

表面活性剤の分析法

第一工業製薬KK* 調査課長

蔵 多 正 雄

表面活性剤に関する日本工業規格試験法としては、JIS, K 3304 の石鹼試験方法、及び JIS, K 3361 の化粧用高純アルコール系仕上剤並びに K 3362 の合成洗剤試験等がある。これらは何れも表面活性剤の一般分類法によるアニオン活性剤（高級アルコール硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩等に属しており、他のカチオン活性剤（アルキルピリジリウム塩、第4級アンモニウム化合物等）及非イオン活性剤（多価アルコール脂肪酸エステル、アルキルフェノールエチレンオキサイド誘導体等）又は両性活性剤（ベタイン型等）等については未だ標準とする試験法が制定されていない。

表面活性剤の分析は一般に其主成分と副成分について定性と定量が行われる。これを系統的に定性分析する方法として最近紹介された Van dev Hoeve 法があり、又簡単分類定性法として Karabinos-Kapella Bartels 法が研究上にも重要である。更に表面活性剤の混合物の新定性分析法としては Kort land Dammers 法が発表されている。

市販の表面活性剤は、或程度其活性分が明示されており、その試験法も略構成されつつあるので、未だ規格法として採用されていないが、現状での分析手段として使用されている。これら工業分析法の事例について紹介する。

I アニオン活性剤の分析

表面活性剤の一般工業分析項目としては(1)水分、(2)石油エーテル抽出物、(3)酒精不溶性分、及び(4)主成分で現わされる。後者の主成分は(4)=100- [(1)+(2) ÷ (3)] により主として重量法による場合が多い。

重量法として即ち抽出方法は有機表面活性剤のみを溶解する半極性溶剤、例えば無水酒精或は酒精とトリクロルエチレンの如き塩素化炭化水素との混合物又はイソプロピルアルコール及びブタノールを以て乾燥試料を抽出定量する方法である。

抽出法の欠点は溶剤及び試料が完全に乾燥していないと無機塩が抽出されて夾雑し来ること、分解し易い試料の取扱いに特別な注意を要する。また操作が煩雑で長時

間を要し簡便迅速を以て工業分析には不適當と考えられる。併し長所としては有効成分を実際に取出することができる点でしばしば本法を必要とし重要な改良法が報告されている。

木村氏は固体洗剤の抽出にブタノールを溶剤としソツクスレー抽出器により試料を円筒濾紙に採つて脱脂綿で栓をなし2~8時間の抽出を行い、主成分を定量した結果 Weatherburn 法（後述）による滴定結果とよく一致することを発表されている。

しばしば紹介されている如く、操作が簡便迅速で而も正確であり学術的にも工業的にも最も優れた容量法として、Epton 法及び P-Toluidin 法があり、それぞれの重要な改良と適用範囲の拡張が行われている。

(A) Epton 法

本法は Jones によるメチレンブルー無機酸塩が水溶性でクロロホルムに溶けないがメチレンブルーのアルキル硫酸塩或は類似化合物はクロロホルムに自由に溶解し水溶液から定量的に抽出されること、及び若し水溶液中に当量以上のカチオン活性剤を加えると最早抽出が阻止されると云う原理に基いて考案された方法である。

この場合滴定に用いるカチオン活性剤濃度は純重クロム酸カリ基準溶液、或は純アルキル硫酸エステル塩基準溶液により標定する。本法に関して Weatherburn は実際の終点が当量点の少し前に超るために分析数値が低くなるので、この誤差を空滴定数を加算補正することにより広い範囲の濃度域約 0.001M まで正確に分析できる改良法を発表した。

