

## 問題 32: コロイド滴定：ポリアニオンによる陽イオン界面活性剤の滴定

コロイド滴定は、1948年に寺山宏によって最初に提案され、主に日本で発展した。コロイド滴定は、電荷を持ったコロイド {電荷を持ったポリマー、ポリカチオン (=高分子の陽イオン)、ポリアニオン (=高分子の陰イオン)} と反対の電荷を持ったコロイド (コロイドを生成できる荷電高分子・分子) の相互作用に基づいている。コロイド滴定に用いる反応は、迅速に沈殿が生じ、濁った懸濁液ができる必要がある。沈殿生成は、正電荷と負電荷が等しくなったときに完了する。コロイド滴定の終点は、コロイドとの相互作用により色素の色が変化することによって検出され、典型的にはコロイドへの色素の吸脱着や色素とコロイドの会合による色の変化が利用される。コロイド滴定は界面活性剤などの様々なコロイド種の定量分析や、粘土粒子やフミン酸などの天然コロイドの電荷の決定に利用できる。

この実験では、陽イオン界面活性剤である塩化ベンジルジメチルテトラデシルアンモニウムの量を、ポリビニル硫酸カリウム (PVSK) を標準に用いて決定する。終点は、ブロモクロロフェノールブルー (BCPB) を用いて検出する。BCPB は、最初は陽イオン界面活性剤と会合しているが、陽イオン界面活性剤から放出される際にその色が変わり、最終的に終点では PVSK と完全に相互作用する。

### 試薬

- $0.25 \text{ mol L}^{-1}$  の酢酸
- 塩化ベンジルジメチルテトラデシルアンモニウム (別名ゼフィラミンまたは Zeph ;  $5 \times 10^{-5}$  から  $8 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  の濃度範囲にあるものが望ましい)
- ブロモクロロフェノールブルー (BCPB ; 指示薬)\*
- $0.0025 \text{ mol L}^{-1}$  のポリビニル硫酸カリウム (PVSK; 滴定剤)\*\*
- $0.01 \text{ mol L}^{-1}$  の水酸化ナトリウム (NaOH)

\* 必要量の BCBP を 5 mL の  $0.01 \text{ mol L}^{-1}$  NaOH 溶液に溶かし、200 mL の水で希釈して調製せよ。

\*\* 濃度は、その単量体単位である  $\text{C}_2\text{H}_3\text{SO}_4\text{K}$  の濃度として定義される。PVSK の純度 (エステル化の程度) が 100% であれば、その当量重量は 162.2 である。

### ガラス器具

- ビーカー (300 mL)
- ビュレット (25 mL)
- コニカルビーカー (200 mL)
- メスピペット (10 mL)



### 手順

- (1) 300 mL のビーカーに入れた  $0.01 \text{ mol L}^{-1}$  の NaOH 溶液 5 mL に 0.048 g の BCPB を溶かし、200 mL の水で希釈する。BCPB の最終的な濃度は  $4 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  程度になるはずである。
- (2) メスピペットを使って約  $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  の Zeph 試料溶液を正確に 10 mL 分取し、200 mL のコニカルビーカーに加え、1 mL の  $0.25 \text{ mol L}^{-1}$  酢酸と 1 mL の BCPB 溶液を添加する。pH 試験紙を使って、この溶液の pH を調べる。もし pH が 3.3 付近になっていなかったら、酢酸か NaOH 溶液を加えて、望ましい pH である 3.3 にする。
- (3) 最初の色は青である。連続的に攪拌しながら、PVSK 標準液を試料溶液に注意深く滴下する。終点に達する前に、溶液はいくらか濁ってくるであろう。もし溶液が濁ってきたら、PVSK 標準液をゆっくり滴下する。終点では、色が黄色に変化するはずである。
- (4) 加えた PVSK 溶液の体積を読みとる。

### 問題

1. Zeph 濃度を  $\text{mg L}^{-1}$  で計算せよ。PVSK と Zeph の単量体単位での反応比は、で 1:1 である。
2. 終点に近づくと共に、なぜ溶液は濁ってくるのだろうか。終点に達すると、なぜ溶液はふたたび濁りがなくなるのだろうか。

物質		R phrases	S phrases
酢酸	$0.25 \text{ mol L}^{-1}$	10-35	23-26-45
塩化ベンジルジメチルテトラデシルアンモニウム (ゼフィラミン)	$\sim 5\text{-}8 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ 水溶液	21/22-34-50	36/37/39-45-61
ブロモクロロフェノールブルー (BCPB)	固体	リストになし	リストになし
ポリビニル硫酸カリウム (PVSK; あるいはポリビニル硫酸のカリウム塩)	$0.0025 \text{ mol L}^{-1}$ 水溶液	36/37/38	26-36
水酸化ナトリウム	$0.01 \text{ mol L}^{-1}$ 水溶液	35	26-37/39-45

(※訳者注 : R phrase と S phrase は、別途示してある化合物の性質および操作上の注意点の参照部分を示している。)