

コロイド滴定反応の生成定数とその定量性の検討 ——グリコールキトサン-ポリビニル硫酸とグリコールキトサン- ドデシルベンゼンスルホン酸の高分子電解質集合体反応——

服部 敏明[®], 服部 貞雄, 加藤 正直^{*}

(1994 年 5 月 9 日受理)

グリコールキトサンとポリビニル硫酸の反応とグリコールキトサンとドデシルベンゼンスルホン酸の反応の生成定数をバッチ法による pH 測定により算出した。更に、線形格子モデルを適用して酸型グリコールキトサンの濃度に対する反応率の変化を考察した。グリコールキトサンとポリビニル硫酸の生成定数は低塩濃度において一定になり、高分子電解質同士の集合体であっても広い反応率領域で一定した条件下で反応していることが分かった。一方、グリコールキトサンとドデシルベンゼンスルホン酸の反応では、低塩濃度においても生成定数が一定にならず、ドデシルベンゼンスルホン酸がグリコールキトサンと集合体を形成することのできる条件になって結合しはじめることが分かった。又、得られた生成定数に対する考察から、コロイド滴定結果を満たす十分な生成定数が得られるのは、凝結の起こる当量点付近であることが分かった。

1 緒 言

コロイド滴定は、1940 年代後半に寺山¹⁾によって開発され、千手²⁾, Toei ら³⁾によって展開されてきた比較的新しい滴定法である。この方法は、陽イオン性のコロイドと陰イオン性のコロイドが化学量論的に反応することを利用するもので、多糖類や合成高分子のイオン性官能基の定量に応用されている。これまで、その終点指示法の開発^{4)~7)}や安定な陽イオン性高分子電解質の探索⁸⁾などにより、コロイド滴定法は滴定法として確立されつつある。しかし、この方法に対して酸塩基滴定、酸化還元滴定、錯（キレート）滴定、沈殿滴定で行われているような定数を基とした平衡論的な解釈をされた例は見られない。

一方、陽イオン性高分子電解質と陰イオン性高分子電解質からなる高分子電解質集合体を、ポリイオンコンプレックス (PIC) 又は高分子電解質錯体 (PEC) と呼び、近年、その研究成果が土田ら⁹⁾によりまとめられている。pH 滴定法によりポリメタクリル酸と鎖長の異なる四級化ポリエチレンイミンとの集合体の生成定数が算出され、低分子から高分子にわたる分子鎖長に対する生

成定数の依存性（協同性の発現の臨界鎖長）が報告された¹⁰⁾。しかし、多くの場合、集合体の生成定数が算出されることは少ない。

容量分析法の化学量論的な条件を明確にするためには、コロイド滴定に対して、複数の終点検出法での定量結果や pH に対するコロイド滴定曲線から判断することも必要であるが、定数を基としてコロイド滴定反応を解析することも必要である。

コロイド滴定の反応は、高分子電解質集合体形成反応に基づいている。この反応は、反対電荷の高分子電解質間だけで生成されるものではなく、高分子電解質と自己会合性単分子イオンからも生成する⁴⁾¹¹⁾。そこで、著者らはよく知られているグリコールキトサンとポリビニル硫酸の反応²⁾⁵⁾¹²⁾やグリコールキトサンと陰イオン界面活性剤の反応における生成定数を pH 滴定法により算出してきた。イオン強度 $\mu=0.1$, NaCl での研究¹³⁾では、塩基の滴定（集合体を生成させる方向）により生成定数を算出できるが、酸の滴定（集合体を解離させる方向）における生成定数は算出できなかった。すなわち、塩基と酸の滴定では一致した滴定曲線が得られず、平衡論的に解釈するには不十分であった。ところが、イオン強度 $\mu=0.01$, NaCl での研究¹⁴⁾では、酸滴定と塩基滴定による結果が一致し、平衡論的な解釈が可能であっ

^{*} 豊橋技術科学大学分析計測センター: 441 愛知県豊橋市天伯町雲雀ヶ丘 1-1

た。

今回はコロイド滴定が通常行われる滴定条件（低試料濃度，低塩濃度）における集合体の生成定数を算出した。参照電極から試料への電解質の混入を除去するためにフロー分析用比較ユニットを用いたため，連続的な滴定法によらないで所定量の酸と塩基を添加した個々の試料を調製して実験を行った。又，生成定数を算出するだけでなく，得られた結果を線形格子モデル¹⁵⁾により考察した。更に，算出した定数をもとにしてコロイド滴定の定量性を考察し，凝集作用の役割について推察した。これらの結果について報告する。

