ンは陽イオン交換樹脂で処理し全酸価および無機硫酸塩の測定を組み合わせる方法により、おのおの分離定量することができた。

4) 乳濁液の合成時および分散重合体の加水分解によって次第に酸を生成する乳濁液では、乳化剤としてスルホン酸塩アニオンが好ましく硫酸塩アニオンは分解されることがわかった。昭和 33 年秋期日化名古屋大会油脂討論会講演 (昭和 33 年 9 月 1 日受理)

文 献

- 1) 三浦, 本誌投稿中 (第 4 報)
- 2) H. Nadius, *Ind. Eng. Chem.*, **45**, 712 (1953)
- 3) A.F. Helin *et al.*, *ibid.*, **45**, 1330 (1953)
- 4) R.F. Schwartz, *Off. Digest*, **27**, 783 (1955)
- 5) F.A. Digioia, R.E. Nelson, *Ind. Eng. Chem.*, **45**, 745 (1953)
- 6) D.A. Taber, R.C. Stein, *TAPPI.*, **40**, 107 (1957)
- 7) A. Damusis *et al.*, *ibid.*, **42**, 413 (1959)
- 8) 三浦, 本誌投稿中 (第 3 報)
- 9) M.J. Rosen, *Anal. Chem.*, **29**, 1675 (1957)
- 10) L.E. Weeks *et al.*, *Soap Chem. Specialities*, **33**, No. 8, 47 (1957)
- 11) 蔵多, 井上, 本誌, **6**, 92 (1957)
- 12) N. Schönfeldt, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **32**, 77 (1955)
- 13) A. Barber *et al.*, *Analyst*, **81**, 18 (1956)
- 14) T. Green *et al.*, *ibid.*, **80**, 470 (1955)
- 15) 蔵多, 本誌, **4**, 293 (1955)
- 16) N. Tanaka, R. Tamamushi, *Nature*, **179**, 311 (1957)
- 17) J.R. Gwilt, *J. Appl. Chem.*, **5**, 471 (1955)
- 18) 高山, 工化, **60**, 872 (1957)
- 19) 原田, 木村, 本誌, **7**, 77 (1958)
- 20) 三浦, 本誌投稿中 (第 2 報)
- 21) 上野, 山口, 分析化学, **3**, 331 (1954)
- 22) S. Siggia *et al.*, *Anal. Chem.*, **27**, 1745 (1955)
- 23) C.N. Reilley *et al.*, *ibid.*, **30**, 953 (1958)
- 24) J.C. Bevington *et al.*, *J. Polymer Sci.*, **32**, 317 (1958)

界面活性剤分析法の研究 (第 9 報)

陰イオン活性剤の半微量容量分析法—“メチレンブルー 分相逆滴定法”

伊 沢 康 司*・木 村 和 三 郎*

Studies on the Analysis of Surface Active Agents. IX.

Semimicro Volumetric Determination of Anionics—
“Methylen Blue Backtitration Method”

Yasuji IZAWA and Wasaburō KIMURA

I. 緒 論

前報¹⁾において、著者らは Epton 法²⁾およびその改良法である Weatherburn 法³⁾を追験し、これらの方法は陰イオン活性剤の容量分析法としてすぐれたものであり、第一および第二アルキル硫酸塩のみならず、アルキルベンゼンスルホン酸塩類の分析にも適用しうることを明らかにしたが、いずれの方法もなお改良を要することを認めた。すなわち Epton 法においては、適定終点の誤差により分析数値は常にくい値を示し、検体濃度の低いほど、この傾向が著しくなる。Epton 法および Weatherburn 法のような直接滴定法では、適定終点における陰イオン活性剤色素塩と陽イオン活性剤滴定液

との復分解による水溶性色素塩基無機酸塩の遊離反応⁴⁾の進行が比較的緩慢であるため、陽イオン活性剤滴定液を加えるたびに十分の振とうが必要で時間がかかる。両法の滴定可能濃度域は 8~2 ミリモルで比較的狭い。陽イオン活性剤滴定液には、Epton 法では冷水難溶性のセチル・ピリジニウム・プロミドが用いられているため、冬期ビューレット内で析出する不便があり、また両法とも常量法であるため、多量の溶液を要する。

