

## 報 文

フルオレセイン系染料と第四級アンモニウムイオンの変色  
反応を利用するイオン性界面活性剤の吸光光度定量山本 幸市<sup>®\*</sup>, 門野 睦子<sup>\*</sup>Spectrophotometric determination of ionic surfactants on the basis of  
a color change of fluorescein dyes with a quaternary ammonium ionKoichi YAMAMOTO and Mutsuko KADONO<sup>\*</sup><sup>\*</sup>Department of Materials Science, Yonago National College of Technology, 4448, Hikona-cho, Yonago-shi, Tottori 683-8502

(Received 29 June 1998, Accepted 24 August 1998)

A method for the spectrophotometric determination of ionic surfactants (cationic surfactants ( $CS^+$ ), such as quaternary ammonium salts containing a long-chain alkyl group, and anionic surfactants, such as sodium lauryl sulfate ( $LS^-$ )) with Fluorescein dyes (Rose Bengal(RB), Phloxine B(PhB)), has been developed. The addition of  $CS^+$  to RB or a PhB solution buffered at pH 3 leads to an increase in the absorbance at 568 nm or 558 nm, respectively; also, when  $LS^-$  is added to the solution, the absorbance at 568 nm or 558 nm decreases with increasing amounts of  $LS^-$ . This decrease in absorbance is caused by an ion association of  $CS^+$  with  $LS^-$ . The calibration graph based on this principle shows linearity up to  $1 \times 10^{-5}$  M of  $CS^+$  and from  $2 \times 10^{-6}$  to  $1 \times 10^{-5}$  M of  $LS^-$  with RB and up to  $1 \times 10^{-5}$  M of  $CS^+$  and  $LS^-$  with PhB. The proposed method is simple and rapid, and there is no use of toxic organic solvents. It was applied to the determination of anionic surfactants in commercial detergents, the results of which were in good agreement with those of the JIS titration method (Epton method).

**Keywords :** spectrophotometry; determination of ionic surfactants; Rose Bengal; Phloxine B; ion association of quaternary ammonium ion with anionic surfactants.

## 1 緒 言

イオン性界面活性剤の定量法としては、染料イオンとのイオン会合体の溶媒抽出/吸光光度法が用いられている。陰イオン界面活性剤 ( $AS^-$ ) ではメチレンブルーとクロロホルム又はエチルバイオレットとトルエンが使用される<sup>1)~6)</sup>。陽イオン界面活性剤 ( $CS^+$ ) ではオレンジ

II とクロロホルムが使用される<sup>7)</sup>。しかし、溶媒抽出法は抽出溶媒の毒性、操作の煩雑さ、自動化の困難さなどの問題点も多い。El-Khateeb らは、水溶液におけるプロモチモールブルーのスペクトル変化を利用する  $CS^+$  の定量のための吸光光度法を報告しているが<sup>8)</sup>、定量範囲は  $0.5 \times 10^{-3} \sim 3 \times 10^{-3}$  M の高濃度領域である。既に著者らは、水溶液における染料分子と界面活性剤との相互作用を検討し、プロモクレゾールパープルを用いる微量  $AS^-$  の吸光光度法<sup>9)</sup>とフローインジェクション分析

<sup>\*</sup> 米子工業高等専門学校物質工学科: 683-8502 鳥取県米子市彦名町 4448

による微量  $AS^-$  の定量法 (BCP 法)<sup>10)</sup>, コンゴーレッド (CR)・チモールフタレイン (TP) を用いる微量  $CS^+$  の吸光光度法<sup>11)</sup>, プロモクロロフェノールブルーを指示薬とするコロイド滴定によるイオン性界面活性剤の定量法 (BCPB 法)<sup>12)</sup>, クロムアズロール S を指示薬とする滴定によるイオン性界面活性剤の定量法 (CAS 法)<sup>13)</sup>を開発した. BCP 法は  $10^{-6} \sim 10^{-5}$  M オーダーの  $AS^-$  を定量することができるが, バッチ法により  $CS^+$  を定量するための条件は確立されていない.  $AS^-$  としてラウリル硫酸ナトリウム (LS) を用いた場合のモル吸光係数はおよそ  $6 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  であった. CR 及び TP 法は  $10^{-6} \sim 10^{-5}$  M オーダーの  $CS^+$  を定量することができるが,  $AS^-$  の定量は困難である.  $CS^+$  としてテトラデシルジメチルベンジルアンモニウムクロリド (Zeph) を用いた場合のモル吸光係数はそれぞれ  $1.5 \times 10^4$ ,  $5.8 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  であった. BCPB 法と CAS 法は  $10^{-5}$  M オーダーの  $AS^-$  及び  $10^{-5} \sim 10^{-4}$  M オーダーの  $CS^+$  を精度良く定量することができるが,  $10^{-6}$  M オーダーの微量の  $AS^-$  及び  $CS^+$  の定量は困難である.