2 実 験

2.1 試 薬

0.02 当量/dm⁻³ GC 溶液：和光純薬製のコロイド滴定用グリコールキトサン (GC) 粉末の適量を水に溶かし，透析し (Viskase Sales Co. 製のシームレスセロハンチューブ)，イオン交換 (オルガノ製アンバーライト MB-1) をして調製した。調製した溶液は，トルイジンブルーを指示薬としてポリビニル硫酸を用いてコロイド滴定により標定した²⁾。25°C (0.1 M NaOH) での粘度測定の結果から固有粘度は $[\eta] = 0.865 \text{ dl g}^{-1}$ で，重合度は 720 であった¹⁶⁾。

0.01 当量 PVSNa 溶液：和光純薬製のコロイド滴定用のポリビニル硫酸カリウム粉末の適量を水に溶かしてイオン交換樹脂を用いてナトリウム塩に置換した。調製した溶液は，イオン交換樹脂を用いて酸溶液とし，酸塩基滴定により標定した。20°C (0.5 M NaCl) での粘度測定の結果からその固有粘度は $[\eta] = 1.58 \text{ dl g}^{-1}$ で，重合度は 1100 であった¹⁷⁾。

0.02 mol dm⁻³ DBSNa 溶液：和光純薬製の ABS 測定用ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム標準品 (含量 99%) の適量を精ひょうしてそのまま使用した。

NaOH 溶液：Merck 製の NaOH·H₂O を水に溶かして飽和溶液を調製し，使用時ごとに遠心分離ろ過したものを適宜希釈して用いた。その希釈された溶液は，使用後に酸塩基滴定で標定した。

本実験で使用した水は，すべて使用時ごとに調製した Milli-Q 水をアルゴンで脱気して用いた。

その他の試薬は，いずれも市販の特級品を用いた。

2.2 装 置

pH の測定には，東亜電波製 IM-40S 型イオンメーターを使用した。参照電極は，電極から試料溶液中への電解質の混入を避けるため，フロー分析用比較ユニット

(東亜電波製 FAR-201A/HSU-201) を用いた。pH 電極は，東亜電波製 HGS-2005 を用いた。

2.3 試料溶液の調製と pH 測定

試料溶液の調製と pH 測定は，恒温槽で試料溶液温度を一定にする場合以外は，すべてアルゴン雰囲気中のグローブボックス内で行った。

酸解離定数測定のための試料溶液は，所定量の NaOH, HCl, NaCl をマイクロピペットで 50 ml のメスフラスコに採り，最後に GC を加えて水で希釈して 50 ml とした。生成定数測定のための試料溶液は，所定量の NaOH, HCl, NaCl をマイクロピペットで 50 ml のメスフラスコに採り，GC を加えて約 40 ml まで希釈した後，GC に当量の PVSNa もしくは DBSNa を加えて水で希釈して 50 ml とした。調製した一連の試料溶液は，恒温槽 25±0.1°C で 2 時間放置後，pH を測定した。

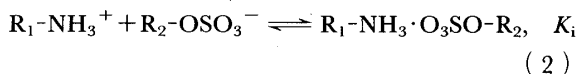
2.4 算出する定数

GC は，糖鎖上にアミノ基を持つ弱塩基性の高分子電解質である。GC の 1 ユニットを R₁-NH₂ とし，次のような酸解離反応を考える。



そのときの平衡定数 K_a を酸解離定数とする。

更に，酸型の GCH⁺ は PVS⁻ や DBS⁻ と反応するため，PVS⁻ の 1 ユニットを R₂-OSO₃⁻ とし，次のような 1:1 のイオン会合反応を考える。



そのときの平衡定数 K_i をイオン会合の生成定数とする。

本論文で扱う平衡定数は，活量を一定と見なした濃度定数である。

2.5 酸塩基曲線

2.3 の実験操作に従って作成した GC の酸塩基曲線 (曲線 b)，更に PVS⁻ を加えたときの酸塩基曲線 (曲線 c) の典型例を Fig. 1 に示す。曲線 a は，酸と塩基だけを加えたときの理論曲線である。任意の pH における曲線 a と曲線 b との差 Δ_{H^+} は式 (1) の反応により GC が水素イオンを得た量と考えることができ，酸解離定数を次のように表すことができる。

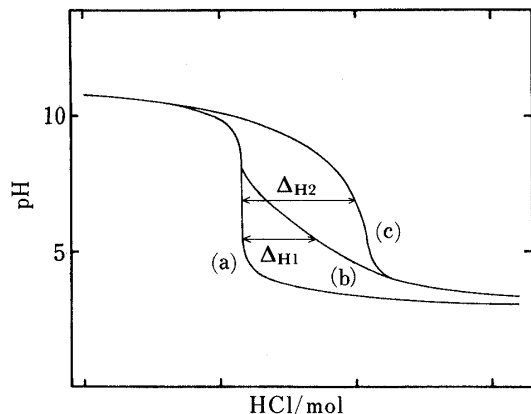


Fig. 1 Typical potentiometric curves for NaOH-HCl solutions

(a): none, (b): glycolchitosan, (c): (b) + sodium poly(vinyl sulfate)

