テトラフェニルホウ素ナトリウム錯塩-紫外吸光光度法による ポリオキシエチレン系非イオン界面活性剤の定量^{*1}

(昭和 44 年 11 月 17 日 受理)

笠井 幸 郎・矢 野 弥・木村 和三郎^{*2}

ポリオキシエチレン (POE) 系非イオン界面活性剤の絶対濃度とエチレンオキシド (EO) 含量定量のための新分析法 “テトラフェニルホウ素ナトリウム錯塩-UV 吸光光度法” を創案した。すなわち検体 POE 系非イオン界面活性剤酸性溶液中、バリウムイオン共存下に過剰のテトラフェニルホウ素ナトリウムを加えて非イオン界面活性剤・バリウム・テトラフェニルホウ素錯塩を生成せしめ、錯塩をろ過、乾燥後精秤し、その一定量を秤取して、アセトニトリル-水 7:3 (v/v) 溶液で定容ビン中 100 ml に溶解し、この液の $\lambda_{\max}$ 267, 275 m μ (テトラフェニルホウ素に基く吸収) における吸光度を測定して、錯塩中のバリウム・テトラフェニルホウ素を定量し、これと錯塩沈殿重量とより検体非イオン界面活性剤絶対濃度を定量する。本法を各種非イオン界面活性剤 (POE ラウリルエーテル $\bar{P}=10.7\sim31.1$; Pluronic L 62, L 64, F 68, L 44, L 84) の分析に適用し良好な結果を得た。また前報において報告した “テトラフェニルホウ素ナトリウム錯塩-逆滴定法” に比べ少量の試料 (10 mg 程度) まで正確に定量できることを認めた。

1 緒 言

前報¹⁾において著者らはテトラフェニルホウ素ナトリウム (以下 NaTPB と略す) を用いる POE 系非イオン界面活性剤の定量法について報告した。すなわち NaTPB は酸性溶液中、バリウムイオン共存下に POE 系非イオン界面活性剤と定量的に反応して、非イオン界面活性剤・バリウム・テトラフェニルホウ素錯塩を生成する。このような事実に基づき、検体非イオン界面活性剤酸性溶液中、バリウムイオン共存下に過剰の NaTPB を加えて、錯塩を生成せしめ、この過剰の NaTPB を第四級アンモニウム塩標準液で逆滴定し、検体非イオン界面活性剤との錯形成に消費された NaTPB 量を求め、これと生成した錯塩沈殿重量から検体非イオン界面活性剤の絶対濃度を定量する方法について報告した。本法では、生成した錯塩沈殿の一部を秤取して、これを一定量の溶剤に溶解し、テトラフェニルホウ素 (以下 TPB と略す) の特性吸収を利用して錯塩中のバリウム (1/2)・テトラフェニルホウ素 (以下 1/2 Ba・TPB と略す) を定量し、これと錯塩沈殿重量とより検体非イオン界面活性剤絶対濃度を定量する方法について検討し良好な結果を得た。また前報¹⁾において報告した “テトラフェニルホウ素ナトリウム錯塩-逆滴定法” よりも少量の試料まで正確に定量できることを認めた。TPB の紫外特性吸収については、すでに Pflaum ら²⁾によって 266 m μ と 274 m μ に極大吸収を有することが報告されており、Pflaum らはカリウムを NaTPB で KTPB として沈殿させ、これをアセトニトリル-水 7:3 (v/v) 溶液の一定量に溶解し、この吸収を利用して定量したが、非イオン界面活性剤・バリウム・TPB 錯塩も非イオン界面活性剤の種類に関係なく 267 と 275 m μ に極大吸収を有することが明らかとなったので、これを定量に利用した。また錯塩はジメチルホルムアミドに可溶であることが Seher³⁾によって報告されているが、KTPB

同様アセトニトリル-水 7:3 の混合溶剤に可溶であることを認め、本報ではこれを溶剤に用いた。以下実験について記す。

2 実 験

2.1 試薬および供試非イオン界面活性剤

2.1.1

1) 1/40mol/l NaTPB 約 9 g の NaTPB (ドータイトカリポール・同仁薬化学) をイオン交換水 (以下純水と略す) に溶かし 1 l とし、この液に 2 g の水酸化アルミニウムを加えてよくふりまぜ、ろ過して澄明な溶液としたものを用いる。

2) 10% 塩化バリウム水溶液

3) 0.1 N 塩酸

4) 70% アセトニトリル水溶液：アセトニトリル (和光純薬、試薬 1 級)-水 7:3 (v/v) 溶液

2.1.2 供試非イオン界面活性剤 供試非イオン界面活性剤は表 1 に示すとおり、前報¹⁾とまったく同じものを用いた。なおこれらはいずれも有効成分 100% である。

