

二塩基酸染料とキニーネのイオン会合性を利用した 陽イオン界面活性剤の抽出吸光光度定量

酒井 忠雄[®], 大野 典子*

(1982年11月15日受理)

ブロモフェノールブルー (BPB) やプロモクレゾールグリーン (BCG) は中性付近において三級アミンであるキニーネと 1:2 のイオン会合体を形成する。BPB-キニーネ会合体は 590 nm に、BCG-キニーネ会合体は 550 nm に吸収極大を示す。一方、ベンザルコニウムやゼフィラミンなどの陽イオン界面活性剤 (CS⁺) は同 pH 付近では全くイオン対抽出されない。しかし、色素陰イオンと一定量のキニーネが共存する溶液 (pH は中性付近) に、微量の陽イオン界面活性剤が加えられると、色素、キニーネ、陽イオン界面活性剤の間で三元イオン会合体が形成され、有機溶媒に定量的に抽出される。イオン会合体の吸収極大波長は、BPB-キニーネ-CS⁺ の場合は 610 nm に、BCG-キニーネ-CS⁺ は 630 nm に存在する。イオン会合体のモル吸光係数は (2.44~5.31) × 10⁴ mol⁻¹ cm⁻¹ l であり、変動係数は約 2% であった。

1 緒 言

従来より塩基性有機化合物に対する抽出試薬として、ブロモフェノールブルー (BPB)¹⁾、プロモクレゾールグリーン (BCG)²⁾、プロモチモールブルー (BTB)³⁾ などのトリフェニルメタン系の二塩基酸色素がよく用いられている。これらの色素はアミン及び第四級アンモニウム塩類と 1:1 あるいは 1:2 のイオン会合体を形成し、有機溶媒中で有色化合物を生成するため、アミンや第四級アンモニウム塩類の抽出吸光光度定量には適した試薬である。例えば、pH 3 付近において、アミンや第四級アンモニウム塩類と 1:1 の黄色 ($\lambda_{\max}=418$ nm) のイオン会合体を形成し、又アルカリ領域においては、多くの第四級アンモニウム塩類と 1:2 の青色のイオン会合体を形成する⁴⁾。後者は前者に比べると、アミンとイオン会合体を形成しないことから、感度的には不十分であるが、選択的に抽出される。しかし、これらの色素は pH によるプロトンの解離状況が複雑であること、抽出種が明りょうでないこと⁵⁾、抽出率が高くないことなどの欠点がある。そこで著者らは、モル吸光係数が大きく、更に抽出性、至適 pH 領域の点で優れたイオン会合性試薬を用いて、芳香族性アミン⁶⁾ 及び第四級アンモニウム塩類⁷⁾ の高感度定量を試み、良好な結果を得たが、

選択性の点では十分ではなかった。

ところで立沢ら⁸⁾は BPB が pH 6 付近でキニーネのみとイオン会合体 ($\lambda_{\max}=585$ nm) を形成し、その抽出性はアミン類に対しては選択的であると報告している。しかしながら、著者らは中性付近において、一定量のキニーネが色素と第四級アンモニウム塩類の混合溶液中に共存すると、本来これらの色素とイオン会合体を形成しない第四級アンモニウム塩が定量的に抽出され、その抽出性も高められることを見いだした⁹⁾。

そこで BPB 及び BCG の二塩基酸色素とキニーネによる陽イオン界面活性剤の選択的微量定量法を検討するとともに、三元イオン会合体の抽出挙動についても検討を行った。

ベンザルコニウム、ゼフィラミンやトリメチルステアリルアンモニウムは工業的には、陽イオン界面活性剤として、又医学的には殺菌消毒剤、器具洗浄などの目的で広く使用され、定量法としては、滴定法¹⁰⁾、二相滴定法¹¹⁾¹²⁾、吸光光度法¹³⁾が報告されている。

2 実 験

2.1 装 置

吸光度測定には日立 556 型分光光度計を使用し、セルは光路長 10 mm の石英セルを用いた。pH の測定には日立堀場製 F-7 II 型 pH メーターを使用した。振り混ぜ器はイワキ製 KM 式万能シェーカーを使用した。