本研究ではローズベンガル, フロキシシン B, エバンスブルー, トリパンプルー, パテントブルー, ヒドロキシナフトールブルー, ポンソー S について水溶液における染料分子と長鎖アルキル基を持つ第四級アンモニウム塩の陽イオン界面活性剤との相互作用を調べた. ローズベンガル, フロキシシン B のフルオレセイン系染料について大きな光吸収変化を示し, 吸光光度法によるイオン性界面活性剤の定量の有用性が認められ, その最適条件を確立したので報告する. ローズベンガルを用いた場合, Zeph 及び LS についてのモル吸光係数はそれぞれ  $4.58 \times 10^4$ ,  $4.68 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  であった. 又, フロキシシン B を用いた場合, Zeph 及び LS についてのモル吸光係数はそれぞれ  $2.72 \times 10^4$ ,  $2.43 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  であった. 感度の点で Zeph については TP 法に, LS については BCP 法に劣るが, 本法はフルオレセイン系染料を用いる  $10^{-6}$  M オーダーの  $CS^+$  及び  $AS^-$  の両方の界面活性剤を定量できる簡便・迅速な方法であり, 有機溶媒を使用しない環境に配慮したイオン性界面活性剤の新規な定量法である.

## 2 実 験

### 2.1 装 置

分光光度計: 吸光度及び吸収スペクトルの測定には日本分光製 Ubest-560 型分光光度計を用い, セルは光路長 10 mm の石英セルを使用した.

pH 測定: 日立-堀場 F-8DP pH メーターを用いた.

### 2.2 試 薬

染料溶液: ローズベンガル (RB), フロキシシン B (PhB), エバンスブルー (EB), トリパンプルー (TB), パテントブルー (PaB), ヒドロキシナフトールブルー (HNB), ポンソー S (PS, 以上和光純薬製) の必要量を水に溶解させ, 調製した.

陽イオン界面活性剤溶液: デシルトリメチルアンモニウムクロリド (DTMA, 純度 95% 以上), ドデシルトリメチルアンモニウムクロリド (DDTMA), テトラデシルトリメチルアンモニウムクロリド (TDTMA, 純度 98% 以上), セチルトリメチルアンモニウムクロリド (CTMA, 純度 95% 以上), ステアリルトリメチルアンモニウムクロリド (STMA, 純度 97% 以上, 以上, 東京化成製), テトラデシルジメチルベンジルアンモニウムクロリド (ゼフィラミン: Zeph, 純度 98% 以上, 同仁化学製), セチルジメチルベンジルアンモニウムクロリド (CDMBA, 純度 95% 以上, 東京化成製) の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.

陰イオン界面活性剤溶液: ラウリル硫酸ナトリウム (LS, 純度 98.2%, 和光純薬製) の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.

非イオン界面活性剤溶液: ポリエチレングリコールモノ-*p*-オクチルフェニルエーテル (TX-100, 東京化成製), ポリオキシエチレン (20) セチルエーテル (Brij 58, 和光純薬製) の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.

緩衝溶液: 0.1 M の硫酸, 酢酸, 酢酸塩緩衝液及びこれらの希釈液を用いて, 溶液の pH を 1.6~5.6 の間に調整した.

### 2.3 標準操作法

#### 2.3.1 RB を用いる場合

( $CS^+$  の定量操作) 25 ml の共栓付き試験管に  $6 \times 10^{-4}$  M の RB 水溶液 1 ml, 0.1 M 酢酸溶液 1 ml, 0.2 w/v% TX-100 溶液 1 ml,  $CS^+$  試料溶液 7 ml を添加し, 混合する. 蒸留水を対照として 568 nm での吸光度を測定する.

