

分相滴定法に基づく界面活性剤の自動光度滴定

III. ジクロロフルオレセインを分相指示薬とするせっけんの定量

長谷川 章^{①*}， 山 中 実^{②**}

(1984 年 3 月 10 日受理)

既報において、従来、分析機器への適用が困難であった分相滴定を、はっ水性の多孔質テフロン分離膜を用いた連続抽出を利用することで、光度滴定への適用を可能にした。既に、陰イオン界面活性剤の中でアルキルスルホン酸塩及びアルキル硫酸塩の定量について報告したが、本報では、更にせっけんへの適用を検討した。試料（せっけん）に一定過剰量の陽イオン界面活性剤（ハイアミン）を加え、生成するイオン対は激しく振り混ぜることでクロロホルムに抽出する。その後、陰イオン界面活性剤であるドデシル硫酸ナトリウム(SDS)を標準溶液とし、残存するハイアミンを滴定することで、せっけんを定量する。いわゆる逆滴定法である。終点の検出には、分相指示薬を使用するが、種々検討した結果、陰イオン性色素であるジクロロフルオレセイン (DCF) が優れていた。DCF は、滴定前にハイアミンの一部とイオン対を生成し、クロロホルムに抽出されているが、このイオン対は終点近傍において SDS による滴定とともに十分な振り混ぜを繰り返すことで、DCF は水相に遊離する。すなわち、クロロホルム中の DCF を比色することで滴定の終点を検出することができる。本法によれば、炭素鎖長 C_{12} 以上の脂肪酸から成るせっけんであれば、ほぼ 100 % の定量結果を得ることができるが、 C_6 、 C_8 及び C_{10} の比較的鎖長の短いせっけんでは、それぞれ 0 %、26.3 %、85.4 % と定量性は悪くなっている。しかし、これらの低級酸を含むせっけんについても、それぞれの定量結果を考慮した補正平均分子量を使用することで、いずれも正確な定量が可能であることを確認した。又、滴定精度も、約 1.5 mM せっけん溶液で相対標準偏差 0.34 % と良好であった。なお、本滴定装置による所要時間は、試料 1 件につき 15~20 分であり、連続自動分析も可能である。

1 緒 言

水及び水と混ざらない有機溶媒（主としてクロロホルムが用いられる）から成る不均一系を被滴定液とする分相滴定は、他の滴定に比べ分析機器への適用が極めて困難であった。既報^{①②}において著者らは、はっ水性の多孔質テフロン分離膜を利用し、被滴定液中のクロロホルムの一部を水から連続的に分離し、フローセルを備えた比色計に導き、再びクロロホルムは元に戻す循環系を滴定の外部に形成することで、滴定の進行に伴うクロロホルム中での分相指示薬の変化を自動的に記録することを可能にした。すなわち、はっ水性の多孔質テフロン分離膜による連続抽出を利用することで、分相滴定を光度滴定に適用することを可能にした。その結果、滴定曲線から

外挿法で求める分析値は、従来の用手法^③で求める分析値に比べ終点補正の必要がなく、原理的に優れていることを確認した。又、測定値に個人差が入らず、更に連続自動光度滴定を可能とすることで、分相滴定にかかわる測定労力を大幅に削減できるなど、本法の有用性について報告した。

一方、既報でのメチレンブルーを分相指示薬とする陰イオン界面活性剤（アルキルスルホン酸塩及びアルキル硫酸塩）の定量では、滴定系が酸性であるためせっけんへの適用は不可能であった。せっけんは陽イオン界面活性剤とのイオン対を生成させるには、アルカリ溶液中での滴定が必要である。

Milwidsky ら^④は、アルカリ溶液中でプロモクレゾールグリーン (BCG) が水相及びクロロホルム相で同一色調を示すことを確認し、せっけんの分相指示薬として使用している。その後 Bareš ら^{⑤⑥}は、更にこの方法の終点のとりえ方及び被滴定液組成を改良することで、より正確なせっけんの定量法を報告している。

* 花王石鹼(株)栃木研究所：321-34 栃木県芳賀郡市貝町赤羽 2606

** 花王石鹼(株)東京研究所：103 東京都墨田区文花 2-1-3

著者らの開発した界面活性剤定量用自動光度滴定装置では、クロロホルム相のみにおける分相指示薬の変化量を追跡しているため、従来、2相において色調の異なるなどの理由で使用しえなかった分相指示薬についても利用できる利点がある。この点を生かし、本滴定装置によるせっけんの定量法を検討したところ、ジクロロフルオレセイン (DCF) が分相指示薬として優れていることを見いだしたので報告する。

