



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	水溶液中におけるN-Oleoylsarcosineの化学的性質
Author(s)	恒川, 昌美; Tsunekawa, Masami; 張, 治元 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 141, 27-34
Issue Date	1988-07-29
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/42122
Type	departmental bulletin paper
File Information	141_27-34.pdf



水溶液中における N-Oleoylsarcosine の化学的性質

恒川 昌美 張 治元* 高森 隆勝

(昭和63年3月31日受理)

Chemical Properties of N-Oleoylsarcosine in an Aqueous Solution

Masami TSUNEKAWA, Zhang Zhi Yuan and Takakatsu TAKAMORI

(Received March 31, 1988)

Abstract

The critical micelle concentration (cmc) of n-oleoylsarcosine (OLSA) determined by conductivity measurement was 8.5×10^{-4} mol/l at 25°C. The effects of potassium concentration (C_K) on cmc was studied by the dye method with pinacyanol chloride, and the following experimental equation was obtained.

$$\log \text{cmc} = -5.55 - 0.66 \log C_K$$

The values of pH in partially acidified OLSA aqueous solutions were measured as a function of total OLSA concentration, and based on the thermodynamic consideration the results were quantitatively analyzed. The results showed that OLSA formed acid soap in which the solubility product at 25°C was $C_K \times C_H^{1.39} \times C_Z^{2.39} = 2.2 \times 10^{-23}$, where C_H and C_Z are the concentration of hydrogen ions and OLSA anions, respectively. The solubility and dissociation constant of OLSA at 25°C were 3.32×10^{-4} mol/l and 7.9×10^{-6} .

1. はじめに

塩類鉱物相互の浮選分離は一般に困難なものが多く、例えば螢石-方解石、螢石-重晶石^{1,2)}、バストネサイト・モナズ石-螢石・重晶石³⁾などの分離について有効な処理法の確立が望まれている。塩類鉱物の優先浮選系においては、鉱物から溶出してきたイオン種が各鉱物の界面性状や浮選挙動に顕著な影響を及ぼすので⁴⁻⁶⁾、浮選剤の選定にあたっては、これら溶出イオン種の影響が少なく、選択性を有する捕収剤が望ましい。Baldaufらは⁷⁾、N-Oleoylsarcosine ($C_{17}H_{33}CO-N(CH_3)-CH_2COOH$ 、以後 OLSA と略記)が Ca イオンの影響をあまり受けず、螢石-方解石の浮選分離で選択性を有する捕収剤であることを報告している。著者らも、各種捕収剤と種々の塩類鉱物構成イオンとの間の反応に関する研究の中で、OLSA は La, Ce, Ba イオンと Ca, Mn イオンに対してそれぞれ異なった沈澱生成挙動を示すことを見だし⁸⁾、他の塩類鉱物の優先浮選への応用について検討しているが、OLSA の化学的性質については不明の点が多い。そこで、本論

文では OLSA 水溶液の基本的な性質について研究を行った。

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。

臨界ミセル濃度 (cmc) の測定は⁹⁾、既知濃度の KOH で鹼化した OLSA 水溶液について電気伝導法および Pinacyanol chloride を用いた色素法により行った。

OLSA 濃度と pH との関係は、次のように求めた。所定量の OLSA を既知濃度の KOH で十分鹼化した後、既知濃度の HNO₃ を加えて所定の中和率 (X) になるように原液を調整する。次に、この原液から適量分取し、純水とよく混合して調整した所定濃度の溶液を pH 測定に供し、pH 値が一定になった時点 (1-2 時間後) の値を溶液の pH 値とした。滴定実験は、既知濃度の OLSA と KOH を含む、予め鹼化した水溶液 100ml を、またクロロホルム共存下で行う場合はこれにクロロホルム 50ml を加えた溶液を、それぞれ 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はんし、その後攪はんをとめ、クロロホルム存在下の場合は相分離を確認後、水溶液相の 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 水溶液の当量濃度の平方根と当量電導度との関係を Fig. 1 に示す。両者の関係は、低い

