

## 技術論文

## 光度滴定法による水溶液中でのイオン性界面活性剤の自動定量

大藤和幸\*, 脇阪達司<sup>®</sup>\*, 石原進介\*\*, 高 雲華\*\*\*, 本水昌二\*\*\*Automatic determination of ionic surfactants in an aqueous medium  
by a photometric titration methodKazuyuki DAITO, Tatsushi WAKISAKA\*, Shinsuke ISHIHARA\*\*,  
Yunhua GAO and Shoji MOTOMIZU\*\*\*

\* Material Research Laboratories, Kao Corporation, 1334, Minato, Wakayama-shi, Wakayama 640

\*\* Kyushu Laboratory, Kyoto Electronics Manufacturing Co., Ltd., 1-2, Nakabarushinmachi,  
Tobata-ku, Kitakyushu-shi, Fukuoka 804\*\*\* Department of Chemistry, Faculty of Science, Okayama University, 3-1-1, Tsushimanaka,  
Okayama-shi, Okayama 700

(Received 9 January 1997, Accepted 31 March 1997)

A fully automatic photometric titration method was developed for the determination of anionic and cationic surfactants in a one-phase aqueous system with tetrabromophenolphthalein ethyl ester (TBPE) used as an indicator. To avoid decomposition of the TBPE indicator in the presence of an anionic surfactant in acidic solutions, the buffer and indicator solutions were automatically added to sample solutions just before titration. In an indirect titration method for cationic surfactants, cationic surfactants were automatically determined under the same conditions as in the titration of anionic surfactants. The usual samples were analyzed for less than 10 min at concentrations of  $10^{-6}$ ~ $10^{-3}$  mol dm<sup>-3</sup>. The relative standard deviations of the determination of various surfactants were 0.2~0.3%. The proposed method was applied to many practical samples. The results, except for those for anionic surfactants possessing polyoxyethylenyl groups and several cationic surfactants, were in good agreement with the results obtained by the JIS titration method (Epton method).

**Keywords:** determination of anionic and cationic surfactants; photometric titration; aqueous medium; tetrabromophenolphthalein ethyl ester; benzethonium.

## 1 緒 言

陰イオン界面活性剤及び陽イオン界面活性剤の定量法

\* 花王(株)素材研究所: 640 和歌山県和歌山市湊 1334

\*\* 京都電子工業(株)九州研究所: 804 福岡県北九州市  
戸畑区中原新町 1-2

\*\*\* 岡山大学理学部: 700 岡山県岡山市津島中 3-1-1

としては、分相滴定法 (Epton 法) が JIS 法<sup>1)</sup>, ISO<sup>2)3)</sup> 等で広く利用されている。しかし、滴定の度に激しく振り混ぜる必要があり、更に両相の指示薬濃度を比較するために両相分離のための静置が必要となり、他の滴定に比べ分析に長時間を要し、多大な労力及び熟練が要求される。長谷川らは、分相滴定法の原理に基づく自動化システムの構築を行い、ほとんどの陰イオン及び陽イオン

界面活性剤について JIS 法と分析値が良い一致を示すことを報告している<sup>4)~7)</sup>。しかし、これらの手法は多孔質テフロン膜を用いるためメンテナンスが必要であり、更に肝臓障害を引き起こすといわれるクロロホルムを用いなければならないという問題点が依然として未解決のままである。

細井らは、第四級アンモニウムイオンの存在下で、酸性染料のテトラプロモフェノールフタレインエチルエステル (TBPE と略記) が黄色から青色へ変色することを報告している<sup>8)9)</sup>。更に、Motomizu らは、非イオン界面活性剤存在下での陽イオン界面活性剤と陰イオン染料との発色反応を指示薬系として利用する水溶液一相系での光度滴定法を考案し、陰イオン界面活性剤実際試料の迅速定量が可能であることを示し、又陽イオン界面活性剤の定量の可能性についても報告した<sup>10)~13)</sup>。