2 実 験

2.1 試料及び試薬

2.1.1 試料 脂肪酸：各脂肪酸の中で $C_6 \sim C_{16}$ までは東京化成工業製の試薬を、又、 C_{18} , $C_{18:1}$ については P-L Biochemicals 社製の試薬を使用した。分子量 (MW) は中和価⁷⁾を測定し、算出した。又、これらの脂肪酸は、三フッ化ホウ素-メタノール法⁸⁾⁹⁾によりメチルエステル誘導体とし、ガスクロマトグラフ分析した結果も〔 〕内に示した。ただし、帰属できないピークは“その他”として示した。

- (1) カプロン酸 (C_6) : MW 119.4, [C_6 100 %]
- (2) カプリル酸 (C_8) : MW 145.0, [C_8 100 %]
- (3) カプリン酸 (C_{10}) : MW 173.6, [C_8 0.2 %, C_{10} 99.6 %, その他 0.2 %]
- (4) ラウリン酸 (C_{12}) : MW 201.1, [C_8 0.1 %, C_{10} 0.2 %, C_{12} 99.7 %]
- (5) ミリスチン酸 (C_{14}) : MW 230.3, [C_{12} 0.3 %, C_{14} 99.4 %, C_{16} 0.2 %, その他 0.1 %]
- (6) パルミチン酸 (C_{16}) : MW 257.3, [C_{14} 1.4 %, C_{15} 0.1 %, C_{16} 97.7 %, C_{18} 0.7 %, その他 0.1 %]
- (7) ステアリン酸 (C_{18}) : MW 284.3, [C_{17} 0.5 %, C_{18} 99.5 %]

(8) オレイン酸 ($C_{18:1}$) : MW 288.3 [$C_{18:1}$ 100 %]
 混合脂肪酸：牛脂及びやし油から得られる脂肪酸を約 8:2 に重量配合し、減圧蒸留により炭素鎖長の比較的短い脂肪酸 (C_6 , C_8 及び C_{10}) を除いた。平均分子量 264.3 [C_{12} 8.0 %, C_{14} 6.4 %, C_{15} 0.5 %, C_{16} 26.0 %, $C_{16:1}$ 2.0 %, C_{17} 1.2 %, C_{18} 21.3 %, $C_{18:1}$ 34.6 %]

2.1.2 試 薬

(1) M/200 ドデシル硫酸ナトリウム：ドデシル硫酸ナトリウム (SDS) 1.47 g に水を加え 1 l とする。2.3 に従いせっけん溶液の代わりに純度既知の SDS を滴定し、力価を算出した。これを滴定液として用いた。

(2) せっけん溶液：1~2 mM 溶液となるよう各脂肪酸を採取し、1-プロパノールに溶解した後、中和量の 1.1 倍の水酸化ナトリウムを加え、水で定容とする。このとき 1-プロパノールは 25 % となるように加えた。

(3) リン酸緩衝液 (pH=11.6) : 0.065 M リン酸一水素二ナトリウム (試薬特級) と 0.065 M リン酸三ナトリウム (試薬特級) を容量比で 3:1 に混合し、0.1 M リン酸あるいは 0.1 M 水酸化ナトリウム溶液を使い

pH を 11.6 に調整する。

(4) DCF 溶液：2', 7'-ジクロロフルオレセイン (東京化成工業製) 0.02 g をリン酸緩衝液 850 ml に溶かし、1-プロパノールを 150 ml 加え混合する。

(5) BCG 溶液：BCG (試薬特級) 0.06 g をリン酸緩衝液 850 ml に溶かし、1-プロパノールを 150 ml 加え混合する。

(6) ハイアミン (ACI) 溶液：塩化ベンゼトニウム (ハイアミン 1622, Rohm and Haas 社製) 1.4 g に水を加え 1 l とする (約 3 mM)。

その他の試薬は既報²⁾に準ずる。

2.2 連続自動光度滴定装置

すべて既報²⁾に準ずる。

2.3 標準操作

せっけんを 0.5~2.5 mM となるように正確に採取し、25 % 1-プロパノール水溶液とする。約 150 ml 容量のトルビーカーにせっけん溶液 10 ml, ハイアミン溶液 10 ml を正確に採り、更に DCF 溶液 25 ml 及びクロロホルム 25 ml を加える。