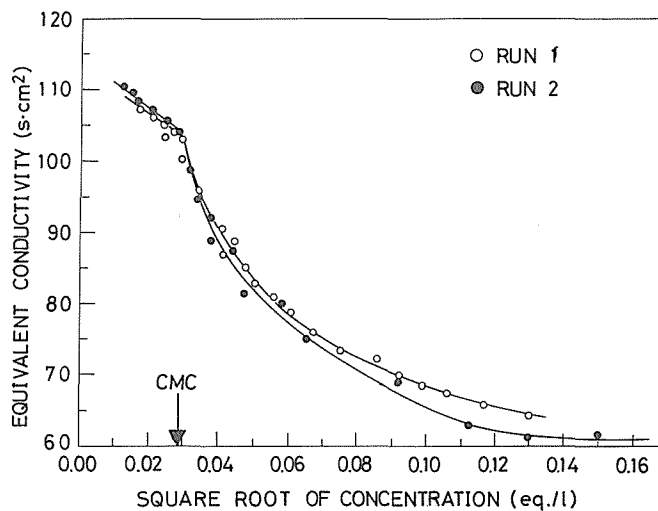


Fig. 1 Determination of cmc by conductivity measurement.

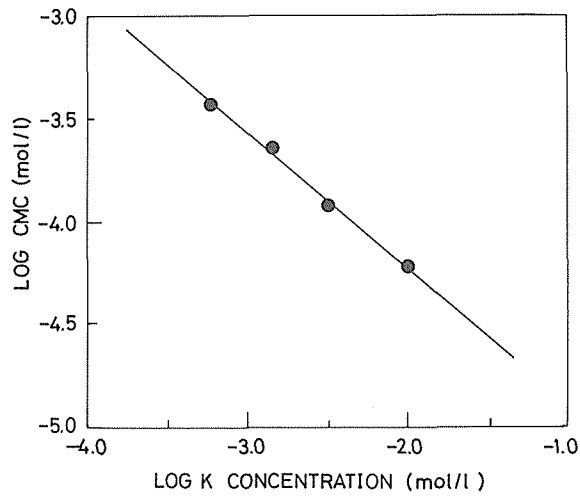


Fig. 2 Relationship between cmc and potassium concentration.

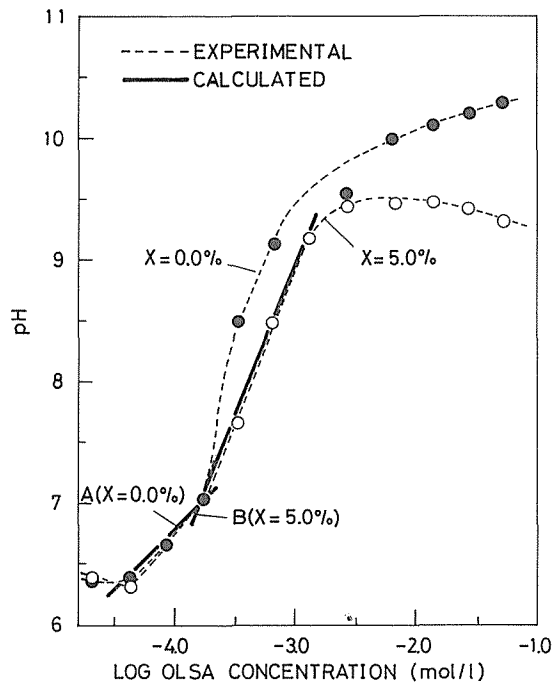


Fig. 3 pH in partially acidified n-oleoylsarcosine solutions.

