- 3) 原田, 木村, 本誌, **7**, 200 (1958)
 4) 染料中間体および助剤品位検定法(学振) 1949
 5) Lister, *J. Soc. Dyers & Colourists*, **65**, 97

- (1949)
 6) L. Flety, L.F. Hoyt, *Am. Dyestuff Repr.*, **43**, 335 (1953)

界面活性剤分析法の研究(第8報)

陰イオン活性剤分析法としての Epton 法と Weatherburn 法

伊 沢 康 司*・木村和三郎*

Studies on the Analysis of Surface Active Agents. VIII.

Determination of Anionics by Epton Method and Weatherburn Method

Yasuji IZAWA and Wasaburō KIMURA

I. 緒 言

1945 年 Johnes¹⁾ はメチレンブルー無機塩は水溶性, クロロホルム不溶性であるが, メチレンブルー陰イオン活性剤塩は水に不溶性でクロロホルムに溶け, 水溶液から定量的にクロロホルム中に抽出されること, およびもし, 水溶液中に陽イオン活性剤の当量以上が存在すると, もはやその抽出は阻止されることを見いだした。

1947 年 Epton²⁾ はこの事実に基づき, 陰イオン活性剤の容量分析法を創案した。Epton 法は陰イオン活性剤(たとえば, アルキル硫酸塩)の希薄水溶液に分相指示薬としてメチレンブルー酸性溶液とクロロホルムを加え, 陽イオン活性剤標準液セチルピリジニウムブロミド標準液をもって直接滴定するもので, 最初, 暗青色を呈しているクロロホルム層から青色は上層の水層に移行し, ついに上層(水)と下層(クロロホルム)が同一青色調を呈する点を終点とする。この滴定において, 逆に陰イオン活性剤を標準液として陽イオン活性剤を検体溶液とすれば, 陽イオン活性剤を定量しうる。

滴定前:

メチレンブルー無機酸塩

(青色・水溶性・クロロホルム不溶)

メチレンブルーアルキル硫酸塩

(青色・水不溶・クロロホルム可溶)

滴定中:

終 点:

Epton 法は C_{10} 以上の水溶性, あるいは油溶性のアルキル硫酸塩, および第二アルキル硫酸塩を 3~8 mmol 濃度において, 0.7% の再現性をもって滴定しうるが, これ以上の濃度では滴定値が低くなる。水不溶性の石油スホルン酸塩類はクロロホルム溶液として供試することができ, セッケンは Epton 法で分析できないが, その共存は滴定を妨害しない。ピクリン酸塩, クロム酸塩は滴定を妨害するが普通の無機酸塩の存在や, 多少の温度変化は滴定を妨害しない。Epton は従来の陰イオン活性剤分析法, すなわち塩酸ベンジジン法³⁾, Hartley-Runnicles 法⁴⁾, 表面張力計法, あるいは Bubble Pressure 法⁵⁾, あるいは Barr-Oliver-Stubbings⁶⁾ などに比べて, Epton 法は正確, 迅速, 簡便の点ですぐれていると述べ, 本法は今日広く一般に陰イオン活性剤の分析に応用されているが, その滴定可能濃度域が狭く, 検体濃度が低下すると低い結果を与える欠点がある。Weatherburn⁷⁾ はこの欠点改良について研究した結果, Epton 法においては, 陰イオン活性剤溶液をもって直接滴定するとき, 水層とクロロホルム層とが同一色調を示す点を終点としているけれど, このような終点は当量点に達する前に起こり, したがって分析数値は実際よりも常に低いことを見だし, 空滴定を行なって空滴定数の加算補正により, 広い範囲の濃度域にわたり正確な結

* 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

果の得られることを脂肪アルコール硫酸エステル塩を検体として実験的に明らかにし、平均誤差 0.85% で陰イオン活性剤濃度 1 mmol まで滴定しうるように改良したと報告している。

著者らは、陰イオンおよび陽イオン活性剤の容量分析法として Epton 法、および Weatherburn 法は、はなはだ重要と考えられるので詳細に追試検討した結果、Epton 法分析数値は *n*-ブタノール抽出法⁸⁾に比べ、常にいくぶん低く、Weatherburn 法分析値は *n*-ブタノール抽出法とよく一致し、ともに第一、および第二アルキル硫酸塩と同様に、アルキルベンゼンスルホン酸塩の分析にも適用しうることを認めたが、また両方法とも、なお改良を要する点を見いだした。

II. 実 験

Epton 法および Weatherburn 法両法の分析数値を検討するため、*n*-ブタノール抽出法により活性成分を抽出して、百分率含有量と平均分子量を求め、両法の数値と比較した。

