

ポリオキシエチレン非イオン界面活性剤の抽出滴定

坪 内 正 弘

(化学)

Extraction-Titration of Poly (oxyethylene) Non-ionic Surfactants

Masahiro TSUBOUCHI

Chemistry

Abstract. The solvent extraction of poly (oxyethylene) non-ionic surfactants with sodium hydroxide and sodium tetraphenylborate has been studied, and a method developed for the determination of non-ionic surfactants by two-phase titration. The non-ionic surfactants can trap sodium ions in its spirals and be extracted into dichloroethane from 0.2-2M sodium hydroxide, as an ion-pair with tetraphenylborate, but any anionic surfactant in the mixture is not extracted. The extracted non-ionic surfactant-sodium-tetraphenylborate complex is decomposed by the zephiramine used as titrant and zephiramine-tetraphenylborate ion-pair is formed in the organic phase. The volume of titrant required is proportional to the amount of non-ionic surfactant present in the sample solution, indicating that the non-ionic surfactant is stoichiometrically extracted. The volume needed for the same weight of poly (oxyethylene) non-ionic surfactant is almost constant, about 5.1ml of 2×10^{-4} M zephiramine per mg of non-ionic surfactant. A hydrophobic indicator system was used. The method is valid only when the concentration of anionic surfactant in the sample solution is lower than 1×10^{-4} M.

イオン性界面活性剤は、多くの場合二相滴定法で定量することができる。陽イオン界面活性剤に対しては陰イオン界面活性剤で滴定し、陰イオン界面活性剤には陽イオン界面活性剤を用いる。これはイオン性界面活性剤が、反対電荷をもつ大きなイオンとイオン会合性化合物を形成しやすいためである。したがって、二相滴定するとき、陰イオン界面活性剤と同様にイオン対を形成して有機溶媒に抽出されやすいもの、たとえばテトラフェニルホウ酸ナトリウムを滴定剤として用いることもできる。また、陽イオン界面活性剤のかわりにテトラフェニルホスホニウム塩やテトラフェニルアルソウニウム塩を用いることもできる。ところが、非イオン性界面活性剤の場合には、電荷をもたない中性の分子であるために、イオン会合性分子の形成とい

う二相滴定の原理を適用することができない。かといって他に特異な化学的反応性をもち合わせているわけでもない。このような理由で、そのままの状態では二相滴定によっては定量することはできないが、水溶液中においてイオンのような電荷を帯びた状態を作り出すことができると、二相滴定の原理を応用できる可能性がある。非イオン界面活性剤もその名の通り界面活性剤であり細長い分子であり、とりわけポリオキシエチレン非イオン界面活性剤は、工業方面のみならず日常家庭で使用する洗剤やシャンプーの成分として非常に広く使われている。このポリオキシエチレン非イオン界面活性剤は、水溶液中においてスピラル構造^{1, 2)}をしている。このスピラル構造の中に金属陽イオンをとり込むことができる。金属イオンをとり込んだポリオキシエチレン非イオン界面活性剤は、分子全体としてはあたかも陽イオンのような働きをしてある種の陰イオンと沈殿を生じたり、有色の陰イオンを吸着したりする場合がある。このように、金属イオンをとり込むという現象を利用すると、ポリオキシエチレン非イオン界面活性剤の定量法として、重量法、分光光度法、あるいは滴定法も考えられる。しかし、スピラル構造の中に金属陽イオンをとり込んで生成した錯合体も陽イオンであるから、イオン性界面活性剤と共存すると定量することはできない。陰イオン界面活性剤が共存すると、非イオン界面活性剤—金属イオン—陰イオン界面活性剤という系からなるイオン会合体を形成するからである。ポリオキシエチレン非イオン界面活性剤は、通常単独で用いられることは少なく、一般家庭用洗剤にしても、陰イオン系界面活性剤と混合して用いられる場合が多い。製品のみならず、下水にしても非イオン界面活性剤のあるところたいていは陰イオン界面活性剤が存在すると想定される。陰イオン界面活性剤の共存下で、ポリオキシエチレン非イオン界面活性剤を定量するには、金属イオンをとり込んだポリオキシエチレン非イオン界面活性剤錯体が安定であって、しかも陰イオン界面活性剤からの影響を受けないような条件あるいは反応試薬が必要である。そのような条件を満足するような反応試薬を見出すことはできなかったが、ポリオキシエチレン非イオン界面活性剤をテトラフェニルホウ酸塩と置きかえることによって、陰イオン界面活性剤の影響を受けないような条件を設定することができた。