$$K_a = \frac{([R_1-NH_2]_t - [\Delta H_1])[H^+]}{[\Delta H_1]} \quad (3)$$

ここで, $[R_1-NH_2]_t$ は GC の総濃度である。

又, 任意の pH における曲線 a と曲線 c との差 ΔH_2 は, 式(2)の反応により式(1)の反応が促進され GC が水素イオンを得た量と考えることができる。

$$[\Delta H_2] = [R_1-NH_3^+] + [R_1-NH_3 \cdot O_3SO-R_2] \quad (4)$$

式(2)から, イオン会合定数 K_i を次のように表せる。

$$K_i = \frac{[\Delta H_2] - [R_1-NH_3^+]}{[R_1-NH_3^+]([R_2-OSO_3^-]_t - [\Delta H_2] + [R_1-NH_3^+])} \quad (5)$$

ここで, $[R_1-NH_3^+] = ([R_1-NH_2]_t - [\Delta H_2])[H^+] / K_a$ で $[R_2-OSO_3^-]_t$ は PVS⁻ の総濃度である。

3 結 果

3.1 グリコールキトサンの酸解離定数

式(3)に従って測定したときの pK_a の pH 依存性を Fig. 2 に示す。算出される pK_a は塩濃度がかかなり増加しないと低分子化合物のように pH に対して一定値にならない。高分子電解質の酸解離平衡は, 塩濃度やそのイオン化率に依存することはよく知られている¹⁸⁾。そこでイオン化率に対する pK_a の変化を Fig. 3 に示す。それぞれの塩濃度におけるイオン化率に対する pK_a の値はほぼ直線的に変化し, その傾きは塩濃度増加とともに小さくなる。塩濃度の異なるそれぞれの直線をイオン

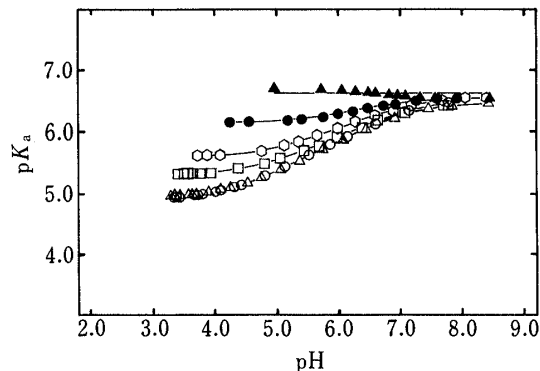


Fig. 2 Dissociation constants of 5×10^{-4} equiv of glycolchitosan at various pH and concentrations of sodium chloride

Concentration of sodium chloride: $\circ$, 5×10^{-4} mol dm^{-3} ; $\triangle$, 1×10^{-3} mol dm^{-3} ; $\square$, 5×10^{-3} mol dm^{-3} ; $\hexagon$, 1×10^{-2} mol dm^{-3} ; $\bullet$, 5×10^{-2} mol dm^{-3} ; $\blacktriangle$, 1 mol dm^{-3}

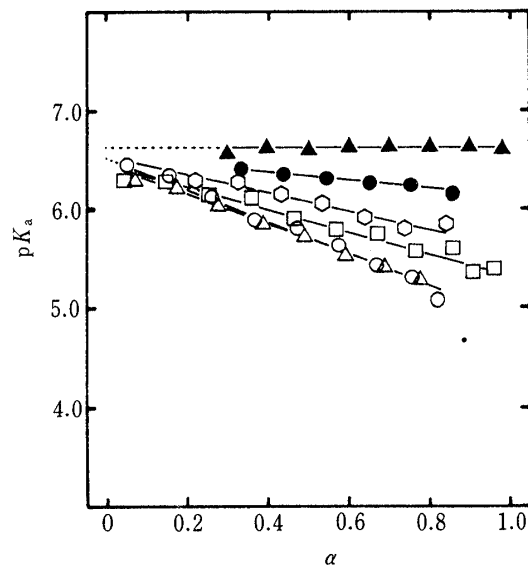


Fig. 3 The dependence of dissociation constants on the degree of ionization

Concentration of sodium chloride: $\circ$, 5×10^{-4} mol dm^{-3} ; $\triangle$, 1×10^{-3} mol dm^{-3} ; $\square$, 5×10^{-3} mol dm^{-3} ; $\hexagon$, 1×10^{-2} mol dm^{-3} ; $\bullet$, 5×10^{-2} mol dm^{-3} ; $\blacktriangle$, 1 mol dm^{-3}

化率 0 まで外挿した切片は, $pK_a = 6.5 \pm 0.1$ で, ほぼ一定の値に集束する。

更に, GC 濃度を 1×10^{-3} 当量と 5×10^{-3} 当量としたときの K_a も測定した。試料濃度が 1×10^{-3} 当量ときは 5×10^{-4} 当量と全く一致した結果が得られるが,