著者らは、これら諸点の改良と半微量化を試み、陰イオン活性剤を簡便、迅速、精確に定量しうる半微量分析法“メチレンブルー分相逆滴定法”を創案した。本滴定法の諸反応はいずれも迅速に完結するため、滴定は円滑迅速に行なわれ、検体濃度 0.3 ミリモルまで滴定可能である。また簡単な空試験により余分の操作、計算を行なうことなく滴定終点の誤差を改良し、さらに Epton 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

の試料, 試薬などを 1/10~1/100 に半微量化した。本法により純陰イオン活性剤を定量して, 理論値と実験値がよく一致することを確認し, また各型陰イオン活性剤の定量に応用して好結果を得たので報告する。

II. 実 験

“半微量メチレンブルー分相逆滴定法”

A. 原 理

検体陰イオン活性剤溶液に分相指示薬として塩基性染料のメチレンブルーの酸性水溶液, 溶剤としてクロロホルムまたはベンゼンを加え, 過剰の陽イオン活性剤溶液を加え, 陽イオン活性剤の過剰を陰イオン活性剤標準液で逆滴定し, クロロホルム層が初めて青変する点を終点とする。同時に空滴定を行なう。

陽イオン活性剤過剰の添加:

逆滴定:

終点:

メチレンブルー無機塩 陰イオン活性剤メチレンブルー塩
(青色, 水溶性) (青色, クロロホルム可溶)

これらの滴定反応は迅速定量的に進行するに対し, 次式の Epton 法直接滴定法の終点反応の進行は緩慢である。

(青色, クロロホルム可溶)

(青色, 水溶性)

B. 試 薬

1) 2 ミリモル ラウリル 硫酸ナトリウム基準液 純ラウリル硫酸ナトリウム 0.1442 g を精ヒョウし, 定容ビン中, 水(蒸留水, 以下同じ)に溶かし, 250 ml とする。

2) 2 ミリモル陰イオン活性剤標準液 工業用ラウリルベンゼンスルホン酸ナトリウム(硫酸ナトリウム以外を含みぬものまたは, 抽出物) 3 g(純分 42%) を水 500 ml に溶かし, 2 ミリモルラウリル硫酸ナトリウム基準液(1)で後記のようにして標定する。陰イオン活性剤標準液としては, このほかアルキル硫酸塩なども用いられる。

3) 4 ミリモル 陽イオン 活性剤溶液 ラウリルピリジニウムクロリド 0.70 g を水 500 ml に溶かす。ピリジンは本法の滴定を妨害するため, 工業製品は, あらかじめ, メチルエチルケトンまたはアセトンで3回再結晶したものを供試する。陽イオン活性剤溶液の濃度は陰イオン活性剤標準液(2)の約2倍が適当である。

4) メチレンブルー分相指示薬(メチレンブルー 0.02%, H_2SO_4 1.2%, Na_2SO_4 5%) 無水ボウ硝 5 g および濃硫酸 1.2 g を水に溶かし, 0.2% メチレンブルー水溶液 10 ml を加え, 定容ビン中水を加えて 100 ml とする。

5) クロロホルム 1% 炭酸ナトリウム溶液で2回洗い, 水洗, 脱水後精留して 61~62°C の留分を捕集し, カッ色ビン中冷暗所にたくわえる。未精製のクロロホルムはメチレンブルーを退色させることがある。

6) ベンゼン 濃硫酸と振とうして色のつかなくなるまで洗い, 水洗, 脱水精留する。

C. 器 具

1) 滴定ビン(図-1) 径 25 mm 高さ 120 mm, 容量約 45 ml のスリ合わせ共セン細口ビンで図のように外面の半分をすって不透明とする。

2) 25 ml 半微量 ビューレット

D. 操 作

滴定ビン中に 4 ミリモル陽イオン活性剤溶液(3) 5 ml をピペットでとり, 検体陰イオン活性剤溶液(約 2 ミリモル) 5 ml をピペットで加え, 共センをして 1 min 十分

