

メチレンブルーを用いる0.01ppm程度のアルキルベンゼンスルホン酸塩の吸光光度定量法

著者	米原 範伸, 坂元 隼雄, 鎌田 政明
雑誌名	鹿児島大学理学部紀要. 数学・物理学・化学
巻	7
ページ	71-76
別言語のタイトル	SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF ALKYL BENZENESULFONATE OF THE ORDER OF 0.01 ppm WITH METHYLENE BLUE
URL	http://hdl.handle.net/10232/6335

メチレンブルーを用いる0.01ppm程度のアルキルベンゼンスルホン酸塩の吸光光度定量法

著者	米原 範伸, 坂元 隼雄, 鎌田 政明
雑誌名	鹿児島大学理学部紀要. 数学・物理学・化学
巻	7
ページ	71-76
別言語のタイトル	SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF ALKYL BENZENESULFONATE OF THE ORDER OF 0.01 ppm WITH METHYLENE BLUE
URL	http://hdl.handle.net/10232/00007001

メチレンブルーを用いる 0.01 ppm 程度のアルキル ベンゼンスルホン酸塩の吸光光度定量法

米原 範伸・坂元 隼雄・鎌田 政明

(1974年9月30日受理)

SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF ALKYL BENZENESULFONATE OF THE ORDER OF 0.01 ppm WITH METHYLENE BLUE

Norinobu YONEHARA, Hayao SAKAMOTO and Masaakira KAMADA

*Department of Chemistry, Faculty of Science, Kagoshima University,
1-Chome, Korimoto, Kagoshima*

Abstract

In order to determine alkylbenzenesulfonate (ABS) of the order of 0.01 ppm with Methylene Blue (MB), the authors attempted to concentrate ABS into a small volume of the organic solvent by the single extraction from several hundred ml of sample water with 10 ml of 1,2-dichloroethane. ABS is determined by measuring the absorbance of the organic layer at the wavelength of 660 nm. The volume of the aqueous solutions, which contain a definite amount of ABS or other inorganic anions (the larger the volume of the solution, the lower the concentration), was found to have a considerable effect on the absorbance. The absorbance of the reagent blank remains nearly constant, while that of ABS increases with an increase in the volume of aqueous layer. On the other hand, the absorbances of inorganic anions such as perchlorate, which cause interference, decrease significantly. These facts indicate that, by single extraction using a considerably small volume of organic solvent compared to a sample volume, a considerable concentration effect of ABS can be achieved and the interference of the inorganic anions decreases significantly. By employing a 300 ml portion of sample water, ABS over the range from 0.004 to 0.1 ppm can be determined with an error of about 6% at 0.01 ppm.

In order to check the reliability of the analytical values in the vicinity of the determination limits, the samples were analyzed, after being concentrated by the method of freeze concentration. The mean values obtained from multiple determinations were in good agreement with those of the freeze concentration. The determination values in river waters decrease rapidly with the elapse of time after sampling. Freezing of samples can prevent this decrease effectively during storage.

1. 緒 言

水中に存在するアルキルベンゼンスルホン酸塩 (ABS) の定量には、メチレンブルーと ABS とのイオン対を生成させ、これをクロロホルムやジクロロエタンなどの有機溶媒で抽出した後、吸光度法によって定量する方法が一般に用いられている¹⁾²⁾。これらの方法によると 0.1~5 ppm 程度の ABS の定量ができる。濃度が低い試水の場合には、試水を多量に用いて定量することが行なわれているが、このとき抽出を数回くり返す等有機溶媒も多量に使用されており、0.1 ppm が定量できる限界で、精度よく定量するには 0.5 ppm 程度は必要である。内海ら³⁾ は試水 10 ml から有機溶媒 10 ml で抽出する場合、抽出を 1 回行なうのみでも高抽出率で抽出できて、再現性よく定量できることを報告している。