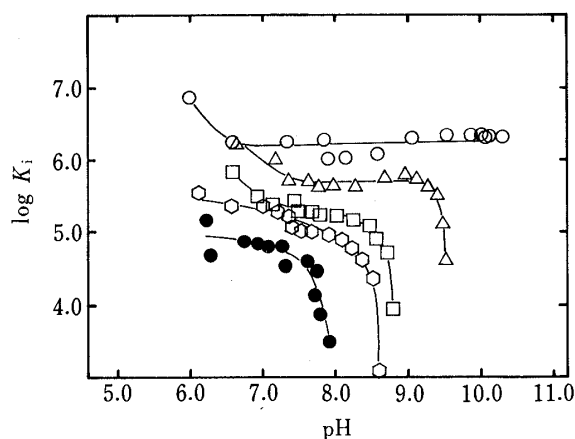


Fig. 4 Formation constants of glycolchitosan-poly(vinyl sulfate) at various pH and concentrations of sodium chloride

Concentration of glycolchitosan and poly(vinyl sulfate); 5×10^{-4} equiv; Concentration of sodium chloride: $\circ$, 1×10^{-3} mol dm^{-3} ; $\triangle$, 1.5×10^{-3} mol dm^{-3} ; $\square$, 5×10^{-3} mol dm^{-3} ; $\diamond$, 1×10^{-2} mol dm^{-3} ; $\bullet$, 5×10^{-2} mol dm^{-3}

5×10^{-3} 当量になると塩濃度を添加させたときのように pK_a 値は全体的に大きくなり、その変化は小さくなった。

3・2 ポリビニル硫酸との生成定数

K_i を式(5)に従って算出する場合、 K_a を決定しなければならない。ここでは、塩濃度と pH の条件が同じならば K_a 値は集合体を形成しても GC だけのときと同様になるものと仮定した。すなわち、対応する各塩濃度における Fig. 2 に示した pH に対する K_a の値を用いた。塩濃度を変えて測定したときの pH に対する K_i を Fig. 4 に示す。又、pH に対する反応率の結果を Fig. 5 に示す。沈殿生成は、いずれの塩濃度の場合も pH 8 以下で得られた。塩濃度が低いときに K_i は pH の広い範囲でほぼ一定となるが、塩濃度が高くなると K_i は一定にならない。塩濃度が 5×10^{-3} mol dm^{-3} 以上になると反応率は pH 5 になっても 100% に達しなくなる。この反応率の結果は、NaCl のような一価の無機塩であっても多量に存在するとコロイド滴定の定量性が悪くなることに一致する²⁾¹⁹⁾。

コロイド滴定の試料濃度が高くなると、定量的な反応が妨げられる²⁾。そこで GC と PVS の濃度を 1×10^{-3} 当量と 5×10^{-3} 当量のときの K_i を測定した。試料濃度が増加すると塩濃度を増加させたときのように pH に対する K_i はいずれも小さくなった。又、試料濃度が

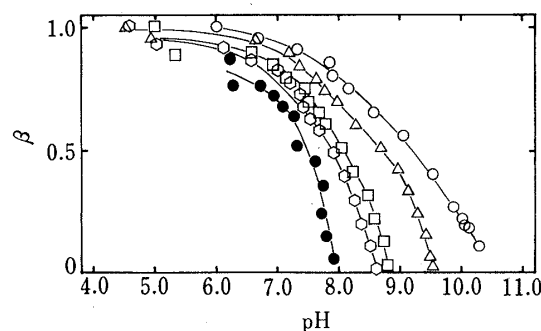


Fig. 5 Reaction ratio of glycolchitosan-poly(vinyl sulfate) at various pH

Concentration of sodium chloride: $\circ$, 1×10^{-3} mol dm^{-3} ; $\triangle$, 1.5×10^{-3} mol dm^{-3} ; $\square$, 5×10^{-3} mol dm^{-3} ; $\diamond$, 1×10^{-2} mol dm^{-3} ; $\bullet$, 5×10^{-2} mol dm^{-3}

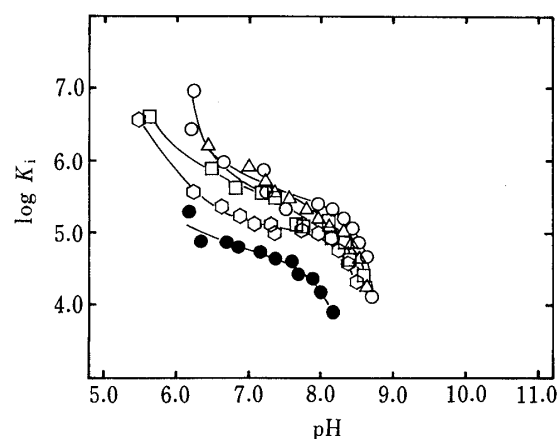


Fig. 6 Formation constants of glycolchitosan-dodecylbenzene sulfonate at various pH and concentrations of sodium chloride

