20　染色工場排水に関する研究（第1報）

非イオン界面活性剤の分析法の検討

前川　勉，坊　栄二，宇都宮高栄
沢田稔之助，田川　専照，塩谷　勝夫

I 緒　言

繊維産業は，福井県の基幹産業であり，九頭竜川流域には，染色工場が多く立地している。この染色工場からの排水は，典型的な多因子変動型排水であり，その処理が困難で，排水量および有機物の負荷も非常に大きい。従来の脱色を主とした凝集沈殿処理を行なう工場や，製品の高級化にともないポリエステルの減量加工を行なう工場では，BODを中心とした上のせ排水基準に対応できなくなって来ている。著者らは，この染色工場排水について，その成分を把握し，その排水処理および河川での排水成分の挙動等について研究を行なっている。本報では，染色工場排水中の非イオン活性剤の分析法について検討し，県下の数社の染色工場排水の原水および処理水の調査を行なったので，その結果を報告する。

Table 1　Annual production of chemicals in Japan

Chemicals	production (10^4ton)	Chemicals	production (10^4ton)
H_2SO_4	630	polyethylene	146
NaOH	288	polyvinylchloride	105
Benzene	193	platiciser (phtharate)	34
Methanol	85		
Ethanol	13	Soarp	15
Dye	5	Surfactants	64

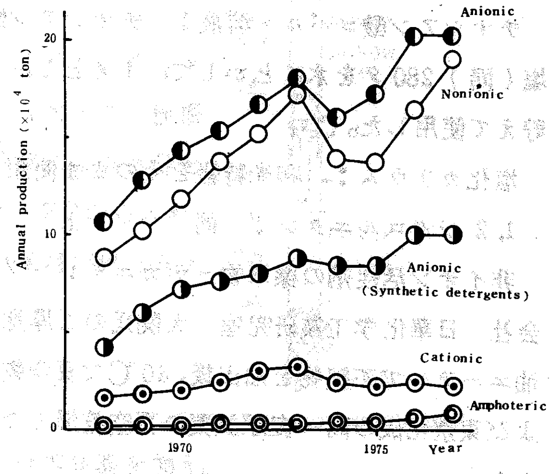


Fig 1　Change of annual production of surfactants for industry in Japan

界面活性剤の生産量は，昭和52年度には，合成洗剤として82万トンに達し，その種類も非常に多い。この量は，他の化学製品の生産量[2]（表－1）と比較するとかなり多く，更に，図－1のように年々増加し，特に非イオン活性剤ののびは大きい。これらの値は荷姿での量であるので，界面活性剤の原料，アルキルベンゼンとアルキルフェノールの消費量[1]から計算すれば，生産された有機物量は，ABSで約14万トン，ポリエチレングリコールアルキルフェニルエーテル（エチレングリコール 10モル付加物として）約3万トンである。更に，界面活性剤は，主に家庭や繊維工業において洗剤として使用されるので，他の有機物より水系に流出する割合が非常に大きい。水中の界面活性剤は，従来，河川や浄水場での発泡源として問題化し，これは，ABSのソフト化によって，ある程度改善されたが，水質汚染有機化学物質としての問題は残されている。限界ミセル濃度以下の低濃度の界面活性剤は，その作用がないという説もあるが，[3]都市近郊河川の水質と底質の汚染や[4]，活性汚泥への吸着[5]魚毒性の増大作用等[6)7)]についての報告があり，環境汚

染化学物質としても注目される。

界面活性剤の分析法については，陰イオン活性剤について，Abott らのメチレンブルー法が，工場排水試験法（ＪＩＳ－Ｋ0102）に採用されているが，その他の活性剤については，未だ公定法化されていない。非イオン活性剤の分析法には，紫外吸光光度法やリンモリブデン酸法，フェリシアン化カリウム法，チオシアン酸コバルト法などがあるが，[8] 工場排水のように共存妨害物の多い試料水の分析や微量の分析には不十分である。Burttschell は，[9] ミックスベッド型イオン交換樹脂を用いて，非イオン活性剤を分離し，リンタングステン酸とジチオールを用いて下水の分析を行ない，Wickbold は[10] 泡沫分離濃縮後，Dragendoff's 試薬で沈澱分離し，電位差滴定により，河川水中の微量の非イオン活性剤を定量した。

チオシアン酸コバルトによる呈色反応は，Gramm によって初めて記述され，Wurzschmitt，Kurata，Greff らによって改良され，[11] 最近，環境庁の測定技術資料[12] にも採用された。しかし，この方法は，不明瞭な点が多く，界面活性剤の使用量の多い染色工場排水には多くの共存物質が存在するので，チオシアン酸コバルト法と排水分析の前処理としてイオン交換法について検討したので報告する。

Ⅱ 実 験 方 法

1. 試　薬

チオシアン酸コバルト溶液： チオシアン酸アンモニウム（和光特級）620 g と硝酸コバルト 6 水塩（同）280 g を水にとかして，1 l とし，1,2 ジクロルエタンで 3 回不純物を抽出し，褐色びんに貯えて使用した。

塩化カリウム： 和光特級をそのまま使用した。

1,2 ジクロルエタン： 同　　上

非イオン活性剤の標準物－デカエチレングリコール・ノニルフェニルエーテル（NP10EO）：株式会社　日華化学工業研究室　大関氏のご厚意により入取した本品（含量約 100 %）を水にとかし，石油エーテルで不純物を抽出後，40 ℃で真空乾燥したものを，100 %として使用した。これは，原液および東京化成の同一表示試薬の真空乾燥したものと，チオシアン酸コバルト法において同一感度を示した。

その他の非イオン活性剤： ポリエチレングリコールノニルフェニルエーテル（エチレングリコール付加数，以下ＥＯ数と略す；2～20）7 種，ポリエチレングリコールのステアリルアミン，ステアリン酸エステルおよびオレイルエーテル（いずれもＥＯ数　10）は，東京化成試薬，ポリエチレングリコール（ＥＯ数 1～4 および＃200～＃20,000）14 種，ツィーン 60，80 は，半井試薬をそれぞれ 40 ℃ で真空乾燥し，これを 100 %として使用した。

その他の界面活性剤： 陰イオン活性剤として，ＡＢＳ，ＬＡＳ，ＡＳ，ＡＯＳ，ＡＥＳなど 7 種と，せっけんとして，ステアリン酸，陽イオン活性剤は，Ｃ－1（ジメチルアルキルベンジルアンモニウム塩），Ｃ－2（ビスヒドロキシメチルアルキルアンモニウム塩）の 2 種，両性活性剤，Am（N,N ジメチル，N－アルキルグリシン）1 種および非イオン活性剤の 4 種のアルコール水溶液を大関氏より入取し，真空乾燥し，これを 100 %として使用したが，この値は，表示の含量とほぼ同じであった。

ただし，AOSは粉末であったので，表示含量値によった。

イオン交換樹脂： 室町化学特級Dowex AG1×4（50～100メッシュ）とDowex AG50W×4（同）を常法により再生して用いた。

妨害物質： 妨害物質として，人血アルブミン，デンプン（和光特級），ペプトン（培地用，島久），ポリビニールアルコール（PVA）2種（重合度500，2000；半井），ポリアクリル酸（PA）2種（重合度2,000，22,000～70,000；和光），ポリアクリルアミド（PAA）（重合度10,000；和光），鉄（鉄ミョウバン，和光特級）を用いた。

pH緩衝液：Britton－Robinsonの広域緩衝液を[13]和光特級試薬を用いて調整して使用した。

2. 装　置

振とう器は，イワキシェーカー VS型（約270回転／分）を使用し，分光光度計は，日立556型分光光度計を使用した。炎光・原子吸光光度計は，バリアンテクトロン製AA1000，TOCは，東芝ベックマン製102型を使用した。PHは，日立堀場製DF7型を用い，ガラス電極法で測定した。カラムは，図－2に示した共通スリ合せカラムを用いた。