ポリオキシエチレン非イオン界面活性剤の間接二相滴定

試薬類の調整：ポリオキシエチレン非イオン界面活性剤として使用したものは次のとおりである。トリトン X-100, トリトン X-405, ポリエチレングリコールモノ—p—イソオクチルフェニルエーテル, ポリエチレンラウリルアルコールエーテル, ポリエチレンソルビタンモノパルミチン酸塩のそれぞれを水に溶かした。これらの非イオン界面活性剤の平均重合度は8~10であるが、トリトン X-405だけは40である。陽イオン界面活性剤としてのゼフィラミン（テトラデシルジメチルベンジルアンモニウムクロリド）, および抽出剤としてのテトラフェニルホウ酸ナトリウムは80℃で乾燥したのち水に溶かした。指示薬としてのピクトリアブルー B（カラーインデックス44045, $C_{33}H_{32}N_3Cl$ ）はエタノールに溶かして0.01%の溶液を作成した。緩衝溶液

は、0.3M リン酸二水素ナトリウムと0.05M ホウ酸ナトリウムの混合液に 6 M の水酸化ナトリウム溶液を滴下して pH 9 に調整した。

ポリオキシ非イオン界面活性の抽出二相滴定実験：ポリオキシエチレン非イオン界面活性剤 (10ml 中に0.2～2 mg) と陰イオン界面活性剤 (ドテシル硫酸ナトリウム, ドデシルベンゼン硫酸ナトリウム, ビス (2-エチルヘキシル) -スルホサクシネート, 10^{-4} M 以下) との混合溶液10ml を分液ロートにとり, 6 M の水酸化ナトリウムを 2 ml, 2×10^{-3} M のテトラフェニルホウ酸ナトリウムを 5 ml, さらに10ml のジクロロエタンを加えてよく振り混ぜる。放置して水相と有機相が分離したのち, ロ紙を通してジクロロエタン層を流し出す。ジクロロエタン層に混入している微少な水滴を除くためである。この分離したジクロロエタン溶液の中から 5 ml をとって三角フラスコに移し, 5 ml の緩衝溶液とビクトリアブルー B 指示薬を 2 滴加える。この混合液をよく振り混ぜながら, 2×10^{-4} M のゼフィラミン溶液で滴定する。ジクロロエタン相の色が, 青色 (極大吸収波長は615nm) から赤色 (極大吸収波長は505nm) に変った点を滴定終点とする。同様に処理した試薬ブランクを滴定する。試薬ブランクの滴定に要する 2×10^{-4} M ゼフィラミン溶液の量は約0.6ml 程度である。この試薬ブランクを滴定するのに必要な滴定剤の量は, 共存する陰イオン界面活性剤による影響はない。

ポリオキシエチレン非イオン界面活性剤の抽出機構

ポリオキシエチレンポリマーの12単位について1ヶのバリウムイオンをとり込むことが報告されている。このとり込み反応は、非イオン界面活性剤がアルキル基をもっているか、あるいはアルキルアシル基をもっているかということには関係ない。実験してみると、ポリオキシエチレン非イオン界面活性剤は、バリウムイオンのみならずナトリウムイオンもまたそのスピラル構造の中にとり込むことがわかった。ナトリウムイオンをとり込んだポリオキシエチレン非イオン界面活性剤は、分子全体としては陽イオンの性質を示し、会合性の強い陰イオンとイオン対を形成する。0.2～2 M の水酸化ナトリウム水溶液から、ポリオキシエチレン非イオン界面活性剤はテトラフェニルホウ酸陰イオンとイオン対を形成してジクロロエタン中へ抽出される。非イオン界面活性剤と共存する陰イオン界面活性剤は抽出されない。ポリオキシエチレン非イオン界面活性剤とナトリウムイオンからなる錯陽イオンは、陰イオン界面活性剤とイオン対を形成して抽出される可能性はある。しかしテトラフェニルホウ酸陰イオンが共存すると、陰イオン界面活性剤とのイオン対は生成しないし、抽出もされない。これは、陰イオン界面活性剤にくらべてテトラフェニルホウ酸陰イオンの方がイオン会合性が強く、また親油性の強いイオンであるためと推定される。この抽出過程で、共存する陰イオン界面活性剤は、ポリオキシエチレン非イオン界面活性剤から分離することができる。陰イオン界面活性剤は水相中にそのまま残り、ポリオキシエチレン非イオン界面活性剤はジクロロエタン相へナトリウムイオンとテトラフェニルホウ酸陰イオンをともなって移動する。ただ、テトラフェニルホウ酸ナトリウム