図-1 滴定ビン

に振とうして反応を完了させたのち, クロロホルム(5) 10 ml およびメチレンブルー分相指示薬(4) 1 ml を加える。このとき上層(水層)は青色, 下層(クロロホルム層)は微赤カッ色を呈している。振とうしつつ 2 ミリモル陰イオン活性剤標準液(2)をもって滴定し, 下のクロロホルム層が初めて青く着色する点を終点とする。同様にして空滴定を行なう。終点では容器を静置するとすみやかに 2 層に分離する。滴定中滴定ビンは口紙の上に置き, 向側上方 45° の位置に照明用 40 W 天然白色蛍光灯をおき, 口紙からの反射光線で見終点を観察する。

E. 計 算

x = 求める検体陰イオン活性剤溶液の活性成分濃度 (ミリモル)

b = 空試験に要した陰イオン活性剤標準液(2) (ml)

a = 逆滴定に " (ml)

C = 陰イオン活性剤標準液(2)の濃度(ミリモル)

S = 検体陰イオン活性剤の活性成分の活性基数

とすれば

$$x = \frac{C \cdot (b-a)}{S} \quad (1)$$

(ただし $S=1$ とする)

あるいは

$$\log x = \log C + \log(b-a) - 0.69897 \quad (2)$$

また

の試料, 試薬などを 1/10~1/100 に半微量化した。本法により純陰イオン活性剤を定量して, 理論値と実験値がよく一致することを確認し, また各型陰イオン活性剤の定量に応用して好結果を得たので報告する。

II. 実 験

“半微量メチレンブルー分相逆滴定法”

A. 原 理

検体陰イオン活性剤溶液に分相指示薬として塩基性染料のメチレンブルーの酸性水溶液, 溶剤としてクロロホルムまたはベンゼンを加え, 過剰の陽イオン活性剤溶液を加え, 陽イオン活性剤の過剰を陰イオン活性剤標準液で逆滴定し, クロロホルム層が初めて青変する点を終点とする。同時に空滴定を行なう。

陽イオン活性剤過剰の添加:

逆滴定:

終点:

メチレンブルー無機塩 陰イオン活性剤メチレンブルー塩
(青色, 水溶性) (青色, クロロホルム可溶)

これらの滴定反応は迅速定量的に進行するに対し, 次式の Epton 法直接滴定法の終点反応の進行は緩慢である。

(青色, クロロホルム可溶)

(青色, 水溶性)

B. 試 薬

1) 2 ミリモル ラウリル 硫酸ナトリウム基準液 純ラウリル硫酸ナトリウム 0.1442 g を精ヒョウし, 定容ビン中, 水(蒸留水, 以下同じ)に溶かし, 250 ml とする。

2) 2 ミリモル陰イオン活性剤標準液 工業用ラウリルベンゼンスルホン酸ナトリウム(硫酸ナトリウム以外を含みぬものまたは, 抽出物) 3 g(純分 42%) を水 500 ml に溶かし, 2 ミリモルラウリル硫酸ナトリウム基準液(1)で後記のようにして標定する。陰イオン活性剤標準液としては, このほかアルキル硫酸塩なども用いられる。

3) 4 ミリモル 陽イオン活性剤溶液 ラウリルピリジニウムクロリド 0.70 g を水 500 ml に溶かす。ピリジンは本法の滴定を妨害するため, 工業製品は, あらかじめ, メチルエチルケトンまたはアセトンで3回再結晶したものを供試する。陽イオン活性剤溶液の濃度は陰イオン活性剤標準液(2)の約2倍が適当である。

4) メチレンブルー分相指示薬(メチレンブルー 0.02%, H_2SO_4 1.2%, Na_2SO_4 5%) 無水ボウ硝 5 g および濃硫酸 1.2 g を水に溶かし, 0.2% メチレンブルー水溶液 10 ml を加え, 定容ビン中水を加えて 100 ml とする。

5) クロロホルム 1% 炭酸ナトリウム溶液で2回洗い, 水洗, 脱水後精留して 61~62°C の留分を捕集し, カッ色ビン中冷暗所にたくわえる。未精製のクロロホルムはメチレンブルーを退色させることがある。

6) ベンゼン 濃硫酸と振とうして色のつかなくなるまで洗い, 水洗, 脱水精留する。

C. 器 具

1) 滴定ビン(図-1) 径 25 mm 高さ 120 mm, 容量約 45 ml のスリ合わせ共セン細口ビンで図のように外面の半分をすって不透明とする。

2) 25 ml 半微量 ビュレット

D. 操 作

滴定ビン中に 4 ミリモル陽イオン活性剤溶液(3) 5 ml をピペットでとり, 検体陰イオン活性剤溶液(約 2 ミリモル) 5 ml をピペットで加え, 共センをして 1 min 十分

