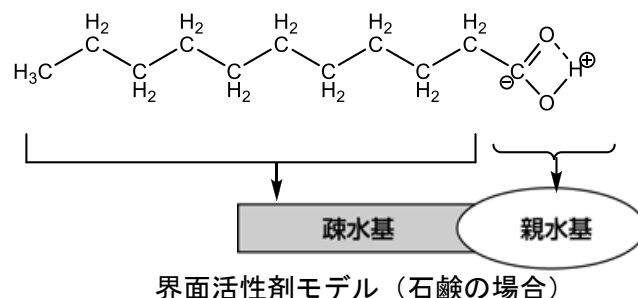


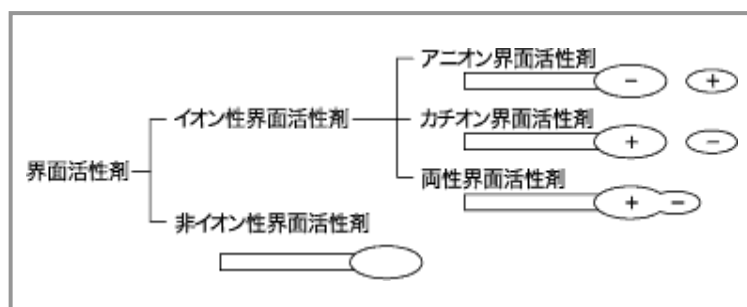
実験 5 C 界面活性剤 【応用化学専攻対象】

「界面活性剤」とは、簡単に説明すれば「界面（性質の異なる二つの物質の境界面）」の性質を変える作用のある化学的成分のことを指す。この界面活性剤は、一般の生活の中では主に石鹸や洗剤などの「洗剤」に含まれ、油などの疎水的な物質と反応し親水性を与える（すなわち、水溶性のない油分の表面を活性化して水溶性を与える）活性成分として大量に使われている。また一部は食品中にも添加されており、マヨネーズなどはその代表といえる。要は、本来混ざり合わないものを混ざる（乳化・分散）性質に変化させるものが界面活性剤である。

界面活性剤の分子は特徴的な形をしていることが多い。1つの分子の中に、水になじみやすい部分（親水基）と水になじみにくい部分（疎水基）があり、一般的には図のようなマッチ棒の形の模型で示される。図の場合、長鎖アルキル部位が疎水基として親油性を示し、逆に末端のカルボキシル基（ COOH ）部位が親水性を示す。このように、界面活性剤には疎水性・親水性をひとつの分子内にあわせ持つ特徴を有する。



さらに詳しく説明すると、界面活性剤は、大きく2種類に分類される。界面活性剤は水に溶かしたとき、電離してイオン（電荷をもつ原子または原子団）となるイオン性界面活性剤と、イオンにならない非イオン界面活性剤（ノニオン界面活性剤）に大きく分類される。またイオン性界面活性剤はさらに、水に溶かしたときそのイオンの種類により、アニオン（陰イオン）界面活性剤、カチオン（陽イオン）界面活性剤、および両性界面活性剤の3種類に分類される。アニオン、カチオンおよび両性界面活性剤は、さらに親水基の種類と疎水基の種類や原料によって分類され、非イオン界面活性剤も親水基や疎水基の原料および疎水基の種類によって分類されている。



【代表的な界面活性剤】

① アニオン(陰イオン)界面活性剤

水に溶けたときに、親水基のついている部分がマイナスイオン（陰イオン）に電離する界面活性剤で、石けんをはじめ古くから多くの種類が開発されてきており、現在でも合成洗剤やシャンプーなど、その使用量は全界面活性剤の3分の1程度を占める主力となっている。

② カチオン(陽イオン)界面活性剤

水に溶けたとき、親水基のついている部分がプラス(陽)イオンに電離する界面活性剤で、石けんとはイオンの逆の構造をもっているため「逆性石けん」と呼ばれることもある。一般にマイナス(負)に帯電している固体表面に強く吸着し、柔軟性、帯電防止性、殺菌性などを付与できる。構造的にはアミン塩型と第4級アンモニウム塩型に分類され、繊維の柔軟剤、ヘアリンス基剤や殺菌剤として第4級アンモニウム塩型が広く使用されている。

