

過塩素酸イオンによるセチルトリメチルアンモニウムの抽出—赤外吸光光度定量法*

松 下 駿
渡 辺 秀 夫
生 重 哲 男

Extraction-Infrared Spectrometric Determination of Cetyltrimethylammonium Ion with Perchlorate Ion

Susumu Matsushita
Hideo Watanabe
Tetsuo Ikushige

Cetyltrimethylammonium ion (CTA) was readily extracted from aqueous solution into chloroform in the presence of excess potassium perchlorate at pH values between 1.0 and 9.5. The extracted species was cetyltrimethylammonium perchlorate (CTA-P) and its concentration was determined with accuracy by infrared spectrophotometry, the peak at 1095 cm^{-1} being selected as the key band. Beer's law was obeyed in the range 0.3 to 1.8 mg of CTA per ml.

The residue obtained after removal of the solvent was subjected to elemental analysis and ^1H n. m. r. spectrometry, which identified the extract as CTA-P ion pair.

1. 緒 言

陽イオン界面活性剤や防腐剤などに使用されている、CTA を長鎖アルキルアンモニウム塩としてとらえた場合、それと関連の深い定量法は今まで多くの報告があるが^{1)~3)}、CTA について定性、定量を同時に行なう目的で確立された分析法は見あたらない。

著者らは代表的な陽イオン活性剤について過塩素酸イオンとのイオン対抽出による紫外吸光光度定量法についてさきに報告した⁴⁾。この方法は従来法に比べて操作が簡便であり、再現性よく定量できた。得られた抽出液の赤外吸収スペクトルを求めたところ、 1095 cm^{-1} に過塩素酸イオンに基づく強い吸収が認められた。

今回はその吸収位置を利用して、紫外吸光光度定量法では困難であった CTA-P イオン対の赤外吸光光度定量法について種々の基礎的条件を検討したので、以下に報告する。

2. 試薬および装置

[1] 試 薬

CTA 標準溶液：臭化セチルトリメチルアンモニウム（半井化学薬品製、試薬特級）をエタノールから再結晶し乾燥したものの一定量を水に溶かして5%溶液を調製し標準溶液とした。実験に際してはこれを希釈して使用した。

過塩素酸カリウム溶液：過塩素酸カリウム（和光純薬製、試薬特級）13.855 g をとり、水を加えて1 l とし、0.1M 溶液とした。

クロロホルム：クロロホルム（関東化学製、試薬特級）に水を等量加え、抽出操作を3回くりかえしたのち、無水硫酸ナトリウムで脱水したものをを用いた。

その他の試薬は市販の特級またはそれに準ずるものを使用した。

[2] 装 置

赤外吸収スペクトルの測定：Perkin-Elmer 社製の621

* 分析化学, 21, 1179 (1972) から再録.

型赤外分光光度計, セルはセル KRS-5 を用い, 試料光路側は 1.0mm の固定セル, 参照側は可変セルを使用した。粉末試料の場合は臭化カリウム錠剤法により測定した。

NMR 測定: Varian 社製 HA-100D 型 NMR 装置を用いて重クロロホルム溶液中 TMS を内標準として測定した。

元素分析: Perkin-Elmer 社製元素分析装置を用いて炭素, 水素, 窒素を定量した。

pH 測定: 平沼産業社製 RAT 11S 型はん用滴定装置を用いて測定した。

振り混ぜ機: イワキ製 KM 式シェーカーを使用した。

3. 定量操作

0.1M 過塩素酸カリウム溶液 5 ml を 30 ml 共せん付き試験管にとり, 0.1~0.5% の CTA 溶液 5 ml を加え水で全量を 15 ml とする。さらにクロロホルム 10 ml を加え, 10 分間振り混ぜ機にかけ CTA-P イオン対を抽出する。分相のため約 10 分間静置したのち, あらかじめ約 1 g の無水硫酸ナトリウムを入れてある共せん付き試験管に有機相を移して脱水し, この溶液についてクロロホルムを対照として 1095 cm^{-1} の吸光度をベースライン法によって求める。ベースラインは Fig. 1 に示すように, 1095 cm^{-1} を基準として前後の波数域の吸光度最小点を結ぶようにした。