Concentration of glycolchitosan and dodecylbenzene sulfate: 5×10^{-4} equiv; Concentration of sodium chloride: $\circ$, 1×10^{-3} mol dm^{-3} ; $\triangle$, 1.5×10^{-3} mol dm^{-3} ; $\square$, 5×10^{-3} mol dm^{-3} ; $\diamond$, 1×10^{-2} mol dm^{-3} ; $\bullet$, 5×10^{-2} mol dm^{-3}

5×10^{-3} 当量では、pH 5 でも反応率が 100% に達しなかった。

3・3 ドデシルベンゼンスルホン酸との生成定数

GC-PVS の K_i を算出するのと同じ手順で算出した GC-DBS の K_i の pH 依存性を Fig. 6 に示す。沈殿生成はいずれの塩濃度の場合も PVS のときと同様に pH 8 以下で生じた。低い塩濃度の K_i は PVS の場合と比べて小さくなく、又 pH に対して一定にならない。

$5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ 以下の塩濃度における pH に対する K_i は塩濃度が変わってもほとんど同じである. その反応率は, 塩濃度が $5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ 以下ならば pH 5 で 100% に達した.

GC と DBS の試料濃度を増加させた場合には PVS と同様に試料濃度の増加とともに pH に対する K_i は小さくなった. 又, 試料濃度が 5×10^{-3} 当量では pH 5 で反応率が 100% に達しなかった.

4 考 察

4.1 GC の酸解離定数

カルボキシル基やアミノ基を持つ高分子電解質の酸解離平衡は, モデルを用いた解析方法が幾つか報告されているが¹⁸⁾, 実験式として Henderson-Hasselbach の式 (6) がよく用いられる.

$$\text{pH} = \text{p}K_a + n \log \frac{\alpha}{1-\alpha} \quad (6)$$

ここで, α はイオン化率で $\text{p}K_a$ と n は, 一定条件下での定数である. 但し, α が 0 や 1 に近いときにはこの式は実験値と一致せず, GC の pH 7.5 以上での酸解離挙動を表すには不適当である. イオン化率を 0, すなわち高分子上の電荷がなくなると, K_a は塩濃度ごとに相当する単分子の酸解離定数値に集束するものと考えられる. キトサンの一単位である 2-アミノ-2-デオキシ- β -グルコースの $\text{p}K_a$ は 7.47 であるが, アルキル基を導入したキトサンの $\text{p}K_a$ は, その炭素数の増加とともに減少する²⁰⁾. そこでグリコール基と近傍の側鎖の影響により GC の $\text{p}K_a$ がそれより小さな $\text{p}K_a = 6.5$ になるものと考えられる.

K_i を求めるときには, 本来, 集合体を形成しているときの K_a 値を用いなければならない. しかし GC-PVS の酸塩基曲線の Δ_{H_2} からなんらの仮定もなく各々の pH に対する K_a と K_i を同時に決定することは困難である. GC は糖鎖に一つのアミノ基しか存在しないため, その解離基間距離が長いので合成高分子などと比べて高分子上の電荷密度が低い. そのため, イオン化率に対する定数の変化は比較的小さく, イオン化率の広い領域においてほぼ直線的である. このことは, 集合体を形成しても, GC のアミノ基に大きな K_a の変化が見られないものと推察される. そこで, 著者らは, 塩濃度と pH の条件が同じならば K_a は集合体を形成しても GC だけを測定したときの K_a と同様になるものと仮定して, 3.1 で求めた K_a の結果をそのまま用いた.

この際, イオン化率がほぼ 0 になるとき, すなわ

ち, pH 7.5 以上では K_a が一定となる. 従って pH 7.5 以上で算出される生成定数は高分子上の電荷がほとんど変化していないとき得られる生成定数と考えられる. 塩濃度の増加により pH に対する高分子電解質集合体の反応率は低下するが, pH 7.5 までのそれぞれの反応率は GC-PVS で 90~50% であり, GC-DBS で 80~50% である. 特に塩濃度の低いときには反応率が 90% や 80% まで GC がほとんど荷電していないと考えられる. そこで, 得られた大部分の生成定数は, 高分子上の荷電による GC の構造変化を受けない領域で算出された定数であると思われる.

4.2 線形格子モデルによる集合体の解析

線形格子モデルは, 生体高分子のコイル-ヘリックス転移に関する理論²¹⁾を展開して ポリペプチドへの色素結合²²⁾や界面活性剤²³⁾の結合の挙動解析に応用された方法である. このモデルによれば, 結合定数 (K) と協同性パラメーター (u) から式 (7) を用いてそれらの結合挙動の解析が可能である.

$$\beta = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{K_u [A] - 1}{\sqrt{(1 - K_u [A])^2 + 4K [A]}} \right) \quad (7)$$

そこで, この線形格子モデルを更に拡張して高分子電解質間の集合体の解析に適用した. すなわち, 高分子電解質上の電荷を持つ反応基濃度 $[A]$ に対する反応率 β として式 (7) を用いた.