( $AS^-$  の定量操作) 25 ml の共栓付き試験管に  $AS^-$  試料溶液 7 ml,  $2 \times 10^{-4}$  M Zeph 溶液 1 ml, 0.1 M 酢酸溶液 1 ml,  $6 \times 10^{-4}$  M RB 水溶液 1 ml を添加し, 混合する. 蒸留水を対照として 568 nm での吸光度を測定する.

Table 1 Interaction between dye and cationic surfactant

| Dye <sup>a)</sup> | pH  | $\lambda/\text{nm}$ <sup>b)</sup> | $\Delta A$ <sup>c)</sup> | Color change              | Conditions                 |
|-------------------|-----|-----------------------------------|--------------------------|---------------------------|----------------------------|
| RB                | 3.2 | 568 (s)                           | 0.527                    | colorless-reddish violet  | $2 \times 10^{-5}$ M RB    |
|                   |     |                                   | 0.270                    |                           | $5 \times 10^{-5}$ M Zeph  |
|                   |     |                                   |                          |                           | $6 \times 10^{-5}$ M RB    |
| PhB               | 2.6 | 558 (s)                           | 0.412                    | colorless-pink            | $6 \times 10^{-6}$ M Zeph  |
|                   |     |                                   | 0.160                    |                           | $2 \times 10^{-5}$ M PhB   |
|                   |     |                                   |                          |                           | $5 \times 10^{-5}$ M Zeph  |
| EB                | 3.8 | 602 (b)                           | -1.070                   | blue-violet               | $3.6 \times 10^{-5}$ M PhB |
|                   |     |                                   | 0.119                    |                           | $6 \times 10^{-6}$ M Zeph  |
|                   |     |                                   |                          |                           | $2 \times 10^{-5}$ M EB    |
| TB                | 5.1 | 615 (s)                           | 0.148                    | bluish violet-bright blue | $5 \times 10^{-5}$ M Zeph  |
|                   |     |                                   |                          |                           | $1.8 \times 10^{-5}$ M EB  |
|                   |     |                                   |                          |                           | $6 \times 10^{-6}$ M Zeph  |

a) RB, Rose Bengal; PhB Phloxine B; EB, Evans Blue; TB, Trypan Blue. b) wavelength at absorption maximum: s, sample solution; b, blank solution. c)  $\Delta A$  = absorbance(sample)-absorbance(reagent blank).

### 2.3.2 PhB を用いる場合

(CS<sup>+</sup> の定量操作) 25 ml の共栓付き試験管に  $3.6 \times 10^{-4}$  M PhB 水溶液 1 ml, 0.02 M 硫酸溶液 1 ml, CS<sup>+</sup> 試料溶液 8 ml を添加し, 混合する. 蒸留水を対照として 558 nm での吸光度を測定する.

(AS<sup>-</sup> の定量操作) 25 ml の共栓付き試験管に AS<sup>-</sup> 試料溶液 7 ml,  $2 \times 10^{-4}$  M Zeph 溶液 1 ml, 0.02 M 硫酸溶液 1 ml,  $3.6 \times 10^{-4}$  M PhB 水溶液 1 ml を添加し, 混合する. 蒸留水を対照として 558 nm での吸光度を測定する.

## 3 結果及び考察

### 3.1 染料の影響

1.6 ~ 5.6 の pH 領域の水溶液における RB, PhB, EB, TB, PaB, HNB, PS と CS<sup>+</sup> との相互作用について検討した. CS<sup>+</sup> として Zeph を使用した. RB, PhB, EB, TB については Zeph との相互作用で色調変化した. 吸収極大波長位置での吸光度変化量を Table 1 に示す. RB, PhB については試薬空試験値の低い pH 領域における結果を示した. EB は  $5 \times 10^{-5}$  M の Zeph との相互作用で大きく吸光度変化するが,  $6 \times 10^{-6}$  M の低濃度の Zeph では吸光度変化量は小さい.  $10^{-6}$  M オーダーの低濃度の CS<sup>+</sup> 試料を対象とする場合, RB 及び PhB を用いることが望ましく, 以後, 染料として RB と PhB を用いる場合について検討した.

