講座

わかり易い公害分析・計測の実際 (13)

第13講 洗 剤

田 中 孝*・日 色 和 夫**

1. はじめに

現在では洗剤と言えば合成洗剤のことであり、石けんの生産量は昭和34年頃をピークとしてその後減少し、逆に合成洗剤の生産量が著るしく増加した。同じ頃、合成洗剤の生産量は石けんと同程度であったが、現在では数倍となっている。滋賀県は琵琶湖の富栄養化防止対策として、昭和55年7月に通称「琵琶湖条例」を制定し、その中でリンを含む家庭用合成洗剤の県内での販売、使用を禁止した。一方、合成洗剤の低リン、又は無リン化が進められ、助剤としてのトリポリリン酸塩に代り合成ゼオライトなどが使用されるようになった。合成洗剤は他の有機化合物とくらべて家庭で広く使われているため、環境水中に流出する割合が大きく、又その使用量が多いこともあって、環境保全の立場からもその分析の必要性は大きい。

合成洗剤の主要成分は界面活性剤であり、それには陰イオン系、陽イオン系、両性イオン系及び非イオン系があり、家庭用合成洗剤では陰イオン系と非イオン系が多く用いられている。

本講座では洗剤の主要成分である界面活性剤のうち、陰イオン系 (ASAA と略す) と非イオン系 (NSAA と略す) のものにつき、公定分析法、(JIS, K 0102 - 19 81) を中心として解説する。NSAA については、年々その生産量が増加し、分析法も新しく JIS 法に採用された。

2. 試料の保存と前処理

界面活性剤は生分解されやすく、採取した試料水の保存状態が悪いと分解が進行し、実際上よりも低値を与える結果となる。河川水や溶存する活性剤の種類に

よって差はあるが、ASAA についての例を図-1 に示した。図-1 の (a) は ASAA が 8.2 ppm 含まれる河川水であり、ASAA の種類は不明である。一方、(b) はきれいな河川水にラウリルベンゼンスルホン酸塩 (LAS と略す) を加え ASAA 濃度を 0.42 ppm とした試料である。ガラス瓶中に入れ、室内 (23~25℃) と冷蔵庫内 (4~6℃) で保存した結果、室内では 2 日後には 50% 以上分解したが、冷蔵庫内では 1 週間後で 10~20% が分解した。一方採取後直ちにクロロホルムの一定量を加えてじゅう分振りまぜたものは、室内で 1 週間放置した場合でも分解率は 10% 以下であり、さらに冷蔵庫中で保存したものは、それより幾分低い分解率を示した。クロロホルムの使用量はなるべく少くするのが

図-1 ASAA の生分解

- (a) : 河川水 (ASAA: 8.2ppm)
 (b) : 河川水 (ASAA: 0.42ppm)
 1 : 室内保存 (23~26℃)
 2 : 冷蔵庫内保存 (4~6℃)

* 大阪工業技術研究所 第5部主任研究官 Takashi TANAKA

** " 環境計測研究室長 Kazuo HIIRO

よい（水に対する溶解度：10g/ℓ，15℃）。採取した試料水はなるべく早く試験することが必要である。

土壌、底質中の界面活性剤は、水分を除去したものから有機溶媒に抽出する方法がとられている。遠心分離（3,000 rpm，10分間）して水を除去した底質の30gを還流冷却器をつけた丸底フラスコ中にとり，メタノール100 mlを入れ，90℃の水浴上で1時間加熱抽出する。ろ紙（No 5 C）で熱時ろ過する。抽出操作を更に2回繰返し，合併した抽出液を水浴上で加熱し，メタノールを蒸発させ，水に溶解して分析試料溶液とする。この方法によるLASの回収率は96%以上である¹⁾。

3. 分離，濃縮

微量ASAAの分離，濃縮にはイオン交換樹脂を用いる方法，溶媒抽出法が用いられている。又NSAAの分析には予めASAA及び陽イオン界面活性剤を除去することが必要である。JIS法では陽イオン交換樹脂と陰イオン交換樹脂を詰めたカラム中を試料水を流すことにより，イオン性活性剤を除去する方法をとっている。

図-2に合成高分子吸着剤（アンバーライトXAD-2）と弱塩基性陰イオン交換樹脂（ダイヤイオンWA-30，Cl形）を使って，微量のASAAとNSAAを濃縮，分離する方法を示した。この方法の検出下限は0.02 ppmであり，回収率は90～100%である²⁾。

図-2 ASAAとNSAAの分離定量操作法

4. 定量方法

4.1 ASAAの定量

水中の微量ASAAの分析法はメチレンブルー吸光度法が広く利用されている。この方法の原理は試料水にメチレンブルー（陽イオン性色素）を加えると，ASAAが存在すれば次に示すようなイオン対を形成して