著者らはさらに低濃度の ABS の定量を行なうため、多量の試水から 1 回抽出を行なって、少量の有機溶媒中へ濃縮することを試みた。その結果 ABS と同様メチレンブルーとイオン対を生成して抽出され、ABS 定量の妨害となる過塩素酸イオン等の無機イオンの抽出率は大幅に低下するのに対して、ABS の抽出率は少量の試水からの場合と比べてさほど低下しないことを見出し、0.01 ppm 程度の低濃度の試水でも、精度よく定量できるようにした。また河川水中の ABS (ABS 以外のアニオン界面活性剤も定量値に含まれるので、厳密にはメチレンブルー活性物質: MBAS として表わされる) の測定値は採水後分析までの時間中にかなり急激に減少していく事実を発見した。このことは試水の分析において見過すことのできないことと思われるので、採水後の試水の保存方法についても検討した。

2. 実験, 結果および考察

2.1 試薬と器具

ABS 標準溶液: n-ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (DBS) を使用して、ABS イオンとして 1000 ppm の溶液を調製し、適宜希釈して用いた。

メチレンブルー水溶液 (0.20%): メチレンブルー 0.20 g を水に溶かし 100 ml にした。

硫酸溶液 (1.0 N): 特級品を用いて調製した。

溶液相洗浄液: メチレンブルー 0.13 g を濃硫酸 1.2 ml と蒸留水 50 ml の溶液に加え、さらに水を加えて 100 ml にする。この溶液 10 ml に硫酸銀 0.22 g を加え蒸留水で 1 l にした。

1,2-ジクロロエタン: 半井製の 1 級品を蒸留精製して使用した。

分光光度計: 日立製 101 型分光光度計を使用した。

振りまぜ器: 萱垣製シェーカーを毎分 300 回、振幅 4 cm で使用した。

2.2 試水の量と抽出率

メチレンブルー法によって DBS を精度よく定量するには最小限度 3 μ g の DBS が試料中に含まれることが必要であり、0.01 ppm 程度の低濃度の場合には数 100 ml の試水が必要となる。多量の試水から 10 ml 程度の少量の有機溶媒で 1 回抽出することによって、濃縮効果をあげて、感度よく定量できるかどうか検討するため、溶液中に含まれる DBS の量は一定にして、液量を 10 ml から 500 ml までかえて試料溶液を調製し、つぎの実験を行なった。

分液漏斗に上記の試料溶液をとり、これに 0.1 N 硫酸 0.5 ml, 0.011% メチレンブルー水溶液 1 ml を加え、ついでジクロロエタン 10 ml を加えて、振りまぜ器で 1 分 30 秒間振りまぜる。静置後ジクロロエタン相を 10 mm セルにとり、ジクロロエタンを対照液にして、660 nm の波長で吸光度

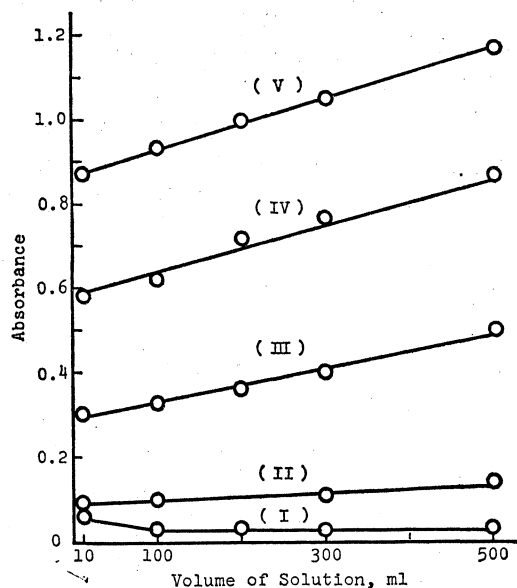


Fig. 1 Effect of amount of sample solution on the extraction of DBS
(I) Blank, (II) 0.002 mg DBS, (III) 0.01 mg DBS, (IV) 0.02 mg DBS, (V) 0.03 mg DBS