本研究では、TBPE 指示薬を用いる水溶液一相系光度滴定法での、陰イオン及び陽イオン界面活性剤の同一条件下での自動化システムの構築を行い、更に詳細に実際試料への応用検討を行い、JIS 法の結果との整合性について検討したので以下に報告する。

## 2 実 験

### 2・1 試薬及び試料

**TBPE 溶液:** TBPE のカリウム塩 (TBPE・K と略記、和光純薬製) の 0.175 g をエタノール (99%) に溶解して、100 ml 貯蔵原液とした。

**非イオン界面活性剤溶液:** Triton X-100 (TX-100 と略記、和光純薬製) 溶液は TX-100 5.0 g に熱水を加えて溶解し放冷後、水で 100 ml にしたものを 5.0 w/v% の溶液とした。

**モノクロロ酢酸緩衝液:** 1 M のモノクロロ酢酸ナトリウム溶液を酸で中和し、pH 3.2 に調整した。

**試薬 A (滴定溶液):** 塩化ベンゼトニウム (ベンジルジメチル-2-[2-*p*(1,1,3,3-テトラメチルブチル)フェノキシ-エトキシ]-エチルアンモニウムクロリド、ハイアミンと略記、米国 Rhom & Hass 製、ハイアミン 1622) を減圧下 (400 Pa)、50°C で恒量値を得るまで乾燥したものを 4.48 g を精ひょうし、水に溶解し、貯蔵原液とした ( $1 \times 10^{-2}$  M)。使用に際して、一定量の水で正確に希釈して用いた。

**試薬 B:** TBPE 溶液をエタノールで希釈して濃度を  $1.25 \times 10^{-4}$  M として用いた。

**試薬 C:** 非イオン界面活性剤溶液 5.0 w/v% 及びモノクロロ酢酸緩衝液 1 M を 1:1 (v/v) で混合して用いた。

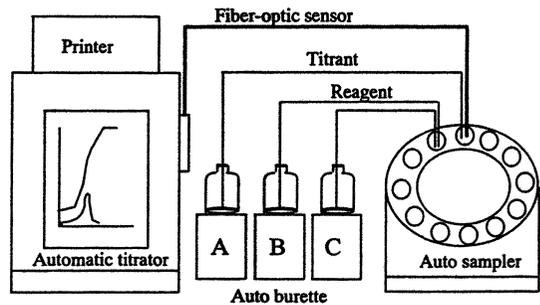


Fig. 1 Fully automatic titration system for determination of surfactants

A: titrant (Hyamine,  $5 \times 10^{-3}$  M); B: indicator solution (TBPE); C: non-ionic surfactant and buffer solution

**イオン性界面活性剤溶液:** テトラデシルベンジルメルアンモニウムクロライド (Zeph<sup>+</sup> と略記、和光純薬製)、ラウリル硫酸ナトリウム (LS と略記、和光純薬製、純度 99% 以上)、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (DBS と略記、和光純薬製、ABS 測定用) を減圧下、50°C で恒量値を得るまで乾燥した後、必要量を正確に量り取り、水に溶かして用いた。使用に際して水で正確に希釈して用いた。

**試料:** 陰イオン及び陽イオン界面活性剤は花王製及びその他市販の各種製品を用いた。

### 2・2 装置

京都電子製自動光度滴定装置 AT-310J 型に、自動ビュレットを組み合わせ用い、干渉フィルターは 610 nm を用いた。自動化システムの構成図を Fig. 1 に示した。

### 2・3 標準操作法

**光度滴定法:** 陰イオン界面活性剤及び陽イオン界面活性剤を同一システム、同条件で定量できるようにするため、陰イオン界面活性剤は直接滴定にて、陽イオン界面活性剤は、あらかじめ標準陰イオン界面活性剤として DBS を一定過剰量添加した後、陽イオン界面活性剤で滴定する逆滴定にて定量する方法を用いることとした。50 ml ビーカーにイオン界面活性剤を含む試料水溶液 20 ml を採り (陽イオン界面活性剤の場合はこの溶液に標準陰イオン界面活性剤として  $1.5 \times 10^{-2}$  M の DBS を 5 ml 添加混合しておく)、Fig. 1 のオートサンプラーに載せる。滴定の前の位置で TBPE 試薬である試薬 B 0.5

ml 及び非イオン界面活性剤/モノクロ酢酸緩衝液である試薬 C 1.0 ml を自動添加混合した後, ハイアミンの  $5.0 \times 10^{-3}$  M 水溶液で滴定する. 終点の決定は装置内蔵の微分滴定曲線の変曲点より求めた.

