

市販の界面活性剤選択性電極の電極電位

原田 茂治 ・ 佐原 秀子

滴定の終点指示電極として使用することが推奨されている，市販の界面活性剤選択性電極である Orion 社製 9342BN 電極の電位を測定したところ，以下の事柄が明らかになった．1) sodium dodecyl sulfate あるいは sodium pentadecafluorooctanoate 溶液の CMC 以下の濃度領域において，ネルンスト電位は示さないが，電位そのものの値から濃度決定が可能であること，2) ある限られた条件においては，両界面活性剤混合溶液中において前者のみを選択的に定量できること，3) ミセル溶液における遊離平衡濃度の決定は不可能であること．

1. 序

化学分析において，水中のイオン性界面活性剤濃度を知る必要がしばしば生じる．このような場合，溶液中の界面活性剤イオンに応答を示す電極を用いるのが一つの有用な方法であり，それには，1) カチオン性界面活性剤とアニオン性界面活性剤の複合体を適当な溶媒に溶かした液体膜，あるいは，2) 可塑化ポリ（塩化ビニル）膜，などを用いることが可能である．通常これらの電極は，研究者によって自作され，ネルンスト電位（あるいはそれに近い電位）を示すことが確認された後，溶液論的研究に用いられているが，その製作・取扱には熟練を要する．

ところで，イオン性界面活性剤の濃度を決定する用途向けの電極（Orion 社製 9342BN 電極）が市販されており，これを用いるならば電極調製の手間が大いに省ける．その濃度決定の原理は，分析の対象となる界面活性剤イオン溶液を，それとは逆の電荷を有する界面活性剤イオンの溶液で滴定する際の終点における電位飛躍を，この電極によって見出すことによっている．言わば終点指示電極なのであるが，もしこの電極が安定した電位を与えるのならば，滴定によらずとも濃度決定が可能であるし，さらには溶液論的研究にも応用可能であることが期待される．そこで，Orion 社製 9342BN 電極の示す電位を sodium dodecyl sulfate, sodium penta-decafluorooctanoate, dodecylammonium chloride 溶液について測定したので報告する．

2. 実験

試料

Sodium pentadecafluorooctanoate (SPFO): n-pentadecafluorooctanoic acid (PCR 99%) を CCl_4 から 3 回再結晶した試料を NaOH で中和後，水から 2 回再結晶して得た．Dodecylammonium chloride (DACl): n-dodecylamine (Nakarai Chemicals, EP grade) の ethanol 溶液を HCl gas で中和した

後, ethanol-acetone 混合溶媒から 2 回再結晶して得た. Sodium dodecyl sulfate (SDS): SDS (Nakarai Chemicals, SP grade) の無水 ethanol 溶液中の不溶物をテフロン膜 (Sumitomo Electric, Fluoropore, pore size $1\mu\text{m}$) を用いて除去した後, ethanol から 3 回再結晶して得た.

起電力測定

Orion 9342 BN 電極を Ross 比較電極, $1\text{M NH}_4\text{NO}_3$ 寒天ゲル塩橋と組み合わせた電池の起電力を JIS 0 型 pHメータ (Mettler Toledo Delta 350) を使って, 25.0 ± 0.02 で測定した.

3. 結果と考察

Orion 9342BN 電極を用いて DACl および SDS 溶液の電位を予備的に測定した例を Fig. 1 に示す. なおこの測定に限り, 比較電極として Orion 900200 ダブルジャンクション電極を使用した. 10^{-4} M 程度の濃度における両界面活性剤溶液の電位の差は 150 mV 程度あるので, Orion 9342 BN 電極は電荷を異にする界面活性剤で滴定する際の終点指示電極として有用であることが理解される. DACl, SDS 溶液ともに, 低濃度における E vs. $\log C$ プロットの勾配はネルンスト勾配から大きくは外れないが, ミセル形成濃度 (CMC) に近づくとつれ, DACl 溶液のプロットの傾きは大きく減少し, SDS 溶液のそれは絶対値が大きく増加した. DACl 溶液の電位は 10 mM 以下の濃度では安定せずドリフトが観察されたので, 電位そのものの測定によって DACl 濃度を決定することは困難であると判断した. 一方 SDS 溶液につい

