



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	N-Oleoylsarcosine水溶液の滴定曲線に及ぼすミセルおよび沈澱の影響
Author(s)	恒川, 昌美; Tsunekawa, Masami; 張, 治元 他
Citation	北海道大學工学部研究報告, 141, 35-41
Issue Date	1988-07-29
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/42120
Type	departmental bulletin paper
File Information	141_35-42.pdf



N-Oleoylsarcosine 水溶液の滴定曲線に及ぼす ミセルおよび沈澱の影響

恒川昌美 張治元* 高森隆勝

(昭和63年3月31日受理)

The Influence of Micelles and Precipitates on the Titration Curves of Aqueous N-Oleoylsarcosine Solutions

Masami TSUNEKAWA, Zhang Zhi Yuan and Takakatsu TAKAMORI

(Received March 31, 1988)

Abstract

Saponified n-oleoylsarcosine (OLSA) solutions below and above the critical micelle concentration were titrated with HNO_3 . The titration curves depended on the OLSA concentration, and at the same time showed influences of micelles, and the formation and precipitation of the acid soap and OLSA. Based on thermodynamic considerations the titration curves can be calculated under various conditions. The calculated curves were in rough accord with the experimental curves in lower concentration of OLSA, and with the increasing OLSA concentration the deviation of the former from the later became large. The reason for the deviation was discussed in terms of micelle properties.

1. はじめに

難処理塩類鉱物の優先浮選に有用な捕収剤のひとつとして、最近 N-Oleoylsarcosine ($\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{CO}-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{COOH}$, 以後 OLSA と略記)が見出され¹⁾, 注目を集め始めているが、従来 OLSA の化学的性質について研究したものはほとんどなく、不明な点が少なくない。そこで、前報²⁾において著者らは、OLSA 水溶液の基本的な性質について研究し、OLSA がミセルや酸性石鹼を生成することを明らかにするとともに、酸解離定数、臨界ミセル濃度 (cmc), OLSA 分子沈澱の溶解度および酸性石鹼の溶解度積の値を求めた。本論文では、種々の条件下で行われる浮選操業に必要な基礎的知見を得ることを目的に、ミセルや酸性石鹼の生成および存在が OLSA 水溶液の滴定曲線に及ぼす影響について研究を行ったので、ここに報告する。

2. 試料および実験方法

実験には、東京化成製化学用純品の OLSA を用いた。他に用いた試薬は、いずれも市販特級試

薬である。

滴定実験は、所定量の OLSA を既知濃度の KOH で十分鹼化して作製した OLSA 水溶液100ml を、既知濃度の HNO₃ で滴定することによって行った。滴定に際しては、適量の HNO₃ を添加後、測定液をマグネチック・スターラーでよく攪拌し、その後攪拌をとめて pH を測定し、pH 値が一定になった時点の値を溶液の pH 値とした。実験は、窒素雰囲気下で25°C 一定で行った。

3. 実験結果および考察

OLSA 濃度 6.25×10^{-4} , 2.69×10^{-3} , 5.37×10^{-3} , 8.06×10^{-3} および 1.08×10^{-2} mol/l の水溶液について滴定実験を行った結果を、Figs. 1~ 5 にそれぞれ示す。なお、いずれの水溶液の場合も、

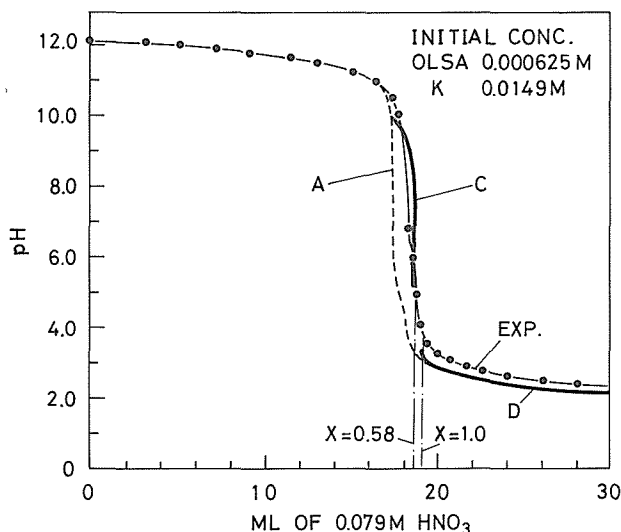


Fig.1 Titration of nonmicellar n-oleoylsarcosine solution.