K_i を算出したときのように K_a を仮定して計算したときの酸型 GC の濃度に対する PVS の反応率を Fig. 7 に示す. $1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ の塩濃度のときの反応率は $\log [\text{GCH}^+]$ に対してなだらかに増加している. そのときの Fig. 7 の実線は, $\log K = 6.2$, $u = 1$ としたときのものである. この場合, 式 (7) は式 (8) のように変換でき, Langmuir の等温吸着曲線に相当する.

$$\beta = \frac{K [A]}{1 + K [A]} \quad (8)$$

すなわち, GC の個々の反応基の結合力が反応率に無関係である. このことは, 高分子電解質とその集合体が常に一定した条件環境を維持して反応していることを示す.

一方, PVS の塩濃度が増加すると酸型 GC の濃度が大きくなってから反応率が増加しはじめ, 又, その曲線の立ち上がりが鋭くなる. この立ち上がる位置が酸型 GC の高濃度側にずれることは, 共存塩によってクーロン力が遮へいされ, イオン会合反応が起こりにくくなる

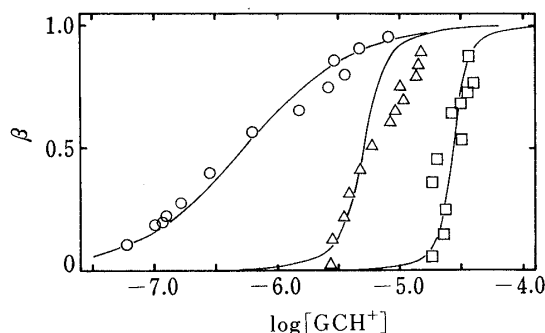


Fig. 7 Binding Isotherms, degree of reaction ratio (β) vs. $\log [\text{GCH}^+]$ for glycolchitosan with poly-(vinyl sulfate)

Concentration of sodium chloride: $\bigcirc$, $1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$; $\triangle$, $5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$; $\square$, $5 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$. Solid lines: calculated isotherm from Eq. 7 with $\log K_i = 6.2$ and $u = 1$ for $1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl, $\log K_i = 4.0$ and $u = 20$ for $5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl, $\log K_i = 2.9$ and $u = 50$ for $5 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl, respectively.

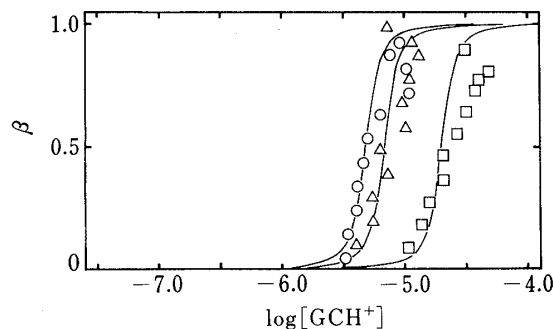


Fig. 8 Binding Isotherms, degree of reaction ratio (β) vs. $\log [\text{GCH}^+]$ for glycolchitosan with dodecylbenzene sulfonate

Concentration of sodium chloride: $\bigcirc$, $1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$; $\triangle$, $5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$; $\square$, $5 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$. Solid lines: calculated isotherm from Eq. 7 with $\log K_i = 3.6$ and $u = 50$ for $1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl, $\log K_i = 3.5$ and $u = 50$ for $5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl, $\log K_i = 3.0$ and $u = 50$ for $5 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl, respectively.

ためである。又、その曲線の立ち上がりが急になるのは、集合体形成がその反応率とともに促進されるためであると解釈できる。

次に、GC-DBS の反応率曲線を Fig. 8 に示す。DBS の反応率曲線は PVS の場合と異なり、塩濃度が低くても曲線の立ち上がりが鋭い。このことに関して、まず DBS 自身のミセル形成が集合体形成を抑制すると考えることもできるが、定数を算出した実験試料濃度は DBS の臨界ミセル濃度²⁴⁾ ($1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ 以上, 25°C) より低い。既に、イオン性界面活性剤の高分子に対する結合で言われているように¹⁵⁾、DBS が個々に結合するのではなく、DBS の協同性が働く条件になって結合しはじめるためであると解釈できる。

4・3 コロイド滴定の定量性の検討

生成定数を算出した 5×10^{-4} 当量の試料濃度はまさに通常行われるコロイド滴定領域内である。そこで GC と PVS で得られたほぼ一定の K_i 値をこれまで報告されているコロイド滴定の結果から評価した。Fig. 5 の結果は pH 5 で反応率が 100% になることを示し、pH 5 以下でコロイド滴定値が一定になる結果⁵⁾⁶⁾と一致する。ところが、GC 濃度 5×10^{-4} 当量のものが当量の PVS と 99% 以上反応するには、GC がすべて $\text{R}_1\text{-NH}_3^+$ になっていても生成定数は $\log K_i = 7.3$ 以上必要となる。しかし、低塩濃度で得られる一定の生成定数 ($\log K_i = 6.2$) はそれより 10 倍以上小さい。これま