(B) 木村、伊沢法（半微量分相逆滴定法）

両氏は Epton 法及び Weatherburn 法を追験の結果いずれの方法も改良の必要を認め、半微量分相逆滴定法を創案されている。本法は懸体アニオン剤溶液に分相指示薬として酸性メチレンブルーを用い、有機溶剤としてクロロホルム又はベンゾールの存在に於て過剰のカチオン剤溶液を加え、これを標準アニオン剤溶液を以て滴定し、同時に空滴定を行う方法である。本法の優れた点は前述の当量直接滴定法に於ては滴定終点に於ける色素アニオン剤錯塩とカチオン剤との複分解の反応速度が緩慢であるため滴定に時間を要するが、本逆滴定法では滴定反応は何れも迅速に完結する。又低濃度 0.3mM まで正

* 京都市下京区西塩小路久保町50

確に滴定され、更に試料試薬等は $\frac{1}{10} \sim \frac{1}{100}$ に半微量化された等の多くの特徴がある。

(C) P-Toluidin 法及び Wickbold 法

1946年に Marron 及び Schifferli アルキルアリルスルホン酸の分析法として提案された。アニオン剤水溶液に酸性にて P トルイジン 塩酸塩を加えると各 1 モル当量にてアニオン P-トルイジン錯塩が定量的に沈澱するので、これを有機溶剤で抽出し標準苛性ソーダ液を以て滴定するのである。この場合抽出操作はあつても簡単に迅速に行われ、更に滴定が円滑に行われ且つ当量点に於ける指示薬の変化が明瞭であるという特徴がある。この方法に関しては多くの追試報告が行われている。

其後 Stüpel 及び Segesser により適用範囲が拡張されたがなお検討を要する点が多く、次いで Wickbold による P トルイジン法にカチオン交換樹脂法を併用する第 1 級アルキル硫酸エステル塩の分析法が行われた。アルキルサルフェートの % を求めるためにはその分子量が必要であるから常法により脂肪質を分離し OHV から分子量を求める。本法で注意を要する点は過剰の P トルイジン塩酸塩の一部が溶け込んで濾液中に塩酸を含むことである。そこでこの濾液の一部について 0.1N AgNO₃ 溶液で塩酸を滴定し 0.1N NaOH 処要滴定数からこれを差引いて分析結果を計算することが必要である。又完全に P トルイジン塩酸塩とアルキルサルフェートの錯塩の沈澱を生成せしめる条件として PH の影響が決定的であつて、PH₃ 以下とし、少くとも試薬は 3 倍過剰に使用するよう指摘している。またエーテル抽出液よりエーテルを蒸溜せしめて残渣を得て、それを秤量する方法により、一方は滴定から他方では P-トルイジンの化合物の重量からアルキルサルフェートの定量のできることを述べている。

最近興味ある方法として木村・原田氏のキレートメト

ーリによるアニオン剤の新容量分析法が紹介された。

(D) P-toluidin 法による市販品の定量

試薬— 1) P-トルイジン塩酸塩：メタノール再結晶、P-トルイジン 75gr を水 250cc に溶解し濾過後 500 cc とする (冷暗所) 2) クレゾールレッド指示薬：0-クレゾールフタレン 0.1g を 0.02N NaOH 13.1cc に溶かし水を加えて 250cc とす。 3) N/10 苛性カリ溶液 4) 中性酒精 (クレゾールレッドにて) 5) エーテル

計算—

$$X = \text{活性成分} \quad X = \frac{(a-b) \cdot F}{E \cdot 100}$$

E = 試料採取量 即

$$a = N/10 \text{ 苛性カリ所要 cc} \quad F = \frac{X \cdot E \cdot 100}{(a-b)}$$

b = ブランク cc 又結合硫酸 (C. SO₃)

$$F = \text{因数} \left(\frac{\text{分子量}}{\text{活性基の数}} \right) \quad C \text{ SO}_3 = \frac{(a-b)}{E} \times 0.8\%$$