測定波長を 520 nm とし既報²⁾に従い滴定する。

3 結果と考察

3.1 BCG を分相指示薬とするせっけんの定量

せっけんは単独で使用されることも多いが、他の陰イオン界面活性剤と共存する頻度も高い。そこで著者らは、将来のこれらの分別定量も考慮し、既報²⁾と同様に逆滴定法による定量法を検討した。

アルカリ溶液での分相滴定では、これまで水相とクロロホルム相とで色調が同一であるという理由から BCG が分相指示薬として使用されてきた。そこで 2.3 に従い、分相指示薬に BCG 溶液を使用し、各炭素鎖長別のせっけんを定量した結果を Table 1 に示した。ただし、測定波長には 630 nm を使用した。

Table 1 Determination of various soaps by the proposed method[†] using Bromocresol Green (BCG) as indicator

Soap	Found, % ^{††}
Sodium caprate	14.8
Sodium laurate	82.3
Sodium myristate	95.5
Sodium palmitate	94.5
Sodium stearate	94.9

[†] Back-titration with standard sodium dodecylsulfate solution after excess Benzethonium chloride. Aqueous solution (14 % 1-propanol): 45 ml; Chloroform: 25 ml. Titration was followed by the optical absorption of BCG in chloroform (630 nm).

^{††} Mean value of 4 determinations

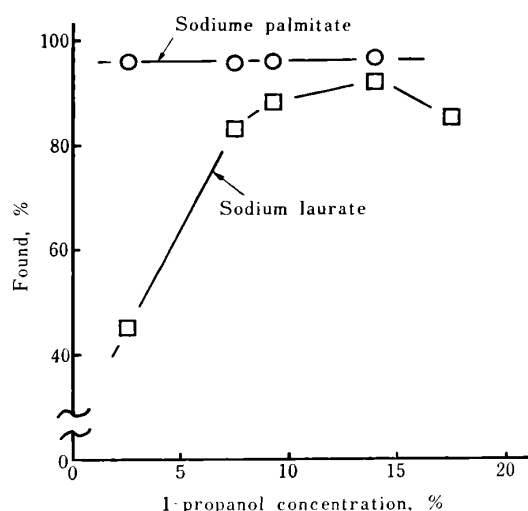


Fig. 1 Effect of 1-propanol concentration on the determination of soap using BCG as indicator

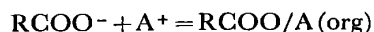
Table 1 のように炭素鎖長 $C_{14} \sim C_{18}$ のせっけんが約 95% と低めの定量結果を与え, C_{12} では 82% と極めて低い結果となっている。そこで定量値の改善を試みた。

後述するように, 被滴定液中への 1-プロパノールの添加は, ある程度の定量値の改善が可能である。Fig. 1 に 1-プロパノール濃度を変化させたときの定量結果を示した(ただし, Fig. 1 中 1-プロパノール濃度は, 測定上便宜的に水相中の濃度として示した)。

1-プロパノールの添加は C_{12} において効果が認められるが, C_{16} ではほとんど認められない。すなわち, 逆滴定法による $C_{14} \sim C_{18}$ の各せっけんの定量結果 95% は, BCG を使用したときの限界と判断し, 新たに分相指示薬の探索を行った。

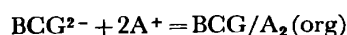
3.2 分相指示薬の選択

逆滴定法によるせっけんの定量では, BCG を分相指示薬とすると, 次の反応が進行する。滴定前に, 式(1), 式(2)のように過剰に加えた陽イオン界面活性剤(A^+)とせっけん($RCOO^-$)及び BCG とがイオン対を形成し, それぞれクロロホルムに抽出される。



$$K_{ex}(RCOO)$$

$$= [RCOO/A](org)[RCOO^-]^{-1}[A^+]^{-1} \dots (1)$$

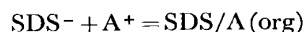


$$K_{ex}(BCG)$$

$$= [BCG/A_2](org)[BCG^{2-}]^{-1}[A^+]^{-2} \dots (2)$$

ここで, (org) はクロロホルム相を, なしのは水相を示す。又, $K_{ex}(RCOO)$ はせっけんと A^+ とのイオン対の抽出定数を, 同様に $K_{ex}(BCG)$ は BCG^{2-} と A^+ とのイオン対の抽出定数を表している。