図-1 滴定ビン

に振とうして反応を完了させたのち, クロロホルム(5) 10 ml およびメチレンブルー分相指示薬(4) 1 ml を加える。このとき上層(水層)は青色, 下層(クロロホルム層)は微赤カッ色を呈している。振とうしつつ 2 ミリモル陰イオン活性剤標準液(2)をもって滴定し, 下のクロロホルム層が初めて青く着色する点を終点とする。同様に空滴定を行なう。終点では容器を静置するとすみやかに 2 層に分離する。滴定中滴定ビンは口紙の上に置き, 向側上方 45° の位置に照明用 40 W 天然白色蛍光灯をおき, 口紙からの反射光線で見終点を観察する。

E. 計 算

x = 求める検体陰イオン活性剤溶液の活性成分濃度 (ミリモル)

b = 空試験に要した陰イオン活性剤標準液(2) (ml)

a = 逆滴定に " (ml)

C = 陰イオン活性剤標準液(2)の濃度(ミリモル)

S = 検体陰イオン活性剤の活性成分の活性基数

とすれば

$$x = \frac{C \cdot (b-a)}{S} \quad (1)$$

(ただし $S=1$ とする)

あるいは

$$\log x = \log C + \log(b-a) - 0.69897 \quad (2)$$

また

x' = 求める陰イオン活性剤溶液の活性成分濃度(%)
(g/100ml)

M = 検体陰イオン活性剤活性成分の平均分子量

とすれば

$$x' = \frac{x \cdot M}{10^4} (\%) \quad (3)$$

あるいは

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

F. 陰イオン活性成分の平均分子量

陰イオン活性成分の平均分子量はいろいろの方法で求められるが、抽出法⁴⁾により検体陰イオン活性剤溶液の活性成分濃度(%)(x')を測定すれば、式(4)より逆に平均分子量を求めることができる。測定例は表-4に示した。

G. 2 ミリモル陰イオン活性剤標準液(2)の標定

純ラウリル硫酸ナトリウム2ミリモル基準液(1)5mlをとり本法操作により滴定し、式(1)より

N = 純ラウリル硫酸ナトリウム基準液の濃度
(ミリモル)

とすれば

$$C = \frac{5 \cdot N}{(b-a)} (\text{ミリモル}) \quad (5)$$

あるいは

$$\log C = 0.69897 + \log N - \log(b-a) \quad (6)$$

標定例。純ラウリル硫酸ナトリウム(SO_3 : 計算 27.74, 実測 27.91)の1.773 ミリモル基準液で陰イオン活性剤標準液(2)(工業用ラウリルベンゼンスルホン酸ナトリウム, 活性成分 42%)を標定した結果を表-1に示した。

表-1 陰イオン活性剤標準液(2)の標定

4 ン ミ リ モ ル 陰 イ オ ン 活 性 剤 溶 液 (3) (ml)	ク ロ ロ ホルム (5) (ml)	分 相 指 示 液 (4) (ml)	陰イオン活性剤 (純ラウリル硫酸ナトリウム) (1) (ml)	2 ミリモル陰イオン活性剤標準液(2)			活性成分濃度 (ミリモル)	
				空 試 験 (b)	逆 滴 定 (a)	(b-a)	測定値	平均値
				(ml)	(ml)	(ml)		
5.00	10	1	5.00	6.55	1.59	4.96	1.787	1.780
"	"	"	"	6.55	1.55	5.00	1.773	

H. 純陰イオン活性剤による本定量法の検討

本定量法が正しい分析数値を与えるかどうかを検討するため、当研究室で純粋合成したアルキル硫酸ナトリウム(C_{10} , C_{12} , C_{14}), およびオレイル-N-メチルタウリンを本法により分析した結果を表-2に示したがその実測値は理論値とよく一致している。