Epton 法: JIS K 3362<sup>1)</sup>を採用した.

### 3 結果及び考察

#### 3.1 自動化システムの構築

TBPE 指示薬は既報<sup>1)</sup>で酸性水溶液中で化学的に不安定で, エステル基が分解し退色することを報告している. 手動法の場合は滴定直前に試薬を添加するため特に問題とならないが, オートサンプラーを用いた自動化システムの構築においては長時間の連続測定が必要となり, 指示薬の経時安定性が重要になる. そこで, TBPE 指示薬添加後のイオン性界面活性剤 (DBS) 存在下での吸光度の経時変化について検討した. 結果を Fig. 2 に示した. その結果, TBPE は添加後経時的に退色していることが確認された. 従って, 本研究では, Fig. 1 の滴定直前の位置において, TBPE 指示薬を自動ビュレットで自動添加混合することとした. このような自動添加法を採用することにより, 連続長時間測定においても退色の問題は解決することができた. 又, 非イオン界面活性剤溶液及び緩衝液についても同様な位置にて同時自動添加混合することとした. 従って, 陰イオン及び陽イオン界面活性剤の自動分析システムは, 市販の滴定装置本体, 自動ビュレット及びサンプルチェンジャーから構成され, 試料溶液をオートサンプラーにセットするだけで, 自動的に試薬は滴定直前に添加され, 陽イオン界面活性剤で滴定されるという非常に簡単なものとなった. 本定量法により, 多検体連続測定 (10 分/件) が可能となった.

#### 3.2 陰イオン界面活性剤の定量

**3.2.1 検量線の作成及び再現性** 滴定剤として既報<sup>1)</sup>では, DSDMA (ジステアリルジメチルアンモニウム) を用いたが, 実用面を考えると溶解性が少し悪いため, JIS 法で用いられている溶解性の良いハイアミンを使用することとした. この滴定剤を用い, 陰イオン界面活性剤として LS の検量線及び再現性について検討した結果, 陰イオン界面活性剤の定量範囲は  $10^{-6} \sim 10^{-3}$  M であり, LS 及び DBS  $2.0 \times 10^{-3}$  M の相対標準偏差は 0.2 及び 0.3% と非常に良好な結果が得られた.

**3.2.2 セッケンの定量** 陰イオン界面活性剤であるカルボン酸セッケンについてもラウリン酸, ステアリン酸及びオレイン酸の Na 塩の分析について検討した

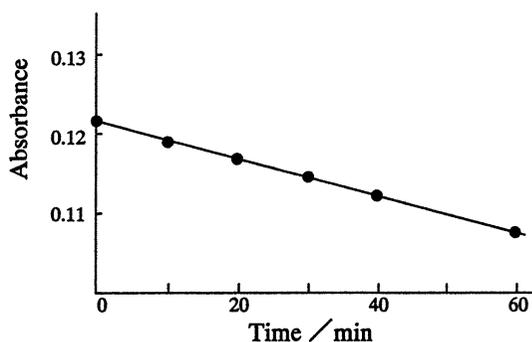


Fig. 2 Effect of standing time on the stability of TBPE·H

0.25% TX-100,  $1 \times 10^{-4}$  M TBPE, pH 3.2. ●:  $[\text{DBS}^-] = 5 \times 10^{-4}$  M

が, セッケンの定量はアルカリ性にて行う必要があり<sup>5)</sup>, 本滴定法に用いている終点検出試薬 TBPE の測定可能 pH 領域が 4.0 以下であるため, セッケンの測定はできなかった.