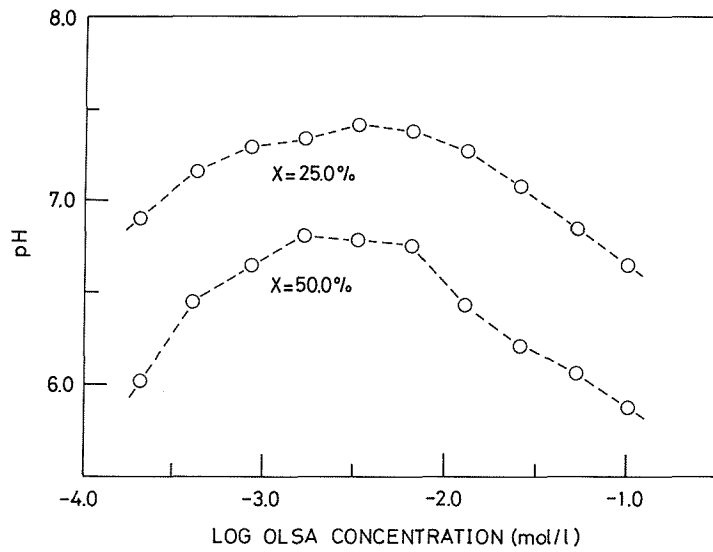


Fig. 4 pH in partially acidified n-oleoylsarcosine solutions.

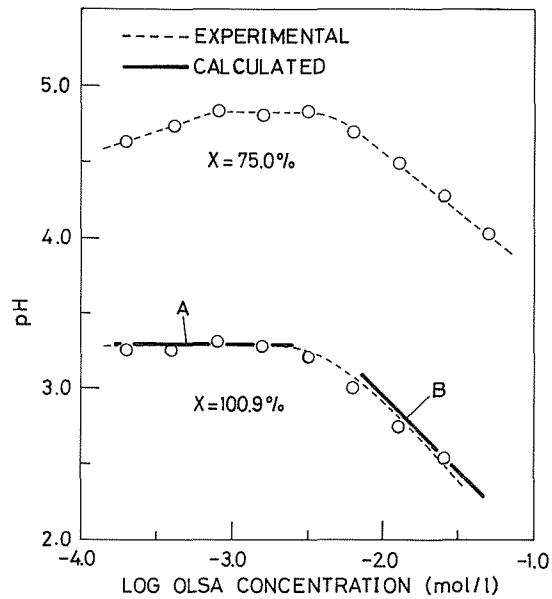


Fig. 5 pH in partially acidified n-oleoylsarcosine solutions.

OLSA 濃度の範囲では直線で示されるが、濃度が高くなるとミセルの生成に伴ない OLSA の溶解状態に変化が生ずるため、直線から逸れ始める。同図より cmc を求めると、 $8.5 \times 10^{-4} \text{mol/l}$ の値が得られた。

cmc の値は水溶液中の塩類濃度の影響を受けるので¹⁰⁾、 KNO_3 を用いて cmc に及ぼすカリウムイオン濃度 (C_K) の影響を色素法により検討した。その結果を Fig. 2 に示す。cmc と C_K との間に良好な直線関係が認められ、次のような実験式が得られた。

$$\log \text{cmc} = -5.55 - 0.66 \log C_K \quad (1)$$

中和率 (X : 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。) が 0%, 5.0% の場合の pH と OLSA 濃度の関係を Fig. 3 に、また、 $X=25.0\%$, 50.0% および $X=75.0\%$, 100.9% の場合の関係を Figs. 4 および 5 にそれぞれ示す。これらの図より明らかなように、中和率の違いにより異った pH-OLSA 濃度曲線が得られた。

ここで、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。

$$C_z \cdot C_H / C_{Hz} = K_a \quad (2)$$

$$C_K + C_H = K_w / C_H + C_z + (X + D) C_t + G \quad (3)$$

$$m_z = C_t - C_z - C_{Hz} \quad (4)$$

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

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_H : 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、 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.(3)) 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。