### 3.2 RB と界面活性剤との相互作用

#### 3.2.1 pH の影響

Fig. 1 に Zeph の RB に及ぼす

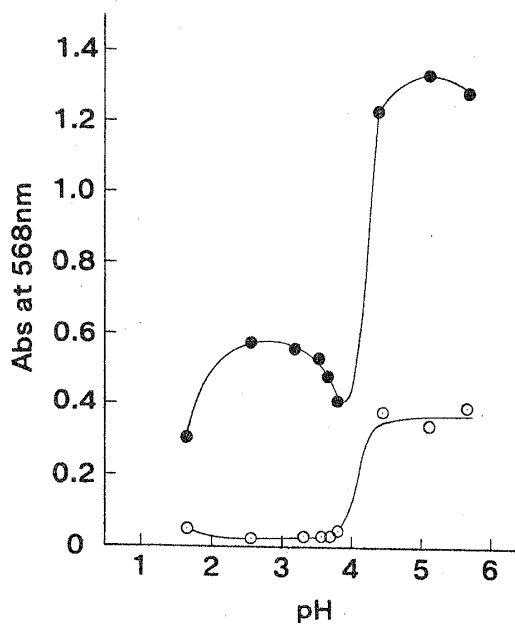


Fig. 1 Effect of pH  
 $2 \times 10^{-5}$  M Rose Bengal;  $5 \times 10^{-5}$  M Zeph; sample  
●, reagent blank ○; ref., distilled water

変色反応に対する pH の影響を示す. 1.6 ~ 3.8 の低い pH 領域では空試験溶液の吸収極大は 546 nm に存在するが, 吸収は小さい. これは酸性溶液で RB 染料陰イオンは H<sup>+</sup> と結合して無色の分子種として存在しているためである. 一方, この pH 領域において CS<sup>+</sup> を存在させるとプロトン交換反応により RB 染料陰イオンと CS<sup>+</sup> がイオン会合体を形成するため, 吸収極大は 568 nm に

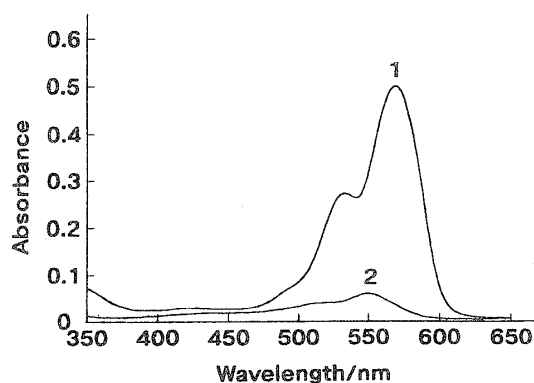


Fig. 2 Absorption spectra  
Zeph<sup>+</sup>: (1)  $5 \times 10^{-5}$  M, (2) 0 M;  $2 \times 10^{-5}$  M Rose Bengal; 0.02 M CH<sub>3</sub>COOH; ref., distilled water

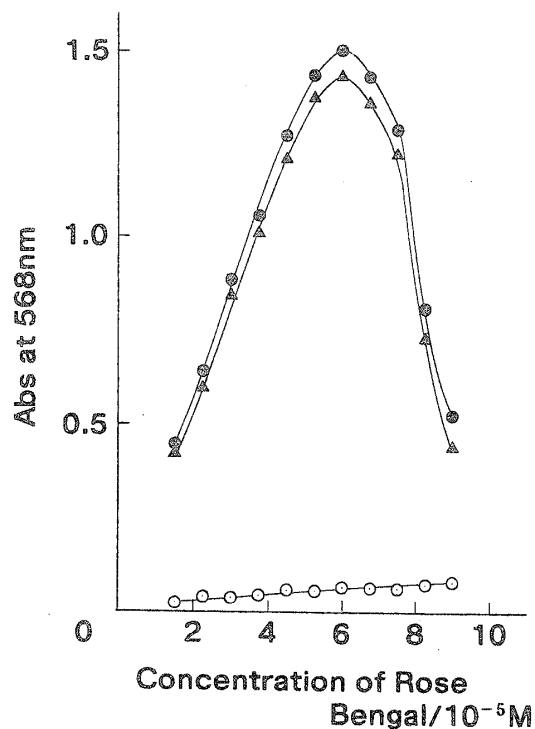


Fig. 3 Effect of concentration of Rose Bengal  
0.02 M CH<sub>3</sub>COOH;  $5 \times 10^{-5}$  M Zeph<sup>+</sup>; sample ●, reagent blank (RB) ○; ref., distilled water; sample ▲: ref., RB