* 岐阜歯科大学化学教室：岐阜県本巣郡穂積町高野 1851

有機相中の水滴を取り除くため, 久保田製 KS-4000 型遠心分離器を使用した。

2.2 試 薬

ベンザルコニウム標準溶液: 塩化ベンザルコニウムを $105^\circ C$ で乾燥後, 0.3540 g を水に溶解, 100 ml とし 10^{-2} M 溶液を調製し, 適宜希釈して使用した。

テトラデシルメチルベンジルアンモニウム標準溶液 (以下ゼフィラミンとする): 塩化テトラデシルメチルベンジルアンモニウム 0.3691 g を水で溶解, 100 ml とし 10^{-2} M 溶液を調製した。

トリメチルステアリルアンモニウム標準溶液 (以下 TMSA⁺ と略記): 塩化トリメチルステアリルアンモニウム 0.3481 g を水に溶解, 1 l とし 10^{-3} M 溶液を調製した。

キニーネ標準溶液: 塩酸キニーネ 0.3969 g を水に溶かし 100 ml とし 10^{-2} M 溶液を調製した。

プロモフェノールブルー (以下 BPB と略記): プロモフェノールブルー 0.1608 g を pH 6.8 の緩衝溶液に溶かし, 水を加え 100 ml とし $2.4 \times 10^{-3}\text{ M}$ 溶液を調製した。

プロモクレゾールグリーン (以下 BCG と略記): プロモクレゾールグリーン 0.2792 g を pH 8.2 の緩衝溶液に溶かし, 水を加えて 100 ml とし, $4 \times 10^{-3}\text{ M}$ 溶液を調製した。

緩衝溶液: ホウ砂とリン酸二水素カリウムの混合溶液 (ホウ砂として 0.1 M , リン酸塩として 0.3 M) に 3 N 水酸化ナトリウム溶液を加えて, pH を 6.8 及び 8.2 に調節したものを使用した。

その他の試薬は市販の特級を用い, 水は蒸留水を使用した。

2.3 定量操作

2.3.1 BPB 法 ベンザルコニウム溶液 ($2.5 \times 10^{-5}\text{ M}$) の (1~6)ml, キニーネ溶液 ($5 \times 10^{-4}\text{ M}$) の 1 ml, BPB 溶液 ($2.4 \times 10^{-3}\text{ M}$) 1 ml 及び緩衝溶液 (pH 6.8) 10 ml をメスフラスコに採り, 水を加えて 50 ml に希釈し, 約 5 分間放置した後分液漏斗に移し, 10 ml の 1,2-ジクロロエタン (以下 DCE と略記) を加えて約 5 分間振り混ぜる。約 5 分間静置した後, 有機相を遠心分離し混在している水滴を取り除く。水又は試薬空試験液を対照として, 610 nm における吸光度を測定する。ゼフィラミン溶液, TMSA⁺ 溶液においても同様に操作する。

2.3.2 BCG 法 ゼフィラミン溶液 ($5 \times 10^{-5}\text{ M}$) の (1~5)ml, キニーネ溶液 ($2.5 \times 10^{-4}\text{ M}$) 3 ml, BCG ($4 \times 10^{-3}\text{ M}$) 1.5 ml 及び緩衝溶液 (pH 8.2) 10 ml をメスフラスコに採り, 水を加えて 50 ml とする。以下の操作は BPB 法と同様に行う。有機相の吸光度は水又は試薬空試験液を対照として 630 nm で測定する。ベンザルコニウム溶液, TMSA⁺ 溶液においても同様に操作

する。

3 結果と考察

3.1 イオン会合体の吸収スペクトル

ベンザルコニウム標準溶液, 又ゼフィラミン標準溶液を一定量採り, 2.3.1 及び 2.3.2 の定量操作に従って抽出した有機相の (450~700)nm における吸収スペクトルを測定した。Fig. 1 は BPB による抽出系, Fig. 2