1. Epton 法

A. 試薬

1) メチレンブルー分相指示薬 (メチレンブルー (Merk) 0.003%, 硫酸 1.2%, ボウ硝 5%) 無水ボウ硝 5g および濃硫酸 1.2g を水 (蒸留水以下同じ) に溶かし、0.3% メチレンブルー水溶液 1 ml を加え、定容ビン中、水を加えて 100 ml とする。

2) 検体陰イオン活性剤溶液 市販洗浄剤 (アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム, ボウ硝) 約 5g を精ヒョウして水に溶かし、定容ビン中で 1000 ml とする。

3) 陽イオン活性剤滴定液 市販アルキルピリジニウムクロリドをアセトンで 3 回再結晶したもの 2g を水 1000 ml に溶かす。

陽イオン活性剤の標定 Epton 法の重クロム酸カリウム法により標定する。すなわち陽イオン活性剤滴定液 50 ml をビーカーにとり、0.01 モル重クロム酸カリウム基準液 25 ml を加え、90°C に加熱してアルキルピリジニウム重クロム酸塩の沈殿を十分に凝固させ、室温まで放冷後、No. 5C の東洋濾紙で定量的に口過し、ロ液中の過剰の重クロム酸カリウムを常法のヨウ素滴定により滴定する。

計算式:

C_{mM} = 求める検体陽イオン活性剤水溶液の mmol 濃度

$f_B = 1/100$ mol 重クロム酸カリウム基準液の力価

$f_T = 1/10$ mol チオ硫酸ナトリウム標準液の力価

a = 陽イオン活性剤水溶液の供試量 (ml)

$b = 1/100$ mol 重クロム酸カリウム基準液の添加量 (ml)

$c = 1/10$ mol チオ硫酸ナトリウム標準液の滴定数 (ml)

とすれば、

$$C_{\text{mM}} = \frac{60 \cdot f_B \cdot b - 100 \cdot f_T \cdot c}{3 \cdot a} \quad (7)$$

$a = 50 \text{ ml}$ } とすれば
 $b = 25 \text{ ml}$ }

$$C_{\text{mM}} = \frac{30 \cdot f_B - 2 \cdot f_T \cdot c}{3} \quad (8)$$

標定例:

陽イオン活性剤滴定液の標定例を表-1 に示した。

表-1 陽イオン活性剤滴定液の標定

陽イオン 活性剤 滴定液(3) 供試量 (ml) (a)	1/100 mol 重クロム酸カリウム基準液 ($f_B = 1.138$) 添加量 (ml) (b)	1/10 mol チオ硫酸ナトリウム標準液 ($f_T = 1.041$) 滴定数 (ml) (c)	陽イオン活性剤滴定液活性成分濃度 (mmol)
			測定値 平均値
50.00	25.00	7.88	5.911
50.00	25.00	7.86	5.925
50.00	25.00	7.86	5.925

4) クロロホルム 1%炭酸ナトリウム溶液で 2 回洗し、水洗、脱水後精留し 261~62°C の留分を捕集し、カッセルビン中、冷暗所にたくわえる。

B. 操作

検体陰イオン活性剤溶液 (2) (活性成分濃度約 0.05 mol) 10 ml を 100 ml センつき試薬ビン中にピペットにてとり、これにメチレンブルー分相指示薬 (1) 25 ml, クロロホルム (4) 15 ml を加え、センをして両層が混合するように十分に振とうする。このとき、水層は無色、下層 (クロロホルム) は濃青色を呈している。よく振とうしつつ陽イオン活性剤滴定液 (3) で滴定し、両層が反射光線で同一色調を示す点を終点とする。

C. 計算

x = 求める検体陰イオン活性剤溶液の活性成分濃度 (mmol)

C_{mM} = 陽イオン活性剤滴定液濃度 (mmol)

A = 陽イオン活性剤滴定液の滴定数 (ml)

B = 検体陰イオン活性剤溶液の供試量 (ml)

S = 検体陰イオン活性剤活性成分の活性基数

とすれば

$$x = \frac{A \cdot C_{mM}}{B} \quad (\text{ただし } S=1 \text{ とする}) \quad (9)$$

あるいは

$$\log x = \log A + \log C_{mM} - \log B \quad (10)$$

また

$$x' = \text{求める陰イオン活性剤溶液活性成分濃度 (\%)} \\ (\text{g}/100 \text{ ml})$$

M = 検体陰イオン活性剤活性成分の平均分子量

とすれば

$$x' = \frac{x \cdot M}{10^4} \quad (11)$$

あるいは

$$\log x' = \log x + \log M - 4 \quad (12)$$

D. 分析結果

陰イオン活性剤 (アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム, ボウ硝) 4.882 g を精ヒョウして水に溶かし, 定容ビン中 1000 ml に薄めて調製した 検体陰イオン活性剤溶液についての滴定結果を 表-2 に示した。すなわち, 検体溶液の供試量が 10, 20, 30 ml と増すにしたがって, Epton 法による結果は大きくなる。これは滴定において, 上下両層の色調が同一になった点を終点とする Epton 法にあっては当然の結果と思われる。