過剰の A^+ が, 滴定液である SDS^- により式(3)に従い滴定された後,



$$K_{ex}(SDS) = [SDS/A](org)[SDS^-]^{-1}[A^+]^{-1} \dots (3)$$

終点近傍で $BCG/A_2(org)$ は, SDS^- によりイオン交換反応を起こし BCG^{2-} は水相に転溶する。この終点近傍での分相指示薬の変化が滴定の当量点を示すためには, 三者のイオン対の抽出定数 (K_{ex}) の大きさが重要になってくる。

Fig. 2 に BCG を分相指示薬とする滴定曲線を示した。(1)のから試験では A^+ のみの滴定であり, 良好な滴定曲線を示している。ここでは, 式(2), 式(3)で示される抽出定数の大きさ $K_{ex}(SDS) > K_{ex}(BCG)$ のみが問題となる。これに対し(2)のラウリン酸ナトリウムの滴定曲線では, BCG の転溶が極めて緩慢になっている。これは $K_{ex}(RCOO)$ と $K_{ex}(BCG)$ に十分な差がないため, SDS^- が $RCOO/A(org)$ と一部イオン交換反応を行うためと考えられる。

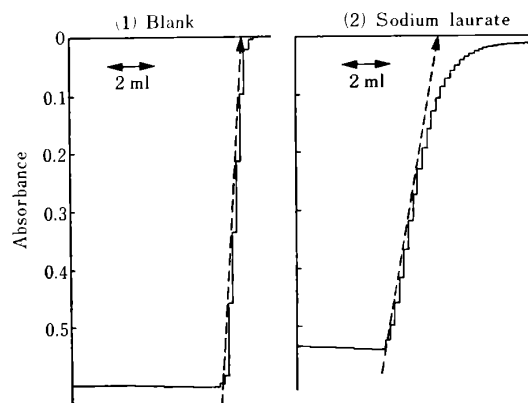


Fig. 2 Automatic photometric titration curves obtained by the proposed method using BCG as indicator

一方, イオン対の抽出定数 (K_{ex}) は, アルキル基の炭素数が長くなるほど大きくなり, 又, 炭素数の等しい陰イオン界面活性剤では, アルキルカルボン酸イオン < アルキルスルホン酸イオン < アルキル硫酸イオンの順に K_{ex} は大きくなることが知られている¹⁰⁾¹¹⁾。

すなわち, ラウリン酸ナトリウムの SDS^- による逆滴

定では、 A^+ との間の K_{ex} は $K_{ex}(SDS) > K_{ex}(RCOO^-)$ であり、そのため $K_{ex}(RCOO^-)$ より十分小さな K_{ex} を有する分相指示薬が必要である。そこで、イオン性基にスルホン酸基を有する BCG に対し、カルボキシル基を持つフルオレセイン系の指示薬を検討した。DCF, テトラクロロフルオレセイン, ジブロモフルオレセイン及びエオシンについてラウリン酸ナトリウムを試料とし予備実験を行ったところ、エオシンのみ低めの回収率を与えたが、ほかはいずれも類似の結果を示した。本法では、DCF を選択した。

Fig. 3 に 2・3 に従い DCF を使用したときの滴定曲線を示した。(1)のから試験と(2)の試料(ラウリン酸ナトリウム)の滴定曲線に大きな差は認められない。すなわち、 $K_{ex}(DCF)$ は $K_{ex}(RCOO^-)$ よりも十分小さいため終点近傍において $DCF/A_2(org)$ のイオン対のみが SDS^- とイオン交換反応を進行するものと考えられる。

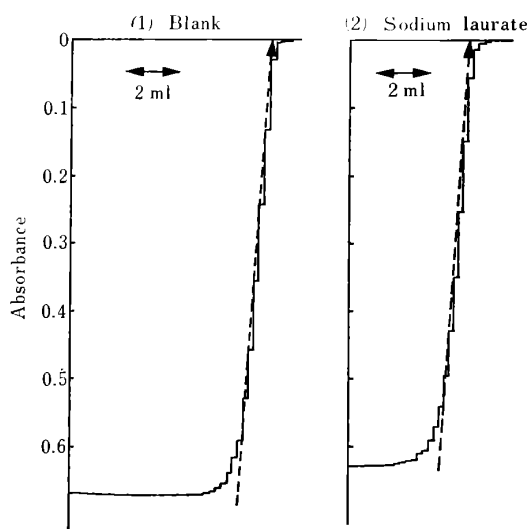


Fig. 3 Automatic photometric titration curves obtained by the proposed method using dichlorofluorescein (DCF) as indicator