2.2 分析操作

検体非イオン界面活性剤の有効成分 10~100 mg 相当量を 100 ml ビーカーに秤取し (e mg), 純水 10 ml を加えてとかし、10% 塩化バリウム 1 ml を加える。次に 0.1 N 塩酸で pH 3 に調整後、1/40 mol/l・NaTPB 20 ml をかきまぜながら徐々に加える。添加後生成した錯塩をあらかじめ精秤した G 4 ガラスフィルターでろ過する。ビーカー および 沈殿は全量 20 ml の純水で洗浄する。ろ取した沈殿はガラスフィルターとともに 60°C で 3 時間真

表 1 供試非イオン界面活性剤

非イオン界面活性剤	略 号
POE ノニルフェニルエーテル ($\bar{P}=11.3$)	NP 11.3
POE ノニルフェニルエーテル ($\bar{P}=26.6$)	NP 26.6
POE ラウリルエーテル ($\bar{P}=10.7$)	LA 10.7
POE ラウリルエーテル ($\bar{P}=15.7$)	LA 15.7
POE ラウリルエーテル ($\bar{P}=20.7$)	LA 20.7
POE ラウリルエーテル ($\bar{P}=25.7$)	LA 25.7
POE ラウリルエーテル ($\bar{P}=31.1$)	LA 31.1
Pluronic L 62	PL 62
Pluronic L 64	PL 64
Pluronic F 68	PF 68
Pluronic L 44	PL 44
Pluronic L 84	PL 84

*1 本報を「界面活性剤分析法の研究 (第 27 報)」とする。前報, 工化, 72, 912 (1969)。

*2 Yukio KASAI, Wataru YANO, Wasaburo KIMURA 鈴鹿工業高等専門学校：三重県鈴鹿市白子町。

1) 笠井, 矢野, 木村, 工化, 72, 912 (1969)。

2) R. F. Pflaum, L. C. Howick, *Anal. Chem.*, 28, 1542 (1956)。

3) A. Seher, *Fette-Seifen Anstrichmittel*, 63, 617 (1961)。

空乾燥し精秤後 (P mg), その 15 mg 程度を 100 ml 定容ビンに精秤して正確にとり (P' mg), 70% アセトニトリル水溶液に溶解して一定量とする。この液の $\lambda_{\max}$ 267, 275 m μ における吸光度を測定し (E), 錯塩中の 1/2 Ba $\cdot$ TPB 量を求め, これより検体非イオン界面活性剤の絶対濃度を算出する。

2.3 計算式

e = 試料供試量 (mg)

P = 錯塩沈殿重量 (mg)

P' = UV 測定に供試した錯塩沈殿重量 (mg)

E = 錯塩 P' mg 70% アセトニトリル水溶液の吸光度

C = 錯塩 P' mg 中の 1/2 Ba $\cdot$ TPB の重量 (mg)

X = 非イオン界面活性剤有効成分量 (%)

とすれば

$$C = \frac{E_{267} + 0.120}{0.0886} \quad (\text{mg})$$

あるいは

$$C = \frac{E_{275} + 0.118}{0.0568} \quad (\text{mg})$$

$$X = \frac{P - \frac{P \times C}{P'}}{e} \times 100$$

2.4 検量線

NP 11.3, NP 26.6, LE 15.7, LA 31.1, PL 62, PF 68 のおのの試料のバリウム・TPB 錯塩および NaTPB-70% アセトニトリル水溶液の島津自記分光光度計 SV-50 を用いて測定した UV 吸収スペクトル (B-吸収帯) を図 1 に示す。図からも明らかなようにいずれも非イオン界面活性剤の種類に関係なく, 267 m μ と 275 m μ に極大吸収を有し, NaTPB と比較しても 深色移動はほとんど認められない。

そこで前報¹⁾にしたがい各種非イオン界面活性剤の錯塩を生成させ, 溶液中の過剰の NaTPB を第四級アンモニウム塩標準液で逆滴定することにより錯塩中の 1/2 Ba $\cdot$ TPB を定量し, この錯塩を用いて, 70% アセトニトリル水溶液を溶剤とし, $\lambda_{\max}$ 267 m μ , $\lambda_{\max}$ 275 m μ における吸光度を測定し, 1/2 Ba $\cdot$ TPB の濃度 (mg/100 ml, mmol) と吸光度の関係をプロットした。結果は図 2 に示

図 1 各種非イオン界面活性剤-バリウム-TPB 錯塩の吸収スペクトル

1): NaTB 10.6 mg/100 ml, 2): NP 11.3 錯塩 19.7 mg/100 ml, 3): NP 26.6 錯塩 12.7 mg/100 ml, 4): LA 31.1 錯塩 11.2 mg/100 ml, 5): LA 15.7 錯塩 10.1 mg/100 ml, 6): PL 62 錯塩 10.7 mg/100 ml, 7): PF 68 錯塩 8.0 mg/100 ml, 溶媒: 70% アセトニトリル水溶液