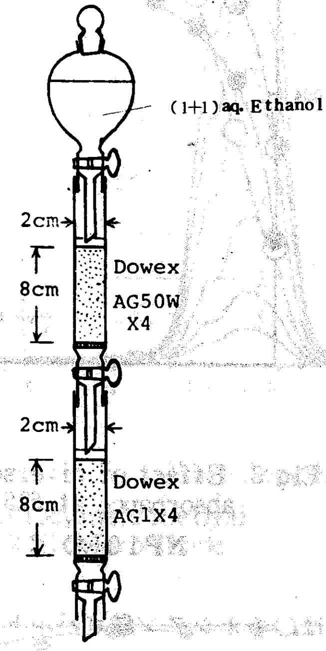


Fig 2. Double Column Systen

3. 定量方法（チオシアン酸コバルト法）

定量装作は，30mℓ共栓試験管に，検水10mℓをとり，塩化カリウム約4g，チオシアン酸コバルト溶液2mℓ，1.2ジクロルエタン10mℓを加えて，横振振とう器で約20分間振とう抽出し，有機層をとり，遠心分離により水分を除き，波長625nmの吸光度を求め，同様に，標準物NP10EOから求めた検量線から定量した。各項目の検討は，それぞれの検討項目だけを変え全水量12mℓとして検討した。

4. 錯塩の組成の分析

標準物0～10mgを，水30mℓにとかし，定量方法と同じ割合で試薬を加え，1,2ジクロルエタン 50mℓに抽出し，この吸光度を求め，残りを成分の分析に供した。このうち 10mℓを水15mℓで逆抽出して，この水層のNH_3（インドフェノール青法；衛生試験法），SCNイオン（チオシアン酸鉄法），K（原子吸光および炎光光度法）を分析し，別の10mℓをホットプレート上で乾固し，温水で抽出した溶液から NP10EOをTOCおよびチオシアン酸コバルト法により定量した。更に，別の10mℓをホットプレート上で乾固し，硝酸と過塩素酸で分解後0.2N塩酸溶液とし，これからCoとKを原子吸光法で分析した。

Ⅲ 結果と考察

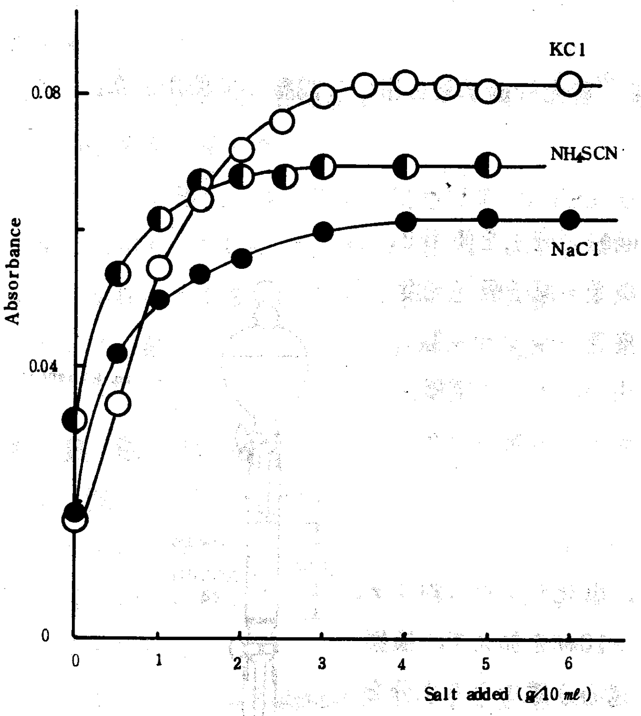
1. チオシアン酸コバルト法の検討

Greffらは，[11]試水100mℓに，チオシアン酸コバルト溶液 15mℓと塩化ナトリウム35～40g加え

これを振とうして溶解し，15分間静置後，ベンゼン25mlを加えて，1分間振とう抽出し，ベンゼン層の320 nmにおける吸光度を測定している。本実験では，チオシアン酸コバルト法における塩の種類と添加量，抽出溶媒，抽出時間およびチオシアン酸コバルト溶液の組成と添加量等について検討した。

(1) 塩類の効果

抽出溶媒として，ベンゼンを用い，塩の種類と添加量について検討した結果を，図－3に示した。



Eig 3. Effect of diverse salts on absorbance at 625 nm with benzene
NP10EO : 1 mg／10 ml

Table 2. Effect of diverse salts to Co-thiocyanate method at 625 nm

Salt	g/10 ml	O.D.	Salt	g/10ml	O.D.
NaCl	3.5	0.048	NH_4SCN	10	0.068
KCl	3.4	0.080	Na_2SO_4	2.0	0.033
NH_4Cl	3.7	0.061	$(NH_4)_2SO_4$	7.5	0.070

塩化カリウムと塩化ナトリウムは約4 gで，チオシアン酸アンモニウムは約3 gで吸光度が平衡に達し，その値は，塩化カリウムが最も高かった。その他の塩類についても，飽和量添加し，同様に求め，表2に示した。これらの結果，カリウム塩が最も高感度で，以下，アンモニウム塩，ナトリウム塩の順であったので，塩化カリウムを約4 g／10 ml添加することとした。

(2) 抽出溶媒

アルコール，エーテル，ケトン，エステル，アセトニトリル，ニトロベンゼン等の極性溶媒は，チオシアン酸コバルト試薬を溶解し，非イオン活性剤がなくても，625 nmに強い吸収を示したが，ベンゼン類と有機塩素系溶媒では，ブランクは呈色せず，非イオン活性剤があると青色に呈色し，625 nmと320 nmに吸収を示し，この吸収の吸光度の比もよく類似した。625 nmの吸光度は，図－4に示したように，有機塩素系溶媒では，塩素数が同じである場合，エタン＞メタン＞エチレンの順に感度が高く，低塩化物の方が高感度を示した。ベンゼンは，トルエン，キシレンより感度が高いが，ベンゼン環の紫外部吸収が，320 nmの吸収スペクトルの一部と重なり，特にキシレンでは測定不能であった。1.2ジクロルエタンは，検討した溶媒の中で最も感度が高く，ベンゼンの約2倍で，異性

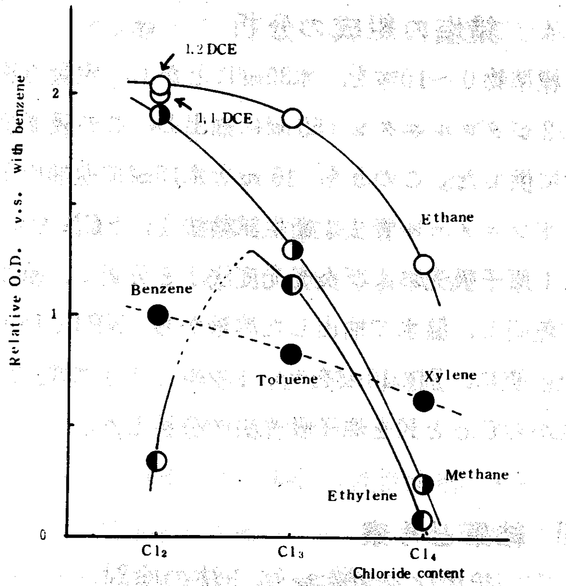


Fig 4 Effect of divevse extractire solvent on absorbance at 625 nm

体（1,1 および1,2 ジクロルエタン）でも感度が類似した。更に図－5に示したように，210 nm以上に溶媒の吸収がないために，紫外部の吸収の妨害をせず，フェニルエーテル系非イオン活性剤で，フェニル基に特徴的な 276 nm，283 nmの吸収が確認できた。