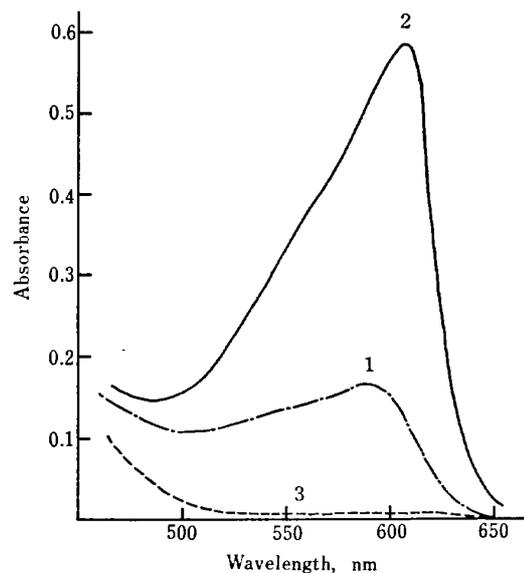


Fig. 1 Absorption spectra of ion-associates with BPB

1: $1 \times 10^{-5}\text{ M}$ quinine associate, 2: $2 \times 10^{-6}\text{ M}$ benzalkonium with $1 \times 10^{-5}\text{ M}$ quinine-BPB, 3: $2 \times 10^{-6}\text{ M}$ benzalkonium associate; BPB: $4.8 \times 10^{-5}\text{ M}$; pH: 6.8; Reference: Water

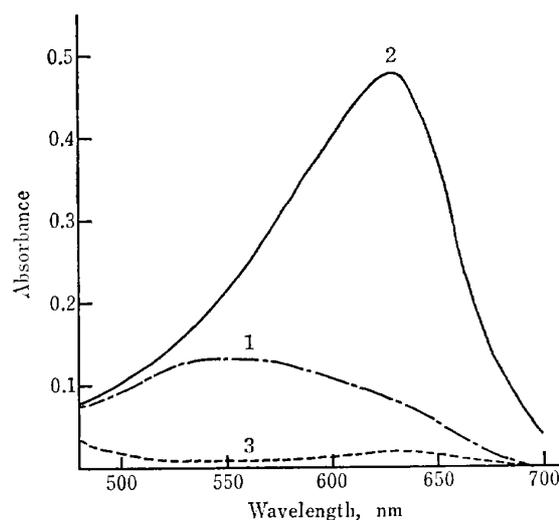


Fig. 2 Absorption spectra of ion-associates with BCG

1: $1.5 \times 10^{-5}\text{ M}$ quinine, 2: $3 \times 10^{-6}\text{ M}$ zephiramine with $1.5 \times 10^{-5}\text{ M}$ quinine-BCG, 3: $3 \times 10^{-6}\text{ M}$ zephiramine; pH: 8.2; BCG: $1.2 \times 10^{-4}\text{ M}$; Reference: Water

は BCG による抽出系を示す。BPB-キニーネ (以下 Quin と略記) は 590 nm に吸収極大を示す (曲線 1) が, BPB-CS⁺ 会合体はほとんど抽出されなかった (曲線 3)。しかしながら, BPB-Quin 抽出系に微量の CS⁺ を添加すると λ_{\max} を 610 nm に持つスペクトル (曲線 2) が得られ, 更に抽出性も高められ, CS⁺ の添加量に比例して吸光度の増大がみられた。

一方 BCG による抽出系においては, BCG-Quin は 550 nm に吸収極大を示し (曲線 1), CS⁺ は BPB 系と同様ほとんど抽出されなかった (曲線 3) が, BCG-Quin 混合溶液に微量の CS⁺ が添加されると, 有機相は青色に呈色し, 630 nm に吸収極大を示した (曲線 2)。

BCG とアミン及び第四級アンモニウム塩の抽出機構については, Irving らが説明し, pH 4.7 においては, BCG とアミンとが 1:1 のイオン会合体を形成していることを示している²⁾。一方著者らも既報⁹⁾で BPB-Quin の抽出機構について検討し, pH 3.8 では BPB と Quin が 1:1, pH 6.8 においては 1:2 のイオン会合体を形成していることを報告したが, BCG も同様, pH 4.7 では BCG と Quin が 1:1 ($\lambda_{\max}=415$ nm), pH 3 付近では 2:1 ($\lambda_{\max}=417$ nm), pH 8 付近では 1:2 ($\lambda_{\max}=550$ nm) のイオン会合体を形成しているものと思われる (図 3)。これを反応式で書き表すと次のように示すことができる。