図 2 1/2 Ba $\cdot$ TPB 濃度と吸光度の関係

○: NP 11.3, ●: NP 26.6, △: LA 15.7, ▲: LA 31.1, □: PL 62, ■: PF 68

ように, ラウリルアルコール EO 付加体および Pluronic では $\lambda_{\max}$ 267, 275 m μ における濃度と吸光度の関係はいずれの付加モル数のものについても次の式で示されるように直線となる。

濃度 mg/100 ml の場合

$$E_{267} = 0.0886 C - 0.120$$

$$E_{275} = 0.0568 C - 0.118$$

濃度 mmol の場合

$$E_{267} = 34.4 C - 0.120$$

$$E_{275} = 22.1 C - 0.118$$

したがってこれを検量線として錯塩中の 1/2 Ba $\cdot$ TPB を定量することができる。ノニルフェノール EO 付加体については, 1/2 Ba $\cdot$ TPB 濃度と吸光度の関係は, この直線からはずれ, 直線性も示さない。これはノニルフェノール自身の吸収が影響するものと考えられる。

2.5 錯塩の溶剤に対する溶解度

吸光度測定用の溶剤を選定するために, LA 15.7 錯塩を用いて各種溶剤に対する溶解度をしらべた。溶解度の測定は Vold の装置⁴⁾を用いて, 20°C で錯塩の飽和溶液を調製し, この液の一定量

表 2 錯塩 (LA 15.7・バリウム・TPB) の各種溶剤に対する溶解度

溶 剤 ^{a)}	溶 解 度 (mg/100 ml)	測定法 (20°C)
メタノール	7.3	UV法 (275) ^{b)}
エタノール	11.9	" (275)
2-プロパノール	13.2	" (275)
ヘキサシン	25.9	" (280)
シクロヘキサシン	27.1	" (280)
イソオクタシン	17.5	" (256)
クロロホルム	14.6	" (273)
四塩化炭素	4.2	" (277)
アセトン	41.4	重量法
ジオキサシン	38.2	UV法 (275)
アセトニトリル	342	" (275)
アセトニトリル-水 7:3 (v/v)	424	" (275)
アセトニトリル-水 5:5 (v/v)	265	" (275)
ジメチルホルムアミド	>2000	重量法
ジメチルホルムアミド-水 7:3 (v/v)	657	UV法 (276)

a) いずれも和光純薬製, 試薬 1 級品

b) 極大吸収および測定波長 (m μ)

4) 日本化学会編, “実験化学講座 (第 5 巻) 熱的測定および平衡”, 丸善 (1958) p. 401.

を取って UV 法あるいは重量法によって溶解度を測定した。結果は表 2 に示すごとくアルコール、炭化水素、ハロゲン化炭化水素など UV 測定用溶剤としてよく用いられるものにはほとんど溶けず、アセトン、ジオキサンにわずかに溶け、アセトニトリル、ジメチルホルムアミドのような含窒素極性溶媒には可溶である。中でもジメチルホルムアミドに最もよく溶け、アセトニトリルでは 100% のものより 70% 水溶液の方が溶解度は大である。また表に示していないが、このものの水に対する溶解度は UV 法では測定できない程度の微量であった。

そこで本法に用いる溶剤としては溶解度の点から考えるとジメチルホルムアミドがよいが、UV 測定用の溶剤としては適当でなく、70% アセトニトリル水溶液が最も良好であることを認め、これを用いることにした。

2・6 各種非イオン界面活性剤の分析

本法では $\lambda_{\max}$ 267 および 275 m μ いずれの波長で測定することによっても定量することができるが、表 3 に 267 m μ で測定した各種非イオン界面活性剤（ラウリルアルコール各種 EO 付加体、Pluronic）の分析結果を示す。表からも明らかなように、供試量 100 mg ではいずれの試料についても理論値 100% に近い良好な値が得られることを認めた。さらに LA 10.7 と LA 20.7 については、50~5 mg の少量を供試して定量した。供試量 5 mg では秤量誤差が大きくなり、分析値もバラツキが大きくなった。