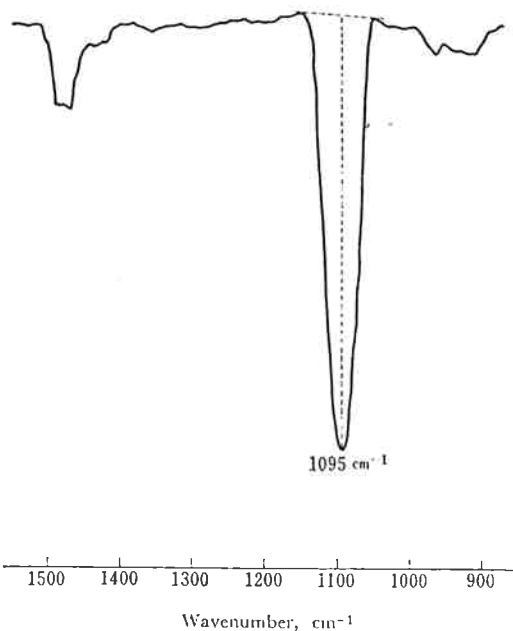


Fig. 1 Infrared spectrum of CTA-P ion pair in chloroform
Reference: Chloroform

4. 実験結果および考察

[1] 吸収スペクトル

CTA を CTA-P イオン対としてクロロホルムに抽出した場合の吸収スペクトルを Fig. 1 に示す。過塩素酸イオンに基づく吸収極大は 1095 cm^{-1} に認められる。この極大波数は抽出時の pH を 1.0~9.5 の間で変化させても, CTA の濃度変化, あるいは過塩素酸カリウムの濃度を変化させても影響はなかった。

一方, 抽出溶媒の条件としてイオン対の抽出率が良好であることはいうまでもないが, 本法においては赤外領域に吸収が少なく, 特に 1095 cm^{-1} に吸収を持たない溶媒でなければならない。この条件を満足する溶媒としてはクロロホルムが最適であった。

しかもクロロホルムは揮発性であり, 抽出液中のイオン対種を簡単に粉末化して, 他の分析機器の測定へ供試できるという利点もある。

[2] pH の影響

抽出時の pH を種々変化させて抽出し, イオン対の抽出に及ぼす pH の影響を調べた結果を Fig. 2 に示す。イオン対は pH 1.0~9.5 の間ではほぼ一定の吸光度が得られた。これから CTA-P イオン対は pH の影響を受けにくいことがわかる。したがって, 緩衝溶液は特別な試料を扱わないかぎり使用しないことにした。

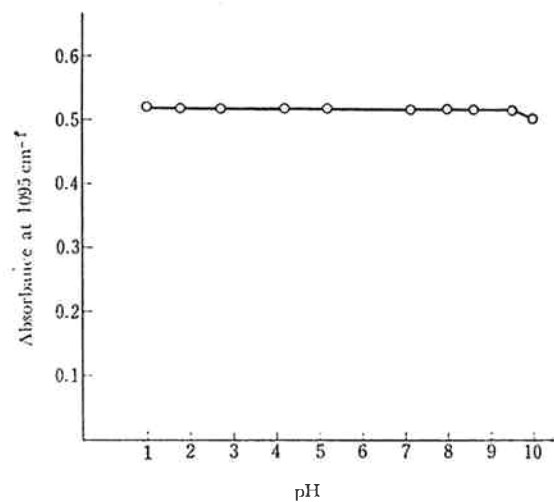


Fig. 2 Effect of pH on ion pair extraction
CTA: 1.2 mg/ml; Reference: Chloroform

[3] 過塩素酸カリウム濃度の影響

セチルトリメチルアンモニウムを完全にクロロホルムに抽出するのに必要な過塩素酸カリウムの最適濃度を求めるために, 3 の定量操作に従って過塩素酸カリウムの濃度を種々変えたときの抽出挙動を調べた。その結果,

1.2 mg/ml CTA に対してモル比で 1.5 倍以上の過塩素酸カリウムを添加すれば、一定の吸光度が得られることがわかった。本法では過塩素酸カリウム濃度を $3.3 \times 10^{-2} M$ に定めた。これは CTA の 10 倍モルに相当する。

〔4〕抽出回数の検討

CTA 1.2 mg/ml をとり、3 の定量操作に従って CTA-P イオン対として抽出し、そのとき得られた水相に再度クロロホルムを加えて抽出操作を行なって有機相の吸光度を測定したが、イオン対の生成に基づく吸収は認められなかった。したがって、CTA は 1 回の抽出操作によりほぼ完全に抽出されていることがわかった。

〔5〕抽出種の組成および構造

CTA-P イオン対抽出液を真空乾燥器中でクロロホルムを揮散させて残さを得る。その残さについて元素分析、赤外吸収スペクトルおよび NMR スペクトルを測定し、おのおのの分析機器の特性を生かして抽出種の組成および構造について検討したので以下に述べる。

(1) 元素分析の測定 得られた残さ中の炭素、水素、窒素については元素分析装置により測定値を求め、塩素については燃焼フラスコ法⁵⁾により測定値を求めた。その結果、組成式を $C_{19}H_{42}N \cdot ClO_4$ とすると理論値は C, 59.43; H, 11.03; N, 3.65; Cl, 9.23; (おのおのの数値はパーセントで示してある) であり、測定値は C, 59.84; H, 10.74; N, 3.61; Cl, 9.21; となって測定値は理論値に近い値を示した。