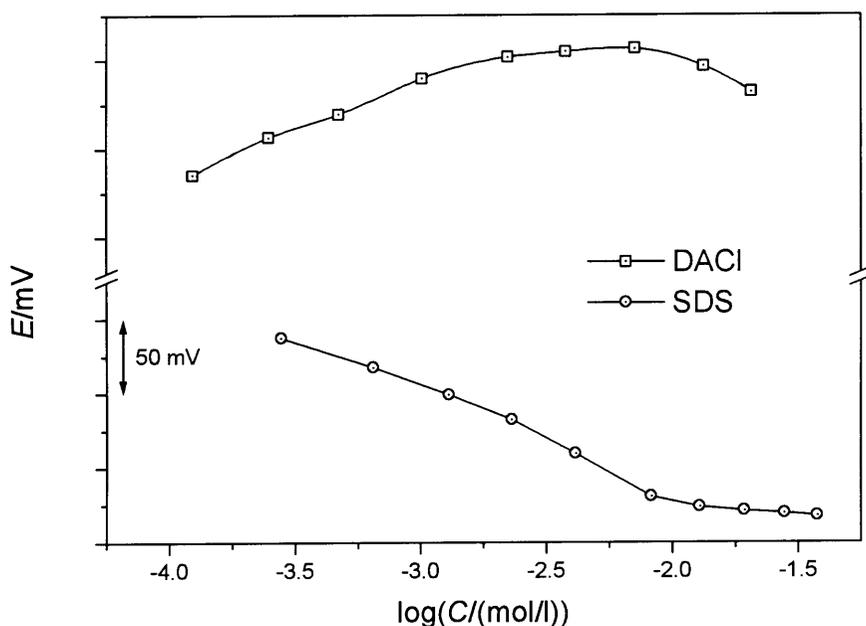


Fig. 1. Preliminary emf measurements with an Orion 9342BN electrode

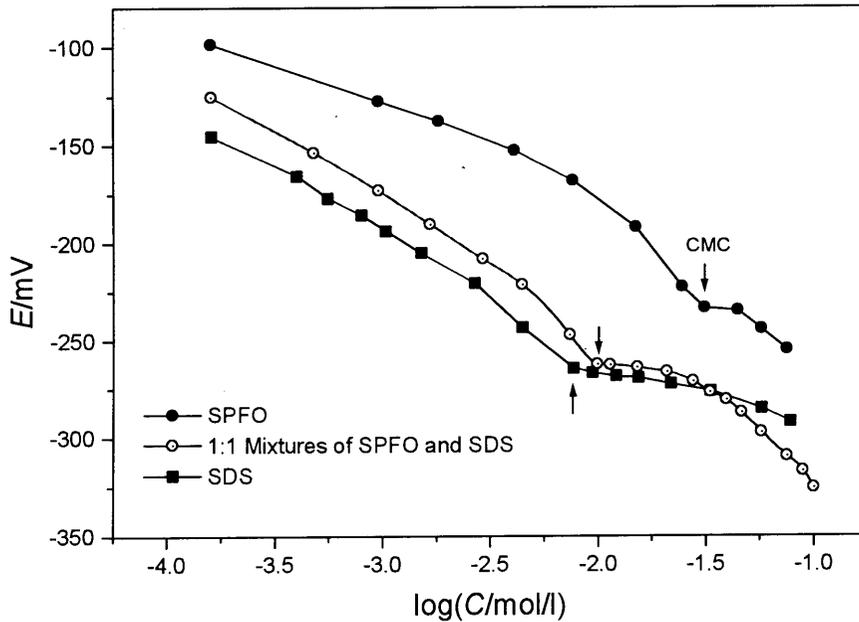


Fig. 2. Response of Orion 9342BN electrode plotted as a function of $\log (C (\text{molarity of surfactant}) / (\text{mol} / \text{l}))$