自体も、少しではあるが単独でジクロロエタンに溶解する。そのために試薬ブランクの滴定が必要である。この抽出液をゼフィラミンで滴定すると、ポリオキシエチレン非イオン界面活性剤—ナトリウムイオン—テトラフェニルホウ酸陰イオンからなるイオン会合体は分解されて、ゼフィラミン陽イオンとテトラフェニルホウ酸陰イオンからなるイオン対が新たに形成され、これはジクロロエタン相に抽出される。この理由は、ナトリウムをとり込んだポリオキシエチレン非イオン界面活性剤の陽イオンとしてのイオン対形成能は、ゼフィラミン陽イオンのイオン対形成能よりも弱いからであろう。したがって、滴定の進行にともなって、非イオン界面活性剤はジクロロエタン相から水相中へ放出されることになる。抽出液中のポリオキシエチレン非イオン界面活性剤とテトラフェニルホウ酸陰イオンは当量関係にあるから、テトラフェニルホウ酸陰イオンとイオン対を生成するのに必要なゼフィラミン滴定剤の消費量から、間接的に非イオン界面活性剤の量がわかる。指示薬として加えてあるビクトリアブルー B は、単独で存在するときは赤色であるが、イオン対を形成すると青色にかわる。指示薬であるから、加えられている量はわずかであるが、滴定をするまえには、このビクトリアブルー B は余分にあるテトラフェニルホウ酸陰イオンとイオン対を形成してジクロロエタン相にあり、したがってジクロロエタン相は青色を示している。滴定が進行してテトラフェニルホウ酸陰イオンとゼフィラミン陽イオンのイオン対が形成され、最後にはビクトリアブルー B とイオン対を形成しているテトラフェニルホウ酸陰イオンもまたゼフィラミン陽イオンとイオン対を生成するのに消費される。するとビクトリアブルー B は単独の分子となって赤色を示す。遊離したビクトリアブルー B 分子は、アルカリ性水溶液には溶けにくいのでジクロロエタン相中に溶けて存在する。したがって、滴定を始める前も滴定後も水相は無色のままであり、有機相が青から赤に変る。抽出滴定あるいは二相滴定では、一般に親水性色素を指示薬に使う、水相から有機相へ、あるいは有機相から水相へ色素が移動する点によって滴定の終点を判別する指示薬移動法³⁾を利用しているが、本法は親油性色素を使った一相終点変色法である。同一色調の色が水相と有機相の間を移動する相移動法により、同じ有機相中での変色を見る一相終点変色法によって判別する方がわかりやすい。

抽出条件と滴定条件の設定

すでに示した抽出と滴定方法にしたがって実験すると、滴定に要したゼフィラミン溶液の量は、初めの試料中に存在したポリオキシエチレン非イオン界面活性剤の量に比例することがわかる。このことは、最初の試料中の非イオン界面活性剤が化学量論的にジクロロエタンに抽出されていることを示している。 $2 \times 10^{-4} \text{M}$ の濃度のゼフィラミン溶液を滴定剤として使用した場合、ポリオキシエチレン非イオン界面活性剤の 1 mg を滴定するのに要する滴定剤の量は次のとおりであった。トリトン X-100 に対しては 5.0~5.1 ml であり、10 回くり返し滴定したときの平均値は 5.06 ml でその標準偏差は 0.04 ml、トリトン X-405 に対しては 5.1~5.2 ml であり、

ポリエチレングリコールモノ-*p*-イソオクチルフェニルエーテルに対しては4.8~4.9mlであり、ポリオキシエチレンラウリルアルコールエーテルに対しては5.2~5.3mlであり、また、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミチン酸塩に対しては5.1~5.2mlであった。これらの結果によると、同じポリオキシエチレン非イオン界面活性剤にしても、そのタイプによって少しずつ滴定量が異なっている。異っているにしてもその差はごくわずかであり、一般的にはどのポリオキシエチレン非イオン界面活性剤を抽出し滴定しても、ほぼ同じ滴定値であると結論づけても良さそうである。すなわち、ポリオキシエチレン非イオン界面活性剤の1mgを抽出して滴定するとき、 2×10^{-4} Mのゼフィラミン溶液の消費量は5.1mlであるとみなしてよい。このことは、この実験に使用したポリオキシエチレン非イオン界面活性剤分子中の親油基と親水基のバランスがほとんど同じであったと考えられる。したがって、ここに示した実験に使用した非イオン界面活性剤およびその濃度範囲であれば定量方法として使用できると思われる。それ以下の濃度の非イオン界面活性剤の定量はできないが、高濃度の場合にはうすめて試料とすることができる。

