p-t-オクチルフェノールを液膜中に添加した アニオン界面活性剤選択性電極

(1980年6月23日受理)

原 博一・岡崎 敏・藤永 太一郎*

1 緒 言

既報¹⁾において著者らは、被覆白金線型のアニオン界面活性剤選択性電極を作製し、ミセル形成濃度測定への応用の可能性を示した。しかしこの電極は、他の同種の電極の場合と同様に無機アニオンの妨害が比較的大きいことが欠点であった。

著者らは、アルキルベンゼンスルホン酸の一種である *p-t*-オクチルフェノールに対するアルキルフェノールの効果を検討した結果、*p-t*-オクチルフェノールの液膜中への添加により、過塩素酸イオンをはじめとする無機アニオンの妨害が大きく減少することを見いだした²⁾。さらにフェノール類添加による有機スルホン酸イオンに対する選択性的特異的向上効果が、フェノール類とスルホン酸との間における水素結合の生成に基づくものであることを明らかにした。今回、このフェノール類の効果の応用として、*p-t*-オクチルフェノールを液膜中に添加したドデシルスルファートイオン選択性電極を作製し、その応答性、とくに選択性について検討するとともに、アニオン界面活性剤の電位差滴定のための指示電極としての応用についても検討した。また本電極の膜電位に対する pH の影響についても調べた。

2 実 験

硫酸ドデシルナトリウムは半井化学製難溶性タンパク質研究用特製試薬を、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムは和光純薬製 ABS 測定用標準品を用いた。*p-t*-オクチルフェノール(*p*-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)フェノール)は一級試薬を石油エーテルで1回再結晶したものを用いた。その他の試薬はすべて特級試薬をそのまま使用した。

イオン交換液は *o*-ジクロロベンゼンに、 $10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ のヘキサデシルトリメチルアンモニウム=ドデシル=スルファートと、 0.5 mol dm^{-3} の *p-t*-オクチルフェノールを溶解させたものを用いた。本イオン交換液をコーニング社製液膜型電極 (No. 476235) に保持させてイオン電極とした。膜電位の測定はオリオン社製 801 型デジタルイオンメーターを用い、溶液をかきまぜながら室温 (21°C) で行なった。滴定剤は $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ヘキサデシルト

リメチルアンモニウム=プロミド水溶液を用い、pH の調節には塩酸と水酸化ナトリウムを用いた。

3 結果と考察

3.1 応 答 性

ドデシルスルファートイオンの、 $2 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ から $3 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ の試料溶液に対し、電極は勾配 60 mV で直線的に応答した。図 1 に検量線を示した。濃度が $5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ 以上の試料溶液に対しては、その応答はしばしば遅く再現性も悪かった。これはドデシルスルファートイオンミセルによる液膜中の *p-t*-オクチルフェノールの水相への可溶化に基づくものと考えられる。21°C における臨界ミセル濃度 (CMC) を電気伝導度法で測定したところ $7 \sim 8 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ となり、本電極の場合には CMC に対応した明確な屈曲点を得るのが困難であった。応答速度は測定濃度範囲で 10 分以内であった。

3.2 選 択 性

本電極の選択係数を個別溶液法と混合溶液法によって求め³⁾、

Fig. 1 Potentiometric response curve for dodecyl sulfate ion

Membrane: 0.01 mol dm^{-3} Hexadecyltrimethylammonium dodecyl sulfate + 0.5 mol dm^{-3} *p-t*-octylphenol in *o*-dichlorobenzene.

3) G. J. Moody, J. D. R. Thomas 共著, 宗森 信, 日色和夫訳, “イオン選択性電極”, 共立出版 (1977) p. 12.

* 京都大学理学部化学教室, 606 京都市左京区北白川追分町

1) T. Fujinaga, S. Okazaki, H. Freiser, *Anal. Chem.*, 46, 1842 (1974).

2) T. Fujinaga, S. Okazaki, H. Hara, *Chem. Lett.*, 1978, 1201.

Table 1 Selectivity coefficients K^{pot} of dodecyl sulfate electrode

Interferent anion	K^{pot}	
	Separate solution method ^{a)}	Mixed solution method ^{b)}
SO_4^{2-}	$<10^{-3}$	$<10^{-4}$
Cl^-	$<10^{-3}$	$<10^{-4}$
Br^-	$<10^{-3}$	$<10^{-4}$
BrO_3^-	$<10^{-3}$	$<10^{-4}$
NO_3^-	$<10^{-3}$	$<10^{-4}$
ClO_3^-	$<10^{-3}$	$<10^{-4}$
I^-	$<10^{-3}$	$<10^{-4}$
SCN^-	$<10^{-3}$	$<10^{-4}$
ClO_4^-	$<10^{-3}$	$<10^{-4}$
$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$	$<10^{-3}$	—
$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OSO}_3^-$	1.0×10^{-2}	—
$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{OSO}_3^-$	2.4×10^{-1}	—
$\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{OSO}_3^-$	11 ^{c)}	—
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_3^-$	2.7×10^{-1}	—
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$	13	—

a) $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ Interferent anion. b) Mixture of $10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ dodecyl sulfate and $10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$ interferent anion. c) $10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$.