沈澱もミセルも存在していない場合、 $m_z = m_K = 0$ であるので、Eq. (5) より

$$C_K = (1 + D) C_t \quad (6)$$

また、Eqs. (2) および (4) より

$$C_z = C_t \cdot K_a / (C_H + K_a) \quad (7)$$

Eqs. (6) および (7) を Eq. (3) に代入すると

$$(1 - X) C_t + C_H = K_w / C_H + C_t \cdot K_a / (C_H + K_a) + G \quad (8)$$

Eq. (8) に、Fig. 3 に示した $X=0\%$ の場合の実験結果を代入して K_a を求めた。その結果を pK_a と OLSA 濃度の関係として Fig. 6 に示す。 pK_a は、OLSA 濃度 $10^{-3.77} \text{mol/l}$ 以下の領域ではほぼ一定の値を示した。OLSA 濃度がそれより高くなると、 pK_a は急激に上昇するが、前述のように cmc が $8.5 \times 10^{-4} \text{mol/l}$ であることより、この pK_a の上昇はミセル生成および後述するように酸性石鹼生成の影響によるものであり、この領域での pK_a 値は見かけの値であることが理解される。そこで、OLSA 濃度が $10^{-3.77} \text{mol/l}$ 以下の領域で、Eq. (8) を用いて計算した値と実験値との差の自乗が最小になるように K_a を求めると、 $K_a = 7.9 \times 10^{-6}$ の値が得られた。

$C_t \gg C_H$, $C_t \gg K_w / C_H$, $K_a \gg C_H$ の時、Eq. (8) は Eq. (9) になる。

$$\text{pH} = \log C_t - \log K_a - \log G \quad (9)$$

pH と $\log C_t$ の関係は、勾配 1 の直線で表されることになる。Fig. 3 に示したように、 $X=0\%$ の場合の実験値は、OLSA 濃度が $10^{-3.77} \text{mol/l}$ 以下の領域でほぼ勾配 1 の直線上にある。また、同図に $K_a = 7.9 \times 10^{-6}$ として (9) 式を用いて計算した結果を直線 A として示す。計算値は実験値とよい

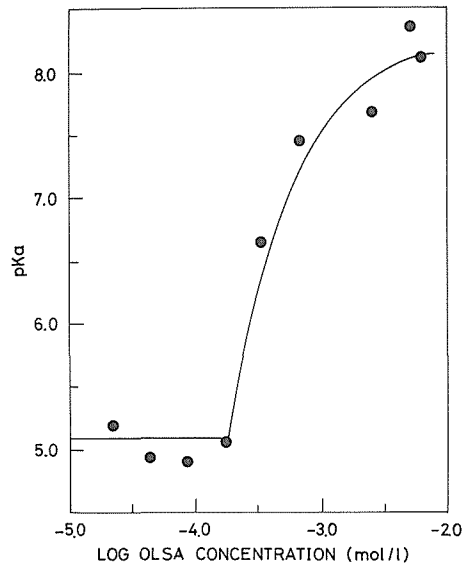


Fig. 6 Relationship between calculated dissociation constant and n-oleoylsarcosine concentration.

一致を示した。

濃度 6.25×10^{-4} mol/l の OLSA 溶液についての滴定実験結果を Fig. 7 に示す。また、上に求めた K_a 値を Eq. (3) に代入し、計算により求めた滴定曲線も同図に示してある。滴定曲線は、クロロホ