(3) 抽出時間と呈色の安定性

1.2 ジクロルエタンによる振とう抽出時間は，図－6に示したように，塩化カリウム 4 g で，約10分で吸光度が平衡に達した。この時間は，水温の低い冬期には，塩化カリウムの溶解時間が長くなったので，余裕をみて，振とう抽出時間約20分間とした。抽出された青色呈色は，溶媒の分離後24時間経過しても，吸光度に変化はみられず，非常に安定であった。

(4) チオシアン酸コバルト溶液の組成と添加量

チオシアン酸コバルト溶液の組成は，研究者により，チオシアン酸アスモニウム 174 ～620 g/ℓ，硝酸コバルト6水塩 1.4 ～280 g/ℓ と大きく異なり，そのモル比も 8.5 ～950 と異なっている。そこで，本実験では，Greff らの試薬[11]（本報のチオシアン酸コバルト溶液と同じ）を基準として，チオシアン酸アンモニウムと硝酸コバルト6水塩の添加量を，それぞれ基準の $\frac{1}{4}$ ，$\frac{1}{2}$，1，1.8，3倍の5段階・25 組合せ に変えて，625 nmの吸光度を求めて比較した。この結果，Greff らの試薬組成が最も感度が高く，試薬の量が多くなると吸光度が高くなるが，同時にブランク値も大きくなるので本定量方法では，Greff らの試薬 2 mℓ/10 mℓ添加した。

(5) pHの影響

工場排水では，pHのちがいや，緩衝作用のあるものが考えられるので，pHの影響について検討した。試水を，Britton －Robinsonの広域緩衝液[13]の2倍希釈液とし，定量方法に従って分析した。

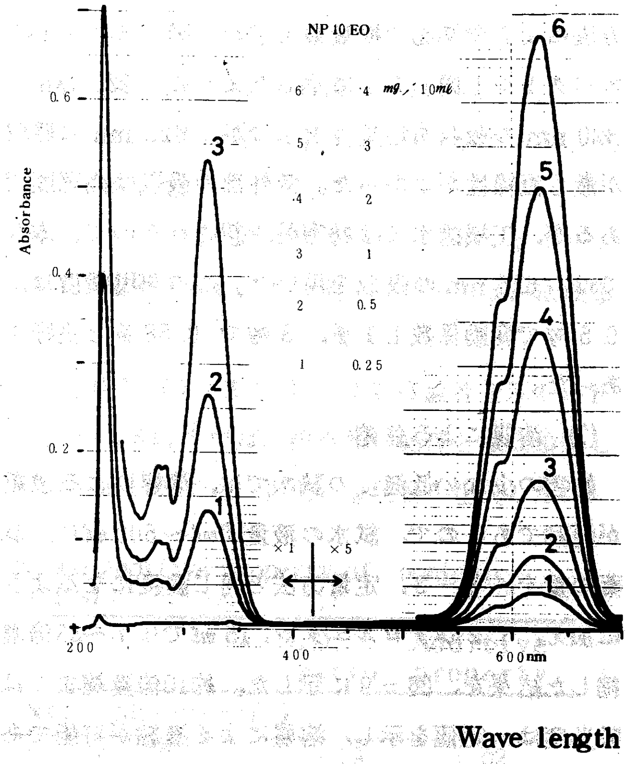


Fig 5. Spectra of Co-thiocyanate method with KCl and 1.2 dichloroethane

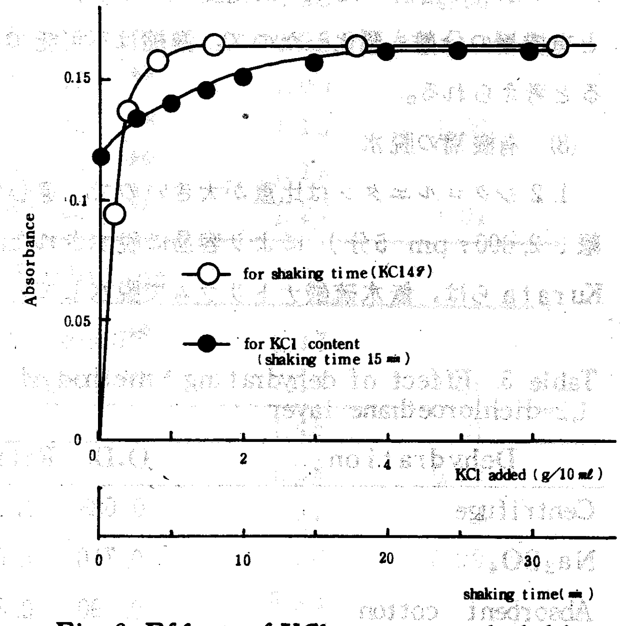


Fig 6. Effect of KCl content and shaking time on absorbance at 625 nm NP10EO ; 1 mg/ 10 mℓ

pH値は，1.2ジクロエタン抽出後の水層のpHを測定した。図－7に示したように，吸光度は，pH 4～9でほぼ一定値を示し，9以上では吸光度が低下し，溶媒の分離も悪化した。

(6) 検量線

以上の検討結果，Ⅱ－3．定量方法を定め，この方法による標準物の検量線を求め，図－8に示した。スペクトル（図－5）に示したように，230 nm，320 nmの吸収も定量性をもつが，625 nmの吸収が最も直線性がよかった。紫外部の吸収は高感度であるが，工場排水では妨害が予想されるので，本法では，625 nmの吸収を用いた。この再現精度は，0.5 ㎎で変動係数1.1 %，3 ㎎で 0.58 %と良好であった。

(7) 溶媒による濃縮

妨害の少ない低濃度の試水では，溶媒による濃縮が便利であるので，試水の液量10 mℓ～500 mℓに，試薬の量を，Ⅱ－3．定量方法と同じ濃度になるように加え，1.2ジクロルエタン，15 mℓで0.7～33倍濃縮した結果を，図－9に示した。約10倍濃縮までは，吸光度は一定値を示し，溶媒による濃縮が可能であることを示したが，これ以上では，1.2ジクロルエタンの水への溶解のため，吸光度が高くなり，水層と有機層の分離も悪化したので，濃縮は不可能であると考えられる。

(8) 有機層の脱水

1.2ジクロルエタンは比重が大きいので，遠心分離（2,000 rpm 5分）により容易に脱水された。Kurataらは，無水硫酸ナトリウムで脱水している

Table 3. Effect of dehydrating method of 1,2-dichloroethane layer

Dehydration	O.D.	Ratio
Centrifuge	0. 685	1. 00
Na_2SO_4	0. 710	1. 04
Absorbent cotton	0. 590	0. 86
Dry filter paper	0. 447	0. 65

NP10EO ： 4 ㎎

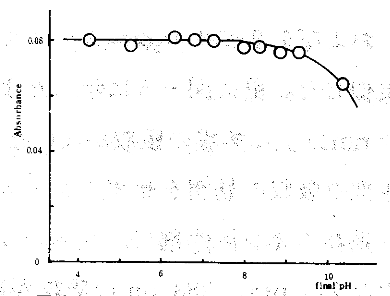


Fig 7. Effect of final pH of sample on absorbance at 625 nm
NP10EO ；0.5 ㎎／10 mℓ

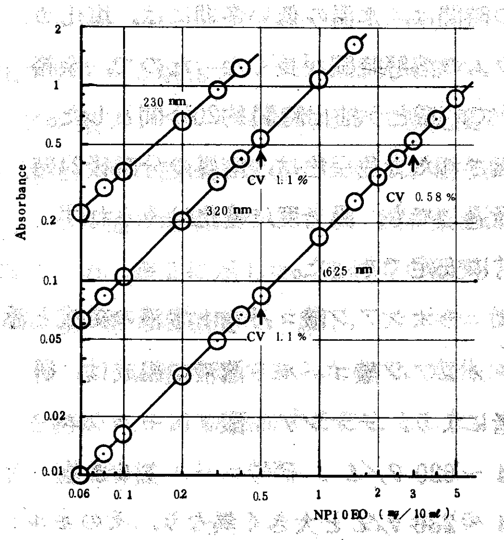


Fig 8. Calibration curve of Co-thiocyanate method with KCl and 1.2 dichloroethane