鹼化に用いた KOH の濃度は 1.49×10^{-2} mol/l である。OLSA の cmc は 8.5×10^{-4} mol/l であるので²⁾, Fig. 1はミセルが存在しない場合の滴定曲線を、Figs. 2~ 5 はミセルが存在する場合の滴定曲線を示している。これらの図より明らかなように、OLSA 濃度の違いにより異なった形状の滴定曲線が得られた。OLSA 水溶液中では、ミセルのほかに酸性石鹼沈澱や OLSA 分子沈澱も生成される²⁾。そこで、これらの現象が滴定曲線に及ぼす影響について平衡論の立場から以下のように検討を行った。

OLSA 水溶液における各化学種間の平衡を考えると、次の諸式が成り立つ。

$$C_Z \cdot C_H / C_{HZ} = K_a = 7.9 \times 10^{-6} \quad (1)^2$$

$$C_K + C_H = K_w / C_H + C_Z + (X + D) C_t + G \quad (2)$$

$$m_z = C_t - C_Z - C_{HZ} \quad (3)$$

$$m_K = (1 + D) C_t - C_K \quad (4)$$

ここで、 C_t : OLSA 全濃度, C_Z : OLSA イオン濃度, C_{HZ} : OLSA 分子濃度, C_K : カリウムイ

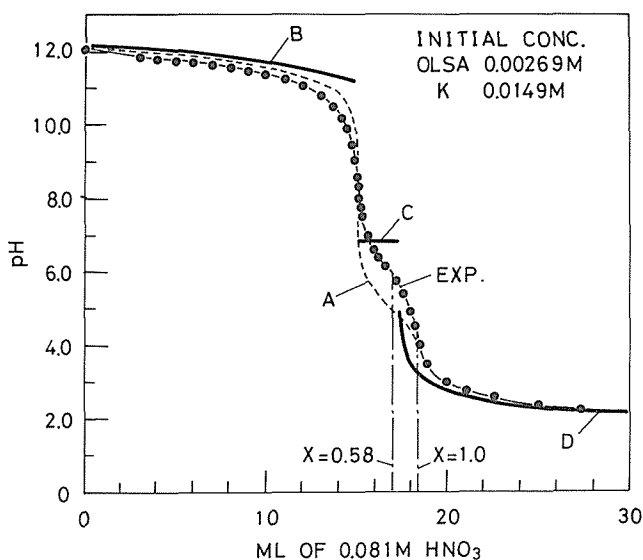


Fig. 2 Titration of micellar n-oleoylsarcosine solution.

オン濃度, C_{II} : 水素イオン濃度, K_w : 水のイオン積, m_z : 沈澱 OLSA 濃度, m_K : 沈澱カリウム濃度, K_a : OLSA の酸解離定数, X : 中和率 (OLSA 全濃度に対する HNO_3 添加濃度のモル比。ただし、鹼化に用いた KOH の過剰分を中和するために添加した HNO_3 は除く), D : 鹼化に用いた KOH の過剰分を中和するために添加した HNO_3 濃度の OLSA 全濃度に対するモル比, である。なお、実験に用いた純水の pH は約 5.7 であるため、純水の pH を 7.0 としてつくられる電荷均衡の式 (Eq. (2)) に実験系とのズレを補正するための項 $G (=10^{-5.7})$ を加えた。

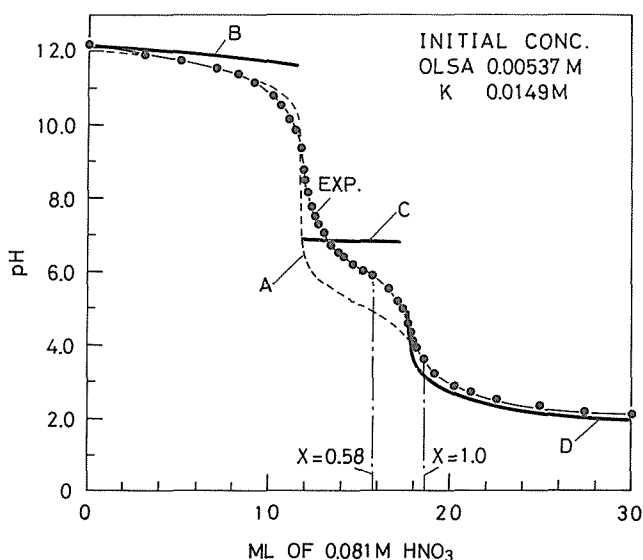


Fig. 3 Titration of micellar n-oleoylsarcosine solution.

