

報 文

## シアニン系新規合成試薬を用いる陰イオン界面活性剤の定量

後藤 晃範<sup>1</sup>, 大島 光子<sup>®1</sup>, 高柳 俊夫<sup>1</sup>, 本水 昌二<sup>1</sup>

### Determination of anionic surfactants using newly synthesized *n*-dialkyl-2,2'-thiacyanine dyes

Akinori GOTO<sup>1</sup>, Mitsuko OSHIMA<sup>1</sup>, Toshio TAKAYANAGI<sup>1</sup> and Shoji MOTOMIZU<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Department of Chemistry, Faculty of Science, Okayama University, 3-1-1, Tsushimanaka, Okayama-shi, Okayama 700-8530

(Received 7 May 2004, Accepted 7 July 2004)

For the spectrophotometric determination of anionic surfactants in aqueous media, cationic dyes with a 2,2'-thiacyanine skeleton were newly synthesized. Carbon numbers of 4 and 6 in the *n*-dialkyl chain combined at the N position of 2,2'-thiacyanine are new compounds. Fundamental information, such as the  $pK_a$  values, was obtained. These two compounds and purchased diethyl- and dipropyl-2,2'-thiacyanine were examined for the spectrophotometric determination of an anionic surfactant, DBS. Of these, 3,3'-dihexyl-2,2'-thiacyanine (DHT) showed the best sensitivity. The calibration graph for DBS with DHT was linear up to  $1 \times 10^{-5}$  M, and the detection limit was  $4 \times 10^{-7}$  M. By a hydrophobic interaction, even a cationic surfactant, Zephiramine, and a nonionic surfactant, Triton X-100, could react with DHT. The ion-association constants for these surfactants with DHT were obtained.

**Keywords :** *n*-dialkyl-2,2'-thiacyanine dyes; surfactants; ion association; spectrophotometry.

## 1 緒 言

我々は大量の化学物質を消費し、環境中に放出しており、界面活性剤も例外ではなく、陰イオン界面活性剤の多くは家庭用もしくは工業用の洗浄剤や表面処理剤として用いられ、排水中に混入して放出されている。本来、排水は下水道や終末処理場を経て環境水中に排出されるが、下水道が行き届いてない地域においては界面活性剤が処理されないまま河川水等に排出されており、環境汚染の原因の一つになっている。

イオン性界面活性剤の定量法には、染料イオンとのイオン会合体の溶媒抽出分離を伴う吸光度法が最もよく使用されている。陽イオン界面活性剤の定量にはダイサルフィンプルーを用いた溶媒抽出法が用いられる<sup>1)</sup>。この方法はフローインジェクション分析 (FIA) 法と組み合わせるこ

とにより、環境水中の微量滴定も可能である。陰イオン界面活性剤の定量にはメチレンブルー、エチルバイオレットなどの陽イオン染料が用いられてきた<sup>2)~7)</sup>。また界面活性剤の製造現場における品質管理、工程管理などにおいては高濃度の界面活性剤に適用できる定量法として二相滴定法が用いられており<sup>8)~13)</sup>、陰イオン界面活性剤の二相滴定法としてはメチレンブルー-クロロホルム溶媒抽出法 (JIS法) が挙げられる<sup>8)9)</sup>。一般的に、界面活性剤の溶媒抽出吸光度法は、濃縮・選択的分離が可能であるといった利点がある。しかし、ハロゲンを含む有機溶媒を用いるため、環境汚染や人体に与える毒性の危惧に加え、分析に長い時間と煩雑な操作、熟練と技術を必要とする。更に自動化が困難であるという欠点がある。

そこで、これらの欠点を克服する水溶液一相系でのイオン会合に伴う呈色変化を利用する界面活性剤の吸光度定量法が報告されている<sup>14)</sup>。呈色試薬としてはテトラプロモフェノールフタレインエチルエステル塩、メチルオレンジ