でコロイド滴定でその定量性が十分に確認されてきた GC-PVS の滴定が、その本質滴定誤差²⁵⁾を考慮すると、困難な滴定ということになってしまう。

これらの不一致は、高分子電解質集合体形成時に見られる凝集作用に関係していると考えられる。コロイド滴定では当量点付近で凝結が観測される。すなわち、当量点付近で起こる凝結力はそれまでの集合体の構造を大きく変化させ、100% の反応率まで高められるものと考えられる。低塩濃度下で GC-PVS の生成定数 $\log K_i = 6.2$ が 7.3 以上になるとすると、その状態変化の自由エネルギー変化は -6.3 kJ mol^{-1} 以上に相当する。類似の現象は陽イオン界面活性剤と陰イオン界面活性剤のイオン会合体でも見られ、このような凝結によるエネルギー変化が反応熱として観測されている²⁶⁾。

本研究での凝結前後における沈殿の形態を比較すると、pH の高いところで得られる沈殿は綿状で、pH の低いところで得られる凝結後の沈殿は塊状であった。高分子電解質の多くは対イオンをその近傍に引きつけている (対イオン凝集)。そのため、100% に達していない集合体において PVS 中の反応していない硫酸基は依然として Na イオンを近傍に引きつけているものと考えられる。これらのことから、凝結による集合体の変化は、集合体内からの無機塩の排除を伴う水和相の分離にあると思われる。

そこで本研究での高分子電解質集合体反応のモデルを Fig. 9 に示す。pH が高いとき GC は荷電していない

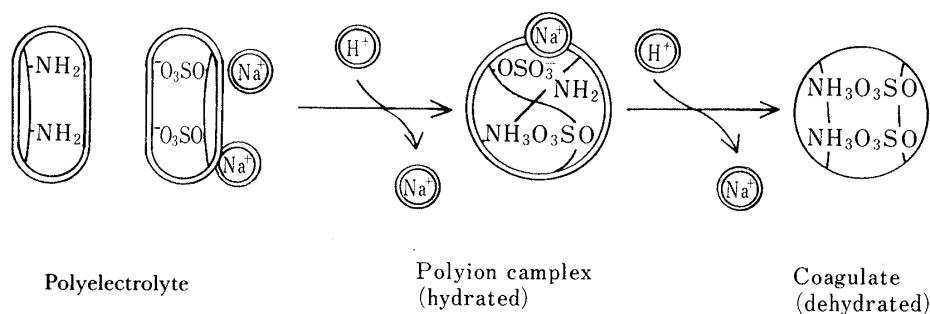


Fig. 9 Model of polyelectrolyte aggregate reaction

め PVS と反応しない。このとき、それぞれの高分子は水和しており、PVS の近傍に Na イオンが存在すると考えられる。次に pH が低くなると水素イオンがアミノ基に結合し GC の一部が荷電し、PVS と反応する。そのとき、GC のアミノ基と結合していない PVS の硫酸基は依然として Na イオンを近傍に引きつけており、集合体は水和したままであると考えられる。更に pH が低下すると、GC のアミノ基すべてが荷電し、当量の PVS と凝結する。その際、PVS の近傍にあった Na イオンが抜けて、集合体の水和相もなくなると思われる。以上、本研究での高分子電解質集合体の反応は水素イオン濃度に依存して進行するが、滴定剤の滴加量により反応が進行するコロイド滴定においても凝結前後で Fig. 9 と同様のことが起きているものと考えられる。

一方、塩濃度が高いときや試料濃度が濃いときには、コロイド滴定は定量的な結果が得られない。本研究でもその反応率は 100% に達しなかった。このことは、無機イオンが多く存在するためにクーロン力が遮断され K_f が小さくなることが一つの原因である。又、当量点付近で起こる凝結を考慮すると、急激な凝結時に無機イオンを取り込んで電荷を中和して沈殿してしまうこともその原因の一つにあげられる。

(1992 年 9 月, 日本分析化学会第 41 年会及び
1994 年 6 月, 第 55 回分析化学討論会において一部発表)

文 献

- 1) 寺山 宏: 化学の研究, 第 1 集, p. 75 (1948).
- 2) 千手諒一: “コロイド滴定法”, (1969), (南江堂).
- 3) K. Toei: *Anal. Sci.*, **3**, 479 (1987).
- 4) 喜納兼勇, 田村加代子, 石橋信彦: *分析機器*, **14**, 551 (1975).
- 5) K. Toei, T. Kohara: *Anal. Chim. Acta*, **83**, 59 (1976).
- 6) K. Toei, M. Sawada: *Anal. Chem. Acta*, **89**, 383 (1977).