但し脂肪酸又は石鹼の含有する場合は予め対応する (N/10 KOHcc/g) を (a-b/E) より減ずる。

操作— 試体 1~1.7g (主成分 0.5~0.7g) を採取し水約 50cc を加えて溶解し 250cc 分液漏斗に入れる。次いで P-トルイジン試薬 10cc をピペットにて加えエーテル約 50~70cc を加えて沈澱を生成せしめる。分液漏斗を約 3 分間強く振盪した後静置分層せしめ上下層が透明となれば下層を他の分液漏斗に抜き取り、再度エーテル 50cc にて抽出し抽出液を前溶液と合してエルレンマイヤーフラスコに抜き取りクレゾールレッド指示薬 7 滴及び中性酒精 60cc を加えて、これを N/10 KOH にて変色点 (ピンク色) まで滴定する。同時にブランクテストを行う。

本法は 15~30 分間で行われ、誤差は ±0.2% となる。

実験結果 (昭28. 4) 第 1 表 市販品の分析

製 品 名	N/10 KOHcc/g	平均分子量	F		活性成分
			実測値	計算値	
モノゲン (A)	9.88	357	357.7	357	25.34%
〃 (B)	9.54	318	319.9	318	30.51
ネオゲン	11.97	348	348.1	348	38.19
ラウリルサルフェート	34.18	288	288.1	288	98.47
Teepol	11.51	308	306.8	307	35.30

其他 P-トルイジン法によるアニオン剤の定量については、大川、小田はオレイルサルフェート及びオキシステアリルサルフェートの異性体について有機溶剤による

分離定量を研究報告した。また小田、藤多はアルキルフロオスフェートの定量に本法を適応しモノ、ジ、トリ各アルキルフロオスフェートの分離定量が可能であることを発

生産と技術

表した。

(E) アニオン活性剤の定量 (イオン交換樹脂法)

市販モノゲン及びネオゲン等について改良法を試みた。本法は1回の秤量により無機硫酸及び結合硫酸並びに未反応物の定量が同時に行われ、分析操作が非常に簡易化された。試料は0.1~0.3gの半微量でも分析可能である。従来の重量法による硫酸根の定量法に比べて分析時間を短縮することができる特徴がある。

イオン交換樹脂はアンバライト IR-120 (カチオン) 及び IRA-411 XE-98 (アニオン) を使用した。

操作— 試料 1g (活性分として 0.3~0.5g) を秤取り、95%酒精約30ccを加えて生ずる沈澱をグラスフィルターにて濾別し、沈澱は温酒精 10~20cc で洗浄する。濾液洗液を合しこれを酒可溶分とする。次に別の受器にて沈澱を水 30cc 溶解せしめ、水 20cc でグラスフィルターを水洗する。これを酒精不溶性水溶液とする。得られた酒精可溶性分にはほぼ同容量の水を加え約50%酒精溶液とし、アニオン交換樹脂層を 2.5cc/分 の速度で通過せしめる。通過後は 80cc の50%酒精にて筒を洗浄し流下液はフェールフタレン指示薬で N/10 塩酸溶液で滴定する。滴定に Acc を要し、同時にブランクに Bcc を消費すると

C—試料の遊離アルカリ

$$\text{結合 SO}_3\% = \frac{(A-B) \cdot f}{\text{gr}} - C \times 0.8$$

f—N/10 塩酸のフアクター

滴定後この液を分液漏斗に入れ石油エーテル 100cc にて抽出し石油エーテルを溜去すれば未反応物%が求められる。次に酒精不溶性分は水溶液をカチオン樹脂を 2.5~3.5cc/分 で通過せしめ、後 100cc の蒸留水で筒を水洗し、流下液をフェールフタレン指示薬を用い N/10 NaOH 溶液で滴定する。滴定に A'cc を要し、ブランクに B'cc を消費すると

$$\text{無機 SO}_3\% = \frac{(A'-B') \cdot f \times 0.4}{\text{gr}}$$

実験結果 (昭28.10) 第 2 表

純度 98% ラウリルサルフェート

試料	樹脂	滴定 cc	計算値	実測/計算
0.1306	IR 120	N/10 KOH 4.48	4.45	100 %
0.1306	XE 98	N/10 HCl 4.44	4.45	99.7
0.1306	XE-98	N/10 HCl 4.46	4.45	100