<sup>1</sup> 岡山大学理学部: 700-8530 岡山県岡山市津島中 3-3-1

系染料が用いられ、後者では反応性を高めるためにアルキル鎖長を長くした染料も合成されている。しかし、陰イオン界面活性剤は過剰に加えた陽イオン界面活性剤をこれらの染料で逆滴定する間接定量法が主である。

本研究では、水溶液一相系でのイオン会合反応を利用する陰イオン界面活性剤の直接定量のための陽イオン染料として、新たにアルキル鎖長を増したシアニン系染料の合成を行い、陰イオン界面活性剤の簡易定量法を開発した。

## 2 実験

### 2.1 試薬

シアニン系試薬として 3,3'-ジエチル-2,2'-チアシアニン (DET, ヨウ素塩, Aldrich 製), 3,3'-ジプロピル-2,2'-チアシアニン (DPT, ヨウ素塩, Aldrich 製) は市販品をそのまま用いた。3,3'-ジブチル-2,2'-チアシアニン (DBT), 3,3'-ジヘキシル-2,2'-チアシアニン (DHT) は 2-メチルベンゾチアゾールと *p*-トルエンスルホン酸 *n*-ブチルあるいは *n*-ヘキシルを混合し、140°C に加熱して 4 時間還流し、それぞれの四級塩を得た。この四級塩 2.5 g, マロンアルデヒドジアニド塩酸塩 1 g をピリジン 10 ml に溶かし、トリエチルアミン 2.5 ml を加えた。これを水浴で加熱した。冷却後、蒸留水を加えて結晶化した。その後ヘキサンで洗浄して精製した。合成した試薬の同定は市販品 (DET, DPT) との紫外・可視スペクトル, <sup>1</sup>H 核磁気共鳴法 (NMR) のデータの比較により行った。4 種の試薬とも紫外部の吸収は 200~250 nm にかけて減衰し、特徴的な吸収バンドはなく, <sup>1</sup>H NMR はシアニン環 ( $\delta$  6.5~8.0 ppm 付近) と置換アルキル鎖 ( $\delta$  0.8~4.3 ppm 付近) に帰属できる特徴的なピークが見られた。

陰イオン界面活性剤としてはドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (DBS, 99%, 和光純薬製) を減圧下, 50°C で恒量値を得るまで乾燥させた後, 必要量を正確に取り, 水に溶かして用いた。

非イオン界面活性剤としては Triton X-100 (TX-100, 和光純薬製) を精製することなくそのまま熱水に溶かし, 室温まで冷却して用いた。

陽イオン界面活性剤としてはゼフィラミン (Zeph, 関東化学製) を減圧下恒量になるまで乾燥し, 水に溶かして用いた。

### 2.2 装置

吸光度の測定には島津製 UV-2400PC 型分光光度計を用い, 光路長 10 mm のセルを用いた。pH 測定には Mettler Toledo 製 MP220 を用いた。

### 2.3 操作法

バッチ法により測定を行った。10 ml のメスフラスコに

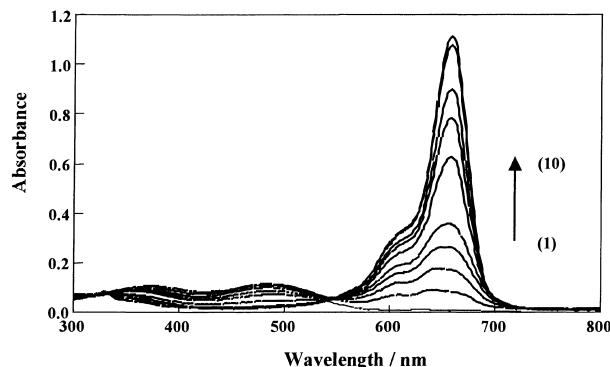


Fig. 1 Absorption spectra of DHT at different pHs

DHT:  $1 \times 10^{-5}$  M; pH: (1) 0.67, (2) 0.93, (3) 1.27, (4) 1.54, (5) 1.83, (6) 2.41, (7) 2.64, (8) 2.97, (9) 4.28, (10) 6.53