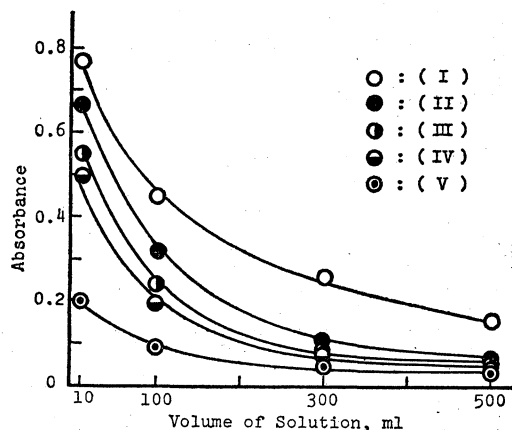


Fig. 2 Effect of amount of sample solution on the extraction of diverse ions
(I) 0.007 mg perchlorate, (II) 0.2 mg nitrate, (III) 10 mg chloride, (IV) 0.006 mg thiocyanate, (V) 7 mg oxalate

を測定する。えられた結果を Fig. 1 に示す。

Fig. 1 によれば、低濃度範囲になるほど感度のよい検量線がえられることを示している。一方 Fig. 2 によれば、過塩素酸イオン等は DBS とは逆に液量の増加につれて、吸光度は大きく減少している。これらの事実によれば、試水を多量に用いれば、ABS の定量感度は向上し、妨害物質の影響は減少することになる。ジクロロエタンのかわりにクロロホルムを用いて実験した場合にも同様な結果がえられた。

DBS の溶液 300ml からジクロロエタン 10ml で抽出する場合の抽出率は、1 回目で約 88% で、10ml の溶液から 10ml のジクロロエタンで抽出したときの約 98%³⁾ と比べて、さほど抽出率は低下していない。その上水相の量が大いとき、水相に溶けるジクロロエタンの量が増加し、水相 300ml の場合、回収量は約 7ml であった。このため抽出による濃縮が一層効果的に行なわれ、Fig. 1 に見られるような感度の向上がなされるものと考えられる。また 2 回の抽出で約 99%、3 回くり返せば 100% 抽出された。

2.3 試薬の濃度および振りまぜ時間

定量範囲および再現性等を考りよして、使用する試水の量を 300ml と定め、試薬の濃度の検討を行なった。ブランクの吸光度がかなり高くなったが、2.5 に述べる条件が適当であった。また抽出の際の振りまぜ時間をかえて実験した結果、1 分以上で一定値を示したので、1 分 30 秒振りまぜることとした。

2.4 有機溶媒相の洗浄について

妨害物質の除去法としては大槻ら⁴⁾ の方法にしたがって酸性メチレンブルー溶液で 2 回洗浄した。本法では試水を多量に使用するの、試料中に含まれる妨害物質の絶対量はかなり大きくなるが、

微量でも妨害する無機イオンの影響はこの操作によって十分除去できる。また河川水等の中にはこれら以外にも非常に多種の物質が含まれるので、それらの中には2回の洗浄では除去できないが、さらに洗浄をくり返せば除去できるものも存在することを考え、洗浄をさらに5回までくり返したが、1回または2回以上行なえば測定値は一定となった。さらに市販の種々の洗剤について実験したが、高級アルコール洗剤等のABS以外の洗剤も、メチレンブルー溶液から抽出され、洗浄をくり返し行なっても、その影響を全く除去することはできないので、本法ではABS以外の洗剤も定量値に含まれる。