③ 両性界面活性剤

水に溶解した状態で、塩基性領域ではアニオン界面活性剤の性質を、酸性領域ではカチオン界面活性剤の性質を示す界面活性剤である。一般に使用されているのはほとんどがカルボン酸塩型で、さらにアミノ酸型とベタイン型に分類

されるが、ベタイン型は皮膚や眼に対する刺激性が弱く、洗浄性や起泡性を向上させる補助剤として広く使用されている。この使いやすさと浸透性、乳化・分散性、洗浄性などの性能面での特徴が認められたことから、近年の非イオン界面活性剤の使用量の伸びは大きく、アニオン界面活性剤とならぶ主力界面活性剤となった。

④ 非イオン界面活性剤

非イオン界面活性剤は分子内の主要な結合の分類により、エステル型、エーテル型、エステル・エーテル型およびその他に分類される。いずれも親水基の極性は強い一方、水中で電離しない特徴を有する。

「エステル型」は別名「多価アルコール型」ともよび、グリセリン、ソルビトール、ショ糖などの多価アルコールと脂肪酸がエステル結合した構造を有する。非常に安全性に優れグリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステルおよびショ糖脂肪酸エステルは食品添加物として認可されており、食品の乳化剤や化粧品分野で広く使用されている。「エーテル型」は、高級アルコールやアルキルフェノールなど水酸基をもつ原料に、主としてエチレンオキシドを付加させてつくられるタイプで、非イオン界面活性剤の中で最も代表的な界面活性剤といえる。

表 5C-1 代表的な界面活性剤.

分 類	系 列	種 類	構 造
陰イオン系	脂肪酸系	高級脂肪酸塩(石けん)	$R-COONa$
	硫酸エステル系	アルキル硫酸エステル(AS)	$R-OSO_3Na$
		アルキルエーテル硫酸エステル(AES)	$R-O(CH_2CH_2O)_nSO_3Na$
	スルホン酸系	直鎖アルキルベンゼンスルホン酸(LAS)	$R-C_6H_4-SO_3Na$
		α -スルフォ脂肪酸メチルエステル(α -SF)	$R-CH(SO_3Na)COOCH_3$
		α -オレフィンスルホン酸(AOS)	$R-CH=CH(CH_2)_nSO_3Na$
		アルカンスルホン酸(SAS)	$R-SO_3Na$
非イオン系	脂肪酸系	脂肪酸アルカノールアミド	$R-CON(CH_2CH_2OH)_2$
	高級アルコール系	ポリオキシエチレンアルキルエーテル(AE)	$R-O(CH_2CH_2O)_nH$
	アルキルフェノール系	ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル(APE)	$R-C_6H_4-O(CH_2CH_2O)_nH$

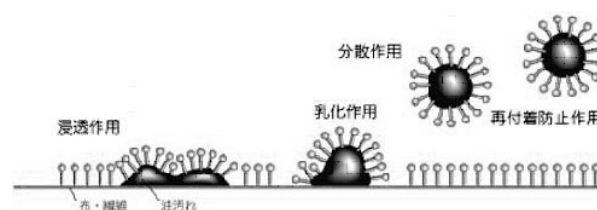
界面活性剤に特異な作用については、水溶液中の界面活性剤が油分子またはその集団に作用することを例とすると、「浸透・乳化・分散・再付着防止」の3つに分けることができる。その中で最も重要な作用が「乳化」と「分散」である。