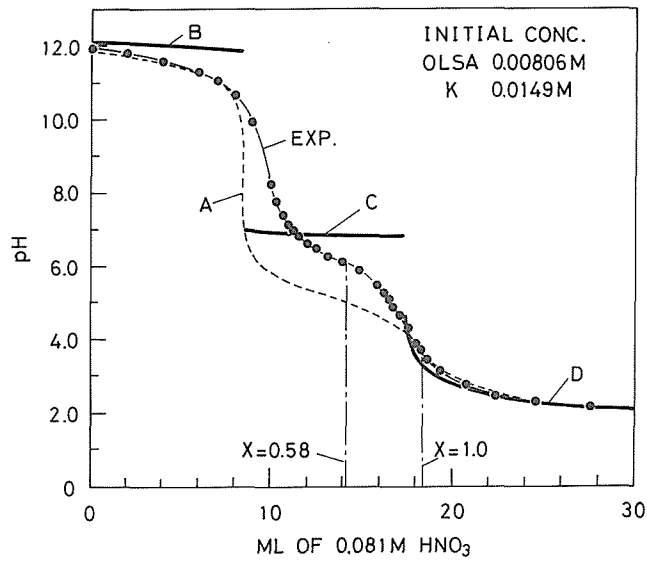


Fig. 4 Titration of micellar n-oleoylsarcosine solution.

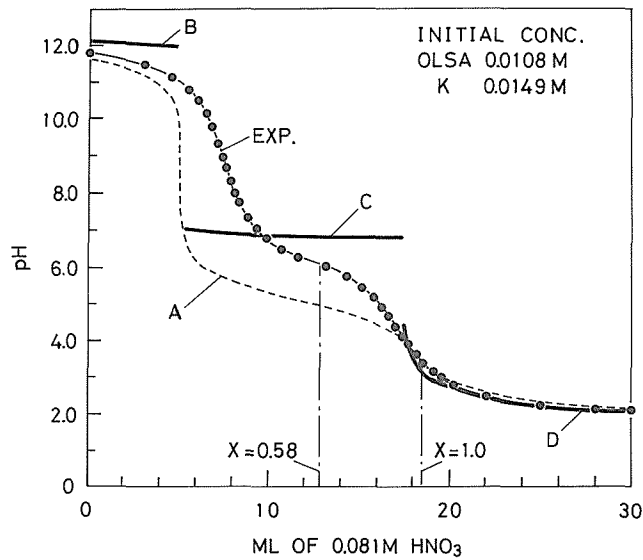


Fig. 5 Titration of micellar n-oleoylsarcosine solution.

I. ミセルが存在しない場合

a. 沈澱が存在しない場合 $m_z = m_K = 0$ であるので, Eq. (4)より

$$C_K = (1 + D)C_t \quad (5)$$

また, Eqs. (1)および(3)より

$$C_z = C_t \cdot K_a / (C_H + K_a) \quad (6)$$

Eqs. (5)および(6)を Eq. (2)に代入すると

$$(1 + D)C_t + C_K = K_w / C_H + C_t \cdot K_a / (C_H + K_a) + (X + D)C_t + G \quad (7)$$

C_t , D , G にそれぞれ所定の値を代入し、種々の中和率 X における C_H の値を Eq. (7) を用いて試行錯誤法で求めた結果を Fig. 1 中に曲線 A として示す。

b. 酸性石鹼の沈澱が存在する場合 OLSA イオンを Z と略記すると、OLSA の酸性石鹼の構成は $KZ(HZ)_{1.39}$ であり、その溶解度積 (K_{sp}) は次式で表わされる²⁾。

$$C_K \cdot C_H^{1.39} \cdot C_Z^{2.39} = K_{sp} = 2.2 \times 10^{-23} \quad (8)$$