3・3 イオン対抽出の際の 1-プロパノールの協同効果による定量値の改善

試料に炭素鎖長 C_{10} , C_{12} 及び C_{16} のせっけんを使用し、水相中の 1-プロパノール濃度を変化させ、定量値への影響を調べた結果を Fig. 4 に示した。

パルミチン酸ナトリウムは 1-プロパノール濃度に依存せず、定量値はほぼ 100 % で一定している。ラウリン酸ナトリウムは 1-プロパノール濃度が 10 % 以上で、ほぼ 100 % を示しているが、カプリン酸ナトリウムは約 85 % で、それ以上の改善は行えないことが分かった。

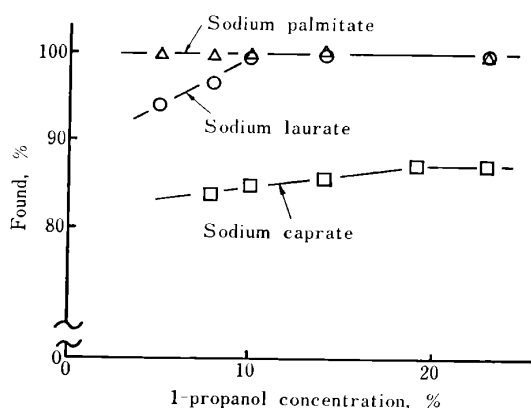
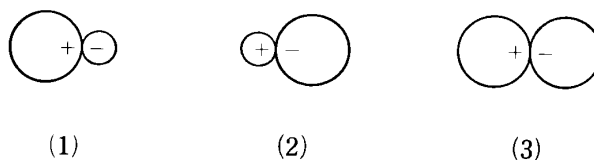


Fig. 4 Effect of 1-propanol concentration on the determination of soap using DCF as indicator

このように 1-プロパノールは、せっけんをゲル化させることなく溶解させる試料調製の意味もあるが、特にラウリン酸ナトリウムについては、化学量論的な滴定を行うために重要である。これらの結果から、1-プロパノールは 14 % となるように考慮し、試薬を調製した。

1-プロパノールの添加により定量値が変化する現象は、Milwidsky⁴⁾や Bareš⁵⁾も指摘しているが、その理由については記載されていない。

一方、ある種のイオン対は溶媒抽出の際に、溶媒和剤としてアルコールを使うことで有機相への抽出を促進できることが知られている¹²⁾¹³⁾。すなわち、イオン対を次のようなモデルとして表すと、



陽イオン界面活性剤(A^+)に比べ鎖長の短いせっけんは、(1)のモデルで考えられる。 A^+ に比べ表面積の小さい $RCOO^-$ は、単位電荷当たりの電荷密度が大きくなっており、そのため、クロロホルム中にプロトン供与性のアルコールが存在すると、十分に相殺されていないイオン対の δ^- はアルコールが溶媒和することによって、効果的に中和される。その結果、有機相への分配が促進される。いわゆる溶媒抽出における有機相中のアルコールの協同効果により、イオン対の抽出定数 $K_{ex}(RCOO^-)$ が大きくなるものと考えられる。

分相滴定は、“滴定”に“溶媒抽出”の効果を取り入れたことが、他の滴定にない特徴である。そのため、溶媒抽出の際に、目的とするイオン対の抽出率を上げ、分相

指示薬とのイオン対抽出定数の差を大きくすれば, 定量値の改善が可能なことを示すものである。

なお, アルコールには, ほかに 1-ブタノール, 1-ペンタノール, 1-ヘキサノール, 1-ヘプタノール及び 1-オクタノールについても試験したが, 1-プロパノール以上に大きな協同効果は認められなかった。

3.4 滴定値の比例性及びせっけんの定量性

ラウリン酸ナトリウム又は混合脂肪酸 (MFA) から成るせっけんの, それぞれ約 1.5 mM 溶液を使用し, 試料量 (V_1) を変化させ得られる滴定値の関係を Table 2 に示した。ただし, 滴定値はから試験値 (B ml) から試料の滴定値 (A ml) を引いた ($B-A$) ml である。その際, から試験値には 5 回の平均値を使用した。