本法は、ポリオキシエチレン非イオン界面活性剤の螺旋構造の中にナトリウムイオンがとり込まれ、これが錯陽イオン型となってテトラフェニルホウ酸陰イオンとイオン対を形成してジクロロエタンに抽出される現象を利用している。そして抽出液中のテトラフェニルホウ酸陰イオンをゼフィラミン溶液で滴定することによって間接的に試料中の非イオン界面活性剤の量を推定するのであるから、抽出するとき加えるテトラフェニルホウ酸ナトリウムの量は、少なくとも試料中に存在するポリオキシエチレン非イオン界面活性剤の量以上は必要である。ここに示した実験方法では、一定の滴定値が得られるためには 2×10^{-3} Mのテトラフェニルホウ酸ナトリウム溶液は2ml以上加えなければならなかった。それ以下になると、ゼフィラミン溶液による滴定値がわずかに下がる傾向があった。これは、ポリオキシエチレン非イオン界面活性剤が定量的に抽出されるためには、かなり多量のテトラフェニルホウ酸ナトリウムが必要であることを示している。

ナトリウムイオンをとり込んだポリオキシエチレン非イオン界面活性剤とテトラフェニルホウ酸陰イオンの会合体抽出液をゼフィラミン溶液で滴定するときのpHは8.5~9.5の間が適当であった。pHがこれより低いときには、滴定値がやや低くなる傾向があり、反対にpH値が高くなると、滴定溶液の消費量が大きくなる傾向があった。これは、指示薬であるビクトリアブルーB陽イオンとテトラフェニルホウ酸陰イオン、そして滴定剤であるゼフィラミン陽イオンとテトラフェニルホウ酸陰イオン、この両者のイオン対形成力の相対的強さによるものと推定される。pH値が中性に近づくとゼフィラミンとテトラフェニルホウ酸陰イオンの結合力が強くなり、反対にアルカリ性が強くなるにしたがってこの結合力が弱くなるものと考えられる。

抽出のための有機溶媒としてジクロロエタンを使っているが、クロロホルムを使うとゼフィラミン溶液で滴定するときに明確な変色点が得られなかった。メチルイソブチルケトンを使う

と、共存する陰イオン界面活性剤がナトリウム塩として共に抽出されて、陰イオン界面活性剤の共存下におけるポリオキシエチレン非イオン界面活性剤の定量には不適當であった。また、ベンゼン、酢酸エチル、ヘキサン、四塩化炭素、クロルベンゼン、ニトロベンゼン、イソamilアルコール、ニトロエタン、トルエン、キシレンなどにくらべても、ジクロルエタンが最も明確な滴定終点が得られた。抽出溶媒の選択は、使用する指示薬によっても影響を受けるわけであるが、この実験で指示薬として調べた色素は、ニュートラルレッド、クリスタルバイオレット、メチルバイオレット、アズール A、ダリアバイオレット、サフラニン、フェノサフラニン、ナイルブルー、メルドラースブルー、ローダミン B、ビクトリアブルー B、ヤーヌスグリーン、メチレンブルー、ブリリアントクレシルブルー、カプリブルー、トルイジンブルー、オイルイエロー OB、アクリジンレッド、マラカイトグリーン、メチルイエロー、ビナシアノール、エリトロシン、アルカリブルー、レザズリン、キシレノールオレンジ、メチルオレンジ、フロキシシン、ライトグリーン SFY、チタンイエロー、プロモピロガロールレッド、パーマネントオレンジ、オイルレッド XO、スカーレットレッド、テトラプロモフェノールフタレインエチルエステルである。これらの色素の中で、ビクトリアブルー B とジクロルエタンの組み合わせが最良の変色を得られた。