(2) 赤外吸収スペクトルの測定 残さを臭化カリウム錠剤法によって赤外吸収スペクトルを測定した。Fig. 3 に示すように過塩素酸イオンに基づく吸収は、溶液の場合と同じく 1095 cm^{-1} (F_2 伸縮振動⁶⁾) に強い吸収が

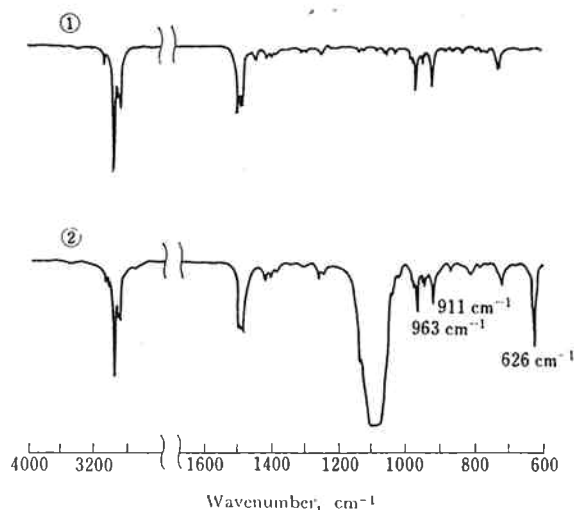


Fig. 3 Infrared spectra of CTA and CTA-P (KBr tablet)
① CTA; ② CTA-P

認められる。他に溶液の赤外吸収スペクトルにおいてはクロロホルムの影響で現われなかった 626 cm^{-1} (E 変角振動) の吸収も鮮明に観測される。また 911 cm^{-1} と 963 cm^{-1} の二つの吸収帯は n -アルキルトリメチルアンモニウムに固有な C-N 伸縮振動である。なお、 n -アルキルトリメチルアンモニウム (n が 2~18) の赤外吸収スペクトルについては宇野ら⁷⁾の詳しい帰属の報告がある。

一方、Fig. 3 において陽イオンであるセチルトリメチルアンモニウムに基づく吸収は CTA と CTA-P を比較して多少波数に変動が認められるが、両者は対応関係にある。

(3) NMR スペクトルの測定 残さを重クロロホルムに溶解して、TMS を内標準として加え、100 MHz の共鳴周波数で NMR スペクトルを測定した。Fig. 4 に示すように窒素核の隣のメチル基は τ 値で 6.95 の共鳴周波数位置を示し、臭素イオン対の共鳴吸収位置と比較して高磁場側にシフトしている。著者らはこれら陰イオンの違いに基づくシフトの原因について、結合様式の違いに基づく窒素核付近の電子密度の差がおもな原因ではないかと推察している。また同時に積分強度の比較検討を行えば、臭素イオンは過塩素酸イオンに完全に置換されていることがわかる。

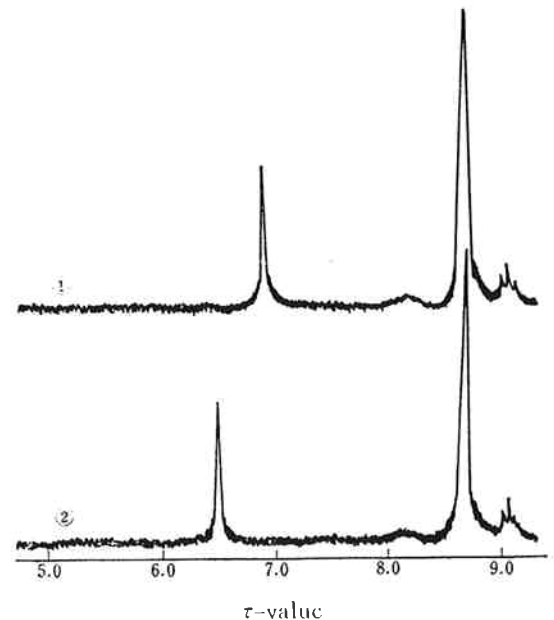


Fig. 4 NMR spectra of CTA-P and CTA
① CTA-P; ② CTA, 10(w/v)% $CDCl_3$ solution; Internal standard: TMS

〔6〕検量線の作成

3 の定量操作に従って検量線を作成したところ CTA は $0.3 \sim 1.8 \text{ mg/ml}$ の濃度範囲で吸光度との間に直線

関係が成立した。また、CTA 1.2 mg/ml の場合について11回分析した平均吸光度は 0.5252 であり、標準偏差パーセントは0.75%であった。また見かけの分子吸光係数は $1595 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{liter}$ を示した。

[7] 共存物質の影響

CTA が界面活性剤として使用される場合、ともによく使用されているいわゆるビルダー⁸⁾と呼ばれている共存物質の本実験に及ぼす影響について調べた結果を Table 1 に示す。Table 1 から共存物質が CTA の約3倍量共存しても影響がないことがわかった。

Table 1 Effect of builders

Builders	Amount added (mg)	Absorbance at 1095 cm^{-1}
NaCl	50	0.525
Na_2SO_4	50	0.525
Na_2CO_3	50	0.525
$(\text{NaPO}_3)_6$	50	0.525
EDTA·2Na	50	0.525
CMC	50	0.525

† 18 mg of CTA was added to each solution.