水と油を混ぜて振ると一時的に混ざるが、次第に界面を生じ分離する。一方、界面活性剤を入れて振ると、白濁状態となり混合される。この現象を「乳化」という。

水と油の間の界面には表面張力が働く。水と油を混合して振り混ぜただけでは水の中に多くの油滴ができていたので、界面の面積がとても広くなる。表面張力が強いと、界面の面積はできるだけ小さくなろうとするので、水は水同士、油は油同士まとまって、最終的に界面の面積を最小にする。ところが、界面活性剤が溶けていると、表面張力が小さくなるため多くの油滴ができて界面の面積が広いままで維持され、安定化される。

「乳化」している場合、油滴と水の間の界面には、疎水基を内側（油側）に、親水基を外側（水側）に向けて、界面活性剤の分子が吸着している。可溶化と似ているが、油滴はミセルよりもはるかに大きく目に見える規模の粒であるため、油が可溶化している液は透明に見え、油が乳化している液は白く濁って見えるという違いがある。

「分散」とは「乳化」と似た現象といえる。煤(スス)などの固体の粒子を水に入れて振ると、油の場合



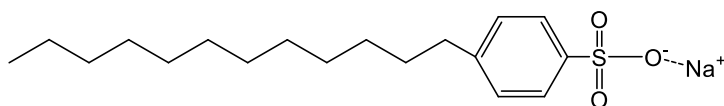
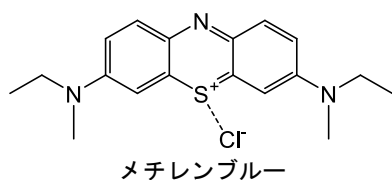
と同じように粒子同士が集まって水と分離しようとするが、界面活性剤を入れて振ると煤の粒子の周りに界面活性剤の分子が吸着し、水の中に散らばって安定になる。「分散」とはこの現象のことをいう。

「乳化」と「分散」は、汚れを落とす上でとても重要な界面活性剤の作用である。

[本実験の目的]

本実験では、家庭でも汎用的に使われるアニオン系界面活性剤の一種である、アルキルベンゼンスルホン酸系界面活性剤（直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム。略称 LAS：イオン式は $R-C_6H_4-SO_3^-Na^+$ ）を用いた界面活性剤の特性を修得する。とくにこの界面活性剤がメチレンブルー活性物質(MBAS)として比色定量できることを応用し、その複合体の抽出をあわせて行う。

[器具と試薬]



ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム
(直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウムの主成分)

50mL ビーカー	1 個	100mL ビーカー	2 個
200mL ビーカー	1 個	分液ロート	2 本
100mL メスフラスコ	2 本	10mL メスフラスコ	3 本
10mL ホールピペット	1 本	5mL メスピペット	2 本
ガラス棒（攪拌用）		100mL メスシリンダー	3 本
電気ポット（熱湯用）【実験 5A と共用】		スクリー管（容積 50mL）	2 本
直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム（式量 345）			
《主成分はドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム》			
濃硫酸(H_2SO_4)【実験 3A と共用】		分光光度計（可視光域のみ）	
スターラーおよび回転子			
メチレンブルー($C_{16}H_{18}N_3SCl$)		クロロホルム($CHCl_3$)	
リン酸ナトリウム緩衝液		実用洗剤（製品）	
《リン酸水素二ナトリウム($Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$) + 水酸化ナトリウム($NaOH$)混合液》			

[注意]

本実験はクロロホルムを多量に使うため、火気厳禁であることを特に注意せよ。

またクロロホルムは手につけると痛みを生じるので、とくに取り扱いに注意せよ。中央実験台付近にビニール手袋を用意してあるので、適宜使ってよい。

本実験では、廃液はクロロホルム溶液を除き、すべて流しに捨ててよい（専用の廃液入れはクロロホルム溶液のみを入れよ。水溶液成分は流しへ）。

[実験手順]

溶液調製

1) 次の①～④の6種類の溶液を調製する。

なお、実験で用いる 100mL メスシリンダー 2 本は、片方を純水計量用、他方をクロロホルム用に分けておくこと。クロロホルム用は後の「界面活性剤の濃度評定」実験に用いる。

