

## (7) エチルバイオレット吸光光度法による陰イオン界面活性剤分析 における問題点

副島かおり

### Studies on spectrophotometric determination of anionic surfactants with ethylviolet

Kaori Soejima

## はじめに

陰イオン界面活性剤の分析法として現在採用しているメチレンブルー吸光光度法には、次のような問題点がある。一つは抽出溶媒として、環境基準の要監視項目であり、発ガン性が確認されているクロロホルムを多量に使用することである。もう一つはメチレンブルーの精製を必要とし、分析操作が煩雑であるため分析者のクロロホルムによる暴露が大きいことである。現在メチレンブルー吸光光度法の他に公定法としてJISK0102に記載されている分析法には、エチルバイオレット吸光光度法及び溶媒抽出-フレーム原子吸光法がある。そこで、メチレンブルー吸光光度法から他の分析法に変更するために若干の検討を行った。

## 分析法の検討

## 1) 各分析法の比較

各分析法の特徴<sup>1)</sup>を表1にまとめた。

従来法であるメチレンブルー吸光光度法は有害なクロロホルムを多量に使用し、また分析が煩雑であることによる分析者及び同室者の曝露や室内環境の汚染によるVOC分析への支障を考慮して、他の2法のいずれかに変更されるべきであると考ええる。

エチルバイオレット吸光光度法は要監視項目であるトルエンを使用するが、使用量はメチレンブルー吸光光度法の1/3以下であり、分析法もシンプルなのでVOC分析及び分析者等の曝露は少なくすむ。また、感度も高いので従来の報告下限値と同等以上のデータを提供できると考えられる。

表1 各分析法の比較

分 析 法	定量範囲 ( $\mu\text{g}$ )	長 所	短 所
メチレンブルー 吸 光 光 度 法	2~50	従来法である	クロロホルムを多量使用 操作が煩雑
エチルバイオレット 吸 光 光 度 法	0.5~12.5	高 感 度 溶媒使用量が少ない 操作が単純	トルエンを使用
溶媒抽出-フレーム 原 子 吸 光 法	2.5~50	溶媒使用量が少ない 操作が単純	試薬精製にベンゼン使用 従来法より低感度

溶媒抽出—フレイム原子吸光法は他の2法に使用する溶媒より人体及び環境影響の少ないとえられるMIBKを使用し、分析法もシンプルであるが、感度が劣るため従来の報告下限値をクリアするためにはJIS法に更に検討を加える必要がある。

以上のことから、今回は比較的移行が容易であると考えられるエチルバイオレット吸光光度法を採用することとした。

## 2) エチルバイオレット吸光光度法の問題点に関する検討

エチルバイオレット吸光光度法には次のような問題点がある。

一つは1mg/L以上の硝酸イオンの存在は正の誤差を与えること、もう一つは海水試料等のように塩化物イオンが多量に存在する場合も正の誤差を与えることである。更に、従来試料採取時に安定剤として添加していたアジ化ナトリウム<sup>2)</sup>が使用できない可能性があることである。以上の点を考慮し、以下の検討を行った。

### (1) 硝酸イオンの影響

硝酸ナトリウムを1, 3, 5mg/Lの各濃度になるように純水に添加し、試料溶液とした。

これに陰イオン界面活性剤(以下ASとする)を0.01, 0.1mg/Lの各濃度になるように試料溶液に添加したものを各3本ずつ調製し、常法により分析した。

### (2) 塩化物イオンの影響

ここでは海水試料のように高濃度の塩化物イオンが共存する場合にどの程度影響を及ぼすかということ、感潮河川のように塩化物イオン濃度が数百~数千mg/Lである場合に、抽出したトルエン層の洗浄が必要になる濃度はどれくらいかということ及び洗浄方法について検討した。

高濃度の塩化物イオンの影響については、塩化ナトリウムを2%になるように純水に添加し、これにASを各0.01, 0.1mg/Lになるように試料溶液に添加したものを各3本ずつ調製し、常法により分析した。抽出後のトルエ

ン層の洗浄は水20mLで2分間振とうすることによって行った。(洗浄法1)

感潮河川程度の塩化物イオン濃度に対する洗浄の必要性については、塩化ナトリウムを各100, 1000, 5000mg/Lになるように純水に添加し、ASを0.02mg/Lになるように試料溶液に添加したものを各6本ずつ調製し、そのうち3本は水20mLにより洗浄を行い、常法により分析した。

洗浄方法の検討については、塩化ナトリウムを各2500, 5000mg/Lになるように純水に添加し、ASを0.02mg/Lになるように試料溶液に添加したものを各6本ずつ調製し、そのうち3本は純水20mLにより洗浄を行い、常法により分析した。洗浄は軽く振り混ぜる程度とした。(洗浄法2)

### (3) アジ化ナトリウムの影響

アジ化ナトリウムの影響については、アジ化ナトリウムを0.1%となるように純水に添加し、ASを各0.01, 0.1mg/Lになるように試料溶液に添加したものを各3本ずつ調製し、常法により分析した。