表 3 各種非イオンの界面活性剤の分析結果

非イオン 活性剤	供試量 (e mg)	錯塩 沈殿重量 (P mg)	UV測定供試 錯塩沈殿重量 (P' mg)	吸光度 ($E, \lambda_{\max}$ 267 m μ)	分析値 (%)
LA10.7	100.5	218.8	15.8	0.646	99
	"	218.2	14.6	0.588	98
	50.2	108.0	16.2	0.664	98
	"	106.5	14.9	0.590	98
	20.1	42.8	14.8	0.581	99
	"	43.7	15.3	0.623	99
	10.0	21.1	16.0	0.640	98
LA15.7	"	22.6	13.9	0.562	100
	5.0	11.3	11.3	0.449	98
	"	10.4	10.4	0.387	94
	99.8	231.0	14.5	0.601	102
	"	232.1	15.5	0.663	100
LA20.7	101.4	244.6	17.0	0.764	100
	"	242.9	15.5	0.678	100
	50.7	122.0	15.5	0.676	101
	"	120.7	14.4	0.616	101
	10.1	24.5	16.2	0.719	101
	"	23.4	14.6	0.627	98
	5.0	11.5	11.5	0.472	96
LA25.7	"	12.2	12.2	0.498	104
	100.0	239.1	13.8	0.594	100
	"	238.5	15.7	0.700	98
LA31.1	98.7	239.4	16.2	0.721	101
	"	240.7	15.8	0.715	99
PL 62	100.3	200.3	14.5	0.526	99
	"	198.9	14.7	0.534	99
PL 64	100.1	207.7	12.9	0.485	98
	"	209.2	15.0	0.587	98
PF 68	100.0	243.0	14.3	0.629	99
	"	241.3	15.1	0.671	99
PL 44	100.5	216.4	17.2	0.705	99
	"	215.2	15.7	0.628	99
PL 84	100.7	219.8	14.4	0.580	99
	"	221.6	15.2	0.620	99

供試非イオン界面活性剤・有効成分 100%

供試量 10 mg 以上では 2 回の測定値のバラツキも小さく、良好な値が得られ、本法では 10~100 mg 程度の供試量が適当であり、この範囲内では理論値に対し $\pm 2\%$ 程度の精度で定量できることを認めた。

2・7 EO 含量の定量

前報¹⁾ 同様、供試非イオン界面活性剤と結合した TPB 量から検体中の EO 含量を次の式より求めることができる。

P = 錯塩沈殿重量 (mg)

P' = UV 測定に供試した錯塩重量 (mg)

E = 錯塩 P' mg の 70% アセトニトリル水溶液の吸光度

C = 錯塩 P' mg 中の 1/2 Ba·TPB の重量

C' = 錯塩 P' mg 中の 1/2 Ba·TPB の mmol 数

とすれば

$$C' = \frac{E_{267} + 0.120}{34.5}$$

あるいは

$$C' = \frac{E_{275} + 0.118}{22.0}$$

$$\text{EO 含量 (\%)} = \frac{\frac{P \times C'}{P'} \times R \times 44}{P - \frac{P \times C}{P'}} \times 100$$

ただし $R = \text{EO/TPB}$, 一般に 5.5 を用いる (前報¹⁾ 参照)。

表 3 に示した $\lambda_{\max}$ 267 m μ で測定したラウリルアルコール EO 各種付加体について上式より算出した EO 含量を表 4 に示す。表からも明らかなように実測値は計算値にほぼ一致する。

表 4 EO 含量の定量

非イオン界 面活性剤	供試量 (e mg)	錯塩 沈殿重量 (P mg)	UV測定供 試錯塩量 (P' mg)	吸光度 ($E, \lambda_{\max}$ 267 m μ)	EO 含量 (%)	
					実測値 ^{a)}	計算値
LA10.7	{	100.5	218.8	15.8	73	72
		"	218.2	14.6	73	"
LA15.7	{	99.8	231.0	14.5	78	79
		"	232.1	15.5	81	"
LA20.7	{	101.4	244.6	17.0	87	83
		"	242.9	15.5	85	"
LA25.7	{	100.0	239.1	13.8	85	86
		"	238.5	15.7	88	"
LA31.1	{	98.7	239.4	16.2	87	88
		"	240.7	15.8	90	"

a) $R = 5.4$ として算出した (25℃ で錯塩生成)。

3 総 括

1) POE 系非イオン界面活性剤は酸性下、バリウムイオン共存下に NaTPB と定量的に錯塩を生成するが、この錯塩は $\lambda_{\max}$ 267, 275 m μ に極大吸収を有する。この事実に基づき、錯塩沈殿重量と、錯塩溶液の吸光度を測定することより、POE 系非イオン界面活性剤の絶対濃度を正確に定量する方法を考案した。

供試量 10~100 mg の範囲で正確に定量できる。

錯塩の溶剤として 70% アセトニトリル水溶液が適当である。

ノニルフェノール系非イオン界面剤には適用できない。

2) 本法により非イオン界面活性剤中の EO 含量を求めることができる。

(1966 年 4 月 1 日, 日本化学会第 18 年会一部講演)