① メチレンブルー溶液 (0.250 g/L) の調製

100mL メスフラスコに 25.0 mg のメチレンブルー（塩化物）を秤量して入れ、100 mL の水に溶解させる。簡単に溶解しないので、よく振り混ぜよ。

② リン酸ナトリウム緩衝溶液 (pH=10) の調製

これは実験台に用意してある。(1L 中に、 Na_2HPO_4 が 50.0 g、および少量の NaOH を含んだ緩衝溶液。pH=10) これを 100 mL ビーカーに 10.0 mL とり、5 倍希釈して（水 40mL を加えて）用いよ。

③ 界面活性剤溶液 (1.00 g/L) の調製

直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム（式量 345）100 mg を秤量し、200mL ビーカーに入れる。これに熱水約 50mL（ビーカーの目盛でよい。電気ポットから注ぐ際の火傷に注意！ 軍手を着用せよ。）を加え、完全に溶解するまでよく攪拌せよ。（当然ながら発泡する。しばらく静置し、底に溶け残った界面活性剤がなくなるまでよく攪拌する。）溶解させ室温近くまで放冷後、100mL メスフラスコに洗液も含めて移し、純水を加えて 100 mL とする。よく振り混ぜて溶液を均一にせよ。

④ 希硫酸 (0.5 mol/L) の調製

濃硫酸は腐食性が強く人体にも危険性があるため、中央実験台近くにトレイに入れて置いてある【実験 3A と共用】。取扱いの際は必ず白衣を着用し、ビニール手袋を着用すること。また周囲へ飛散しないよう十分気をつけよ。

100mL ビーカーに、水 35 mL をメスシリンダーで計量して移し入れ、これに 1.0 mL の濃硫酸をメスピペットで加える。絶対に水を先に入れ、硫酸のみを先に入れないこと！（希釈熱で硫酸が飛散し大変危険である。）混合後、よく攪拌して均一な溶液にする。

界面活性剤の濃度評定用検量線の作成

以下の実験操作を、界面活性剤溶液 V [mL] として、 $V = 0.5 \cdot 1.0$ [mL] の二通りで以下 4)以降の実験を行う。（同時に二つを行うことは出来ないので、順に進めること。）

直鎖アルキルベンゼンスルホン酸イオンは、陽イオン性色素のひとつであるメチレンブルーと反応すると錯体を形成し、いわゆる「会合体」となる。この錯体はクロロホルムへの溶解性が高いため、水中の錯体をクロロホルム抽出できる。この性質を利用し、以下の手順で界面活性剤とメチレンブルーを混合させ反応後、溶液にクロロホルムを加えてよく振り混ぜ後、残存メチレンブルーの濃度を分光光度計で測定する。なお本手法は、工場排水中の陰イオン界面活性剤の測定法の一つでもある【JIS 規格：JIS K 0102 30.1.1】。

- 2) 分液ロートの使用法に注意せよ。まず分液ロートの1本の内部を水洗後（純水であればぬれたままでもよい。もう1本も二段階目の処理で使うので水洗せよ）、台に立て、下部のコックを閉じる。上の栓を開き、界面活性剤溶液 V [mL]、りん酸ナトリウム緩衝液 5.0 mL、メチレンブルー溶液 1.0 mL、純水 $(44.0 - V)$ [mL]を加え（それぞれメスピペット、ホールピペット、メスシリンダーを用い計量）、栓をして軽く振り混ぜる。（栓やコックが飛ばないように十分注意すること！）
- 3) 上の栓を開き、25.0 mL クロロホルム(CHCl_3)を共洗いしたメスシリンダーで入れ、栓をして約 30 秒間連続してよく振り混ぜる。完了後は台に立てて 5 分以上静置せよ。

《注意》クロロホルムを多量に吸引しないこと！（麻醉性あり） また肌にも付着させないように十分注意せよ（ただれの原因となりやすい）。とくに振り混ぜ時の漏れ等には要注意。