ポリオキシエチレン非イオン界面活性剤は、そのスピラル構造の中にいろいろの陽イオンを取り込むのではないかと推定されるが、バリウムイオンやカルシウムイオンではあまり抽出されないらしく、滴定値と非イオン界面活性剤の量との間に比例関係が得られなかった。カリウムイオンを使う場合には、塩化カリウム、硫酸カリウム、硝酸カリウムあるいは水酸化カリウムとして試薬を加えるのであるが、いずれの場合にも抽出剤であるテトラフェニルホウ酸ナトリウムと沈殿を生成して好ましくない。 10^{-3}M レベル以下であれば、カリウムイオン、アンモニウムイオン、カルシウムイオン、塩化物イオン、硫酸イオン、トリエタノールアミンなどは妨害しない。 10^{-2}M レベルになると、カリウムイオンやアンモニウムイオンはテトラフェニルホウ酸ナトリウムと沈殿を作り、ゼフィラミン溶液による滴定値が低くなり負の妨害を与える。これらの結果より、ポリオキシエチレン非イオン界面活性剤のスピラル構造の中に取り込む陽イオンとしてナトリウムイオンを選んだわけであるが、この非イオン界面活性剤とナトリウムイオンとテトラフェニルホウ酸陰イオンからなる会合錯体は、アルカリ性においてよく抽出され、また、アルカリ性においては、共存する陰イオン界面活性剤が抽出されないので、ナトリウムイオン供給試薬として水酸化ナトリウムを使った。水酸化ナトリウムの添加量については、抽出時の水中の濃度として、 0.2M 以下ではポリオキシエチレン非イオン界面活性剤は充分には抽出されない。 0.2M 以上になると、ゼフィラミン溶液による滴定値は、水酸化ナトリウムの濃度と共にわずかに上昇する。一方ブランク溶液の滴定値もわずかに上昇する。結局ブランクの滴定値を差し引くと、一定の滴定値となる。そんなわけで水酸化ナトリウムの濃度が試料中において 0.2M 以上において、ポリオキシエチレン非イオン界面活性剤の抽出が得られる。実験

において、6 M の水酸化ナトリウム溶液を 2 ml 加えているが、これによって、抽出するときの水溶液中の水酸化ナトリウムの濃度は約 0.8 M になっている。

ドデシル硫酸ナトリウム、ドデシルベンゼン硫酸ナトリウム、あるいはビス 2 エチルヘキシルスルホサキシネートが共存して、それらの濃度が 2×10^{-4} M 以上である場合には、抽出後の水層と有機層の層分離が遅く時間がかかるが、ポリオキシエチレン非イオン界面活性剤の定量には影響はない。

陰イオン界面活性剤共存下におけるポリオキシエチレン非イオン界面活性剤の定量例

一般に、市販の非イオン界面活性剤の平均重合度は 8 ～ 13 程度である。非イオン界面活性剤は羊毛用洗剤にもよく使われている。これらの洗剤の一つを水でうすめて、最初にこの中に含まれている陰イオン界面活性剤を滴定法で定量した。滴定方法は次のとおりである。水でうすめた試料溶液の 10 ml に、pH 9 の緩衝溶液を 5 ml、ビクトリアブルー B を 2 滴、さらにジクロロエタンを 4 ml 加える。この混合物をよく振り混ぜながら 2×10^{-4} M のゼフィラミン溶液で滴定する。ジクロロエタン層が青色から赤色に変わった点を滴定終点とする。試薬ブランクの滴定は不要である。なぜなら、試薬ブランク溶液は、ゼフィラミン溶液の 1 滴で変色するからである。この滴定値が陰イオン界面活性剤の量に相当するのであり、非イオン界面活性剤は滴定されない。このようにして、この試料中にある陰イオン界面活性剤の量がわかったら、次にこの陰イオン界面活性剤の濃度が 1×10^{-4} M かあるいはそれ以下になるようにこの試料を水でうすめる。そしてすでに述べた手順に従って非イオン界面活性剤を抽出し、ゼフィラミン溶液で滴定する。一つの例を示すと、実験に使用したある洗剤には、陰イオン界面活性剤が 0.26 M と非イオン界面活性剤が 1 ml に 0.12 g 含まれていた。この洗剤を 2500 倍に水でうすめて、トリトン X-100 を 0.48 mg 加えて、これを試料として同様に抽出そして滴定したところ、加えたトリトン X-100 の量は 0.46 mg という結果であった。

文 献

1. L. Favretto, B. Stancher and F. Tunis, *Analyst*, **103**, 955 (1978).
2. T. Uno and K. Miyajima, *Chem. Pharm. Bull. (Tokyo)*, **11**, 80 (1963).
3. M. Tsubouchi, N. Yamasaki, H. Mitsushio and K. Matsuoka, *Talanta*, **28**, 857 (1981).

(1992年9月10日受理)