その結果を表1に示す。無機アニオンの妨害はほとんどみられず、混合溶液法の場合にはイオン強度の増加によるドデシルスルファートイオンの活量の減少が観測された。アルキルスルファートイオン同族体についてはその炭素数の増加とともに抽出性が増し、そのためドデシルスルファートイオン電極に対する妨害が大きくなることが知られている⁴⁾。その選択係数値については、ニトロベンゼンを液膜溶媒とした場合とほぼ同程度であり⁵⁾、*p*-*t*-オクチルフェノールの添加はアルキルスルファートイオン相互の選択性に対して大きな影響は与えなかった。またドデシル基を同じくするイオン間では、ドデカンスルホン酸イオン<ドデシルスルファートイオン<ドデシルベンゼンスルホン酸イオンの順に妨害が大きくなったが、これは分子量増加の順と一致した。

3.3 滴定への応用

カチオン界面活性剤との沈殿生成反応を利用したアニオン界面活性剤の電位差滴定法については、多くの検討がなされている⁴⁾⁶⁾⁹⁾。本法によれば、硫酸ドデシルナトリウム単独溶液に対し、1%以内の誤差でその濃度を決定することができる。また混合系の場合でも図2の曲線(a)に示すように、沈殿の溶解度積に差がある場合には分別滴定が可能である。沈殿の溶解度積に差がない場合には、曲線(b)のようにそれらの含量に対して当量点が現われる。

Fig. 2 Potentiometric titration curves with $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ hexadecyltrimethylammonium bromide

- (a) : 2.0 ml Sodium dodecyl sulfate + 5.0 ml sodium octyl sulfate
(b) : 2.0 ml Sodium dodecylbenzenesulfonate + 5.0 ml sodium dodecyl sulfate

Fig. 3 Effect of pH on electrode potentials

pH was controlled by hydrochloric acid and sodium hydroxide. ($M = \text{mol dm}^{-3}$)

Membrane : 0.01 mol dm^{-3} Hexadecyltrimethylammonium dodecyl sulfate + 0.5 mol dm^{-3} *p*-*t*-octylphenol in *o*-dichlorobenzene.

3.4 pH の影響

膜電位に対する pH の影響を検討した結果を図3に示す。原液の pH は 5.2~5.5 であり、それより酸性側では pH 3 まで電位はほぼ一定であった。一方、アルカリ側では水酸化物イオンの妨害により電位は大きく低下し、その度合はドデシルスルファートイオン濃度が低いほどいちじるしかった。本電極の場合、液膜中の *p*-*t*-オクチルフェノールの存在が水酸化物イオンの妨害を助長する働きをしているものと思われる。

本研究は京都大学付属機器分析センターにおいて行なわれたこ

- 4) N. Ciocan, D.F. Anghel, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 290, 237(1978).
- 5) A. Yamauchi, T. Kunisaki, T. Minematsu, Y. Tomokiyo, T. Yamaguchi, H. Kimizuka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 51, 2791(1978).
- 6) C. Gavach, C. Bertrand, *Anal. Chim. Acta*, 55, 385 (1971).
- 7) 片岡正光, 神原富民, 分析化学, 23, 1081(1974).
- 8) N. Ciocan, D.F. Anghel, *Anal. Lett.*, 9, 705(1976).
- 9) S.H. Hoke, A.G. Collins, C.A. Reynolds, *Anal. Chem.*, 51, 859(1979).

とを記し, 感謝の意を表する。また研究費の一部は文部省科学研究費補助金によった。

Special Article on

Sensors in Chemistry —Note—

Anionic Surfactant Selective Electrode with Liquid Membrane Containing *p-t*-Octylphenol as an Additive

Hirokazu HARA, Satoshi OKAZAKI and Taitiro FUJINAGA

*Department of Chemistry, Faculty of Science, Kyoto University ;
Sakyo-ku, Kyoto-shi 606 Japan*

An electrode having as active substance, hexadecyltrimethylammonium dodecyl sulfate ($10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$) and *p-t*-octylphenol (0.5 mol dm^{-3}) in *o*-dichlorobenzene, responds to dodecyl sulfate anion with a slope of 60 mV/decade in the $2 \times 10^{-6} \sim 3 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ concentration range. Common inorganic anions do not interfere owing to the presence of *p-t*-octylphenol. This electrode enables the potentiometric titration of anionic surfactants. The differential titration of binary mixture of alkyl sulfates is also feasible, while only a total amount can be estimated in the case of the mixture of dodecyl sulfate and dodecylbenzenesulfonate. Effect of pH on the electrode potentials is examined. The interference of hydroxide ion is significant when the concentration of dodecyl sulfate ion becomes lower than $10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$.