クロロホルムは水より比重が大きい（水が 1 に対し、クロロホルムは 1.48）。従って、一般的には水層が下、有機層が上に分離するのに対し、クロロホルムと水の場合にはこれが逆（クロロホルムが下）となる。

- 4) 静置後、十分に水層とクロロホルム層が分離したら（未分離の場合はさらに数分放置、それでも未分離の場合はエマルジョン化の可能性があるので要加熱）、いずれの層も（濃淡はあっても）メチレンブルーの青色に呈色されているはずである。このうちクロロホルム層の青色は界面活性剤との会合体の呈色であるため、界面活性剤濃度と直接関係する。一方、水層は残ったメチレンブルーが青色を呈していることになる。
- 5) 分離した分液ポート内から、クロロホルム層（下層）のみを下栓をゆっくり開いて 50mL ビーカーに移し取る。この際、水層の一部が入っても後の影響は小さいが、誤差を防ぐため最小限にすること。水層は本実験では評価しない（流しに捨ててよい）。
- 6) 移し取ったクロロホルム層（下層）を、もう1本の分液ポート（純水でぬれていても問題ない）に全量に移す。これを酸洗浄するため、水 60.0 mL、希硫酸 1.0 mL、メチレンブルー溶液 1.0 mL をそれぞれ加えて、栓をして再度約 30 秒間連続してよく振り混ぜる。完了後は台に立てて 5 分以上（水槽とクロロホルム層が明確に分離するまで）静置せよ。
- 7) 分離後、下部のコックを開きクロロホルム層（下層）を全量 100mL メスシリンダー（クロロホルムで共洗いしたもの）に移し取り、その体積（ V_1 [mL]）を測定せよ。水層が入ってしまった場合は浮いた水層部をピペット等で吸い取ってよい。また水層は本実験で使わない（流しに捨ててよい）。クロロホルム層は分光光度計での測定に用いるので、計量後スクリー管に入れて測定まで保管せよ。なおこの際、沈殿が生成した場合はこの後の分光光度計での測定時に混入しないよう注意せよ。

以上の操作にて、当初 25mL であったクロロホルムが（一般には）減少したと予想される。これは実験中の揮発や分離の際の誤差等が考えられる。しかし操作に間違いがなければ、溶質には大きな誤差は生じていないと考えてよい。

- 8) 以上の2通り【 $V = 0.50 \cdot 1.0$ [mL]】のクロロホルム層（界面活性剤－メチレンブルー会合体を含む溶液）について、10 mL メスフラスコに 2.0 mL をメスピペットで入れ、標線までクロロホルム

を加えて5倍希釈せよ。この希釈溶液における分光光度計で650 nm 付近の極大吸収波長における吸光度 Abs をそれぞれ求めよ。さらに吸光度 Abs を $V_1[\text{mL}]/25[\text{mL}]$ 倍してクロロホルム体積変化による濃度変化を補正せよ。

以上の結果から、 $V[\text{mL}]$ に対する Abs (補正後)のグラフ(検量線)を作成せよ。なお、 $V=0$ の場合には、 $Abs = 0$ となるはずである。これも含めた3点のプロットを用いよ。さらにその最小二乗法の式を導き、検量線の式を求めよ。

なお、最初に調製した界面活性剤溶液は 1.00 [g/L] であったので、 $V[\text{mL}] = 1.0$ のとき界面活性剤は 1.0 mg 含まれていることになる。

$V[\text{mL}]$	$Abs \cdot \text{補正後}$
0.00	
0.50	
1.00	

実用洗剤中の界面活性剤濃度の測定

- 9) 直鎖アルキルベンゼンスルホン酸は、洗濯用洗剤に界面活性剤の主成分として一般に用いられている。そこで、実際の洗剤製品の中に含まれる界面活性剤の量を測定する。

実用洗剤を 10.0 mg 計量しスクリー管に入れ、これに 10.0 mL の純水をホールピペットで加える。フタをして激しく振り混ぜ、洗剤を水に溶解させる。溶解後しばらく静置しても洗剤液の白濁がそのままの状態であれば次に進む。沈殿が生じる場合は、再度振り混ぜよ。

