90}$ ただし $X < 15$

酢酸エチルの場合: $X=133 a_{1.93}$

アセトニトリルの場合: $X=526 a_{1.93}$

DMSO の場合: $X=344 a_{1.94}$

で表され, 各溶剤に対する水の飽和溶解度付近までは直線関係があり, これを利用して各種溶剤中の水の定量および溶剤に対する水の飽和溶解度の測定が可能である。

これらの溶剤のうち四塩化炭素, 酢酸エチルおよび DMSO に POE ノニルフェニルエーテル $\bar{P}=10.3$ (NP 10.3) を加えて測定した 1.9 μ 付近の水の吸収スペクトルをそれぞれ **Fig.-4**, **Fig.-5** および **Fig.-6** に示す。

四塩化炭素では水のみの場合, **Fig.-1** に示すように 1.90 μ のシャープな吸収のみである。また, 四塩化炭

Fig.-1 NIR spectrum of water in CCl_4 (1) & CHCl_3 (2).

Fig.-2 NIR spectrum of water in C_6H_6 (1) & $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ (2).

Fig.-3 NIR spectrum of water in CH_3CN (1) & DMSO (2).

Fig.-4 NIR spectrum of water in CCl_4 soln. containing NP 10.3 (1) and NIR spectrum of NP 10.3 in CCl_4 soln. not containing water (2).

Fig.-5 NIR spectrum of water in $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ soln. containing NP 10.3.

Fig.-6 NIR spectrum of water in DMSO soln. containing NP 10.3.

素中での充分乾燥した NP 10.3 は Fig.-4 に示すように 1.9 μ 付近にまったく吸収を持たない。しかし、水と NP 10.3 が共存すると、1.90 μ 以外に 1.93 μ に新しい吸収がみられる。これは、水と NP 10.3 との間に生ずる水素結合によるための吸収であると考えられる。

酢酸エチルの場合、Fig.-2 の水のみの場合と同様、1.93 μ に極大を有する比較的にブロードな吸収を示す。さらに DMSO の場合も、酢酸エチル同様、水のみの場合と同じような 1.94 μ に極大を有する吸収が現れる。

以上のように、水と水素結合を形成しない溶剤を使用した場合には、1.90 μ に水の吸収が現れるが、水と水素結合を形成する溶剤を用いた場合にはこの吸収は長波長側へシフトし 1.93~1.94 μ に現れる。また、四塩化炭素のように水と水素結合を形成しない溶剤も、その中

に水と水素結合を生じる非イオン界面活性剤などを含有すると、1.93 μ の吸収が新たに現れ、水に基づく吸収が 1.90 と 1.93 μ に現れることになり、単純に水含量のみを定量するという目的の場合には四塩化炭素を溶剤に用いるのは不適当である。しかし、水と水素結合を形成する溶剤の中には微量分析のための 10 cm セルを使用できるものではなく、そこで、これらの溶剤を四塩化炭素で希釈して使用する方法を考えた。このために使用する溶剤としては、界面活性剤の溶解度が大きいこと、四塩化炭素との混合により 1.90 μ より長波長の測定が可能になること、水と強い水素結合を形成し、1.90 μ に水の吸収を持たず、すべて 1.93 あるいは 1.94 μ に吸収を示すことなどの条件が挙げられる。本実験に用いた極性溶剤の中では DMSO がこれらの条件を最もよく満たした。す

Fig.-7 NIR spectrum of water in DMSO-CCl₄ (vol 1:3).

Containing surfactant: (1) Sodium lauryl sulfate, 1 g/50 ml, (2) Sodium dodecylbenzene sulfonate, 1 g/50 ml, (3) Cetyltrimethylammonium bromide, 1 g/50 ml,

Water content: (1) 10 mg/50 ml, (2) 15 mg/50 ml, (3) 15 mg/50 ml

Path length: 10 cm

Fig.-8 NIR spectrum of water in DMSO-CCl₄ (vol 1:3) soln. containing various surfactants.

なわち、本実験に供試したすべての界面活性剤を溶解する。また、四塩化炭素に対し 25% (vol) DMSO を加えたものを溶剤として使用した場合、10 cm セルを用いて 2.12 μm まで測定可能であった。さらに **Fig.-7** および **Fig.-8** に示すように、この混合溶剤を用いた場合は水のみおよび各種の界面活性剤を含有する場合とも、1.94 μm のみにシャープな吸収が現れる。これは共存する水がすべて DMSO あるいは非イオン界面活性剤と水素結合

□: Pure water, Containing surfactant ◇: NP 5.8, ◆: NP 10.3, ◆: NP 21.4, ◆: NP 35.4, ▲: Sodium dodecylbenzene sulfonate, △: Sodium lauryl sulfate, ○: Cetyltrimethylammonium bromide, ●: Tetradecyldimethylbenzylammonium chloride, ×: N-Lauryl N, N-dimethyl α-betain.

Fig.-9 Correlation of absorbance value at 1.94 μm and water contents.

して、会合せずに存在する水の無いことを示す。

そこで、1.94 μm の吸収より **Fig.-7** に示すようなベースライン法で吸光値を求め、この吸光値と水含量の関係をプロットすると **Fig.-9** に示すような直線関係が得られる。

DMSO-四塩化炭素混合溶剤に水のみを加えたものおよび各種の界面活性剤を共存するもの、同一直線によくのり、各測定値のこの直線に対する偏差は 2.1% であり、これを検量線として高精度で各種界面活性剤中の微量の水分を迅速に定量できることを認めた。また検出限界は **Fig.-7** に示した。吸収スペクトルからも明らかなように 10 cm セルを用いた場合、1 mg/50 ml 程度である。

以上のような事実より 2・3 項に示した分析法を得た。

(昭和 49 年 6 月 20 日受理)

文 献

- 1) 笠井, 矢野, 木村, 油化学, **23**, 109 (1974)
- 2) 酒井, 水庭, 赤松, 松本, 栗原, 清水, 工化, **62**, 632 (1952)
- 3) J.D.S. Goulden *et al.*, *Analyst*, **95**, 308 (1970)
- 4) D.W. Vomhof *et al.*, *Anal. Chem.*, **42**, 1230 (1970)
- 5) P.W. Vornheder *et al.*, *Anal. Chem.*, **42**, 1454 (1970)
- 6) J.W. Ellis *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **6** (1938)
- 7) 長尾, 内田, 工化, **61**, 1385 (1958)
- 8) W. Kaye, *Spectrochimica Acta*, **6**, 257 (1954)
- 9) 笠井, 矢野, 木村, 油化学, **23**, 37 (1974)
- 10) J.D. Malkems *et al.*, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **34**, 342 (1957)