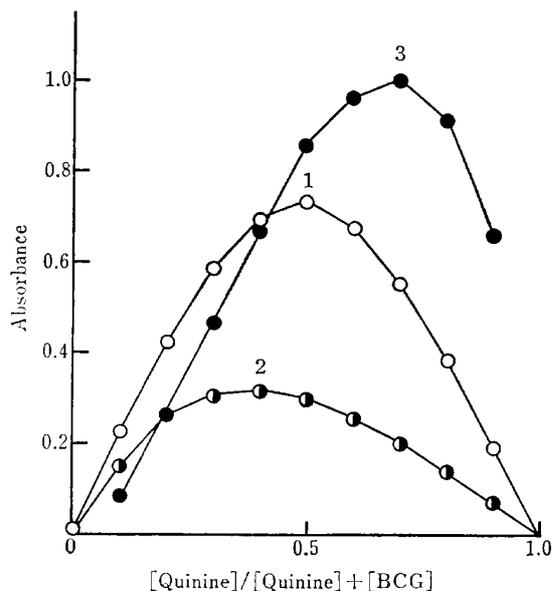
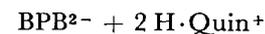
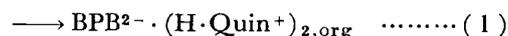


Fig. 3 Continuous variation plots

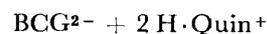
1: pH 4.7, wavelength 415 nm, [Quinine]+[BCG]= 2×10^{-5} M; 2: pH 3.2, wavelength 417 nm, [Quinine]+[BCG]= 1×10^{-5} M; 3: pH 8.2, wavelength 550 nm, [Quinine]+[BCG]= 1.8×10^{-4} M



$$\lambda_{\max} = 590 \text{ nm}$$



$$\lambda_{\max} = 590 \text{ nm}$$

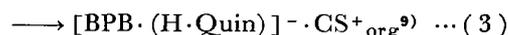


$$\lambda_{\max} = 615 \text{ nm}$$

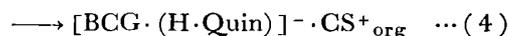


$$\lambda_{\max} = 550 \text{ nm}$$

この抽出系に少量の CS⁺ が加えられると, λ_{\max} は前者は 590 nm から 610 nm に, 後者は 550 nm から 630 nm にシフトし CS⁺ の添加量に比例して吸光度は増大した。この直線を外挿した吸光度軸との交点は原点を通らず, 更に CS⁺ の種類が異なっても外挿吸光度値は一定であることから, CS⁺ が共存すると BPB²⁻ 及び BCG²⁻ と H·Quin⁺ は [BPB·(H·Quin)]⁻ 及び [BCG·(H·Quin)]⁻ の会合性イオンを形成し, 次のようなイオン会合体を形成するものと思われる。



$$\lambda_{\max} = 610 \text{ nm}$$



$$\lambda_{\max} = 630 \text{ nm}$$

ただし, H·Quin はキニーネ陽イオンを, org は有機相を表す。

なお, BPB によって形成された各種イオン会合体のクロロホルム中での電気伝導度を Table 1 に示すが, 伝導性がわずかではあるが異なることから, 抽出種が異なると有機相中での溶存状態も幾分異なることが予想される。

Table 1 Electric conductivity of ion-associates with BPB in chloroform

Species of ion associates	Electric conductivity of ion-associates ($\mu\text{S}/\text{cm}$)
BPB ²⁻ ·2(H·Quinine ⁺)	3.3
BPB ²⁻ ·H·Quinine ⁺ ·CS ⁺	3.4
BPB ²⁻ ·2CS ⁺	3.6

The conductivity was measured at 25 °C using Toa conductometer, Model CM-2A; CS⁺: Cationic surfactant