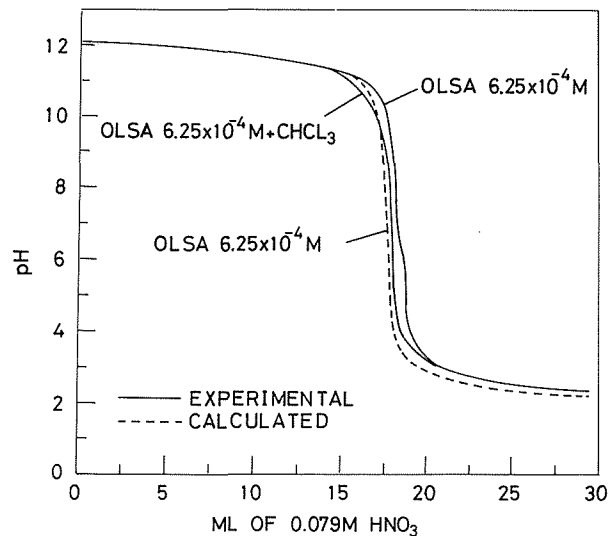


Fig. 7 Titrations of n-oleoylsarcosine solutions.

ルムの存在の有無により若干差異を生じる。計算値はクロロホルム存在下で得られた滴定曲線とよい一致を示しており、クロロホルムに可溶で水には難溶な化学種の生成の可能性が推察される。この化学種として、酸性石鹼 (Acid soap)^{11,12)} と呼ばれる化学種の存在が考えられる。

そこで、OLSA イオンを Z と略記し、酸性石鹼の構成を $KZ(HZ)_\alpha$ と考えると、その溶解度積 K_{sp} は、Eq. (10) のように表される。

$$C_K \cdot C_H^\alpha \cdot C_Z^{(1+\alpha)} = K_{sp} \quad (10)$$

また、次の関係が成り立つ。

$$m_K/m_Z = 1/(1+\alpha) \quad (11)$$

Eqs. (2), (3), (4), (5), (10) および (11) より

$$C_Z = \frac{K_W/C_H + [X + 1/(1+\alpha) - 1]C_t + G - C_H}{(K_a - C_H)/[(1+\alpha)K_a] - 1} \quad (12)$$

$$C_K = \left[\frac{\alpha}{1+\alpha} + D \right] C_t + \frac{1}{1+\alpha} \left[1 + \frac{C_H}{K_a} \right] \left\{ \frac{K_W/C_H + [X + 1/(1+\alpha) - 1]C_t + G - C_H}{(K_a - C_H)/[(1+\alpha)K_a] - 1} \right\} \quad (13)$$

$C_t \gg K_W/C_H$, $C_t \gg C_H$, $C_t \gg G$, $K_a \gg C_H$ の時, Eqs. (10), (12), (13) より Eq. (14) が導かれる。

$$pH = \frac{2+\alpha}{\alpha} \log C_t + \frac{1}{\alpha} \left\{ \log \left(1 + D - \frac{X}{\alpha} \right) + (1+\alpha) \log \left[1 - \frac{(1-\alpha)X}{\alpha} \right] - \log K_{sp} \right\} \quad (14)$$

pH と $\log C_t$ との関係は、勾配 $(2+\alpha)/\alpha$ の直線で表される。Fig. 3 において、OLSA 濃度が cmc 以下の領域について見ると、 $X=0\%$ および $X=5.0\%$ の場合、それぞれ pH 8.4~9.2 および 7.5~8.9 の領域で直線関係が認められる。そこで図より大略の勾配を決め、それと Eq. (14) で求まる K_{sp} の概略値を参考に、Eqs. (10), (12) および (13) を用いて計算した値と実験値との差の自乗和が最小になるように K_{sp} と α 値を試行錯誤法で求めると、 $K_{sp}=2.2 \times 10^{-23}$, $\alpha=1.39$ の値が得られた。これらの値を Eq. (14) に代入して計算した結果を、Fig. 3 中に直線 B として示す。計算値は実験値とよく一致した。