2.5 定量操作と検量線

500mlの分液漏斗に試水300mlをとり、これに1.0N硫酸0.5mlと0.2%メチレンブルー水溶液1mlを加え、ついでジクロロエタン10mlを加えて振りまぜ器で1分30秒間振りまぜる。2相に分離した後、ジクロロエタン相を50mlの分液漏斗に移し、これに洗浄液10mlを加えて、振りまぜ器で1分間振りまぜる。静置後水相を除去し、再び洗浄液10mlを加えて振りまぜる。静置後2相にきれいに分離したら、ジクロロエタン相を10mmセルに入れ、ジクロロエタンを対照液にして660nmの波長で吸光度を測定する。DBS標準溶液を用いて測定した結果をFig. 3に示す。0.004ppm以下では検量線は急激に曲がり、ばらつきも大きくなる。また海水の分析に適用するため、2%の塩素イオンを共存させて実験したが、Fig. 3の検量線と一致した。

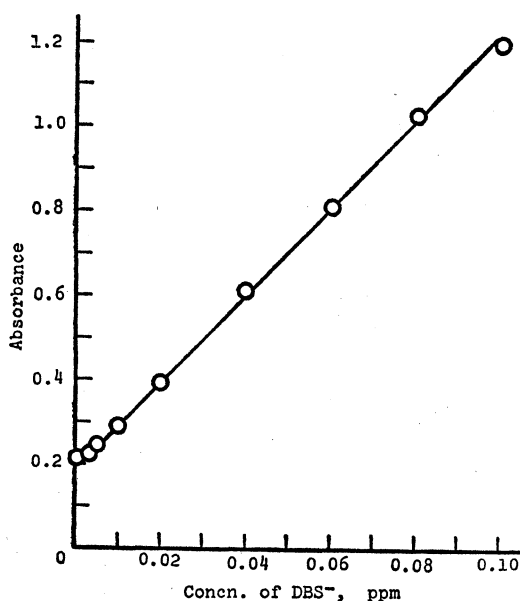


Fig. 3 Calibration curve

2.6 再現性と定量限界

再現性を調べるため、河川水について5回くり返し実験を行なったが、0.014ppmで相対標準偏差は5.8%であった。また種々の濃度の標準溶液について同様に実験した結果は、0.005ppmで14.5%、0.040ppmで3.2%および0.080ppmで2.4%であった。

本法では0.004ppmでの吸光度とブランク値とは常に明確に区別できるが、実際の河川水等について、このような定量限界付近の定量値をえた場合、これを定量値として取り上げるべきか、そ

れとも定量不能とするのが適当かは常に判断に苦しむところである。実際の試水の場合には共存物質も多種多様であり、特に極低濃度の定量の場合には共存物質等の一寸した影響も相対的には大きな誤差となりやすい。定量値が非常に小さくても、河川の流量が大きい場合には、それらの値から算出される負荷量⁵⁾はかなり大きくなるので、このような場合特に定量値についての判断が重要となる。

そこで本法の定量限界附近の信頼性を確かめるため、著者らが検討した方法によって、河川水等を冷凍濃縮⁶⁾した後、定量を行なった。結果を Table I に示すが、定量限界附近の値も数回くり返し分析を行なった平均値によれば、定量値として利用できると思われる。

TABLE I A CHECK OF THE RELIABILITY OF THE ANALYTICAL VALUES IN THE VICINITY OF DETERMINATION LIMITS BY FREEZE CONCENTRATION

Sample	(A) concentration factor	(B) concn. of concd. soln. ppm	(B/A) concn. of sample calculated ppm	determ. value without concentration ppm
River water	3.0	0.013	0.0043	0.002
	3.0	0.010	0.0033	0.005
	5.0	0.021	0.0042	
	5.0	0.019	0.0038	
			(mean) 0.0039	0.0035
Rain water	10.0	0.047	0.0047	0.002
				0.004
	5.0	0.012	0.0024	0.005
				0.005
	5.0	0.013	0.0026	0.003
			0.004	
		(mean) 0.0032	0.0038	