合成した試薬溶液  $5 \times 10^{-4}$  M 0.2 ml を取った。これに適量の塩酸あるいは水酸化ナトリウム溶液を加えて pH を調整し, 0.1% TX-100 水溶液 (試薬により最終濃度 0.005~0.02%), DBS 溶液 (最終濃度  $0 \sim 10 \times 10^{-6}$  M) を加えた。標線まで蒸留水を加えた後, 650 nm で吸光度を測定した。

## 3 シアニン系試薬の反応特性

### 3.1 酸解離定数 ( $pK_a$ )

新規に合成した二つの試薬と検討した市販試薬二つについて酸解離定数 ( $pK_a$ ) 値を求めた。一定濃度の試薬溶液の pH を変えて吸収曲線を作成し, それぞれに適した特定の波長での吸光度を用いて算出した。最適の波長はいずれの試薬も 650 nm であった。Fig. 1 に DHT 溶液の pH による吸収曲線の変化を示す。pH が高くなるにつれて 650 nm の吸光度は増大し, 450 nm 付近の吸光度は減少する。650 nm の吸光度より求めた  $pK_a$  値は  $2.2 \pm 0.2$  となった。同様にして求めた四つの試薬の  $pK_a$  値を Table 1 に示す。

### 3.2 検出波長と反応 pH

合成した検出試薬を用いて陰イオン界面活性剤 (DBS) を定量するための検出波長及び pH の最適化を行った。DBS を加えた試薬溶液と試薬空試験値の吸光度差が最も大きい波長と pH を最適条件とした。測定を行った範囲は pH 1~5 である。検討したすべての試薬についての最適条件を Table 2 にまとめて示す。

### 3.3 Triton X-100 濃度の最適化

検出試薬は DBS と反応すると沈殿するため TX-100 を可溶化剤として添加することにした。TX-100 も試薬と疎水性相互作用により反応することが分かったので, TX-100 濃度の影響を検討した。検討した濃度範囲は 0.001~

Table 1 Acid dissociation constants and molar absorptivities of the tested reagents

Reagent	pK <sub>a</sub>	$\epsilon/10^3 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	Wavelength/nm
DET	2.2 ± 0.1	18	650
DPT	2.2 ± 0.1	80	650
DBT	2.3 ± 0.2	190	650
DHT	2.2 ± 0.2	210	650

Table 2 Optimized conditions for the determination of DBS

Reagent	Wavelength/nm	pH
DET	666	3.8
DPT	780	4.2
DBT	760	3.8
DHT	760	2.5

Table 3 Calibration graphs for the determination of DBS

Reagent	Equation	Correlation coefficient
DET	—	—
DPT	$y = 1.47 \times 10^4 x + 0.007$	0.999
DBT	$y = 1.18 \times 10^4 x + 0.046$	0.999
DHT	$y = 3.46 \times 10^4 x + 0.007$	0.997

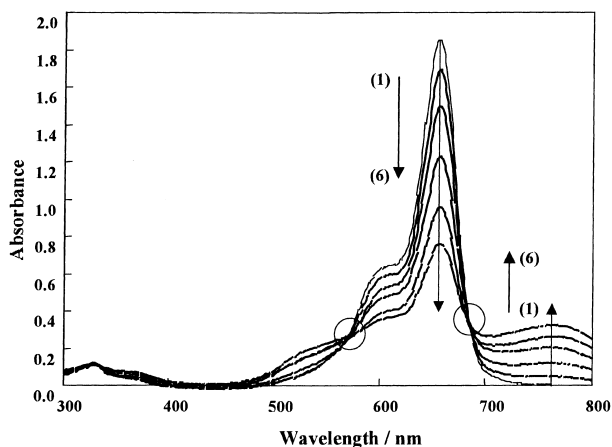


Fig. 2 Absorption spectra of the ion associate between DHT and DBS in the presence of 0.02% TX-100

DHT:  $1 \times 10^{-5} \text{ M}$ ; pH 2.5; DBS ( $10^{-6} \text{ M}$ ): (1) 0, (2) 2, (3) 4, (4) 6, (5) 8, (6) 10