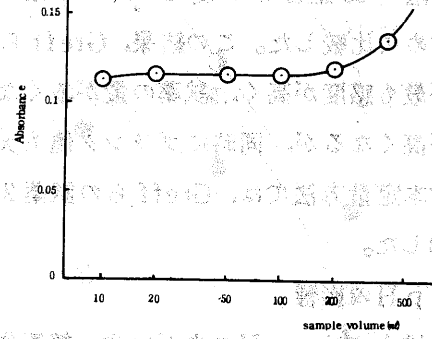


Fig 9. Effect of concentration with 1.2 dichloroethane on absorbance at 625 nm
NP10EO ： 1 ㎎

が,[11] 表-3に示したように,本実験では,遠沈法より4%高値を示し,またよく用いられる脱脂綿や乾燥濾紙では,それぞれ 14%,35%低値を示した。

2. 非イオン活性剤の種類による感度のちがい

非イオン活性剤として,ポリエチレングリコールとその誘導体が主に用いられているが,エチレングリコールの付加数は一定でなく,一般に混合物となっている。そこで,各種の非イオン活性剤の定量性について検討した。各非イオン活性剤 1～3mg/10mlでの吸光度を求め,1mg/10mlでの吸光度を標準物NP10EOの吸光度との比として,表4に示し,図-10にその検量線の一部を示した。
この検量線の直線性を示すために,3点または4点の検量線の相関係数を求め,グラフから r = 0.998 以上でほぼ良い直線性を認めたので,これを表4に星印で表した。

ポリエチレングリコールノニルフェニルエーテル類は,すべてよい直線性を示し,エチレングリコール付加数(以下EO数と略す)が大きくなるほど感度が高くなるが,EO数7.5以上では,ほぼ類似した感度を示した。

ポリエチレングリコールは,EO数4以上から約23(#1,000)までは,よい直線性を示し,EO数が大きいほど感度が高いが,EO数8～35(#300～1,540)では,標準物の感度とほぼ類似した。#1,540以上では,直線性が悪くなり,特に,#4,000以上では,青色の呈色物が生成したが,

Table 4 Relative sensitivity, linearity and additive property of nonionic surfactants in Co-thiocyanate method at 625 nm

	O.D. ratio	Additive property		O.D. ratio	Additive property
Polyethyleneglycol : nEO			Nonylphenyl-nEO		
n = 2	< 0.0001		n = 2 **	0.019	1.02
n = 3	0.0002		n = 5 **	0.59	1.01
n = 4 **	0.0005		n = 7.5 **	0.85	1.00
# 200 **	0.22	1.02	n = 9 **	0.98	
# 300 **	0.86		n = 10 **	1.00	–
# 400 **	1.29	0.99	n = 15 **	1.15	1.00
# 600 **	1.57		n = 18 **	1.19	
#1000 **	1.52	1.01	n = 20 **	1.27	1.01
#1540	1.48		Sorbitane		
#2000	1.02	1.04			
#4000	0.20		Tween60 **	1.17	
#6000	0.032	1.02	Tween80 **	1.17	1.01
10 EO-stearylamine **				1.45	1.01
20 EO-alkylamine($C_{12, 18}$) **				1.08	0.99
9 EO-stearate **				0.81	
10 EO-stearate **				0.88	0.99
6.4 EO-laurylether **				0.95	
10 EO-oleylether **				0.98	0.99

Standard NP10EO 1mg : O.D. 0.171 = 1.00
Shoulder sign ** : linear calibration curve r ≧ 0.998

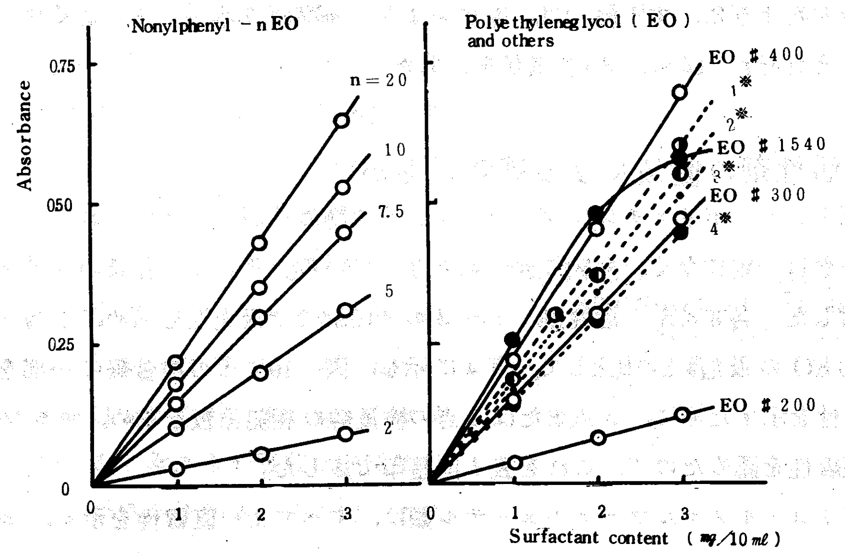


Fig 10. Calibration curve of nonionic surfactants in Co－thiocyanate method at 625 nm
1*: Tween 60, 80　　2*: 10EO－stearylamine
3*: 10EO－stearate　　4*: 10EO－oleylether

1, 2ジクロルエタン層に抽出されずに，試験管壁に付着した。

ポリエチレングリコールのエーテル，高級脂肪酸エステル，高級アミンおよびソルビタン（ツィーン60, 80）では，いずれもよい直線性と標準物に類似した感度を示した。

一般に市販されている非イオン活性剤は，EO数が数個から約30個までのものが多いので，この範囲では，いずれの非イオン活性剤もよい直線性と，標準物NP10EOの感度に類似しているので，本法によるチオシアン酸コバルト法は，よい定量性があると考えられる。

3. 妨害について

(1) イオン性活性剤による妨害

陰イオン，陽イオンおよび両性活性剤（1～3 mg/10ml）溶液のチオシアン酸コバルト法による吸光度を求め，1 mg/10mlでの吸光度および3～4点の検量線の直線性について，非イオン活性剤の場合と同様に，表－5と図－11に示した。

Tabie 5. Relative sensitivity, linearity and addititive property of ionic surfactants in Co－thiocyanate method at 625 nm

Surfactant	O.D. ratio	Additive property	Surfactant	O.D. ratio	Additive property
Anionic surfactant					
LAS (n－C_{12}) **	0.046	1.01	AES (C_{12}, 3EO)	0.17	1.00
ABS (C_9)	0.009		AOS	0.002	
AS (C_{12})	0.002	1.01	Stearate	0.041	1.14
Cationic surfactant					
C－1: Dimethylalkylbenzylamine(C_{12})**				1.40	0.99
C－2: Bishydroxymethylmethylalkylamine($C_{16,18}$)**				1.00	0.97
Amphoteric surfactant					
N.N－dimethyl, N－alkylglycine				0.60	0.98

Standard NP10EO 1mg : O.D. 0.171 = 1.00
Shoulder sign ** : Linear calibration curve r≧0.998