**3.2.3 実際試料への応用** アルキルベンゼンスルホン酸塩, アルキル硫酸塩, アルキル硫酸エステル塩, アルキルスルホン酸塩, ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩及びジアルキルスルホコハク酸塩等の約 60 件の各種陰イオン界面活性剤 (市販品及び花王製造品) を用い, 本滴定法及び JIS 法 (Epton 法) での定量を行った. 両者の定量結果の相関図を Fig. 3 に示す. 本滴定法での定量値は全体的に JIS 法とよく一致している (相関係数  $R=0.9910$ ). しかし, 既報<sup>1)</sup>と同様にポリオキシエチレン鎖長の長い親水性の高い活性剤 (Fig. 3 の○印) については, JIS 法に比べ低い定量値を示した. この要因は, これらの化合物は親水性が強いため陰イオン界面活性剤と陽イオン界面活性剤のイオン会合体のノニオンミセルへの抽出がうまく進行せず, より安定であると考えられる水相に存在しようとする作用が働いているものと推定される. このために陽イオン界面活性剤が当量点以前で TBPE とイオン会合体を形成し, 滴定終点を与えていると考えられる. これらを改善するため, 非イオン界面活性剤及び陽イオン界面活性剤の種類を種々変更し滴定を行ったが定量値の改善はできなかった. 又, 各種市販の粉末洗剤, シャンプー, 食器用洗剤について陰イオン活性剤の定量を本滴定法と JIS 法で行った結果をそれぞれ Table 1, 2 及び 3 に示した. これらの試料においては, 本法と JIS 法の定量結果はよく一致しており, 通常の市販製品中の陰イオン

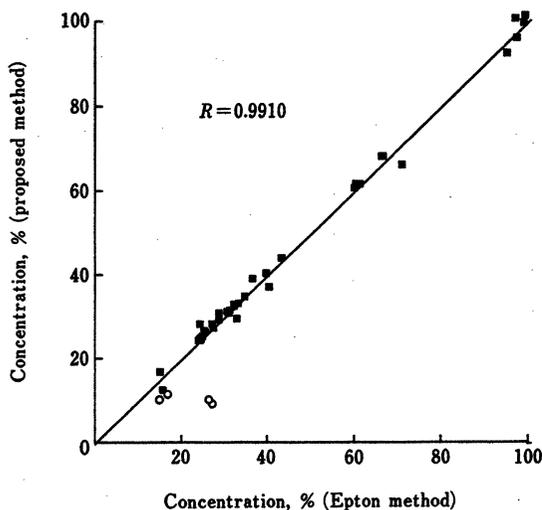


Fig. 3 Comparison of anionic surfactant contents determined by the proposed method and JIS method (Epton method)

○: anionic surfactants possessing polyoxyethylenyl groups

Table 1 Determination of anionic surfactants in commercial granulated detergents by the proposed method and JIS method (Epton method)

Sample	Anionic surfactants, %	
	JIS method	Proposed method <sup>†</sup>
A	22.9	22.6±0.3
B	24.4	22.3±0.4
C	22.6	27.0±0.2
D	14.6	14.5±0.2
E	27.9	28.4±0.3
F	19.6	19.7±0.3
G	32.5	32.4±0.2
H	20.2	19.3±0.2

<sup>†</sup> mean values of three measurements

界面活性剤の定量には十分使用できることが分かった。

### 3・3 陽イオン界面活性剤の定量

3・3・1 検量線の作成及び再現性 陰イオン及び陽イオン界面活性剤の同一自動化システムを構築することを目的として実験条件を検討した。本研究では、陽イオン界面活性剤にあらかじめ一定過剰量の陰イオン界面活

Table 2 Determination of anionic surfactants in commercial dish washing agent by the proposed method and JIS method (Epton method)

Sample	Anionic surfactants, %	
	JIS method	Proposed method <sup>†</sup>
A	10.9	10.5±0.2
B	2.8	2.8±0.1
C	12.4	11.8±0.2
D	13.8	13.0±0.2
E	8.0	7.7±0.1
F	21.3	21.6±0.3