I. 本法および液液抽出法⁴⁾による陰イオン活性剤工業製品の分析数値の対照

各型陰イオン活性剤工業製品を本法により分析し、n-ブタノールによる液液抽出法の定量結果と対照比較した結果を表-4に示した。

表-2 純陰イオン活性剤の分析

検体陰イオン活性剤	検体陰イオン活性剤溶液濃度 (%) (g/100ml)	溶剤	陰イオン活性剤標準液				検体陰イオン活性剤溶液濃度 (%) (g/100ml)	
			濃度 (ミリモル)	空試験 (b) (ml)	逆滴定 (a) (ml)	(b-a) (ml)	測定値	平均値
カプリル硫酸ナトリウム	0.048	クロロホルム	1.780	7.52	2.26	5.26	0.049	0.049
				7.52	2.29	5.23	0.048	
ラウリル硫酸ナトリウム	0.051	"	"	6.92	2.03	4.89	0.050	0.051
				6.92	1.99	4.93	0.051	
ミリスチル硫酸ナトリウム	0.076	"	1.447	10.82	2.78	8.04	0.074	0.074
				10.82	2.73	8.09	0.074	
オレイル-N-メチルタウリンナトリウム	0.070	"	"	9.36	4.13	5.23	0.064	0.064
				9.36	4.20	5.16	0.064	

表-3 検体純陰イオン活性剤

検体陰イオン活性剤	$\text{SO}_3\%$	
	測定値	計算値
カプリル硫酸ナトリウム	30.53	30.73
ラウリル硫酸ナトリウム	27.91	27.74
ミリスチル硫酸ナトリウム	25.20	25.22
オレイル-N-メチルタウリンナトリウム	18.75	18.80

表-4 本法および液液抽出法による陰イオン活性剤工業製品の活性成分定量結果

検体陰イオン活性剤 (活性成分)	検体濃度 溶液活性 (%) (g/100ml)	溶剤	陰イオン活性剤標準液		検体陰イオン活性剤 濃度 (ミリモル)	検体陰イオン活性剤 濃度 (b-a) (ml)	検体陰イオン活性剤 濃度 (平均値)	検体陰イオン活性剤 濃度 (本 法)	検体陰イオン活性剤 濃度 (n-ブタノール 液液抽出 法)
			濃度 (ミリモル)	滴定差 (b-a) (ml)					
試料-A ¹⁾ (アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム)	0.1414	クロロホルム	2.685	2.83	289	31.0	31.9		
試料-B ²⁾ (アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム)	0.1416	"	"	3.12	298	34.4	34.8		
試料-C ³⁾ (アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム)	0.0720	"	"	2.03	363	54.9	54.3		
試料-D ⁴⁾ (脂肪酸-N-メチルタウリンナトリウム)	0.0401	"	1.234	1.20	440	32.5	31.7		

1) ビルター: Na_2SO_4

2) " Na_2SO_4 , Na_2CO_3

3) " Na_2SO_4

4) " NaCl

J. 本法の再現性と滴定濃度限界

本法により検体陰イオン活性剤溶液中の活性成分の定量を行なう場合、活性成分濃度が希薄になれば、それに応じて陽イオン活性剤溶液、陰イオン活性剤標準液のそれぞれの濃度も低くしなければならない。また本法の滴定の終点はクロロホルム層に初めて青色がついた点を終点としているので、陰イオン活性剤標準液の濃度が非常に薄くなれば当然その滴定数の再現性が悪くなることが予想される。著者らは、陰イオン活性剤標準液の濃度と滴定数の再現性との関係を標準偏差を求めて検討考察をした。その結果は表-5 および図-2に示すとおりで陰イオン活性剤標準液の活性成分濃度が約0.3 ミリモル

までは、その滴定数の標準偏差の不偏推定量(σ)は0.05~0.02であるが、その濃度が0.17ミリモルになると σ は急激に0.15と増加する。すなわち本法は陰イオン活性剤0.3ミリモル濃度までは、良好な再現性をもって滴定しうることを認めた。