Table 2 Proportionality of titration volumes

Sample	Sample volume V_1 /ml	Titant volume V_2 /ml†	Ratio V_2/V_1
Sodium laurate	2	0.59 ₆	0.298
	4	1.20	0.300
	6	1.79	0.298
	8	2.40	0.300
	10	3.00	0.300
Sodium salt of MFA	2	0.67 ₇	0.338
	4	1.35	0.338
	6	2.02	0.337
	8	2.69	0.336
	10	3.36	0.336

† Mean value of 4 determinations

両試料とも試料量と滴定値との間に, 原点を通る良好な比例性が認められており, 本法の定量性の良さが吟味されている。

次に, 単一鎖長の脂肪酸から成る各せっけんを 2.3 に従い測定した結果を Table 3 に示した。

このように, C_{12} 以上の脂肪酸から構成されるせっけ

Table 3 Determination of various soaps by the proposed method using DCF as indicator

Soap	Found, %†
Sodium caproate	0
Sodium caprylate	26.3
Sodium caprate	85.4
Sodium laurate	99.2
Sodium myristate	99.7
Sodium palmitate	99.3
Sodium stearate	99.4
Sodium oleate	99.6

† Mean value of 4 determinations

んであれば, ほぼ 100 % の定量結果を得ることができると, やし油などから得られる脂肪酸のように C_8 , C_{10} を比較的多量に含むせっけんに関しては, 定量値の補正が必要になってくる。この補正法については, 3.5 に示した。

又, 混合脂肪酸 (C_{12} 以上の脂肪酸から成る) のせっけん溶液を 11 回繰り返し分析した結果を Table 4 に示した。相対標準偏差 0.34 % と良好な再現性を有していることが分かる。

Table 4 Reproducibility of the determination

Mean, %	Range, %	n	S. D.	R. S. D., %
99.6	99.0~100.1	11	0.339	0.34

3.5 炭素鎖長 C_6 , C_8 及び C_{10} の脂肪酸を含むせっけんの定量

Table 3 に示したように C_6 , C_8 , C_{10} の低級酸を多量に含むようなせっけんでは, 低い定量結果を与えることになる。そこで各鎖長別せっけんの回収率を考慮した補正平均分子量を算出することで, 定量値の改善を試みた。補正平均分子量の算出方法を式(4) に示した。

$$\overline{MW}_{\text{corr}} = (\sum W_i) / (\sum F_i W_i / M_i) \dots\dots\dots (4)$$

ここで, $\overline{MW}_{\text{corr}}$: 補正平均分子量, W_i : せっけん中の i 成分の重量, M_i : せっけん i 成分の分子量, F_i : 本法によるせっけん i 成分の定量できる割合 (回収率/100) である。 F_i は Table 3 の値を使用した, 炭素鎖長 C_{12} 以上のせっけんはすべて 1.000 とした。

Table 5 Effect of short-chain fatty acid contents on the determination of soap by the proposed method

Component of soap, wt %	$\overline{MW}$	Found, %†	$\overline{MW}_{\text{corr}}$	Found, %†
(1) MFA (100.0)	264.3	99.6	264.3	99.6
(2) C_6 (5.7), MFA (94.3)	247.2	87.5	280.3	99.2
(3) C_6 (10.4), MFA (89.6)	234.7	79.3	295.0	99.9
(4) C_8 (4.8), MFA (95.2)	254.3	92.9	271.1	99.0
(5) C_8 (9.2), MFA (90.8)	245.7	88.3	277.7	99.7
(6) C_{10} (10.2), MFA (89.8)	250.9	97.0	256.4	99.2
(7) C_{10} (18.4), MFA (81.6)	241.1	96.3	250.5	100.0
(8) C_8 (2.8), C_{10} (2.8), MFA (94.4)	254.7	95.7	265.9	99.9
(9) C_8 (5.4), C_{10} (5.2), MFA (89.4)	246.6	92.3	267.6	100.1
(10) C_6 (2.9), C_8 (2.7), C_{10} (2.7), MFA (91.7)	246.7	89.3	273.9	99.2
(11) C_6 (5.3), C_8 (5.0), C_{10} (5.0), MFA (84.7)	233.6	82.7	282.4	100.0