ては、測定開始後 5 分間程で電位の経時変化が小さくなり実用的な測定が可能であるので、この後の測定はアニオン界面活性剤溶液について行うことにした。

SDS, SPFO, および両者の 1:1 混合物溶液の電位を Fig. 2 に示す。SDS 溶液の E vs. $\log C$ プロットの傾きは、低濃度領域で 66 mV/decade 、CMC よりも少し低濃度領域で 95 mV/decade であり、CMC において顕著な折れ曲がりが見いだされた。CMC より高濃度においては、電位が僅かずつ低下しており、この結果を素直に解釈すると、CMC 以降も遊離の(ミセル形成しない)ドデシル硫酸イオンの濃度が増加することになる。しかしながら注意深く調製されたドデシル硫酸イオン選択性電極を用いた測定によれば、CMC より高濃度においては活量の低下が報告されている。¹⁾ 活量の低下の原因を「遊離のドデシル硫酸イオンの濃度変化」で言い換えるならば、「遊離濃度は減少する」のであって、「増加する」のではない。この点において、Orion 9342 BN 電極の応答は正常ではなく、これを用いて CMC 以上の濃度における遊離濃度を決定することはできないことが判った。なお、活量係数の濃度依存性を無視できるように添加塩を加えた SDS 溶液の電位を、自作の電極で測定した例²⁾を Fig. 3 に示した。CMC 以下のプロットの勾配は 58.4 mV/decade で極めてネルンスト勾配に近い。CMC 以上の濃度では活量(すなわちこの場合は遊離濃度)は一定である。

フッ素系界面活性剤である SPFO 溶液についての Fig. 2 のプロットの傾きは、低濃度領域で 41 mV/decade 、CMC よりも少し低濃度領域で 132 mV/decade であった。この系においても CMC で顕著な折れ曲がり点が見いだされたが、その後電位が大きく低下している。ミセル溶液において、それと平衡にある遊離のペンタデカフルオロオクタン酸イオンの濃度が大きく

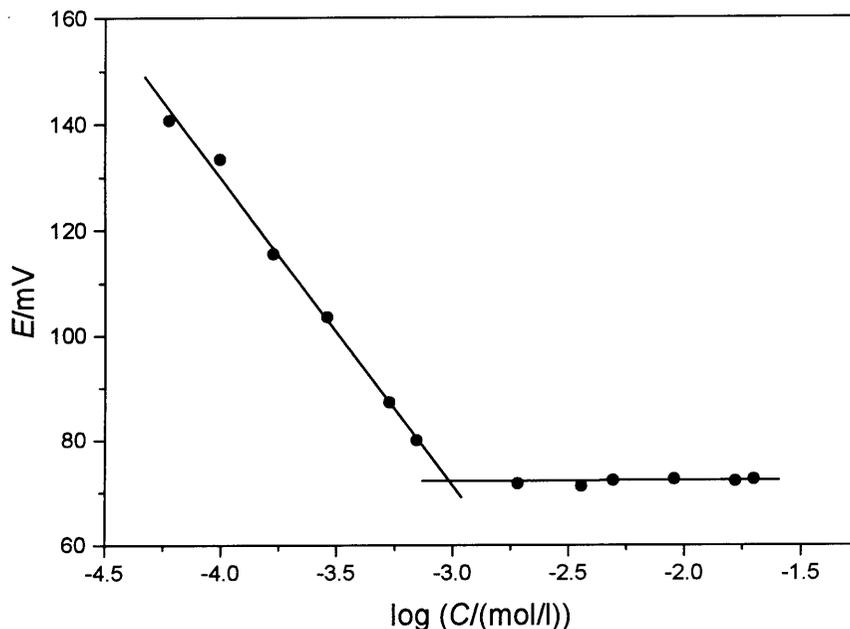


Fig. 3. Response of laboratory-made SDS electrode as a function of log C (SDS) in the presence of 0.10 M NaNO₃