表-5 陰イオン活性剤標準液の各濃度(ミリモル)における滴定数の再現性

陽イオン活性剤(ミリモル)	標準液濃度 ¹⁾ (ミリモル)	陰イオン活性剤標準液逆滴定数(ml)		$(\bar{x} - x_i)$	σ^2
		測定値(x_i)	標本平均($\bar{x}$)		
5	2.69	n	4.78	+0.02	0.025
				+0.04	
				+0.04	
				+0.01	
				0.00	
				-0.01	
				-0.02	
				-0.03	
				0.00	
				0.00	
2.5	1.34	n	4.46	+0.05	0.049
				0.00	
				+0.06	
				+0.05	
				-0.08	
				-0.01	
				+0.03	
				-0.05	
				+0.01	
				+0.01	
1.7	0.67	n	4.87	+0.02	0.044
				-0.01	
				+0.01	
				+0.07	
				-0.06	
				0.00	
				-0.02	
				-0.07	
				+0.04	
				+0.04	
0.7	0.34	n	5.06	-0.01	0.020
				+0.04	
				+0.02	
				-0.01	
				+0.01	
				-0.01	
				+0.02	
				-0.02	
				0.00	
				0.00	
0.35	0.17	n	4.68	+0.11	0.15
				-0.09	
				+0.01	
				+0.23	
				-0.19	
				-0.06	
				-0.06	

1) 工業用ラウリルベンゼンスルホン酸ナトリウム(検体陰イオン活性剤溶液には、陰イオン活性剤標準液をそのまま使用する)

2) 標準偏差の不偏推定量(σ)

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (\bar{x} - x_i)^2}{(n-1)}}$$

図-2 陰イオン活性剤標準液の濃度(ミリモル)と(σ)との関係

K. 簡便法

分子量の未知の場合には、本法によりミリモル濃度が求められ、%濃度は活性成分の平均分子量を別に測定して求めねばならぬ。分子量の測定を省略する場合には、著者らは二つの簡便法を提案する。これらの簡便法は必ずしもすべての場合に満足すべきものではないが、油の遊離酸含有量を便宜上当量のオレイン酸をもって表わすように、このような簡便法が有用な場合が少なくない。

i) ある一つの界面活性剤を含む混合物または溶液中におけるその界面活性剤の濃度を求めようとする場合、その界面活性剤の既知濃度の溶液をもって、本法の滴定を行なえば、直ちに所要の%濃度を求めることができる。本法以外の滴定法においても、一般にその界面活性剤で滴定液を標定しておけば滴定のみでその%含有量が容易に求められる。

ii) 活性成分含有量(%)をこれに当量の標準界面活性剤の%で表わす。すなわち活性成分の平均分子量を実測する代わりに、たとえばラウリル硫酸ナトリウム、ラウリルベンゼンスルホン酸ナトリウムなど、それぞれ各型の代表的化合物の理論分子量を用いる方法である。

III. 総 括

1. Epton 法を改良して、陰イオン活性剤中の活性成分を迅速、かつ正確に定量する界面活性剤の容量分析法“半微量メチレンブルー分相逆滴定法”を創案した。

2. アルキル硫酸塩類、脂肪酸-N-アルキルタウリンなどの陰イオン活性剤を純粋合成し、本法により分析の結果、実験値はよく計算値と一致することを確かめた。

3. 各型市販陰イオン活性剤の本法による分析数値はn-ブタノール抽出法による定量結果とよく一致することを認めた。

4. 検体陰イオン活性剤溶液の濃度0.3ミリモルまで正確に滴定でき、Epton法(8ミリモル~3ミリモル)、Weatherburn法(8ミリモル~1ミリモル)に比べて著しく低濃度の検体の分析ができ、分析結果も一般に一層正確であり、また従来の方²⁾⁻¹⁶⁾に比べても正確、迅速、簡便である。

5. 活性成分の平均分子量未知の検体ではミリモル濃

度と%濃度を別に求めねばならぬゆえに、これを省略するため、二つの簡便法を提案した。

1953 年 4 月 2 日、日化第 6 年会、同年 10 月 3 日、日本油化学秋期講演大会で一部発表。第 1 回世界界面活性剤会議講演要旨 (1954)

本法は日本油化学協会繊維油剤研究会 (関西支部) に提出 (資料 No. 14, 1956 年), 小森三郎, 榊原清三郎両氏らにより追試され, Epton 法に比し終点見やすく, かつ正確で, 特に着色試料の場合に有効であると報告があり (資料 No. 23, 1956 年), その後同部会「繊維油剤処理迅速分析法」(1959 年 4 月) 中, スルホン酸型陰イオン活性剤分, および硫酸エステル型陰イオン活性剤分の定量法として採択された。分析数値再現性の検討につき, 御助言下さった名古屋大学化学工学科齊藤弘太郎助教授, 東京工業大学, 伊沢計介助教授の両氏に深く謝意を表する。(昭和 34 年 10 月 19 日受理)