長波長シフトし、吸収は大きくなり、溶液は赤紫色となる。又、pH 4.3 以上ではサンプル溶液、空試験溶液共に急に 568 nm での吸光度が大きくなる。空試験の値が小さく、サンプル溶液と空試験溶液の吸光度差が大きい pH 3.2 付近が CS<sup>+</sup> の定量には最適である。以後、酢酸溶液を用いて溶液の pH を 3.2 付近に調整した。吸収ス

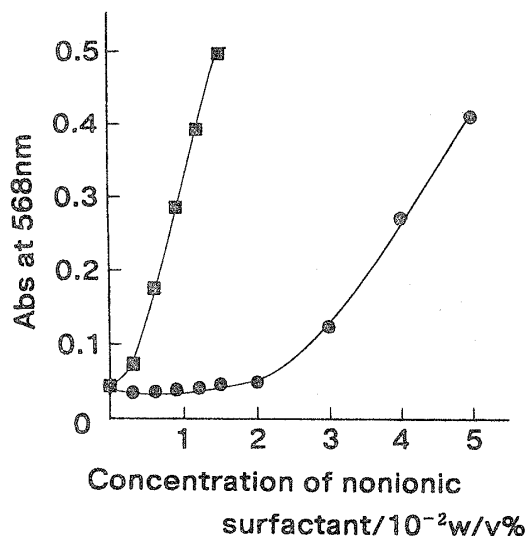


Fig. 4 Effect of concentration of nonionic surfactant  
 $6 \times 10^{-5}$  M Rose Bengal; 0.02 M CH<sub>3</sub>COOH; non-ionic surfactant: ● TX-100, ■ Brij 58

ペクトルを Fig. 2 に示す。

**3・2・2 RB 濃度の影響** Fig. 3 に RB 濃度と吸収極大波長における吸光度の関係を示す。空試験溶液では、RB 濃度の増加に伴い、わずかに吸光度の増加が見られる。サンプル溶液では、RB 濃度の増加に伴い、 $6 \times 10^{-5}$  M までは吸光度の増加が見られるが、それ以上の RB 濃度になると吸光度は急激に減少する。これは  $6 \times 10^{-5}$  M 以上の RB 濃度になると、染料分子と CS<sup>+</sup> とのイオン会合体の沈殿が急速に生成されるためである。以上の結果から、界面活性剤の定量操作では、空試験とサンプルの吸光度差が最大である  $6 \times 10^{-5}$  M RB 濃度を用いた。

**3・2・3 非イオン界面活性剤の影響** 非イオン界面活性剤の添加は生成されたイオン会合体を溶解させ、試料溶液を安定させるとともに、感度の向上も期待できる。非イオン界面活性剤として、オキシエチレン基の鎖長が異なる TX-100 と Brij 58 を用いた。Fig. 4 に非イオン界面活性剤濃度と吸収極大波長における吸光度の関係を示す。非イオン界面活性剤濃度の増加に伴い、吸光度の増加が見られるが、これは RB が非イオン界面活性剤ミセルに抽出されるためであると思われる。オキシエチレン基を 20 個持つ Brij 58 のほうがオキシエチレン基を 10 個持つ TX-100 より低い界面活性剤濃度で吸光度の上昇が見られる。しかし、非イオン界面活性剤の添加による空試験値の上昇は好ましくない。従って、以後の実験で