陰イオン活性剤は，一般に感度が低いが，エチレングリコールが3モル付加しているAESでは，標準物NP10EOの17％の感度を示し，LAS，ステアリン酸でもわずかに感度を示した。陽イオン活性剤は，検討した2種の4級アミンは，ともに標準物と同等以上に高い感度を示し，直線性も非常によかった。両性活性剤は，直線性は悪いが感度は1㎎で標準物の約60％と高い値を示した。

青色の呈色は，いずれのイオン性活性剤の場合も，非イオン活性剤と同様に，625nmと320nmに吸収を示し，その吸光度の比も，いずれもよく類似していた。

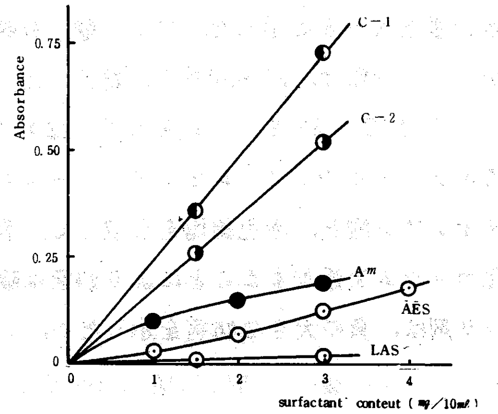


Fig 11. Absorbance of ionic surfactants in Co-thiocyanate method at 625 nm

(2) 界面活性剤共存時の呈色の加成性について

以上のように，チオシアン酸コバルト法は，非イオン活性剤のみでなく，その他のイオン性活性剤と同様に呈色するが，この呈色の混合物での加成性について検討した。非イオン活性剤の標準物，NP10EO 1～2㎎とその他の活性剤1～2㎎が共存する時の吸光度と，各々単独での吸光度を求め，3種類の共存濃度の吸光度と単独の吸光度の和との比を求めて，その平均値を，前述の表－4と表－5の加成性の項に示した。すなわち，比が1である時，共存物の吸光度が，単独での吸光度の和に一致し，加成性が成立すると見做した。検討した非イオン活性剤15種，陰イオン活性剤4種，陽イオン活性剤2種，両性活性剤1種において，せっけんの一種としてのステアリン酸で1.1となり，共存時に約10％強く呈色し，共存による吸光度の増強効果がみられたが，それ以外の21種の活性剤で加成性が成立した。すなわち，非イオン活性剤は，混合物でも定量性があり，又，他のイオン性活性剤の妨害は相加的であることが認められた。

Table 6. Effect of diverse substances to Co-thiocyanate method at 625 nm

Substance	(㎎/10㎖)	O.D. ratio	Substance	(㎎/10㎖)	O.D. ratio
Standard	－	1.00	peptone	5	1.02
Glu.	5	1.02	Albumine	5	0.82
Lys.	5	1.00	CMC	5	0.99
Gly.	5	1.02	PVA (n=500	5	0.21
Cys.	5	1.03	PVA (n=2000	5	0.47
Acetate	10	0.99	PA (n=2000	5	0.88
Propionate	10	0.99	PA (n=22000 -70000)	5	0.65
Lactate	10	1.01			
Citrate	5	1.04	PAA (n=10000)	5	0.88
Salicylate	5	1.02	Ethanol	1㎖	1.05
EDTA	5	1.01	iso-Propanol	1㎖	1.06
Urea	5	1.00	Ethylmethyl-ketone	1㎖	1.39
Glucose	5	1.00			
Starch	5	1.00	Fe	5	3.86
Mathylamine	10	1.20	Fe (+KF 50㎎)	5	1.04
Diethylamine	10	1.28			

Standard NP10EO 1㎎ : O.D. 0.170

(3) その他の妨害物質

染色工業排水には，のり剤や溶媒等の複雑な共存物が存在する。そこで，アミノ酸，有機酸，タンパク質，糖，のり剤等について妨害を検討した。それぞれ5～10㎎ 共存時の標準物NP10EO1㎎の検出量を表－6に示した。アミノ酸，有機酸，EDTA，糖類，CMCでは妨害が4％以下と小さいが，アミン類は，20～30％正に妨害した。一方，アルブミンは，18％，のり剤は，PVAで50～80％，PAで12～35％，PAAで 12％負に強い妨害を示した。界面活性剤の抽出や溶解に用いられるエタノールやイソプロピルアルコールも，10％と多量に共存すると正の妨害を示した。鉄イオンはチオシアン酸と，赤色錯塩を形成して，溶媒に抽出されるために，約4倍値になったが，試水にフッ化カリウムを添加することにより妨害は除去された。

のり剤は，負の大きな妨害を示したが，この程度をのり剤の共存量を変えて検討し，図－12に示した。

各のり剤は，ともに約1㎎以上共存すると負の妨害を示した。妨害の程度は，のり剤の種類とその重合度によって大きく異なり，PVAは，低重合物の方が妨害が大きく，PAはその反対であった。

PVAは，最も妨害が大きいが，これが共存する場合，定量操作でPVAが変成して，白色の塊状沈澱が生成し，非イオン活性剤が存在すると，この沈澱に青色呈色物を取込んで青白色となるので識別された。

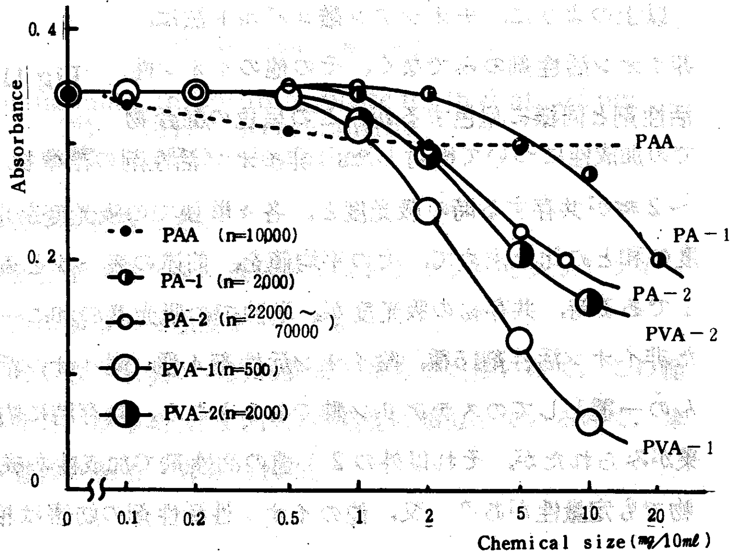


Fig 12. Interference of chemical size in Co-thiocyanate method at 625 nm NP10EO: 2㎎/10㎖

4. イオン交換樹脂による非イオン活性剤の分離

チオシアン酸コバルト法には，非イオン活性剤ばかりでなく，イオン性活性剤とも反応し，アミン類やアルブミン，のり剤も妨害したので，イオン交換樹脂による非イオン活性剤の分離について検討した。Burttschell らは[9] Amberite MB-1 (mix bed type) を用いて (3＋10) メチルエチルケトン水で溶離している。本実験では，将来，陰イオン活性剤や陽イオン活性剤の分析に利用することを考慮し，Dowex AG50WとDowex AG1を用いて分離を検討した。溶離液は，チオシアン酸コバルト法への妨害を考えると水を用いる方がよいが，各単独カラムからの標準物の溶出を検討したところ，図－13Aに示したように，水では陰イオン交換樹脂から約15％しか溶出せず，その後 (1＋1) エタノール水で溶離しても十分に溶出しなかった。一方，図－13Bに示したように，試水に等容のエタノールを加えてカラムに負荷し，(1＋1) エタノール水で溶離すると各カラムとも，約100㎖で完全に溶出した。