製品 ラウリル・モノゲン

分析項目	従来法	交換樹脂法
水分	30.68%	—%
未反応物	7.68	7.71
結合 SO ₃	12.45	12.52
無機 SO ₃	8.99	8.45

(F) Lewandowski 法 (稀薄溶液に適用)

本法は石鹼を除いたアニオン剤の稀薄溶液の定量法として現場に於ける濃度管理の目的に有効と考えられる。溶液の PH が 3~12 の間で他の共存無機塩類の影響も少く簡便迅速であり而も正確に測定することができる。

この原理は Conklin 提唱のアニオン性の酸性ブロムフェノールブルー (B.P.B) とカチオン剤との結合による特殊反応によるものでカチオン剤の復量定量に使用されると報告されている。

Lewandowski 法は濃度既知のカチオン剤溶液を B.P.B 試薬を加え酸性カチオン・B.P.B 錯塩を生成せしめ、これをアニオン剤溶液を加えると カチオン・B.P.B 錯塩から加えられたアニオン剤に当量の色素 B.P.B が遊離されて種々の色調の変化を呈するから、逆に色調の変化を確めてアニオン剤のモル濃度を測定する方法である。この呈色反応はカチオン剤濃度約 200 ppm, アニオン剤濃度 50~200ppm の時最も再現性良好でアニオン剤 0.005%まで測定し得る。

筆者等はラウリル、セチル、オレイル、エライジル等のアルキルサルフェートについてカチオン剤セチルピリジニウム塩を使用し 30ppm まで測定し得ることを確認した。また市販高級テルコール加工乳化油の化繊工場現場使用浴中の濃度管理に利用されることを受めている。

(G) 市販 高級アルコール加工乳化油の分析

試料— パンソフター (油剤)濃度 0.18, 0.16, 0.14, 0.12, 0.1%の各溶液について測定した。

試薬— 1) カチオン剤溶液セチルピリジニウムクロライド (C.P.C) の 200 ppm と 300 ppm 濃度溶液を調製した。

2) ブロムフェノールブルー (B.P.B剤)

操作— 試験管にカチオン剤 6cc (又は 9, 12cc) を入れ B.P.B 剤 0.4cc を加える。これにパンソフター溶液を加えよく振盪し呈色反応を観測する。暗い背景に対して普通室内の光線で見ると赤色が見易い。色調の変化は赤黄緑色(R.Y.G)、黄緑色 (YG)、緑色 (G)、青緑色 (BG)、及び青色 (B) であり、アニオン剤のモル濃度がカチオン剤のモル濃度にほぼ等しい時は (YG) とな

り、アニオン剤のモル濃度が低い時には YG, G, BG, B, となり、過剰となると YG の上に赤味を帯びて RYG となる。

実験結果 (昭30) 第 3 表

アニオン剤	カチオン剤 C.P.C 200ppm			C.P.C 300ppm		
	6cc	9cc	12cc	6cc	7cc	8cc
0.18%	RYG	RYG	YG	RYG	RY	YG
0.16	RYG	RYG	G	RYG	YG	BG
0.14	RYG	YG	BG	YG	G	B
0.12	RYG	G	B	G	B	B
0.10	RYG	B	B	B	B	B

即ち本測定域に於ては供試液 6 cc C.P.C 300 ppm を 6 cc 及び B.P.B 剤 0.4cc を使用すると最適の 0.14% 溶液の測定ができる。