酸性石鹼の構成より

$$m_K/m_Z = 1/2.39 \quad (9)$$

Eqs. (3) および (4) を Eq. (9) に代入すると

$$(1 + D)C_t - C_K = (C_t - C_Z - C_{HZ})/2.39 \quad (10)$$

Eqs. (1) および (10) より

$$C_K = (1 + D - 1/2.39)C_t + (1 + C_H/Ka)C_Z/2.39 \quad (11)$$

Eq. (11) を Eq. (2) に代入し、整理すると

$$C_Z = \frac{K_w/C_H + (X + 1/2.39 - 1)C_t + G - C_H}{\frac{1}{2.39} \left(\frac{Ka + C_H}{Ka} \right) - 1} \quad (12)$$

C_t , D , G にそれぞれ所定の値を代入し、種々の中和率 X における C_H の値を Eqs. (8), (11) および (12) を用いて試行錯誤法で求めた結果を Fig. 1 中に曲線 C として示す。

c. OLSA 分子の沈澱が存在する場合 OLSA 分子沈澱の溶解度を S_{HZ} とすると、 $C_{HZ} = S_{HZ} = 3.32 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ であるので²⁾、Eq. (1) は次式のようになる。

$$C_Z \cdot C_H/S_{HZ} = Ka \quad (13)$$

従って

$$C_Z = S_{HZ} \cdot Ka/C_H \quad (14)$$

また、 $m_K = 0$ であるので、Eq. (4) より

$$C_K = (1 + D)C_t \quad (15)$$

Eqs. (5) および (14) を Eq. (2) に代入すると

$$(1 + D)C_t + C_H = K_w/C_H + S_{HZ} \cdot Ka/C_H + (X + D)C_t + G \quad (15)$$

C_t , D , G にそれぞれ所定の値を代入し、種々の中和率 X における C_H の値を Eq. (15) を用いて計算した結果を Fig. 1 中に曲線 D として示す。

II. ミセルが存在する場合

a. 沈澱が存在しない場合 cmc の値は水溶液中のカリウムイオン濃度の影響を受け、両者の間には $\log \text{cmc} = -5.55 - 0.66 \log C_K$ の関係がある²⁾。 $C_H \ll Ka$ すなわち $\text{pH} \gg \text{pKa}$ の領域では、OLSA は主に OLSA イオンとして存在するので、 $C_Z \approx \text{cmc}$ とみなすと、次式が得られる。

$$C_Z \cdot C_K^{0.66} = 10^{-5.55} \quad (16)$$

また、計算を簡略にするためミセル中に取り込まれるカリウム量は無視できるものとする、 $m_K \approx 0$ であるので、Eq. (4) より

$$C_K = (1 + D)C_t \quad (15)$$

Eqs. (5) および (16) を Eq. (2) に代入し、整理すると

$$C_H^2 + \left\{ (1 - X)C_t - \frac{10^{-5.5}}{\{(1 + D)C_t\}^{0.66}} - G \right\} C_H - K_w = 0 \quad (17)$$

C_t , D , G にそれぞれ所定の値を代入し、種々の中和率 X における C_H の値を Eq. (17) を用いて計

算した結果を Figs. 2～5 中の曲線 B として示す。

b. ミセルと酸性石鹼沈澱が共存する場合 Eqs. (8)および(16)より

$$C_K = \frac{C_H^{2.40}}{K_{sp}^{1.73} \cdot 10^{22.94}} \quad (18)$$

Eqs. (16)および(18)より

$$C_Z = K_{sp}^{1.14} \cdot 10^{9.59} / C_H^{1.59} \quad (19)$$

Eqs. (18)および(19)を Eq. (2)に代入すると

$$\frac{C_H^{2.40}}{K_{sp}^{1.73} \cdot 10^{22.94}} + C_H = \frac{K_w}{C_H} + \frac{K_{sp}^{1.14} \cdot 10^{9.59}}{C_H^{1.59}} + (X+D)C_t + G \quad (20)$$