† Mean value of 4 determinations

C₆, C₈, C₁₀ の低級酸を混合脂肪酸 (MFA) に正確に重量配合し、約 1.5 mM のモデルせっけん溶液を 2.1.2 の (2) に従い調製した。この溶液を 2.3 に従い滴定した結果を Table 5 に示した。なお、式(4) 中 W_i には C₆, C₈, C₁₀ 及び DFA の、それぞれ配合する際の採取量を、又、 M_i には 2.1.1 に示した C₆, C₈, C₁₀ 及び DFA の分子量を使用した。ただし、定量結果には F_i の値をすべて 1.000 とした、いわゆる真の平均分子量 ($\overline{MW}$) と補正平均分子量 ($\overline{MW}_{\text{corr}}$) とを用いた場合の両方を示し、比較した。

このように、低級酸を多く含む試料では、それらの定量性を考慮しなければ低い結果を与えることになるが、あらかじめ平均分子量を補正することによって、広範囲の脂肪酸から構成されるせっけんを正確に定量できることが確認できた。

文 献

- 1) 長谷川 章, 山中 実, 辻 和郎, 田村正平: 分化, **31**, 508 (1982).
- 2) 長谷川 章, 山中 実, 辻 和郎: 分化, **32**, 474 (1983).
- 3) S. R. Epton: *Trans. Faraday Soc.*, **44**, 226 (1948).
- 4) B. M. Milwidsky, S. Holtzman: *Soap and Chem. Specialties*, **42**, 83 (1966).
- 5) M. Bareš: *Tenside*, **6**, 312 (1969).
- 6) M. Bareš, J. Zajic: *Tenside*, **11**, 251 (1974).
- 7) 日本油化学協会編: 基準油脂分析試験法, 4.4.1-81 (1981).
- 8) 清野 肇, 中里 敏, 三階貴男, 無類井健夫, 吉田治郎: 油化学, **26**, 405 (1977).
- 9) 日本油化学協会編: 基準油脂分析試験法, 2.4.20.2-77 (1977).
- 10) 田口 茂, 笠原一世, 後藤克己: 分化, **30**, 513 (1981).
- 11) 小原人司, 石橋信彦: 分化, **20**, 65 (1971).
- 12) T. Higuchi, A. Michaelis, T. Tan, A. Hurwitz: *Anal. Chem.*, **39**, 974 (1967).
- 13) 田中紀久代, 上釜兼人, 四柳智久, 池田 憲: 薬

誌, **98**, 1236 (1978).

☆

Automatic photometric titration of surface active agents based on two-phase titration; III. Determination of soap using dichlorofluorescein as indicator. Akira HASEGAWA* and Makoto YAMANAKA** (*Tochigi Research Laboratory, Kao Corporation, 2606, Akabane, Ichikai-machi, Haga-gun, Tochigi, 321-34; **Tokyo Research Laboratory, Kao Corporation, 2-1-3, Bunka, Sumida-ku, Tokyo, 103)

Experimental conditions were studied for the determination of C₆~C₁₈ fatty acids by two-phase automatic photometric titration. The salts of fatty acids were back-titrated with standard sodium dodecylsulfate after addition of excess Benzethonium chloride in water-chloroform medium. An automated titrator equipped with porous PTFE (Teflon) membrane separator (previous publications, literatures 1 and 2) was used. Using the method proposed, determination of long-chain fatty acids was satisfactory, while short-chain acids generally gave lower end point (lower recoveries) due to their incomplete extraction. Addition of 14 % 1-propanol into the aqueous solution was effective to improve the recovery of short-chain fatty acids. Among indicators tested (Bromocresol Green and several fluorescein derivatives), 2', 7'-dichlorofluorescein proved to be satisfactory in applicability to wider range of fatty acids and in sharp end-point indicator. Under the recommended conditions, recoveries were 0, 26.3, and 85.4 % for C₆, C₈, C₁₀ acids, respectively; those of the longer-chain fatty acids were quantitative. However, a soap containing a mixture of short-chain fatty acids was successfully analyzed by using the modified molecular weights which were obtained from the experimentally determined recovery of each C₆~C₁₀ acid. Typically titration time required was 15~20 min per sample, and the relative standard deviation of determination was about 0.3 %.

(Received March 10, 1984)

Keyword phrases

determination of soap by back titration; automatic photometric titration; two-phase titration using porous Teflon membrane; dichlorofluorescein.