次に、OLSA 分子の沈澱が生成される場合について考える。沈澱として OLSA 分子のみが存在する条件下では、以下ようになる。 S_{HZ} を OLSA 分子沈澱の溶解度とすると、

$$C_Z \cdot C_H/K_a = S_{HZ} \quad (15)$$

$m_K = 0$ であるので、Eqs. (3), (5) および (15) より

$$C_H = (K_W + S_{HZ} \cdot K_a)/C_H + (X-1)C_t + G \quad (16)$$

$C_H \gg K_W/C_H$, $C_H \gg G$ の時

$$C_H = \frac{(X-1)C_t + \sqrt{(X-1)^2 C_t^2 + 4S_{HZ} K_a}}{2} \quad (17)$$

$X=1$ の場合、

$$pH = - \{ \log(S_{HZ} \cdot K_a) \} / 2 \quad (18)$$

pH は定数になる。

$X > 1$ の場合

$(X-1)^2 \cdot C_t^2 \gg 4S_{HZ} \cdot K_a$ の時

$$pH = -\log(X-1) - \log C_t \quad (19)$$

$(X-1)^2 \cdot C_t^2 \ll 4S_{HZ} \cdot K_a$ の時は、Eq. (18) が得られる。

Fig. 5の $X=100.9\%$ の場合の実験値を用い, Eq. (17)により計算した値と実験値との差の自乗和が最小になるように試行錯誤法で S_{HZ} を求めると, $S_{HZ}=3.32 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ の値が得られた。この値と Eqs. (18)および(19)を用いて計算した結果を Fig. 5中に直線 A および B として示す。計算値は, 実験値とよく一致した。

4. ま と め

OLSA 水溶液の基本的性質について実験および平衡論的考察を行い, 次のことを明らかにした。

- 1) OLSA の cmc は $8.5 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ (25°C) である。
- 2) 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, $\log \text{cmc} = -5.55 - 0.66 \log C_K$ (25°C) の関係がある。
- 3) OLSA の酸解離定数は 7.9×10^{-6} (25°C) である。
- 4) OLSA 分子沈澱の溶解度は $3.32 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ (25°C) である。
- 5) OLSA は酸性石鹼と呼ばれる化学種を生成し, その化学種の溶解度積 K_{sp} は, $K_{sp} = C_K \cdot C_H^{1.39} \cdot C_Z^{2.39} = 2.2 \times 10^{-23}$ (25°C) である。

参 考 文 献

- 1) Hanna, H. S. and Somasundaran, P.: in "Flotation" (M. C. Fuerstenau, Ed.), (1976), p. 197, AIME, New York.
- 2) Shergold, H. L.: in "The Scientific Basis of Flotation" (K. J. Ives, Ed.), (1984), p. 229, Martinus Nijhoff Pub., Hague.
- 3) 恒川昌美・張 治元・高森隆勝: "最近の中国における希土類鉱物の優先浮選に関する研究", 日本鉱業会誌, 印刷中.
- 4) Bilsing, U. and Gruner, H.: Freiburger Forschungsh., A 513 (1973), p. 29.
- 5) Somasundaran, P., Amankonah, J. O. and Ananthapadmanabhan, K. P.: Proc. 15th Int. Miner. Process. Congr., Vol.2 (1985), p. 244, Cannes.
- 6) 恒川昌美・高森隆勝: 粉体工学会誌, 24 (1987), p. 777.
- 7) Baldauf, H., Schubert, H. and Kramer, W.: Aufber. Tech., 27 (1986), p. 235.
- 8) 恒川昌美・高森隆勝・須ヶ原泰人・張 治元: 日本鉱業会北海道支部春季講演会講演要旨集, (1988), p. 39.
- 9) 日本化学会編: 実験化学講座 7巻, (1956), p. 133, 丸善.
- 10) Corrin, M. L. and Harkins, W. D.: J. Am. Chem. Soc., 69(1947), p. 683.
- 11) Lucassen, J.: J. Phy. Chem., 70 (1966), p. 1824.
- 12) Ananthpadmanabhan, K., Somasundaran, P. and Healy, T. W.: Trans. AIME., 260 (1979), p.2003.