そこで，Dowex AG50WとDowex AG1カラムを，図－2のように直結したダブルカラムにより非イオン活性剤標準物NP10EOと陰イオン活性剤AES，陽イオン活性剤C－1 各々20㎎の混合物

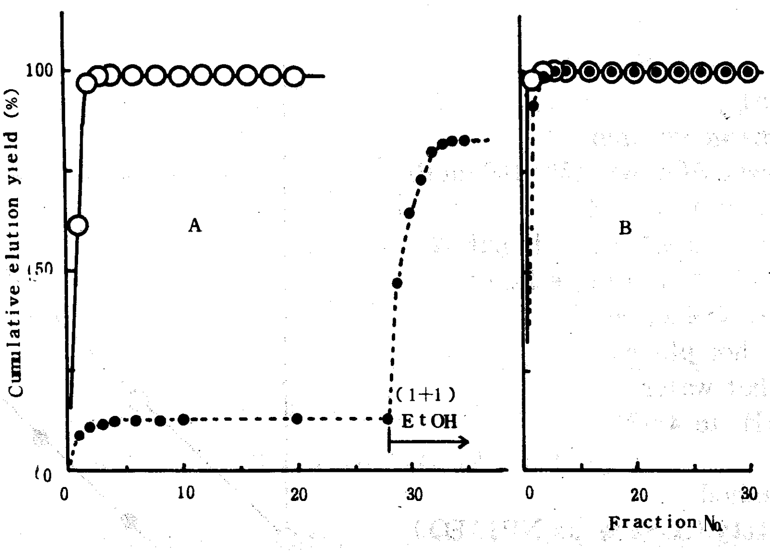


Fig 13　Elution curve of NP10EO　by Dowex AG50W（…●…）
or　AG1（−○−）　A：Eluent was　water
B：Eluent was　（1+1）aqueous　ethanol

からの非イオン活性剤の分離を検討した。図−14示したように，NP10EOのみでは，（1＋1）エタノール水で，13分画約250 mℓで完全に溶出したが，AESとC−1の混合物は，この約6倍量1.5 ℓの溶離液でも溶出しなかった。NP10EO，AES，C−1の3種の混合物では，NP10EOのみの場合と同様に，13分画約250 mℓで溶出が完了し，溶出量は，NP10EOのみの場合とチオシアン酸コバルト法において完全に一致した。

すなわち，（1＋1）エタノール水250 mℓで，NP10EOは完全に，AESとC−1から分離したと考える。

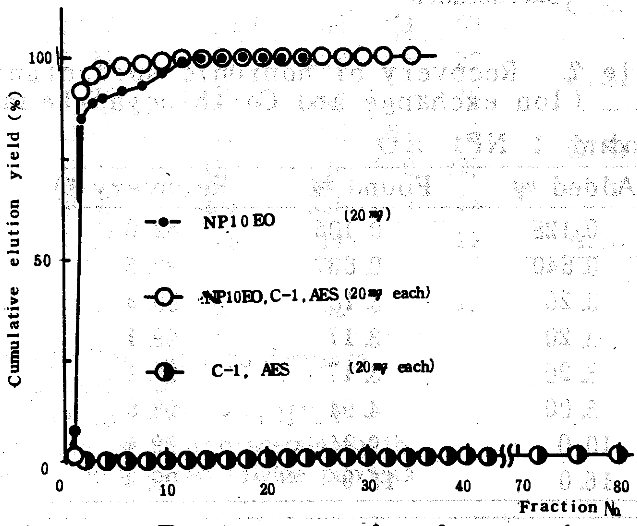


Fig 14.　Elution curve of surfactant mixture
NP10EO, C-1 and　AES　by double column，
Dowex　AG50W×4　and　AG1×4
Eluent ；（1+1）Aqueous ethanol：19 mℓ／fraction

5. 非イオン活性剤の分析法の全操作とその回収率

以上の結果，非イオン活性剤の分析法の全操作を図−15のように決定した。すなわち，試水に等容のエタノールを加えて，Dowex AG50WとDowex AG1を直結したダブルカラムに負荷し，（1＋1）エタノール水250 mℓで溶出し，これをホットプレート上で乾固後，熱水で抽出し，pHを中性付近として，チオシアン酸コバルト法で定量した。

全操作の回収率を，表−7に示した。標準物NP10EOは，0.128 mgで82 %と悪いが，0.64 mg以上では，いずれも99％以上で，再現性も良好であった。その他の非イオン活性剤は，ポリエチレングリコール，＃400，ノニルフェニルエーテル類，ツィーン80，ステアリン酸エステルで，97～102 %と良好であったが，オレイルエーテルでは，94 %とやや劣っていた。ポリエチレングリコール＃2,000は，107 %と高値を示したが，これは加熱操作により熱変性して感度が高くなったことによると考え

Sample Vml
↓← Ethanol Vml
Charge on ion exchange column
  Column ; Dowex AG50w×4(50~100 mesh)
    Dowex AG1 ×4(〃)
  Dimension, 2cmφ − 8cm length×2
  Eluent ; 250 mℓ of(1+1)aq.ethanol
  Flow rate, 2~4 mℓ/min
↓
Dryness mildly on hot plate
Dissolution with hot water
Addjustment of pH to 4~7
↓
Co−thiocyanate method
  Rroper quantity(0.1~4 mg as NP10EO)
  Mess up to 10 mℓ
  ←KCl 4 g
  ←Co−thiocyanate 2 mℓ
  ↓← 1.2D, chloroethane 10 mℓ
  Shaking for 20 min
  Centrifugation of org.layer
  ↓
  Absorbance at 625 nm

Fig 15 Analytical procedure of nonionic surfactants

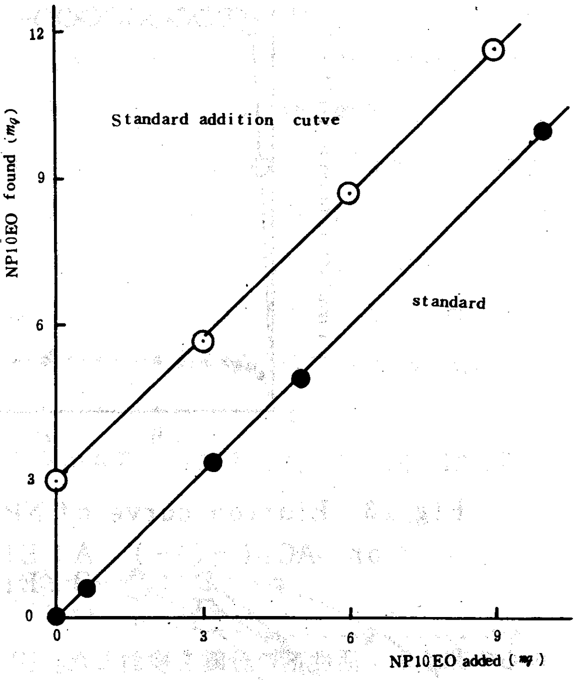


Fig 16. Standard addition curve of liquid−waste of dye works, No. 5A by overall procedure

Table 7. Recovery of nonionic surfactant in overall procedure (Ion exchange and Co−thiocyanate method)

Standard : NP10EO

Added mg	Found mg	Recovery (%)
0.128	0.105	82.0
0.640	0.637	99.5
3.20	3.18	99.4
3.20	3.17	99.1
3.20	3.17	99.1
5.00	4.94	98.8
10.0	9.94	99.4
16.0	15.9	99.4

Oter nonionic surfactant (5 mg added)

Surfactant	Recovery (%)	Surfactant	Recovery (%)
poly−EO # 400	102	Tween−80	97.8
poly−EO #2000	107	10EO−stearate	98.6
NP5EO	97.3	10EO−oleylether	93.6
NP15EO	99.7	10EO−stearylamine	2.6
NP20EO	99.9	20EO−alkylamine ($C_{16, 18}$)	7.2