表-2 Epton 法による検体陰イオン活性剤溶液の分析結果

検体陰イオン活性剤溶液 (2) 供試量 (ml) (B)	メチレンブルー指示薬 (1) (ml)	クロロホルム (4) (ml)	陽イオン活性剤滴定液 (3) $C_{mM} = 5.920$ 滴定数 (ml) (A)	検体陰イオン活性剤溶液活性成分濃度 (m mol) (x)
10.00	25	15	5.03	2.98
20.00	25	15	10.38	3.07
30.00	25	15	15.73	3.10

2. Weatherburn 法

Weatherburn 法では検体陰イオン活性剤溶液の 10, 20, 30 ml を Epton 法により滴定し, その陽イオン活性剤滴定液の各滴定数, T_{10}, T_{20}, T_{30} ml に次式の補正を加え, 活性成分濃度 (m mol) を求める。

$$\begin{aligned} \text{滴定数の補正值 } (\alpha) &= T_{20} - 2 T_{10} \\ &= (T_{30} - 3 T_{10})/2 \\ &= 2 T_{30} - 3 T_{20} \quad (\text{ml}) \end{aligned} \quad (13)$$

Epton 法の分析結果, 表-2 に 13 式の滴定数の補正を加え, 活性成分濃度を求めた結果は 表-3 に示すとおりである。しかし, 13 式は検体陰イオン活性剤溶液の供試量にかかわらず滴定の終点においてクロロホルム層

に残るメチレンブルー陰イオン活性剤塩の量は常に一定であるという仮定をして成立する式である。

表-3

Weatherburn 法による滴定数補正, および検体陰イオン活性剤溶液の活性成分濃度 (m mol)

検体陰イオン活性剤溶液供試量 (ml)	陽イオン活性剤滴定液 ($C_{mM} = 5.920$)			検体陰イオン活性剤溶液活性成分濃度 (m mol)
	滴定数 (T) (ml)	滴定数補正值 (α) (ml)	補正滴定数 ($T + \alpha$) (ml)	
10.00	T_{10} 10.3	0.32	5.35	3.17
20.00	T_{20} 10.38	0.32	10.70	3.17
30.00	T_{30} 15.73	0.32	16.05	3.17

3. n -ブタノール抽出法

Epton 法に供試した陰イオン活性剤 1 g を精ヒョウして, ソックスレー抽出器を用い, 油浴温度 150~160 °C で, n -ブタノール (bp=117~118°C) により活性成分を抽出した結果を活性成分含有量 (%) と抽出時間 (hr) との関係で 図-1 に示した。これより活性成分は 8 hr で定量的に抽出され, 陰イオン活性剤中の活性成分含有量は 24.7% であることを認めた。

図-1 n -ブタノール抽出法による活性成分の抽出

4. 陰イオン活性剤の活性成分の平均分子量および百分率含有量

前述した n -ブタノール法により抽出した 供試陰イオン活性剤中の活性成分 0.1 g を精ヒョウして水に溶かし, 定容ビン中正確に 100 ml に薄める。この溶液を検体陰イオン活性剤溶液として Epton 法により滴定し, Weatherburn 法によりその滴定数補正を行なって検体溶液 (m mol) の濃度を求め, 次式 14, あるいは 15 によりその活性成分の分子量を求める。

$$\begin{aligned} M &= \text{求める活性成分の平均分子量} \\ e' &= \text{検体活性成分溶液の濃度 (\%)} (\text{g}/100 \text{ ml}) \\ B &= \text{の供試量 (ml)} \\ T' &= \text{陽イオン活性剤滴定液の補正滴定数 (ml)} \\ C_{mM} &= \text{陽イオン活性剤滴定液の濃度 (m mol)} \\ S &= \text{検体活性成分の活性基数} \end{aligned}$$

とすれば

$$M = \frac{B \cdot e' \cdot 10^4}{T \cdot C_{\text{mM}}} \quad (\text{ただし } S=1 \text{ とする}) \quad (14)$$