3.2 抽出に及ぼす pH の影響

2.3.1 及び 2.3.2 の定量操作に従って, 水溶液中の pH を種々変化させ, それぞれの吸光度に及ぼす影響を調べた。pH の調節にはリン酸-ホウ砂系緩衝溶液を用い, 低い pH は硫酸, 高い pH は水酸化ナトリウム溶液

を併用した。Fig. 4 に BPB を伴う各種イオン会合体の抽出に及ぼす pH の影響を示す。BPB-Quin は pH 6.2~6.4 の範囲で吸光度は最大かつ一定となるが、6.5 以上の pH 領域では吸光度は急激に減少し、pH 7.5 付近ではほとんど抽出されなかった。又 CS⁺ は pH 6.5 付近では、BPB-CS⁺ は抽出されないが、pH がアルカリ側になるにつれ、吸光度の増大がみられたが抽出率は低い。又キニーネの濃度を 1×10^{-5} M に保ち、 2×10^{-6} M の CS⁺ を加え、三元イオン会合体の抽出に及ぼす pH の影響を検討したところ、6.5~7.1 の領域において、最大かつ一定の吸光度が得られた。この領域より酸性であっても、又アルカリ性であっても吸光度は減少したが、これは BPB-Quin 及び BPB-CS⁺ の会合体の生成により、共抽出効果が弱くなるためと思われる。従って BPB を用いる共抽出は、キニーネが適度に抽出される pH 6.8 で行った。

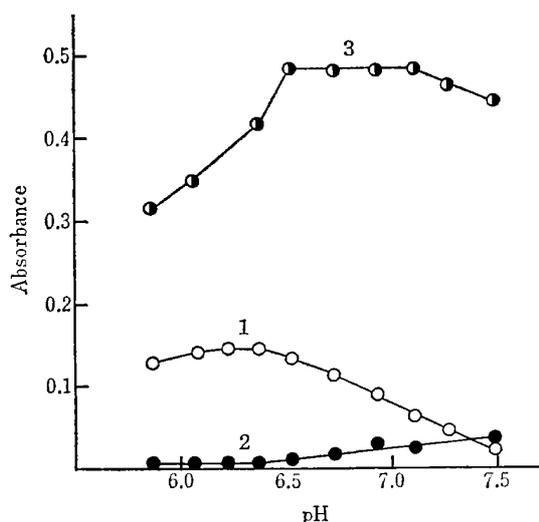


Fig. 4 Effect of pH on extraction of ion-associates with BPB

1: 1×10^{-5} M quinine, 2: 2×10^{-6} M benzalkonium, 3: 2×10^{-6} M benzalkonium with 1×10^{-5} M quinine; Reference—Curve 1 and 2: Water, Curve 3: Reagent blank; BPB: 4.8×10^{-5} M; Wavelength: 610 nm

一方 BCG を用いる抽出系においても同様の検討を行った (Fig. 5)。BCG-Quin は pH 7.0~7.7 の範囲で一定の吸光度を示したが、8.0 以上になると吸光度は著しく減少した。又 CS⁺ は pH 8.5 以上で吸光度の増大がみられたが、それ以下では BCG-CS⁺ 会合体はほとんど抽出されなかった。CS⁺ に 1.5×10^{-5} M キニーネを共存させ、共抽出系の pH の影響を検討したところ、pH 7.9~8.5 の領域において最大かつ一定の吸光度が得られた。本抽出系においては、キニーネの適度な抽