0.2% である。どの試薬も可溶化剤として TX-100 を加えなくても DBS との反応後 1~2 分間は沈殿しないが、その後は沈殿が生じるので可溶化剤を加えるほうが望ましい。それぞれの試薬について沈殿をつくらぬ最小の濃度を検討した結果、DET: 0.005%, DPT: 0.005%, DBT: 0.01%, DHT: 0.02% であったので、これらの濃度を選択した。

### 3・4 呈色の安定性

検出試薬と DBS がイオン会合した後の呈色の安定性について検討した。最も反応性が高かった DHT ( $1.0 \times 10^{-5} \text{ M}$ ) を用いて DBS ( $5.0 \times 10^{-6} \text{ M}$ ) とのイオン会合体の経時変化を調べたところ、60 分まで吸光度は 0.15 で変化は

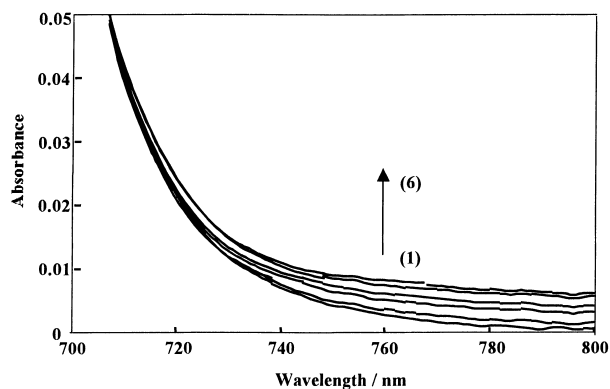
ほとんどなかった。しかし、反応 10 分経過後、吸光度に多少のばらつきがみられ始めた。これは DHT が自然光を受けて分解するためと思われる。よってサンプルを調製してから 5 分後に吸光度を測定することにした。

### 3・5 検量線

最適化した条件で DBS の定量を行った。試薬は最も感度の良かった DHT を用いた。DBS 濃度変化に伴う吸収曲線の変化を Fig. 2 に示す。DBS 濃度の増加に対し、760 nm 付近の吸光度が増大し、650 nm の吸光度が減少する。また 690 nm と 570 nm に明瞭な等吸収点<sup>りょう</sup>が存在する。このことから存在する種は 2 種類、すなわち試薬と、試薬と陰イオン界面活性剤とのイオン会合体 1 種類と考えてよい。同様にして検討したすべての試薬と DBS との検量線の結果を Table 3 にまとめた。試薬自身のモル吸光係数の差に比べ、DHT とのイオン会合体の検量線の傾きの差が大きいたることが分かる。これは試薬のもつアルキル鎖が長くなるにつれ、陰イオン界面活性剤との疎水性相互作用が大きくなり、反応性が増すためと考えられる。DHT 試薬を用いれば  $10^{-6} \text{ M}$  レベルの陰イオン界面活性剤が定量可能である。検出下限は  $4 \times 10^{-7} \text{ M}$  であった。

### 3・6 陽イオン界面活性剤との反応

合成した試薬はすべて正電荷をもつが、疎水性が高いために非イオン界面活性剤 (TX-100) とも反応を起こす。この反応は疎水性相互作用によって起こっていると考えられ、陽イオン界面活性剤にも作用する可能性がある。そこで陽イオン界面活性剤として Zeph を用いて合成した試薬との反応性を検討した結果、Fig. 3 に示す吸収曲線を得た。陰イオン界面活性剤の場合と同様に波長のシフトが起こっていることから、試薬は陽イオン界面活性剤とも反応する



**Fig. 3** Absorption spectra of the ion associate between DHT and Zeph

DHT:  $1 \times 10^{-5}$  M; Zeph ( $10^{-6}$  M): (1) 0, (2) 2, (3) 4, (4) 6, (5) 8, (6) 10