は TX-100 を 0.02 w/v% 存在させることにした。

**3・2・4 イオン性界面活性剤の定量** 2・3・1 の定量操作に従ってイオン性界面活性剤を定量した。DTMA を除く  $\text{CS}^+$  において、 $\text{CS}^+$  濃度の増加とともに、568 nm での吸光度は大きくなった。0~ $1 \times 10^{-5}$  M の  $\text{CS}^+$  濃度範囲で直線関係が成立した。検量線の相関係数はいずれの  $\text{CS}^+$  も 0.999 以上を示した。又、 $4 \times 10^{-6}$  M Zeph について繰り返し実験 ( $n = 3$ ) を行ったところ、相対標準偏差 (RSD) は 3.3% となった。見掛けのモル吸光係数 ( $\epsilon$ ) の大きさは DDTMA ( $\epsilon = 1.10 \times 10^4$ ) < TDTMA ( $\epsilon = 3.62 \times 10^4$ ) < CDMBA ( $\epsilon = 4.28 \times 10^4$ ) < STMA ( $\epsilon = 4.33 \times 10^4$ ) < Zeph ( $\epsilon = 4.58 \times 10^4$ ) < CTMA ( $\epsilon = 4.66 \times 10^4$ ) であった。このことはアルキルトリメチルアンモニウム塩のアルキル基の  $n$  が 10 以下のものと 10 より大きいものとで定量における選択性があると言える一方、構成炭素数の大きな  $\text{CS}^+$  では選択性がないことを示している。 $\text{AS}^-$  の定量では  $\text{AS}^-$  に対して過剰に加えた Zeph 溶液と RB との反応を利用する。 $\text{AS}^-$  量が多いと 568 nm における吸光度減少量は大きく、試料溶液は無色となる。逆に  $\text{AS}^-$  量が少ないと 568 nm における吸光度減少量は小さく、試料溶液は赤紫色になる。 $\text{AS}^-$  の定量では TX-100 溶液を存在させないほうが吸光度の減少の割合は大きい。又、Zeph 溶液濃度の高いほうが  $\text{AS}^-$  の定量における感度が高い。 $2 \times 10^{-5}$  M Zeph 溶液を用いた場合、 $2 \times 10^{-6}$ ~ $1 \times 10^{-5}$  M の LS 濃度範囲で検量線の直線性は成り立つ。検量線の相関係数は -0.999 を示した。又、 $4 \times 10^{-6}$  M LS について繰り返し実験 ( $n = 3$ ) を行ったところ、RSD は 1.0% となった。見掛けのモル吸光係数は  $4.68 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  であった。本法により、 $10^{-6}$  M レベルの  $\text{CS}^+ \cdot \text{AS}^-$  を定量することができる。

### 3・3 PhB と界面活性剤との相互作用

PhB は RB と同じフルオレセイン系染料であり、界面活性剤との相互作用による色調変化のメカニズムは 3・2・1~3・2・4 に示した場合と同様である。

**3・3・1 イオン性界面活性剤の定量のための最適条件の検討**  $\text{CS}^+$  の定量に最適な pH は 2.5 付近であった。硫酸溶液を用いて、溶液の pH を 2.5 付近に調整した。PhB 濃度の影響を検討した結果、空試験溶液とサンプル溶液の吸光度差が最大である  $3.6 \times 10^{-5}$  M PhB 濃度を界面活性剤の定量に用いた。非イオン界面活性剤の影響を検討した結果、TX-100、Brij 58 共に 0.05 w/v% までの存在では吸光度の上昇はわずかであった。RB の場合と比べて、非イオン界面活性剤の影響は小さ