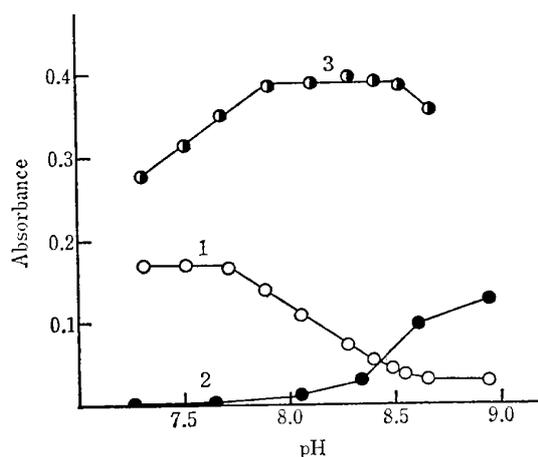


Fig. 5 Effect of pH on extraction of ion-associates with BCG

1: 1.5×10^{-5} M quinine, 2: 3×10^{-6} M zephiramine, 3: 3×10^{-6} M zephiramine with 1.5×10^{-5} M quinine; Reference—Curve 1 and 2: Water, Curve 3: Reagent blank; BCG: 1.2×10^{-4} M; Wavelength: 630 nm

出性を考慮し、pH 8.2 において共抽出を行った。なお共存させるキニーネは濃度が高くなると三元イオン会合体のモル吸光係数は大きくなる傾向を示したが、空試験液の吸光度も大きくなるため、BPB に対しては 1×10^{-5} M、BCG に対しては 1.5×10^{-5} M のキニーネ溶液を用いた。又 BPB、BCG はそれぞれ 3.2×10^{-4} M、 6×10^{-5} M 以上の濃度で一定の吸光度が得られたが、本実験では 4.8×10^{-5} M 及び 1.2×10^{-4} M 溶液を用いた。

3.3 抽出溶媒の選択

2.3.1 及び 2.3.2 の定量操作に従って、抽出溶媒の検討を行った。その結果を Table 2 と Table 3 に示す。

Table 2 Molar absorptivities of ternary ion-associates with BPB in various solvents

CS ⁺	Molar absorptivity ($\times 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)			
	DCE	NB	CHCl ₃	MIBK
Benzalkonium	4.85	3.39	2.87	2.82
Zephiramine	5.31	3.78	3.15	3.10

Wavelength: 610 nm, Quinine: 1×10^{-5} M

Table 3 Molar absorptivities of ternary ion-associates with BCG in various solvents

CS ⁺	Molar absorptivity ($\times 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)			
	DCE	NB	CHCl ₃	MIBK
Benzalkonium	2.5	1.50	0.98	1.01
Zephiramine	2.6	1.65	1.05	1.29

Wavelength: 630 nm, Quinine: 1.5×10^{-5} M

BPB-Quin-CS⁺, BCG-Quin-CS⁺ のいずれの抽出系においても、共抽出効果（モル吸光係数）は、DCE > NB > MIBK ≈ CHCl₃ の順であったが、NB では BPB-Quin, BCG-Quin のみのイオン会合体の吸光度が高く、試薬空試験値を高めることから実用的でない。一方 DCE は最も大きなモル吸光係数を示し、CS⁺ をアルカリ側で抽出した場合に比べると約 2 倍程度大きいモル吸光係数が得られた。しかも試薬空試験液の吸光度も低い値を示した。従って CS⁺ のキニーネによる共抽出効果は DCE に最も顕著に現れているものと思われる。

なお、DCE-BPB-Quin-CS⁺ 抽出系においては、ベンザルコニウム、ゼフィラミン及び TMSA⁺ の濃度が、 $(0.5\sim 3)\times 10^{-6}$ M {ベンザルコニウム：(0.177~1.06) μg/ml, ゼフィラミン：(0.185~1.11) μg/ml, TMSA⁺：(0.174~1.04) μg/ml} の範囲で直線関係が得られ、 2×10^{-6} M CS⁺ 溶液を用いた 10 回の繰り返し精度より求めた変動係数は約 1.5% であった。

又、DCE-BCG-Quin-CS⁺ 抽出系においては、ベンザルコニウム、ゼフィラミン、TMSA⁺ の濃度が(1~5) $\times 10^{-6}$ M {ベンザルコニウム：(0.354~1.77) μg/ml, ゼフィラミン：(0.369~1.85) μg/ml, TMSA⁺：(0.348~1.74) μg/ml} の範囲で直線関係が得られた。又変動係数は約 2% であった。