C_t , D , G にそれぞれ所定の値を代入し、種々の中和率 X における C_H の値を Eq. (20)を用いて試算錯誤法で計算した結果を Figs. 2～5 中の曲線 C として示す。

c. OLSA 分子の沈澱が存在する場合 中和率が高くなると、OLSA 分子沈澱のみが存在するようになる。この場合の平衡関係は I-c で述べたものと同じであり、種々の中和率 X における C_H の値を Eq. (15)を用いて同様に計算することができる。この計算結果を、Figs. 2～5 中に曲線 D として示す。

以上に、種々の条件下における滴定曲線の計算法と計算結果について述べた。また参考までに、ミセルも沈澱も存在しない場合の滴定曲線を Eq. (7)を用いて計算した結果を Figs. 2～5 中に曲線 A として示す。

ミセル生成がない OLSA 濃度 $6.25 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ の場合、中和率の低い領域で実験値は曲線 A とよく一致するが、中和率が高くなるに従い、実験値は曲線 C、ついで曲線 D とよい対応を示すようになる。これらのことより、OLSA 水溶液中では、酸滴定の進行に伴い、酸性石鹼や OLSA 分子の沈澱が生成されることが理解される。

一方、ミセルが存在する OLSA 濃度 $2.69 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ の場合、実験値は曲線 B, C および D をなめらかに結ぶことにより表わすことができる。酸滴定の進行に伴い、OLSA 水溶液は、ミセルのみが存在する状態からミセルと酸性石鹼沈澱が共存する状態を経て、OLSA 分子沈澱のみが存在する状態へと変化していくことが理解される。しかし、OLSA 濃度がさらに高くなると、実験値と曲線 B, C とのズレが大きくなる傾向が認められる。著者らの平衡論的な考察では、計算を簡略にするため、ミセル中にカリウムイオンは取り込まれないと仮定して計算を行っているが、多くの界面活性剤のミセルに関する研究³⁾によれば、ミセル中にはかなりの割合の対イオンが含まれていることが知られている。また、高濃度 OLSA 水溶液中では、上述の化学種のほかに二量体などの化学種の生成の可能性もある。さらに、OLSA は単純脂肪酸に比べてサルコシン部に N を含むなど複雑な構造を有しているため、ミセル生成においてその構造が影響を示すことも考えられ、これらの点について水溶液中における OLSA の諸挙動と関連して現在研究を進めている。

4. ま と め

ミセルや沈澱の生成および存在が OLSA 水溶液の滴定曲線に及ぼす影響について、滴定実験および平衡論的考察を行い、以下のようなことを明らかにした。

ミセル生成がない場合、酸滴定の進行に伴い、OLSA 水溶液中で酸性石鹼、ついで OLSA 分子の沈澱が生成される。滴定曲線の実験値は、中和率の低い領域ではミセルも沈澱も存在しない場

合に誘導された Eq. (7)による計算値と一致し、さらに中和率が高くなるに従い、酸性石鹼沈澱が存在する場合の誘導式 (Eqs. (8), (11)および(12)), ついで OLSA 分子沈澱が存在する場合の誘導式 (Eq. (15)) による計算値と一致するようになる。

一方、ミセル生成がある場合、酸滴定の進行に伴い、OLSA 水溶液は、ミセルのみが存在する状態からミセルと酸性石鹼沈澱が共存する状態を経て、OLSA 分子沈澱のみが存在する状態へと変化する。滴定曲線の実験値は、中和率の低い領域では、ミセルのみが存在する場合に誘導された Eq. (17)による計算値と一致し、さらに中和率が高くなるに従い、ミセルと酸性石鹼沈澱が共存する場合の誘導式 (Eq. (20)), ついで OLSA 分子沈澱が存在する場合の誘導式 (Eq. (15)) による計算値と一致するようになる。しかし、OLSA 濃度が高くなるに伴い、実験値と計算値とのズレが大きくなる傾向がある。これは、OLSA が単純な脂肪酸とは異なる挙動をすることを示すものと考えられ、OLSA 水溶液における他の諸挙動との関連において現在研究を進めている。

参 考 文 献

- 1) Baldauf, H., Schubert, H. and Kramer, W.: *Aufber. Tech.*, 27 (1986), p. 235.
- 2) 恒川昌美・張 治元・高森隆勝: 北海道大学工学部研究報告, 141 号, (1988), p. 27.
- 3) Hiemenz, P. C.: *Principles of Colloid and Surface Chemistry*, (1977), p. 284, Marcel Dekker.