2.7 河川水中の ABS の定量例および試料溶液の保存法について

本法によって河川水中の ABS (MBAS) の定量を行なったが、採水後分析までの時間中にかなり急激に測定値が減少していく事実を発見した。ポリエチレンびんに入れた試水を室温 (保存中昼間、夜間また日によって 5~20°C の変動があった) で放置した結果の 1 例を Fig. 4 に示す。さらにこれらの試水に既知濃度の DBS 標準溶液を加えて実験した。曲線 (III) と曲線 (V) との差は添加した DBS の濃度を示すが、2 週間で多少減少している。また高級アルコール洗剤を添加したもの (曲線 (IV)) は急激に減少し、9 日後には曲線 (V) と一致している。5 ヶ月後に測定したところ、河川水の定量値はすべて 0.05 ppm 以下となり添加した DBS も 1/4 に減少した。この原因としては、MBAS の分解、容器への吸着また懸濁物質への吸着、沈降等によるものと考えられる。

以上のことから採水後試水を保存する場合には、その方法が問題となる。曲線 (I) は試水を凍結して保存し、測定の際解氷して定量した値であるが、この場合にはほとんど定量値の減少がない。試水の分析は採水後できるだけすみやかに行なうのが望ましいが、凍結しておけばかなりの期間保存することもできる。なお凍結した試水では、溶存物質は中心部に濃縮され、周辺部ではかなり希薄になっている場合が多いから、分析の際には試水を全部解氷し、よくふって均一にした後、採取することが必要である。

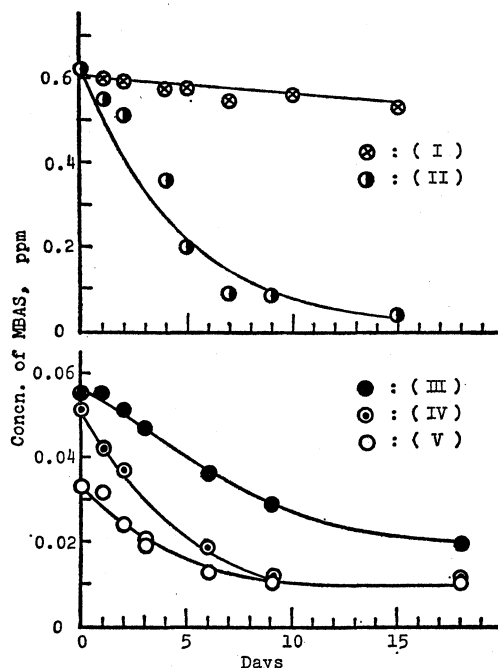


Fig. 4 Examples of the decrease of determination value of MBAS in river waters

(I) River water (A) stored in freezing (II) River water (A) (III) River water (B) added 0.02 ppm DBS (IV) River water (B) added 0.02 ppm higher alcoholic detergent (V) River water (B)

3. 結 言

0.01 ppm 程度の極低濃度の ABS を定量するため、多量の試水から少量の有機溶媒で抽出濃縮することを試み、良好な結果をえた。本法によって 0.004~0.1 ppm の ABS が精度よく定量できる。特に定量限界付近の濃度の試水を冷凍濃縮して定量した結果では、0.004 ppm 程度の定量値も信頼性があったので、本法は極低濃度の試水の分析に適用できる。

最後に本研究に協力された故池園哲仁、島田一郎、横田正夫、坂本雄二の各理学士に感謝の意を表します。

文 献

- 1) APHA, AWWA & WPCF: "Methods for Examination of Water and Waste Water", 12th Ed., p. 297 (1965), (New York).
- 2) JIS K0102, p. 37 (1964).
- 3) 内海 諭, 伊藤舜介, 町田 弥, 磯崎昭徳: 分析化学, **16**, 1213 (1967).
- 4) 大槻 晃, 平山光衛, 半谷高久, 内海 諭: 日化, **85**, 335 (1964).
- 5) 鎌田政明: 鹿児島大学理学部紀要 (数学, 物理, 化学), 第5号, 21 (1973).
- 6) 鎌田政明, 米原範伸, 真藤孝夫, 樋口美起雄: 第10回化学関連支部合同九州大会講演予稿集, p. 53 (1973).