5. 結 語

CTA は過剰の過塩素酸イオンと水に不溶性の CTA-P イオン対を生成する⁹⁾。イオン対は広い pH 範囲にわたりクロロホルムに抽出される。有機相は過塩素酸イオンに基づく 1095 cm^{-1} に吸収極大を示し、この吸収帯を過塩素酸イオンのキーバンドとして用いることにより、1:1 に対応している CTA を間接的に定量できた。

本法は赤外分光光度計を使用することにより、従来の分析法^{1)~4)}では確立されてなかった共存物質との分離は省略でき、さらに定性、定量の一貫した操作法が期待できる。

終わりに、有益なご意見ならびにご校閲を賜った広島大学山本勇範教授ならびに熊丸尚宏助教授に感謝します。また本研究の発表を許可された本研究所の上司のたがたに深謝します。

(1971年10月、本会第20年会上において一部発表)

献 文

- 1) Pharmacopeia of the United States, 84 (1955).
- 2) M. E. Auerbach; *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **16**, 739 (1944).
- 3) A. V. Few, R. H. Offewill; *J. Colloid Sci.*, **11**, 34 (1956).
- 4) 松下 駿, 生重哲男; “本会第20年会講演要旨集”, p. B285 (1971).
- 5) 高木利治, 藤井 一; “東洋曹達研究報告”, **3**, 52 (1959).

6) H. Cohn; *J. Chem. Soc.*, **1952**, 4282.

7) T. Uno, K. Machida, K. Miyajima; *Spectrochim. Acta*, **24A**, 1749 (1952).

8) 笠井幸郎, 矢野 弥, 木村和二郎; “工化”, **74**, 668 (1971).

9) **Extraction-infrared spectrophotometric determination of cetyltrimethylammonium ion with perchloric ion.** Susumu MATSUSHITA, Hideo WATANABE and Tetsuo IKUSHIGE (Central Research Laboratory, Toyo Soda Manufacturing Co., Ltd., Tonda, Shinnanyo-shi, Yamaguchi-ken)

Though the infrared spectral method has been investigated for cetyltrimethylammonium bromide (CTA), it is not very useful in determining the concentration of CTA. Cetyltrimethylammonium ion in a solution was extracted with chloroform in the presence of excess perchlorate ion and the absorbance peak of the infrared spectrum of the extract at the wave number 1095 cm^{-1} was characteristic of perchlorate ion. It was found that the peak height at 1095 cm^{-1} of the spectrum was proportional to CTA concentration in the solution. Consequently, a new method for the determination of CTA by extraction-infrared absorption spectrometry was proposed.

On the other hand, the infrared spectral method was considered to give a more precise value for the analysis of cetyltrimethylammonium perchlorate (CTA-P). Fundamental studies were as follows:

(1) A sample containing 0.9~5.4 mg/ml of CTA was taken in a 30 ml test tube with a glass stopper, and 5.0 ml of 0.1 M potassium perchlorate solution was added. The solution was made up to 15.0 ml with water. After adding 10.0 ml of chloroform to the test tube, the contents were shaken for 10 min. The extract was dried with anhydrous sodium sulfate and then subjected to IR measurement by using a pair of KRS-5 cells against chloroform as the reference. The measurement was done in the region of $4000\sim600 \text{ cm}^{-1}$, taking the wave number 1095 cm^{-1} for CTA-P as the key band and the absorbance was worked out with a baseline method. Beer's law was followed over the range 0.3~1.8 mg/ml of CTA in the aqueous solution, with molar absorptivity of $1595 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{liter}$. The reproducibility of this method showed fairly good result.

(2) After the solvent of the extract was evaporated up, the residue was provided for the infrared spectrometry as KBr tablet. The peaks in the infrared absorption spectrum obtained between 4000 cm^{-1} and 600 cm^{-1} could be successfully assigned as CTA-P. The peaks from the perchlorate ion are readily seen in the spectrum of CTA-P.

On the other hand, the nuclear magnetic resonance (NMR) spectra of deuterated chloroform solution were helpful for the assignment of CTA-P and the residue was also provided for the elemental analysis.

As mentioned previously, this paper describes a new very fast method for determining the concentration of CTA over the range of 0.9~5.4 mg/ml and for identifying the CTA-P by means of the infrared analysis, NMR and elemental analysis.