<sup>†</sup> mean values of three measurements

Table 3 Determination of anionic surfactants in commercial shampoos by the proposed method and JIS method (Epton method)

Sample	Anionic surfactants, %	
	JIS method	Proposed method <sup>†</sup>
A	7.4	7.5±0.4
B	7.6	7.5±0.4
C	5.8	5.6±0.3
D	18.5	20.0±0.6

<sup>†</sup> mean values of three measurements

Table 4 Linearity of calibration graph for the determination of a cationic surfactant by the indirect titration method

$[Zeph^+]/10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$	Titrant/cm <sup>3†</sup>
0.00	14.37±0.02
0.25	13.46±0.02
0.50	12.18±0.02
1.00	10.56±0.01
1.50	8.26±0.01
2.00	6.32±0.01
2.50	4.06±0.01

Titrant:  $5.0 \times 10^{-3} \text{ M}$  Hyamine; Sample: mixture of 20 ml of analytes ( $Zeph^+$ ) and 5 ml of  $1.5 \times 10^{-2} \text{ M}$  DBS. <sup>†</sup>: mean values of three measurements, with the largest deviations from the mean values. Regression graph  $Y_1(\text{ml}) = kX + b = -4.097 \times 10^{-4}X + 14.423$ .  $Y$ : volume of titrant;  $k$ : slope of the linear line;  $X$ : concentration of Hyamine;  $b$ : intercept of Y axis

Table 5 Comparison between the proposed method and JIS method (Epton method) in the analysis of commercial cationic surfactants

Sample	Cationic surfactants, %	
	JIS method	Proposed method <sup>†</sup>
Alkyl benzyldimethyl ammonium chloride (354)	51.7	51.3±0.2
Alkyl trimethyl ammonium chloride (320)	29.1	30.0±0.3
Alkyl trimethyl ammonium chloride (343)	28.5	30.1±0.6
Alkyl trimethyl ammonium chloride (395)	81.8	77.2±0.6
Dialkyl dimethyl ammonium chloride (489)	72.6	71.0±0.6
Dialkyl dimethyl ammonium chloride (563)	77.3	74.8±0.5
Dialkyl dimethyl ammonium chloride (557)	81.8	75.6±0.6
Dialkyl dimethyl ammonium chloride (581)	77.6	73.7±0.6

<sup>†</sup> mean values of three measurements; ( ): mean molecular weight

性剤を添加し, その過剰量を陽イオン界面活性剤で滴定する逆滴定法を採用することとした。逆滴定の基礎的条件検討は Motomizu らが検討している<sup>12)</sup>。本研究では逆滴定に用いる陰イオン界面活性剤として滴定曲線の微分曲線が最もシャープであった DBS を用いることとした<sup>12)</sup>。又, 滴定剤としては, JIS 法で用いられている溶解性の良いハイアミンを使用することとした。典型的な陽イオン界面活性剤である Zeph<sup>+</sup> を用いた場合の検量線に関する結果を Table 4 に示す。得られた検量線は再現性の良い, 良好な直線関係を示した。又, 陽イオン界面活性剤の定量範囲は  $10^{-6}$ ~ $10^{-3}$  M であり, Zeph<sup>+</sup>  $2.0 \times 10^{-3}$  M の RSD=0.3% となり, 精度よく測定できることが分かった。

**3・3・2 実際試料への応用** 陽イオン活性剤の光度滴定法及び市販の標準的な陽イオン界面活性剤を用いた場合については, Motomizu らが報告している<sup>12)</sup>。本報告では, 前述の自動化システムにより陰イオン界面活性剤と同一条件で分析できるように, 逆滴定法を詳細に検討し, 更に実際の試料に応用した。実際の陽イオン界面活性剤及び市販の柔軟剤中の陽イオン界面活性剤について, 本滴定法及び JIS 法での定量を行った。定量結果を Table 5, 6 に示した。これらの試料においては, 両者の分析結果はほぼ一致しており, 通常市販製品中の陽イオン界面活性剤の定量に使用できることが分かった。