い。しかし、TX-100 を存在させると、検量線の直線性が悪くなった。従って、イオン性界面活性剤の定量の際には TX-100 を添加しないことにした。

**3・3・2 イオン性界面活性剤の定量** 2・3・2 の定量操作に従って、イオン性界面活性剤を定量した。DTMA を除く  $\text{CS}^+$  において、 $\text{CS}^+$  濃度の増加とともに、558 nm での吸光度は大きくなった。TDTMA については 0~ $8 \times 10^{-6}$  M、その他の  $\text{CS}^+$  については 0~ $1 \times 10^{-5}$  M の  $\text{CS}^+$  濃度範囲で直線関係が成立した。検量線の相関係数は DDTMA で 0.992, TDTMA で 0.995, CTMA で 0.996, STMA・CDMBA で 0.998, Zeph で 0.999 を示した。又、 $4 \times 10^{-6}$  M Zeph について繰り返し実験 ( $n = 3$ ) を行ったところ、RSD は 2.5% となった。見掛けのモル吸光係数 ( $\epsilon$ ) の大きさは DDTMA ( $\epsilon = 1.12 \times 10^4$ ) < TDTMA ( $\epsilon = 2.29 \times 10^4$ ) < Zeph ( $\epsilon = 2.72 \times 10^4$ ) < CDMBA ( $\epsilon = 2.77 \times 10^4$ ) < CTMA ( $\epsilon = 2.82 \times 10^4$ ) < STMA ( $\epsilon = 2.87 \times 10^4$ ) であった。RB の場合と比べ、定量感度及び検量線の直線性は若干悪い。 $\text{AS}^-$  濃度の増加に伴い、558 nm における吸光度は直線的に減少する。0~ $8 \times 10^{-6}$  M の LS 濃度範囲で検量線の直線性は成り立つ。検量線の相関係数は -0.999 を示した。又、 $4 \times 10^{-6}$  M LS について繰り返し実験 ( $n = 3$ ) を行ったところ、RSD は 1.7% となった。見掛けのモル吸光係数は  $2.43 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  であった。本法により、 $10^{-6}$  M レベルの陽イオン・ $\text{AS}^-$  を定量することができる。

### 3・4 実際試料への応用

本法を市販洗剤中の  $\text{AS}^-$  の含量測定に応用した。検討した市販洗剤中には  $\text{AS}^-$  だけではなく、非イオン界面活性剤・両性界面活性剤も含まれている。非イオン界面活性剤の影響が少ない PhB 法を採用した。使用されている  $\text{AS}^-$  は長鎖アルキル基を含むもので 1~3 種類である。本法と JIS 法 (Epton 法) のそれぞれについて  $\text{AS}^-$  の標準試薬として LS を用いる絶対検量線法で求めた結果を Table 2 に示す。Table 2 に示した定量値は LS 標準液を基準として換算したものである。本法と JIS 法の値はほぼ一致しており、通常の市販洗剤中に含まれる  $\text{AS}^-$  の定量には十分使用できることが分かった。試料 1, 2 では LS とは異なる直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム, アルキル硫酸エステルナトリウム, アルファスルホ脂肪酸エステルナトリウム, 脂肪酸ナトリウムの  $\text{AS}^-$  が多く含まれており、 $\text{AS}^-$  の定量においてこれらの  $\text{AS}^-$  と Zeph とのイオン会合力が LS と比較して弱いため、本滴定法による定量結果は JIS 法による

Table 2 Determination of anionic surfactants in commercial samples

| Sample <sup>†</sup> | Anionic surfactants, %             |            |
|---------------------|------------------------------------|------------|
|                     | Spectrophotometric method with PhB | JIS method |
| 1                   | 24.4 ± 1.1                         | 29.4 ± 0.0 |
| 2                   | 15.2 ± 0.1                         | 19.3 ± 0.2 |
| 3                   | 4.0 ± 0.1                          | 4.1 ± 0.1  |
| 4                   | 5.7 ± 0.2                          | 7.4 ± 0.2  |

<sup>†</sup> Samples 1 and 2, synthetic detergents for washing; samples 3 and 4, synthetic detergents for kitchen. The total content of the surfactants in sample 1 is 41% and the surfactants are sodium linear-alkylbenzenesulfonate, sodium alkyl sulfate and alkylpolyoxyethylene ether. The total content of the surfactants in sample 2 is 32% and the surfactants are sodium linear-alkylbenzenesulfonate, sodium  $\alpha$ -sulfoalkyl carboxylic ester and sodium carboxylate. The total content of the surfactants in sample 3 is 23% and the surfactants are sodium alkyl ether sulfate and alkylamine oxide. The total content of the surfactant in sample 4 is 48% and the surfactants are sodium alkyl ether sulfate, alkylamine oxide, carboxylic alkanolamide and alkylbetain. Mean value  $\pm$  standard deviation (three measurements). These values were determined by assuming that anionic surfactants in the samples were LS<sup>-</sup>. JIS method: Epton method.