られる。アミン類は，数%以下であり非常に悪いが，これは，アミノ基が陽イオン交換樹脂に吸着したためであると考えられ，アミン類非イオン活性剤は，イオン交換により低い値となると考えられる。

実際の染色工場排水に対する標準添加法の結果を，図−16に示した。試水は，染色工場団地の染色

排水の共同処理場の原水（サンプル5Ａ）50 mlに，NP1 0EOを3 ～9 mg添加し，全操作で分析した。この結果，標準添加曲線の直線性は非常によく，この直線の傾きから，回収率は 97.9 %と良好であった。

6. 染色工場排水と都市河川水への応用

福井県内の染色工場排水の原水と処理水，および多量の下水が流入している市内河川水に，本法を応用した結果を表－8に示した。同じ試水を，イオン交換を行なわず，直接チオシアン酸コバルト法で分析した値と，陰イオン活性剤の分析値（分析法，ＪＩＳK0102による），および排水処理の状況を見るために，ＣＯＤ，ＢＯＤ，ＳＳ等の分析結果も同表に示した。

Table 8. Analytical result of liquid－waste of dye works and river water （ppm）

Sample	Nonionic surfactant This method	surfactant Direct*1	Anionic surfactant	sulfonates*2	COD–Mn	BOD	TOC	S.S.	Treatmeut of Waste water
1 A	77.4	135	8.71	2.24	395	168	343	42	C.S.
B	45.0	66	7.49	2.56	302	124	183	83	
2 A	32.4	48	3.50	1.16	229	168	133	10	T.F.
B	32.1	53	3.08	0.69	212	118	128	21	
3 A	26.4	43	1.91	0.73	126	142	106	34	A.S.
B	10.2	25	0.66	0.05	91.1	17	53	24	
4 A	36.4	36	3.81	0.95	230	136	137	34	C.S.
B	19.2	19	1.65	0.87	80.6	56	53	53	
5 A	56.7	78	9.11	3.21	207	228	－	27	C.S.
B	33.0	42	5.64	1.76	120	65	－	19	
6 A	2.7	－	－	0.15	321	498	280	122	C.S.
B	3.3	－	－	0.25	412	646	200	226	
7 A	92.2	137	9.94	2.91	207	255	－	24	
8 B	5.1	12	0.56	0.18	25	17	－	22	A.S.
River water S.	2.16	－	0.58	0.20	27	44	－	40	

Sample A:Crude liquid–waste, Sample B:Treated liquid–waste
Direct*1:Analitical result without ion exchange
Sulfonates*2:Analitical result after reflux with (1+1)HCl
C.S.:Coagulating sedimentation by activated diatomaceous earth
T.F.:Trickling filter method, A.S.:Activated sludge process

非イオン活性剤の分析値は，サンプル4のように，原水，処理水ともに，直接法とよい一致をした例もあるが，その他の試水では，本法の方が，直接法より20～50％低値を示した。サンプル6では，着色のため，直接法で，定量できなかったが，本法では定量できた。更に，直接法ではエマルジョンの生成が著しかった試水で，イオン交換することによりエマルジョンの生成が軽減され，分析操作が容易となった。染色工場排水の非イオン活性剤は，原水で10 ～90ppm，処理水で，5 ～45ppm検出され，市内河川水Ｓから2 ppm検出された。

陰イオン活性剤の濃度は，染色排水で，1 ～10 ppm，河川水Ｓで，0.6ppm検出され，このうち，スルホン型陰イオン活性剤が，20～30％を占めていた。この陰イオン活性剤濃度と比較すると，非イオン活性剤の濃度は，染色工場排水で約10倍，市内河川水で，約4倍と非常に高く，特に河川水の結果は，

染色工場の多い本県の特徴を示している。

工場の排水処理による界面活性剤の除去は，非イオン活性剤では，除去率2〜60%，陰イオン活性剤で，12〜65%と非常に悪く，特に凝集沈澱処理だけを行なう工場はすべて悪かった。BODおよびCODから見ても，排水処理の管理が充分でなかったことが考えられるが，界面活性剤の排水処理による除去は困難であることを示していると考えられる。

7. 錯塩の組成について

非イオン活性剤標準物NP10EOのチオシアン酸コバルト法による青色呈色物の組成について検討した。1.2ジクロルエタンに抽出された アンモニア，カリウム，チオシアン酸の水による逆抽出物の定量は，共存成分が目的化学種の定量を妨害せず，1回抽出で，ほぼ100%逆抽出されることを予じめ確認した後行った。

分析結果は，アンモニアは検出されず，その他の成分は，図-17に示したように，NP10EO添加量と非常によい直線関係が認められた。検出された各成分とコバルトのモル比および，625 nmにおける吸光度とコバルトのモル比（モル吸光係数）を，表-9に示した。

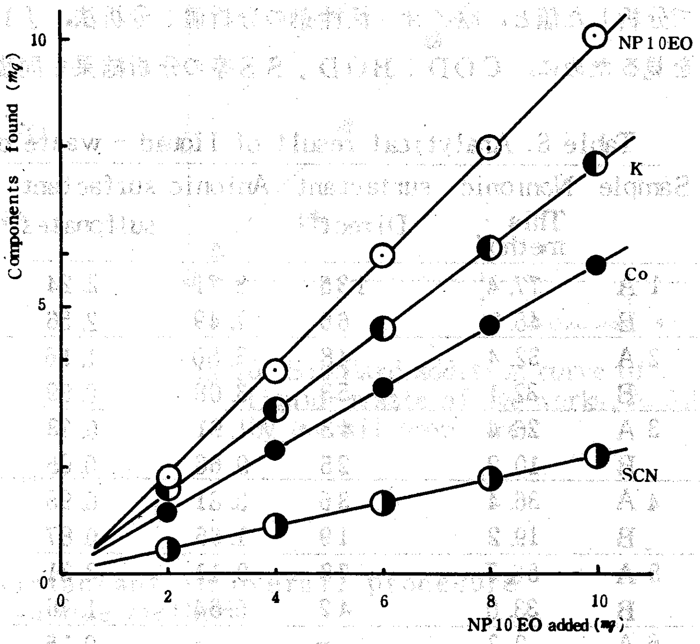


Fig 17. Analitical result of components of blue complex in 1, 2− dichloroethane layer

Table 9. Molar ratios of components in Co−thiocyate method v.s. Co found in 1, 2 −dichloroethane layer

Component found	NP10EO added 2	4	6	8	10	average
NP10EO *1	1.44	1.44	1.54	1.55	1.55	1.548
NP10EO *2	1.54	1.50	1.49	1.57	1.69	1.558
SCN	4.03	3.91	3.84	3.90	3.86	3.908
K *3	2.07	1.98	2.00	1.99	2.00	2.008
K *4	2.21	2.00	1.96	1.91	1.89	1.994
NH_3	0.16	0.08	0.05	0.04	0.03	−
O.D. ($\times 10^{-3}$)	1.80	1.80	1.85	1.79	1.82	1.812
Co	1	1	1	1	1	1.