## 結果と考察

硝酸イオンの影響についての結果を表2に示す。

表2 硝酸イオンの影響

添加量	NO <sub>3</sub> -1	NO <sub>3</sub> -3	NO <sub>3</sub> -5	純水
AS0.01	0.017	0.018	0.023	0.011
	5.8	3	8.7	5
AS0.1	0.102	0.107	0.112	0.094
	0.57	3.3	2.7	2.1

上段：平均値(mg/L) 下段：CV%

純水にASを添加した場合と比較すると、硝酸イオンを添加した場合は、いずれも平均分析値が高くなった。特にASが低濃度の時にはデ

ータの信頼性に欠ける。しかし、公共用水域における硝酸イオン濃度は $1\text{ mg/L}$ を超える検体は散見されるが、 $3\text{ mg/L}$ を超えることは少なく、従来の報告下限値 $0.02\text{ mg/L}$ の範囲であれば大きな影響はないと考えられる。

高濃度の塩化物イオンの影響についての結果を表3に示す。

表3 高濃度塩化物イオンの影響

添加量	Cl <sup>-</sup> 2%	純 水
AS 0.01	0.026	0.011
	3.8	5
AS 0.1	0.096	0.094
	3.1	2.1
ブランク	0.011	3.1

上段：平均値(mg/L) 下段：CV%

純水にASを添加した場合と比較するとAS濃度が高濃度の場合は塩化物イオンの影響が殆ど見られないのに対し、低濃度の場合は高い分析値を与えた。JISK 0102によると、抽出したトルエン層を純水で洗浄し、同程度の濃度に調製した塩化ナトリウム水溶液をブランクとして補正することにより、誤差を相殺できると記載されているので、塩化物イオンが残らないように分液ロートも別のものに替えるなど、丁寧な前処理を行えば海水等の分析も可能であろう。

塩化物イオンに対する洗浄の必要性についての結果を表4に示す。

表4 塩化物イオン濃度と洗浄の影響

Cl <sup>-</sup>	洗浄法 1	洗浄なし
100	0.004	0.014
	35	4
1000	0.008	0.018
	33	11
5000	0.012	0.035
	98	2.8

上段：平均値(mg/L) 下段：CV%

塩化物イオン濃度が $1000\text{ mg/L}$ 以下の場合、水洗をすると生成した複合体が必要以上に除去されてしまうと認められるので、洗浄を行うべきではない。 $5000\text{ mg/L}$ では洗浄をしなかった試料は高い測定値を与えており、洗浄が必要であることが分かった。しかし、洗浄を行った試料が設定よりも低い値を示していることから、洗浄方法を工夫する必要がある。

洗浄方法についての結果を表5に示す。

表5 洗浄方法による影響

Cl <sup>-</sup>	洗浄法 2	洗浄なし
2500	0.017	0.03
	5.8	7.6
5000	0.02	0.035
	2.7	2.8

上段：平均値(mg/L) 下段：CV%

塩化物イオン濃度が $2500\sim 5000\text{ mg/L}$ 程度の場合、分液ロートを交換せずに純水を加えて軽く振り混ぜる程度に留めるのが良好であった。

アジ化ナトリウム添加の結果を表6に示す。

表6 アジ化ナトリウムの影響

添加量	NaN <sub>3</sub> 0.1	純 水
AS 0.01	0.007	0.011
	14.2	5
AS 0.1	0.024	0.094
	2.4	2.1

上段：平均値(mg/L) 下段：CV%

アジ化ナトリウムを添加した試料は、抽出中に肉眼ではっきりとエチルバイオレットの褪色が認められ、ASの添加量にかかわらず著しく低い分析値を与えた。この結果から安定剤としてアジ化ナトリウムを使用することはできないことが解った。JISK 0102には界面活性剤分析用の試料の保存方法としては「冷暗所に保存」と記載されており、長期の保存を行わず採取日の翌日までに分析する必要がある。

## まとめ

エチルバイオレット吸光光度法は従来のメチレンブルー吸光光度法に代わる分析法として十分実用的である。環境水の分析においてはマトリクスの影響により検出限界値付近の低濃度範囲(0.005~0.01mg/L)では信頼性に欠ける場合があるが、従来の報告下限値(0.02mg/L)には十分対応できると考えられる。

エチルバイオレット吸光光度法を採用する場合注意すべき点は2つある。一つは安定剤として従来添加していたアジ化ナトリウムを添加しないことである。その理由は前述の通りエチルバイオレットの褪色を招き、信頼できる結果が得られないためである。もう一つは試料に共存する塩化物イオン濃度に留意することである。

それは塩化物イオン濃度によって抽出層の洗浄を行うかどうかを判断する必要があり、そのことが測定結果に大きな影響を与えるためである。

## 参考文献

- 1) 日本工業規格 工場排水試験方法 JIS K0102-1993, 30.1 (1993)
- 2) 岩崎ら、佐賀県公害センター所報第3号, 72 (1980)