ことが分かった。反応性の強さは疎水性作用に加えて静電作用が働くことから、陰イオン界面活性剤>非イオン界面活性剤>陽イオン界面活性剤であった。

### 3.7 界面活性剤とのイオン会合定数

最も反応性の高かった DHT 試薬 ( $1.00 \times 10^{-5}$  M) を用いて、吸光度から濃度を求めて陰イオン界面活性剤、非イオン界面活性剤、陽イオン界面活性剤とのイオン会合反応の平衡定数を算出した。その結果を Table 4 に示す。陰イオン界面活性剤の値は他の界面活性剤の値に比べ大幅に大きく、この試薬は陰イオン界面活性剤と十分安定なイオン会合体を形成し、定量的に反応していると考えられる。

## 4 ま と め

有機溶媒を用いない、水溶液一相系での陰イオン界面活性剤の定量のためにアルキル鎖長の異なるシアニン染料を開発した。合成した試薬は疎水性相互作用で非イオン界面活性剤や陽イオン界面活性剤とも反応するが、陰イオン界面活性剤とは静電作用と疎水性相互作用とで定量的に反応している。本研究で合成した試薬を用いれば、 $10^{-6}$  M レ

**Table 4** Ion association constants ( $K$ ) for each surfactant with DHT

Surfactant	$\log K$
DBS (Anionic)	10.2
TX-100 (Nonionic)	2.8
Zeph (Cationic)	3.4

[DHT] =  $1.00 \times 10^{-5}$  M

ベルの陰イオン界面活性剤が定量可能である。また、水溶液一相での反応であるので FIA 法への応用も容易であり、より高感度法にできる。

## 文 献

- 1) J. Waters, W. Kupfer: *Anal. Chim. Acta*, **85**, 241 (1976).
- 2) 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., p. 5 (1989), (Washington, D. C.).
- 3) JIS K 0101, 工業用水試験方法 (1991); JIS K 0102, 工業排水試験方法 (1993).
- 4) S. Motomizu, S. Fujiwara, A. Fujiwara, K. Toei: *Anal. Chim. Acta*, **128**, 185 (1981).
- 5) S. Motomizu, S. Fujiwara, A. Fujiwara, K. Toei: *Anal. Chem.*, **54**, 392 (1982).
- 6) K. Yamamoto, S. Motomizu: *Analyst (London)*, **112**, 1405 (1987).
- 7) J. Kawase, A. Nakae, M. Yamanaka: *Anal. Chem.*, **51**, 1640 (1979).
- 8) International Organization for Standardization, ISO 2271 (1972), 6121 (1979), 2871-1 (1988).
- 9) JIS K 3362, 合成洗剤試験方法 (1990).
- 10) T. Sakai, M. Tsubouchi, M. Nakagawa, M. Tanaka: *Anal. Chim. Acta*, **93**, 357 (1977).
- 11) Z. P. Li, M. J. Rosen: *Anal. Chem.*, **53**, 1516 (1981).
- 12) M. Tsubouchi, J. H. Mallory: *Analyst (London)*, **108**, 636 (1983).
- 13) M. Tsubouchi, Y. Yamamoto: *Anal. Chem.*, **55**, 583 (1983).
- 14) 高雲華, 本水昌二: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **45**, 1065 (1996).

## 要 旨

水溶液一相系でイオン会合反応を利用する陰イオン界面活性剤直接定量のための陽イオン性染料を新規に合成した。基本骨格はシアニンとし、二つの N に炭素数の異なる *n*-アルキル鎖を導入した四級塩染料を合成した。アルキル鎖の炭素数 4 と 6 のものは新規合成化合物であり、 $pK_a$  を求めた。炭素数 2 と 3 の市販品と合成した陽イオン試薬を用い、吸光度法により陰イオン界面活性剤 (DBS) との最適反応条件を検討した。3,3'-ジヘキシル-2,2'-チアシアニン (DHT, C6 の試薬) を用いて、 $10^{-6}$  M オーダーの DBS を定量することができ、検出下限は  $4 \times 10^{-7}$  M であった。また、疎水性相互作用により、非イオン性界面活性剤、陽イオン界面活性剤とも反応することが分かり、DHT とのイオン会合定数を求めた。