Ⅰ カチオン活性剤の分析

アニオン活性剤の分析法の中に最初カチオン活性剤の分析手段として使用された Conklin のカチオン剤の微量定量法がある。Epton 法に於てアニオン剤標準液を使用し酸性メチレンブルー指示薬とクロロホルムを加えて験体カチオン溶液で、水層とクロロホルム層が同じ青色を呈する点まで滴定することによつて稀薄カチオン溶液の簡易定量法として採用できる。其他 Hartley-Runicles 法はカチオン剤と B.P.B 剤との青色鉛塩をアニオン標準液で滴定する法。Auerbach 法は験体に B.P.B 剤を加え非極性有機溶剤で抽出し既知量のカチオン標準溶液と比色する光電比色計法がある。筆者は B.P.B 剤を使用し直接滴定法により 10~40 γ /cc の濃度のカチオン剤を精度よく測定する改良法を採用した。

(A) 改良法(B.P.B 剤は規定量を 7.5倍に希釈使用)

操作— 試験管にカチオン剤溶液 10cc を採り B.P.B 剤液で滴定する。滴定は呈色が青色から僅かに緑色の点まで行い、所要消費 1cc に付きほぼ 3 cc のクロロホルムを加えて栓をなし充分振盪する。その点から 0.2~0.1cc 毎に振盪しつつ滴定を行い、クロロホルム層の緑色の点を終点とする。終点の標準色は 25 γ /cc のカチオン剤溶液 10cc にクロロホルム 7 cc, B.P.B 剤 3.2cc 前後加えた呈色を以て比較する。

本法は簡単且迅速にして低濃度のカチオン剤の定量に利用し得る。其他 ヴイスコース人絹紡糸浴中の定量に Hoyt 法、酸洗液中のカチオン定量は Lewandowski 法を応用して好結果を得た。

実験結果 第 4 表

カチオン剤 C.P.C γ /cc	B.P.B 剤 cc 2回		平均
40	4.91	4.83	4.87
35	4.25	4.39	4.32
30	3.70	3.86	3.78
25	3.20	3.30	3.25
20	2.62	2.62	2.65
15	2.05	2.23	2.14
10	1.42	1.54	1.48

Ⅲ 非イオン活性剤の分析

非イオン活性剤には多価アルコール脂肪酸エステル、エチレンオキサイド誘導体のエーテル型の諸製品がある。エーテル型の単一成分に対する分析法に J.Oliver による酸性溶液中で燐モリブデン酸の沈澱剤により複合沈澱物を重量法で定量する方法がある。然し他のアニオン、カチオン剤の共存する場合には適当でない。H.Gamm, Vander Haeve はアンモニウム、コバルト、チオシアネートによる比較的親油性のポリグリコール附加物との反応物をベンゾールに溶解し青の呈色を光電比色計で迅速に定量する方法を述べた。本法は油剤の現場処理浴として稀薄溶液の濃度管理に利用できる。次に注目すべきは N. Schönfeldt によるフェロシアン酸カリを試薬とした酸素を含む有機化合物との付加反応によるもので、過剰のフェロシアン酸カリを硫酸亜鉛規定液で滴定し消費フェロシアン酸量又は硫酸亜鉛消費量から、予め試料の所定濃度溶液についての試薬消費量と濃度曲線により験体濃度を求めることができる。筆者井上等は各種非イオン剤について純分 0.03~0.3% 範囲についてエステル型及びエーテル型の製品について検討した。特にアニオン剤の共存に於て改良を試み、硫酸セリウムを以てする方法により好結果を得た。指示薬にはオルソフェナンスロリン又はインジゴカーミンがよい。これらに関しては油化協誌 No. 6 1955, 及び油脂誌 No. 5 1956 に詳記した。本文では其一部を報告する。

(A) イオン交換樹脂による法 (フェロシアン酸法)

操作— 非イオン剤の 0.3% 以下の各溶液を調製し、予め装備したイオン交換樹脂充填筒の分液漏斗に 100cc の溶液を採り、樹脂層を通過せしめてイオン活性剤を吸着せしめる。次いで水又は酒精で洗浄し洗液を集めて 250cc メスフラスコにとる。主として酒精溶液の場合は一度酒精を溜出除去した後抽出非イオン剤を水に溶解し
(以下49頁へ続く)