値と比較して小さくなるものと思われる。JIS法はメチレンブルー陽イオンとASとのイオン会合体をクロロホルム相に抽出させる方法であり、イオン会合体生成に関与しない共存物質の影響は少ないが、微量のASの定量

は困難であり、 $10^{-3}$  M オーダーのASの定量を対象とした測定方法である。一方、本法は $10^{-6}$  M オーダーの $CS^+ \cdot AS^-$ を定量することができる迅速・簡便な測定方法であり、環境・健康面で問題となるクロロホルムを使用しないなどの利点を持っている。

## 文 献

- 1) American Public Health Association, American Water Works Association and Water Pollution Control Federation: "Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water", 17th ed., pp. 5 ~ 59 (1989), (Washington, D.C.).
- 2) JIS K 0101, 工場用水試験方法 (1991); JIS K 0102, 工場排水試験方法 (1993).
- 3) S. Motomizu, S. Fujiwara, K. Toei: *Anal. Chim. Acta*, **128**, 185 (1981).
- 4) S. Motomizu, S. Fujiwara, A. Fujiwara, K. Toei: *Anal. Chem.*, **54**, 392 (1982).
- 5) K. Yamamoto, S. Motomizu: *Analyst* (London), **112**, 1405 (1987).
- 6) J. Kawase, A. Nakae, M. Yamanaka: *Anal. Chem.*, **51**, 1640 (1979).
- 7) G. V. Scott: *Anal. Chem.*, **40**, 768 (1968).
- 8) S. Z. El-Khateeb, E. M. Abdel-Moety: *Talanta*, **35**, 813 (1988).
- 9) 山本幸市, 池原宏治, 本水昌二: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **39**, 393 (1990).
- 10) K. Yamamoto and S. Motomizu: *Anal. Chim. Acta*, **246**, 333 (1991).
- 11) 山本幸市, 岩田知典: 日本分析化学会第46年会講演要旨集, p. 93 (1997).
- 12) 山本幸市, 平岩慶子: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **43**, 679 (1994).
- 13) 山本幸市, 作野恭子: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **46**, 653 (1997).

## 要 旨

フルオレセイン系染料 (ローズベンガル: RB, フロキシシン B: PhB) を用いて, 水溶液反応を利用する吸光光度法により, イオン性界面活性剤を定量する方法について検討した. 長鎖アルキル基を持つ第四級アンモニウム塩の陽イオン界面活性剤  $\{CS^+: C_nH_{2n+1}N^+(CH_3)_3, n = 12 \sim 18; C_nH_{2n+1}(CH_3)_2N^+CH_2C_6H_5, n = 14, 16\}$  は pH 3 付近で RB 又は PhB と反応し, それぞれ 568 又は 558 nm での吸光度を増大させる. 又,  $CS^+$  は陰イオン界面活性剤であるラウリル硫酸ナトリウム ( $LS^-$ ) と安定なイオン会合体を形成する. 従って一定量の  $CS^+$  の存在下では  $LS^-$  量の増加に伴い, RB では 568, PhB では 558 nm での吸光度は低下する. RB を用いる場合,  $CS^+$  と  $LS^-$  の定量濃度範囲はそれぞれ  $0 \sim 1 \times 10^{-5}$ ,  $2 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-5}$  M であった.  $CS^+$  の定量において, RB と  $CS^+$  のイオン会合体を非イオン界面活性剤を用い水に可溶化させた. PhB を用いる場合,  $CS^+$  と  $LS^-$  の定量濃度範囲はそれぞれ  $0 \sim 1 \times 10^{-5}$  (但し, 一部の  $CS^+$  を除く),  $0 \sim 8 \times 10^{-6}$  M であった. 見掛けのモル吸光係数 ( $\epsilon/10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) は  $CS^+$ : 1.10 ~ 4.66 (RB), 1.12 ~ 2.87 (PhB);  $LS^-$ : 4.84 (RB), 2.43 (PhB) であった. 本法は  $10^{-6}$  M オーダーのイオン性界面活性剤の簡便・迅速な定量法である. 市販の洗剤に含まれる陰イオン界面活性剤を本法と JIS 法 (Epton 法) により定量した結果, 両者の値はほぼ一致した.