無電荷となるためクロロホルムなどの有機溶媒によく抽出される。そこで有機溶媒相中のメチレンブルーの青色の濃さを測定して，間接的にASAAを定量する方法である。メチレンブルーの代りにブリリアントグリーン，ビンドシエドラグリーンなど多くの陽イオン性色素が提案されている。又陽イオン性金属キレート錯体（例えば赤色の鉄(II)-フェナントロリン）を用いると，抽出した溶媒（ニトロベンゼン）相の色の濃さを測定すればASAAの吸光度定量が可能であり，溶媒相中の鉄濃度を原子吸光度法で測定すれば間接的にASAAが原子吸光度法で定量できる。

メチレンブルー法によるASAAの定量は，ASAAと同様メチレンブルーとイオン対を作るようなものがあれば，実際より高い定量値が得られる。陰イオンのうち，硝酸，チオシアン酸，よう化物，塩化物イオンなどがメチレンブルーとイオン対を作り多少とも抽出される。しかしこれらのものは定量操作（図-3）に従って，イオン対の抽出操作をアルカリ性で行い，さらに酸性にして洗浄することにより除かれる。陰イオン性の有機物にはこの操作でも除去されないものがあり，メチレンブルー法で定量されるものは，正確にはメチレンブルー活性物質（MBAS）といわれている。

メチレンブルー吸光度法によるASAAの定量操作法を図-3に示す。この試験に使用するガラス器具をASAAで洗った場合は，じゅう分に水洗し，特に活性剤の着きやすいすり合せ部分の洗浄に注意する。定量操作には準備操作があり，この操作でメチレンブルーなど試薬類のクロロホルムによる抽出，精製が，A，B 2個の分液ろ斗について行われる。ろ斗Aに試料水を取り，アルカリ性でASAAをクロロホルムに抽出し，クロロホルム相をろ斗Bに移し，酸性のメチレンブルー溶液でクロロホルム相を洗浄し，共存物を除去する。抽出相をメスフラスコに移す際，ろ斗の脚部に脱脂綿を詰め，クロロホルム中の水分を除去する。定量は0～0.05 mgの標準のLASを段階的にとり，同様の操作で作った検量線から求め

図-3 ASAAの定量操作法*1

る。使用するクロロホルムはトリハロメタンの一種であり、廃液の処理、健康上の害に注意が必要である。

メチレンブルー吸光光度法は準備操作などがあり、操作が繁雑である。この方法にくらべて正確性では少し劣るが、クロロホルムの代りにポリウレタンフォームを使った簡易分析法を図-4に示した。この方法はクリスタルバイオレット（メチレンブルーと同様陽イオン性色素）とLASのイオン対がポリウレタンフォームによく吸着され、試料中のLAS濃度に応じてフォームが紫色に染色される反応を利用したもので、検量線も同様の操作で着色したフォームを用いる。又フォームの紫色がメチルアルコールによくとけるので、その液の吸光度（588nm）を測定してもよい。本法ではクリスタルバイオレットを用いているが、これは青色より

紫色の方が人間の視覚に鋭敏なためである。使用するウレタンフォームはエーテル形で、新しい白色(淡黄色)のものがよく、検出感度は0.5ppmである。

図-4 LASの簡易比色分析操作法

4.2 NSAAの定量

NSAAのJIS分析法(図-5)はテトラシアノコバルト(Ⅱ)酸吸光光度法である。この方法はイオン性界面活性剤によっても、感度は低いが同様の吸収を示す。そこで定量に先だち、共存するイオン性界面活性剤を除去することが必要となってくる。JIS法では、陽イオンと陰イオン交換樹脂を詰めたカラム中を試料水を通してることにより、イオン性界面活性剤を除去しているが、この際試料水に同量のエタノールを添加し、更にエタノール(1+1)でカラムを洗浄する。これはNSAAが水溶液からは特に陽イオン交換樹脂によく吸着されるが、アルコール添加によりほとんど吸着されなくなるためである。検量線用の標準溶液に使用されているNSAAは $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}]$ の酸化エチレンの付加モル数 n が7のものを使っているが、 n の値が小さくなると、又あまり大きくなると吸光度が減少する傾向があるが、付加モル数がこの程度のNSAAが洗剤によく使用されている。

5. おわりに

メチレンブルー法とテトラシアノコバルト(Ⅱ)酸法によるASAAとNSAAの定量法を述べた。界面活性剤には各種のものが、各用途に応じて用いられており、ASAAについても高級アルコール系や直鎖アルキルベンゼン系など各種あり、メチレンブルー法ではこれらの含量が測定されている。より詳細に測定するには、

図-5 NASSの定量操作法 *1

溶媒抽出、加水分解、高速液体クロマトグラフィーなどの方法と組み合わせる必要がある。

文 献

- 1) 田中靖志, 中西弘: 分析化学, **30**, 569 (1981).
- 2) T. Saito, K. Hagiwara: Fresenius Z. Anal. Chem., **312**, 533 (1982).