増加すると考えることは極めて困難であるので、CMC 以上の濃度におけるこの電極の応答は、SDS 系同様、正常ではないと判断せざるを得ない。

SDS と SPFO は CMC が 4 倍ほど異なり、しかも疎水基に炭化水素鎖と炭化フッ素鎖という大きな違いがあるために、電極の界面活性剤選択性に大きな差があるのではないかと予想して、SDS と SPFO の 1:1 混合系の電位を測定した。その結果を Fig. 2 に示した。プロットされた曲線の形は、SDS および SPFO 双方の特徴を有している。電位を混合物中の SDS 濃度の対数に対してプロットすると Fig. 4 のようになり、 $10^{-3} \sim 10^{-4}$ Mの間では SDS 溶液の電位に良い一致を示した。したがってこの濃度範囲においては、SPFO の共存を無視して SDS のみを定量できることがわかった。しかしながら、それ以上の濃度では SPFO に対する電極の選択性が無視できなくなっている。どのような界面活性剤の組み合わせにおいてこのようなことが可能であるかは、その都度試す必要があることは言うまでもない。

付言するならば、混合ミセル溶液において遊離の界面活性剤濃度を個別に定量できることが、ミセル溶液の物理化学的研究に望まれているのであるが、この問題の解決にこの電極を応用することも不可能であった。

電極電位の測定にご協力下さった東栄 (株) 御嶽忠夫氏に厚く感謝の意を表する。

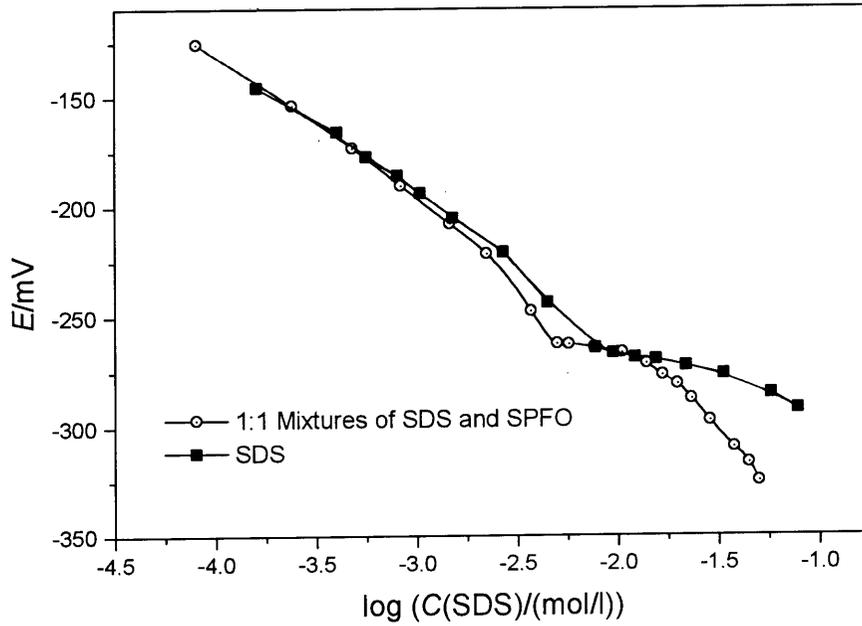


Fig. 4. Response of Orion 9342BN electrode plotted as a function of $\log(C(SDS)/(mol/l))$

References

- 1) B. J. Birch and D. E. Clarke, *Anal. Chim. Acta*, 61, 159 (1972).
- 2) 佐原秀子, 静岡女子短期大学研究紀要, (30), 107 (1983).