3.4 共存物質の影響

2.3.1, 2.3.2 の定量操作において、 2×10^{-6} M CS⁺ 及び 3×10^{-6} M CS⁺ を定量する場合の共存物質の影響について、種々の塩基性有機化合物を加え検討を行った。結果を Table 4 に示す。検討したアミン及び第四級アンモニウム塩類は TBPE 法⁷⁾ や H·BPB⁻, H·BCG⁻ による抽出法⁷⁾ においては多大の妨害を与えるが、本法においては両法ともクロルフエニラミンを除き、(10~20)倍モル共存してもほとんど妨害を与えなかった。なお、イオン会合性試薬による塩基性有機化合物の吸光度定量法においては、通常は無機イオン(Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, NH₄⁺, Cl⁻, Br⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻) は 1000 倍量の共存では妨害を与えない。

3.5 実試料への応用

河川水を遠心分離し、混濁を取り除いた水に既知量のベンザルコニウムを加え、これを実試料とし、BPB 法、BCG 法及び高感度定量に適した TBPE 法⁷⁾ による回収率テストを行った。その結果、BPB 法と BCG 法においては 98%, TBPE 法においては 102% の回収率が得られたが、河川水中には CS⁺ は検出されなかつ

Table 4 Effect of diverse substances in determinations of cationic surfactants

Substance	Mole ratio	Recovery (%)			
		With BPB-Quinine		With BCG-Quinine	
		Benzalkonium	Zephiramine	Benzalkonium	Zephiramine
Procaine	20	102	102	100	101
Ephedrine	20	100	100	99	98
Methylephedrine	20	101	100	100	103
Papaverine	20	101	98	101	100
Eserine	20	103	102	100	99
Dibucaine	10	102	101	98	101
Diphenhydramine	10	103	102	101	103
Chlorpheniramine	5	102	102	102	103
	3	101	101	100	101
Triethylamine	40	101	102	101	—
	20				100
Triethanolamine	40	99	101	99	—
	20				100
Trimethylamine	40	100	102	100	—
	20				100
Tetramethylammonium	40	99	102	100	—
	20				100
Tetraethylammonium	40	100	102	104	—
	20			102	102
Neostigmine	40	99	100	103	—
	20			101	101

Benzalkonium : 2×10^{-6} M, Zephiramine : 3×10^{-6} M, BPB : 4.8×10^{-5} M, Quinine : 1×10^{-5} M, pH 6.8, Wavelength : 610 nm, BCG : 1.2×10^{-4} M, Quinine : 1.5×10^{-5} M, pH 8.2, Wavelength : 630 nm

た。

又洗髪用シャンプーやリンスの成分としてトリエタノールアミン (TEA) や TMSA⁺ が使用されることから、家庭用排水溝の廃液を採水し、この廃液 100 ml に 35 mg の TMSA⁺ 及び 7.5 g の TEA を加えた試料溶液を用いて、三法の回収率の比較を行った。Table 5 に示すように、BPB 及び BCG による共抽出法においては、TEA の共存は妨害を与えず、ほぼ満足する回収率が得られた。一方 TBPE 法においては TMSA⁺ 単独の場合には高い回収率が得られたが、TEA が存在すると大きな負の妨害がみられ、TEA などのアミン類が共存する試料には不都合であることが分かった。河川水に比べ、廃水中の CS⁺ の回収率はわずかではあるが低い値を示している。この原因としては、廃液中には浮遊性の有機物質が含まれているため、CS⁺ の吸着が起こり、負の誤差を生ずるものと思われる。

洗髪時に流された廃液中の TMSA⁺ を共抽出法で定量したところ約 92 mg/l の TMSA⁺ が検出された。しかし通常時の一般家庭排水溝中の試料からは有効量の CS⁺ は検出されなかった。この理由として、陰イオン界面活性剤に比べ陽イオン界面活性剤は特殊な場合を除

き, 使用量が少なく, 廃水中においてかなり希釈されていること, 陰イオン界面活性剤の多量の共存がイオン会合体の抽出を妨げることなどが考えられる。

一方他の応用例として, 100 ml 中にプロカイン 100 mg, クロルフェニラミン 50 mg, ナフエジリン 50 mg, ベンザルコニウム 50 mg を含有するこり門用薬中のベンザルコニウムを BPB 法によって定量したところ, 50.7 mg の定量値が得られ, 回収率は 101 % であった。