あるいは

$$\log M = 4 + \log B + \log e' - \log T' - \log C_{\text{mM}} \quad (15)$$

測定結果を表-4に示したが、検体活性成分の平均分子量の測定結果はそれぞれよく一致した値を示し、その平均値は 371 である。

表-4 活性成分の平均分子量測定結果

検体活性成分 溶液濃度(%) (g/100 ml) (e')	検体活性成分 溶液供試量 (ml) (B)	陽イオン活性 剤溶液 ($C_{\text{mM}} = 5.920 \text{ m mol}$) 補正滴定数* (ml) (T')	活性成分平均 分子量	
			測定値*	平均値
0.1040	10.00	4.74	370.7	371
	20.00	9.51	369.4	
	30.00	14.09	374.1	
0.1038	10.00	4.73	370.6	371
	20.00	9.46	370.6	
	30.00	14.20	370.4	

* Weatherburn 法による

百分率含有量の算出

$x'' =$ 求める陰イオン活性剤中の活性成分百分率含有量 (%) (g/g)

$e =$ 検体陰イオン活性剤溶液の活性剤濃度 (%) (g/100 ml)

$x =$ 検体陰イオン活性剤溶液の活性成分濃度 (m mol)

$M =$ 検体陰イオン活性剤活性成分の平均分子量とすれば

$$x'' = \frac{x \cdot M}{e \cdot 10^2} \quad (16)$$

あるいは

$$\log x'' = \log x + \log M - \log e - 2 \quad (17)$$

5. Epton 法, Weatherburn 法および *n*-ブタノール抽出法による陰イオン活性剤の活性成分含有量の測定結果の比較

陰イオン活性剤活性成分平均分子量の測定結果から16式により、Epton 法, Weatherburn 法による検体陰イオン活性剤中の活性成分含有量を計算すると、表-5に示すとおりで、Epton 法による結果は検体陰イオン活性剤溶液の供試量が多くなるにしたがって、Weatherburn 法による結果に近づくが、その分析数値は常に Weatherburn 法および *n*-ブタノール抽出法の数値より小さく、また Weatherburn 法の結果は滴定数補正により、検体陰イオン活性剤溶液の供試量に関係なく一定し、かつブタノール抽出法の結果とよく一致する。

表-5 Epton 法, Weatherburn 法および *n*-ブタノール抽出法による陰イオン活性剤の活性成分含有量 (%)

	Epton 法			Weatherburn 法			<i>n</i> -ブタノール抽出法
検体陰イオン活性剤溶液 供試量 (ml)	10.00	20.00	30.00	10.00	20.00	30.00	
検体陰イオン活性剤溶液の活性剤濃度 (%) (g/100 ml)	0.4838	0.4838	0.4838	0.4838	0.4838	0.4838	
検体陰イオン活性剤溶液の活性成分濃度 (m mol)	2.978	3.073	3.104	3.167	3.167	3.167	
検体陰イオン活性剤中の活性成分含有量 (%)	22.8	23.6	23.8	24.3	24.3	24.3	24.7

IV. 総 括

1. Epton 法および Weatherburn 法による陰イオン活性剤定量数値を検討するため、*n*-ブタノール抽出法により陰イオン活性剤活性成分を抽出し、平均分子量と、百分率含有量を求めて比較した結果、Epton 法は常にいくぶん低い結果を示すが、Weatherburn 法は抽出法とよく一致し、ともに第一、第二アルコール硫酸塩類のみならずアルキルベンゼンスルホン酸塩などの陰イオン活性剤に一般に応用しうることを認めた。

2. Weatherburn 法は補正操作計算がやや繁雑であり、Epton, Weatherburn 法とも滴定可能濃度が比較的高く、これら直接滴定法の終点の反応進行がおそいため、滴定に時間を要し終点が見にくく、特に着色試料の滴定は困難であり、また常量法として多量の試薬溶液を要するなど、両法ともなお種々改良を要する点のあることを認めた。

本報の一部は 1952 年 11 月 8 日、油脂討論会で発表。
(昭和 34 年 10 月 12 日受理)

文 献

- 1) J.H. Johnes, *J. Assoc. Off. Agr. Chem.*, **23**, 398 (1945); *C.A.*, **39**, 3951 (1945)
- 2) S.R. Epton, *Trans. Faraday Soc.*, **44**, 226-30 (1948); *Nature*, **160**, 795-6 (1947)
- 3) W. Kling, F. Püschel, *Melliand-Textilberichte*, **18**, 21 (1934)
- 4) G.S. Hartley, D.F. Runnicles, *Proc. Roy. Soc.*, **A 168**, 424 (1938)
- 5) J.M. Preston, *J. Soc. Dyers Colourists*, **61**, 165-6 (1945)
- 6) J. Barr, J. Oliver, W.V. Stubbings, *J. Soc. Chem. Ind.*, **67**, 45 (1948)
- 7) A.S. Weatherburn, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **28**, 233-5 (1951)
- 8) S.A. Miller, B. Bann, A.P. Ponstord, *J. App. Chem.*, **1**, 523-4 (1951)