- 10) 先に行った実験の手順 2)について、洗剤液 2.0 mL を界面活性剤溶液 $V[\text{mL}]$ の代わりに入れ、上記 2) ~ 7)と同様の方法で、クロロホルム溶液中に界面活性剤－メチレンブルー会合体を抽出せよ。この際に沈殿を生じることがあるが本実験に問題はないので、7)の手順までと同様に進めてよい。
- 11) 上記 8)の手順と同様に、クロロホルム溶液中(静置して沈殿を除くこと)の界面活性剤－メチレンブルー会合体を含む溶液)について、同様に5倍希釈(2.0 mL を 10mL メスフラスコに入れ、標線までクロロホルムで希釈)し、分光光度計で 650 nm 付近の極大吸収波長における吸光度 Abs を求めよ。さらに体積変化による濃度変化を補正(手順 8)の $V_1/25$ 倍に相当)せよ。この Abs (補正後)の値から、実用洗剤中の界面活性剤の含有量[g/L] を課題 8)で作成した検量線を用いて算出せよ。

【レポート課題：*印は当日課題】

- 1)* 本実験にて、クロロホルム溶媒中に抽出した界面活性剤－メチレンブルー会合体について、分光光度計で 650 nm 付近の極大吸収波長における吸光度 Abs をそれぞれ求め、表のように作成せよ。なお途中の計算式も省略せず示すこと。

V [mL]	Abs ・補正後
0.00	
0.50	
1.00	

さらに、吸光度 Abs を体積変化による濃度補正 ($V_1/25$ 倍) し、 V [mL]に対する Abs (補正後) のグラフ (検量線) を作成せよ。さらのその最小二乗法による直線近似式を導け。なお、作図には Excel 等を用いてもよい。

- 2)* 実用洗剤を用いた実験 (手順 9)～11)) から得た界面活性剤－メチレンブルー会合体の 650 nm 付近の吸光度の値 (体積変化による濃度補正も行った値)、および課題 1)で求めた検量線の近似式を用いて、実用洗剤中の界面活性剤の含有量[g/L] を求めよ。なお途中の計算式も省略せず示すこと。
- 3)* 本実験で、一度目の抽出では「りん酸ナトリウム緩衝溶液 (pH=10)」を加えて塩基性とし、二度目の抽出では「希硫酸」を加えて酸性とした。これらは順に添加して二度の抽出を必要とするが、それはなぜか。りん酸ナトリウム緩衝溶液・希硫酸を加えた理由をそれぞれ説明せよ。
- 4) 本実験にて、①クロロホルム溶媒中に抽出した「界面活性剤－メチレンブルー会合体」とはどのような物質か。模式図 (構造式や化学式も含む) などを用いて、その性質を説明せよ。また、②「界面活性剤－メチレンブルー会合体」が水よりもクロロホルムに溶けやすいのはなぜか。その理由を①をもとに答えよ。
- 5) 本実験は、とくに洗剤等の界面活性剤を含む溶液 (洗浄液、排水など) の分析に幅広く使われる手法である。しかし、適用できる界面活性剤の種類には一定の条件がある。その条件とは何か。「界面活性剤の種類 (表 5C-1)」を参照し、その条件と理由を説明せよ。

【以下は選択課題 (必修ではない。ただし正しく解答されたレポートには高評価を与える。)]

- 6) 日本で一般的な実用の洗剤には、例えば台所洗剤では「エデト酸塩」や「pH 調整剤」、洗濯用洗剤では「アルミノケイ酸塩」や「硫酸塩・炭酸塩」が洗剤中に添加されている。これらは界面活性剤の洗浄効果を助ける成分であるが、その働きとは何か。いずれか一つの洗剤 (台所洗剤でも洗濯用洗剤でもよい) を例として、上記の添加成分の働きや実用例を説明せよ。