以上の結果より, BPB 法が幾分高感度で変動係数も小さな値を示すが, BPB 法, BCG 法の両法とも選択性が高く, 複雑な組成を持つ試料中の陽イオン界面活性剤や消毒剤の選択的でしかも感度の高い定量に適しているものと思われる。又抽出試薬として幾分欠点のあった二塩基酸色素の広範な使用法が可能になるものと思われる。

文 献

- 1) 堀岡正義: 薬誌, **77**, 200 (1957).
- 2) H. M. N. H. Irving, J. J. Markham: *Anal. Chim. Acta*, **39**, 7 (1962).
- 3) V. D. Gupta, D. E. Cadwallader: *J. Pharm. Sci.*, **57**, 112 (1968).
- 4) M. E. Auerbach: *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **15**, 492 (1943).
- 5) K. Sekine, H. Onishi: *Anal. Lett.*, **7**, 187 (1974).
- 6) T. Sakai, I. Hara, M. Tsubouchi: *Chem. Pharm. Bull.*, **24**, 1254 (1976).
- 7) 酒井忠雄: 分化, **24**, 135 (1975).
- 8) 立沢政義, 中山修二, 大河原晃: 分化, **19**, 761 (1970).
- 9) T. Sakai, N. Ohno: *Chem. Lett.*, **1982**, 107.
- 10) “第九改正 日本薬局方”, C-316 (1976), (廣川書店).
- 11) T. Sakai, M. Tsubouchi, M. Nakagawa, M. Tanaka: *Anal. Chim. Acta*, **93**, 357 (1977).
- 12) M. Tsubouchi, H. Mitsushio, N. Yamasaki: *Anal. Chem.*, **53**, 1957 (1981).

- 13) 桐柴恭二, 本水昌二, 浜田正一: 日本化学会第 40 秋季年会講演予稿集, p. 998 (1979).

☆

Extraction-spectrophotometric determination of cationic surfactants using ion-association with diprotic dyestuffs and quinine. Tadao SAKAI and Noriko OHNO (Department of Chemistry, Gifu College of Dentistry, 1851, Takano, Hozumi-cho, Motosu-gun, Gifu).

The sensitive and selective methods reported are based on the reaction of quinine cation with diprotic dyestuffs to form a 1:1 complex anion extractable into organic solvents as ion-associates with bulky cationic surfactants {benzalkonium, zephiramine, and trimethylstearylammmonium (TMSA⁺)} at nearly pH 7. Though the extraction could not in the absence of quinine, a cationic surfactant can be successfully co-extracted with dyestuffs into organic solvents but only in the presence of quinine. At nearly pH 7, other amines and quaternary ammonium compounds are not extracted. Accordingly, cationic surfactants can be determined spectrophotometrically without disturbance of amines and quaternary ammonium compounds. The extracts with bromophenol blue-quinine associates at pH 6.8 had a maximum absorbance at 610 nm. The calibration curves obtained were linear over the range of $(0.5\sim3)\times 10^{-6}$ M {benzalkonium: (0.177~1.06) $\mu\text{g/ml}$, zephiramine: (0.185~1.11) $\mu\text{g/ml}$, TMSA⁺: (0.174~1.04) $\mu\text{g/ml}$ } in the aqueous solution. On the other hand, the absorption maximum of bromocresol green-quinine-cationic surfactant associates at pH 8.2 occurred at 630 nm. The calibration graphs showed a good linear relationship over the range of $(1\sim5)\times 10^{-6}$ M {benzalkonium: (0.354~1.77) $\mu\text{g/ml}$, zephiramine: (0.369~1.85) $\mu\text{g/ml}$, TMSA⁺: (0.348~1.74) $\mu\text{g/ml}$ } in aqueous solution. Coefficients of variation for the proposed methods were about 2%. (Received Nov. 15, 1982)

Keyword phrases

assay of cationic surfactants; co-extraction spectrophotometry; ternary ion-associates of quinine, cationic surfactants, and dyestuffs.