文 献

- 1) 伊沢, 木村, 本誌, **9**, 69-72 (1960)
- 2) S.R. Epton, *Trans. Faraday Soc.*, **44**, 226-30, (1948); *Nature*, **160**, 795-6, (1947)
- 3) A.S. Weatherburn, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **28**,

- 233-5 (1951)
- 4) S.A. Miller *et al.*, *J. Appl. Chem.*, **1**, 523-4 (1951)
- 5) W. Kling, F. Puschel, *Melliand Textilberichte*, **18**, 21 (1934)
- 6) G.S. Hartley, D.F. Runnicles, *Proc. Roy. Soc., A*, **168**, 424-40 (1938)
- 7) J. Barr *et al.*, *J. Soc. Chem. Ind.*, **67**, 45-8 (1948)
- 8) W.E. Harper *et al.*, *Soap Sanit. Chemicals*, **24**, (2) 159 (1948)
- 9) P.W.O. Wijga, *Chem. Weekblad*, **45**, 477-80 (1949)
- 10) K. Swanson, R.C. Palmer, *J. Soc. Dyers Colourists*, **66**, 630-2 (1950)
- 11) T. Lewandowski, *Soap*, **29**, (4) 40-52 (1953)
- 12) H. Iwasenko, *Trans. Faraday Soc.*, **44**, 226 (1948); *J. Ass. Off. Agr. Chem.*, **36**, 1165 (1954)
- 13) J.H. Loomer, *Anal. Chim. Acta*, **10**, 147-50 (1954)
- 14) R. House, L. Darragh, *Anal. Chem.*, **26**, 1492-7 (1954)
- 15) R. Wickbold, *Fette u. Seifen*, **54**, 394 (1952); *ibid.*, **57**, 164 (1955)
- 16) E.W. Blank, *Soap*, **34**, (1) 41-4, 107 (1958)

染色に対するイオン性界面活性剤の効果

近 藤 保*・藤 井 光 雄**

The Effect of Ionic Surfactants on the Dyeing

Tamotsu KONDO and Mitsuo FUJII

1. 緒 言

著者の一人¹⁾は先に互いに反対電荷を持つ染料と界面活性剤の混合系の研究を行ない, つぎのような結論を得た。すなわち混合系において一般に染料の量を一定に保っておき活性剤量を順次変えてゆくと, 両者がほぼ当量存在するときには沈殿を生じ, 活性剤量を増せば沈殿が消失する。このとき生じた沈殿は染料と活性剤が化学量論的に結合した複合体であり, 系中の活性剤量が増して複合体に数個の活性剤イオンが結合すれば分散を起こす。また活性剤量がさらに大となりミセルができるようになると複合体は分解して染料イオンが遊離する。しかしミセル表面の強い電界の影響を受け, 染料イオンはミセル表面付近に存在しているものと考えられる。

このように系中に存在する活性剤量の大小, ミセルの有無によって染料の分散状態が異なっているので, おの

おのの状態において繊維の染色を行なえば染着の模様もそれぞれ異なってくるであろう。さらに実用的な意味からイオン性活性剤を染色助剤として使用する際に役立つ知見が得られるものと期待される。本研究はこのような見地からなされたものである。

2. 実 験

2.1 試料 酸性染料としてオレンジ II およびタートラジンを使用した。また直接染料にはコンゴレッド, 塩基性染料にはメチレンブルーおよびメチルグリーンを用いた。染料はいずれも市販特級品をそのまま使用した。

界面活性剤は陽イオン性のものとして臭化ドデシルピリジニウム (DPyBr), 陰イオン性のものとしてはドデシル硫酸エステルナトリウム (SDS) をいずれも自製して用いた。

絹布はアンモニア水中に常温で約 2 hr 浸セキし, 水洗乾燥したものを染色に用いた。モメン布はセッケン液に浸し, 湯浴中で 90°C 付近で約 1 hr 処理し, 冷水で数回

* 武蔵大学根津化学研究所 (東京都練馬区上 1 丁目) Musashi University, Nezu Chemical Laboratory

** 慶応義塾大学工学部 (東京都小金井市小金井) Keio University, Faculty of Engineering