酸性染料である TBPE を終点検出試薬とする微分光度滴定法による陰イオン界面活性剤及び陽イオン界面活性剤の定量について自動化システムの構築を行った。その結果, 終点検出試薬である TBPE の添加時を滴定直前に自動添加することで, 又陽イオン界面活性剤は逆滴

Table 6 Determination of cationic surfactants in commercial softeners by the proposed method and JIS method (Epton method)

Sample	Cationic surfactants, %	
	JIS method	Proposed method <sup>†</sup>
A	14.7	13.8±0.2
B	4.6	4.1±0.3
C	13.9	12.2±0.1

<sup>†</sup> mean values of three measurements

定法を用いることで, 陰イオン及び陽イオン界面活性剤を同一条件で, 多検体連続定量が可能となった。本法によれば, 1 検体当たり 5~10 分で簡単迅速に測定できた。更に陰イオン界面活性剤では, 従来法である JIS 法との詳細な比較を行った。各種陰イオン界面活性剤の定量においては一部のもの(ポリオキシエチレン鎖長の長い親水性の高い界面活性剤及びセッケン)を除くと JIS 法の定量値と良い一致を示した。又, 各種陽イオン界面活性剤の定量においても, 本滴定法と JIS 法との定量結果はほぼ一致した。これらの結果から, 本滴定法は, クロロホルムを用いないイオン性界面活性剤の実用の定量法として有望であることが確認された。

## 文 献

- 1) JIS K 3362, 合成洗剤試験方法 (1990).
- 2) ISO 2271-1972 (E), 界面活性剤-合成洗剤-陰イオン界面活性剤の定量.
- 3) ISO 2871-1973 (E), 界面活性剤-合成洗剤-陽イオン界面活性剤の定量.
- 4) 長谷川 章, 山中 実, 辻 和郎, 田村正平: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **31**, 508 (1982).

- 5) 長谷川 章, 山中 実: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **32**, 474 (1983).
- 6) 長谷川 章, 山中 実, 辻 和郎: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **33**, 657 (1984).
- 7) 高野 敏, 長谷川 章, 大塚博司: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **37**, 136 (1988).
- 8) 細井康宏, 本水昌二: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **38**, 205 (1989).
- 9) 細井康宏, 本水昌二: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **38**, 211 (1989).
- 10) S. Motomizu, M. Oshima, Y. Gao, S. Ishihara, K. Uemura: *Analyst* (London), **117**, 1175 (1992).
- 11) 本水昌二, 高 雲華, 石原進介, 上村幸治, 大藤和幸, 脇阪達司: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **42**, T105 (1993).
- 12) S. Motomizu, M. Oshima, Y. Gao, S. Ishihara, K. Uemura: *Analyst* (London), **119**, 473 (1994).
- 13) 高 雲華, 本水昌二: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **45**, 1065 (1996).

---

### 要 旨

微分光度滴定法を用いて、水溶液中でのイオン性界面活性剤の自動分析システムの構築について検討した。滴定終点決定の指示薬であるテトラブプロフェノールフタレインエチルエステル (TBPE) は界面活性剤との共存系では経時的に分解するため滴定直前に自動添加すること、及び陽イオン界面活性剤は逆滴定法の採用により自動化システムを構築し、同一条件下で陰イオン及び陽イオン界面活性剤の自動連続定量 (10 分/件) が可能となった。本滴定法で  $10^{-6}$ ~ $10^{-3}$  M の濃度範囲の陰イオン及び陽イオン界面活性剤が定量でき、再現性は 0.2~0.3% と良好であった。各種実際試料について応用した結果、陰イオン界面活性剤において、一部の親水性の高い活性剤 (オキシエチレン基を特に多数含む活性剤) 以外は JIS 法 (Epton 法) と非常に良い一致を示し、又陽イオン界面活性剤においても、JIS 法とほぼ一致した。