*1 : Co−thiocyanate method　*2 : TOC
*3 : Back extraction　*4 : Acid decomposition

各比の値は，いずれもよい一致を示し，NP10EO : SCN : K : Co = 1.55 : 3.90 : 2.00 : 1，モル吸光係数 1.81×10^3 であった。これより，青色呈色物の組成は，$[Co(SCN)_4]K_2$(NP10

EO)1.5 の錯塩であると推測した。他の非イオン活性剤でも同様に検討したところ，表-10のように，SCNとCoの比はステアリルアミンを除いて約4となり，モル吸光係数も，1.77×10^3〜1.88×10^3 であり，標準物での結果とよい一致を示した。尚，この時のカリウムの分析値は非常に不安定であったので参考にしなかった。

Table 10. Molar ratios of components in Co-thiocyanate method v.s. Co found in 1.2-dichloroethane layer

Surfactant	Component found (Ratio v.s. Co)			
	SCN	K	O.D.($\times 10^{-3}$)	Co
NP 2 EO	4.01	2.84	1.70	1
NP 5 EO	4.06	2.76	1.85	1
NP 7.5EO	3.93	2.74	1.81	1
NP 9 EO	4.04	2.84	1.87	1
NP15 EO	3.90	2.32	1.87	1
NP18 EO	3.95	2.34	1.88	1
NP20 EO	3.79	2.24	1.82	1
10EO-stearylamine	3.22	1.64	1.76	1
10EO-stearate	3.96	2.44	1.84	1
10EO-oleylether	4.02	3.06	1.82	1

林らは[14]，コバルトのチオシアン酸カリウムとトリトンXを用いる分析法の報告で，コバルトはチオシアン酸 3分子，トリトンX 1分子が配位し，モル吸光係数 1.77×10^3 を示した。本実験は，モル吸光係数については，よい一致をしたが，錯塩の配位数は異なった。

陽イオンについては，Greffらは[11]ポリエチレングリコールにアンモニウムイオンが配位したオキソニウムイオンを示している。本実験では，アンモニウムイオンは検出されず，代わりにカリウムが定量的に検出されたことから，カリウムがアンモニアと置換したオキソニウムイオンを形成していると推定される。オキソニウム1モルを生成するのに対応するエチレングリコールの付加モル数については，Greffらの報文で[11] 2.5〜3モルであることを述べている。そこで，本実験の非イオン活性剤の濃度と吸光度の結果から，エチレングリコール，1モル濃度あたりの吸光度（EOモル吸光係数と略す）を計算で求め，エチレングリコールの付加モル数（EO数）との関係を，図-18に示した。EOモル吸光係数は，ノニルフェニルエーテルでは，EO数2〜9の範囲で，EO数が大きくなるほど大きな値になるが，これ以上では一定値 1.15×10^2 を示した。ポリエチレングリコールでも，#数を平均分子量としてEO数を求めて検討すると，#400〜#1540（EO数8〜35）では，ノニルフェニルの結果と一致し，アルキルエーテル，ステアリン酸エステルでも同様であった。これらの

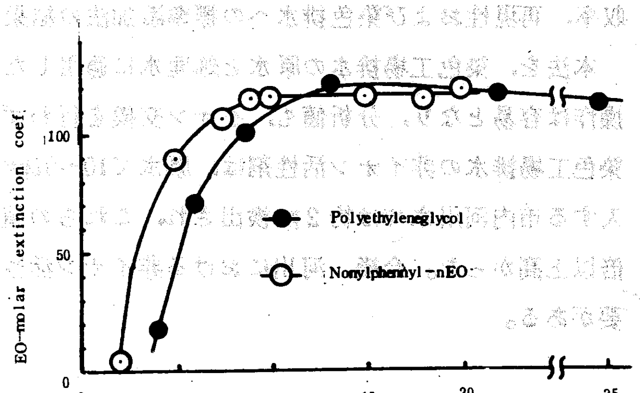


Fig 18. Ethyleneglycol-molar extinction coefficient of polyethyleneglycol and its nonylphenyl ether

非イオン活性剤は，チオシアン酸コバルト法で，1.2ジクロルエタンにほぼ100％抽出されるので，モル吸光係数とEOモル吸光係数の比の値は，錯塩1モル（カリウムとしては，2モル）に対応するエチレングリコールのモル数を示すと考えられ，モル吸光係数 1.81×10^3 とEOモル吸光係数 1.15×10^2 の比の値 15.6から，オキソニウム1モルを形成するエチレングリコール数は，この半分の約8個であると推定される。一方，EO数2～5のノニルフェニルエーテルでは，この比の値が大きくなるので，EO数2～5の非イオン活性剤もチオシアン酸コバルト法の呈色反応をするが，オキソニウム1モルを形成するエチレングリコール数が多くなり，このために，低付加数のもので感度が低下したと考えられる。ポリエチレングリコールの低分子と高分子化合物で感度が低いのは，1.2ジクロルエタンへの抽出率が低下することによると考えられる。

Ⅳ 結　語

チオシアン酸コバルト法とイオン交換を組合わせることにより，染色工場排水の非イオン活性剤を定量する方法について検討した。

チオシアン酸コバルト法は，塩として塩化カリウム，抽出溶媒に，1,2ジクロルエタンを用いることにより感度が高くなり，紫外部の吸収の確認も可能となった。抽出された青色錯塩の組成は，分析の結果，標準物，デカエチレングリコールノニルフェニルエーテル（NP10EO）で

$K_2[Co(SCN)_4](NP10EO)_{1.5}$ であることが推定された。この方法では，非イオン活性剤のエチレングリコール付加数が異なると感度が異なるが，一般に使用されているエチレングリコール付加モル数，数個から約30までの活性剤は，感度が類似し，よい定量性が認められた。しかし，非イオン活性剤以外に，イオン性界面活性剤も同様に発色して妨害し，合成のり剤やアミン類，タンパク質鉄イオンも妨害を示した。

イオン交換樹脂DowexAG50WとDowexAG1を直結したダブルカラムにより，（1＋1）エノール水250 mlで，非イオン活性剤は，陰イオンおよび陽イオン活性剤から完全に分離され，その回収率，再現性および染色排水への標準添加法の結果も非常に良好であった。

本法を，染色工場排水の原水と処理水に適用したところ，着色やエマルジョンの生成の点から分析操作は容易となり，分析値も，イオン交換を行わずに直接分析した値より，0～50％低値となった。染色工場排水の非イオン活性剤は，原水で10～90ppm，処理水で5～45ppm検出され，都市下水が多く流入する市内河川水では約2ppm検出され，これらの値は，同時に行なった陰イオン活性剤の値より，数倍以上高かった。今後，河川における非イオン活性剤の挙動を研究するためには更に感度をあげる必要がある。

本報の要旨は，日本化学会第38秋季年会（昭和53年10月，名古屋）において発表し，水質汚濁研究（日本水質汚濁研究会）に投稿中である。

本研究にあたり，界面活性剤をご提供いただくなど，種々にご援助いただきました，株式会社　日華化学研究室，大関理氏に深謝いたします。

参 考 文 献

1) 日本界面活性剤工業会(1978).昭和52年界面活性剤等統計資料 P.28, P.90
2) 下中邦彦編.世界大百科年鑑.1978, P.168, 平凡社
3) 富山新一.化学洗剤とその周辺.化学の領域選書13, P.120, 南江堂
4) 環境庁.ケミカルアセスメントアニュアルレポート.化学物質と環境.昭和53年9月
5) 高橋俊三.広瀬真久.水処理技術 7(5) 17,(1966)
6) 黒田久仁男.水処理技術 16(5) 441,(1975)
7) 若林明子.菊地幹夫.遺伝.1976(7) 10(1976)
8) 刈米孝夫他.界面活性剤分析法.幸書房.界面活性剤分析法研究会編
9) R.H.Burttschell, J.Am, Oil Chem. Soc.43,366(1966)
10) R. Wickbold, Tenside Detergents 9,173(1972)
11) A. Greff et al, J.Am.Oil chem.Soc.42, 180(1965)
12) 環境庁.環境測定分析参考資料〔第4分冊〕P.64,(1978)
13) 日本化学会編.実験化学講座24,生物化学Ⅱ.P.224, 丸善
14) 林謙次郎他.分析化学.27.204 (1978)