- 7) T. Hattori, T. Kawanishi, M. Kato: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **67**, 405 (1994).
- 8) 桐栄恭二, 河田 清: *分析化学*, **21**, 1510 (1972).
- 9) 土田英俊: “機能性高分子”, 高分子学会編, 高分子実験学第 7 巻, p. 489 (1974), (共立出版).
土田英俊: “高分子集合体”, 高分子錯体一機能と応用 5, (1983), (学会出版センター).
- 10) E. Tsuchida, Y. Osada: *Makromol. Chem.*, **175**, 593 (1974).
- 11) 桐栄恭二, 財津剛久: *分析化学*, **31**, 543 (1982).
- 12) R. Senju: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **26**, 143 (1953).
- 13) 服部敏明, 下山典克: 旭川工業高等専門学校研究報文, **26**, 101 (1989).
- 14) 服部敏明, 佐藤成彦, 加藤正直: 日本分析化学会第 39 年会講演要旨集, p. 559 (1990).
- 15) 早川勝光, J. C. T. Kwak: *表面*, **23**, 169 (1985).
- 16) 沖増 哲: *農化*, **30**, 36 (1956).
- 17) M. Kurata, Y. Tsunashima: “*Polymer Handbook*”, 3rd Ed., Edited by J. Brandrup, E. H. Immergut, p. VII/13, (1989), (John Wiley & Sons, New York).
- 18) 須貝新太郎, 新田勝利: “高分子電解質”, 高分子学会編, 高分子実験学第 13 巻, p. 41 (1978), (共立出版).
- 19) 田中浩雄: *紙パルプ技術協会誌*, **37**, 75 (1983).
- 20) Z. Tamura, M. Miyazaki, T. Suzuki: *Chem. Pharm. Bull.*, **13**, 330 (1965).
- 21) B. H. Zimm, J. K. Bragg: *J. Chem. Phys.*, **31**, 526 (1959).
- 22) G. Schwarz: *Eur. J. Biochem.*, **12**, 442 (1970); G. Schwarz, S. Klose, W. Balthasar: *Eur. J. Biochem.*, **12**, 454 (1970).
- 23) I. Satake, J. T. Yang: *Biopolymers*, **15**, 2263 (1976).
- 24) 日本化学会編: “化学便覧 改訂 2 版, 基礎編 II” p. 646 (1975), (丸善).
- 25) 康 智三, 吉田 稔共訳: “実験定量分析化学”, p. 150, (1976), (培風館); {E. Grunwald, L. T. Krishnbaum: “*Introduction to Quantitative Chemical Analysis*” (1972), (Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs)}.
- 26) T. Hattori, H. Yoshida: *Anal. Sci.*, **2**, 209 (1986).



The stoichiometric accuracy and formation constants of colloidal titration: Polyelectrolyte aggregate reaction of glycolchitosan-poly(vinyl sulfate) and glycolchitosan-dodecylbenzene sulfonate. Toshiaki HATTORI, Sadao HATTORI, and Masanao KATO, (Research Center for Chemometrics, Toyohashi University of Technology, 1-1 Hibarigaoka, Tempaku-cho, Toyohashi-shi, Aichi 441)

The formation constants of glycolchitosan-poly (vinyl sulfate) (GC-PVS) and glycolchitosan-dodecylbenzene sulfonate (GC-DBS) were determined by pH measurement. Their reactions were analyzed by an expansive application of the Zimm-Bragg model. When the concentration of coexisting salt (NaCl) was low, the apparent formation constant of GC-PVS was independent of pH and the reaction ratio, except for the coagulation region near 100% of the reaction ratio. In spite of the reaction between the two polymers, the reaction conditions did not change over a wide range of the reaction ratio. With increasing concentrations of coexisting salt, the formation constant varied with pH and the reaction ratio, and the ion-association reaction was depressed. On the other hand, the apparent formation constant of GC-DBS varied and was smaller than that of GC-PVS. It was considered that DBS did not bind alone to GC, but rather reacted with GC as an aggregate. The stoichiometry of colloidal titration of GC-PVS was estimated using the formation constant, $\log K_i = 6.2$, in which the total concentrations of GC and PVS are 5×10^{-4} equiv (chemical equivalent per dm^{-3}), respectively. The value of the formation constant was far smaller than a sufficient value consistent with the result of the colloidal titration of GC-PVS. The inconsistency was made up by considering the coagulation which occurred near 100% of reaction ratio. That is, the stoichiometric accuracy of the colloidal titration may be due to the coagulation of a polyelectrolyte complex with removal of coexisting ions and dehydration.

(Received May 9, 1994)

Keyword phrases

colloidal titration; polyelectrolyte aggregate reaction; polyion complex; formation constant of glycolchitosan-poly (vinyl sulfate); formation constant of glycolchitosan-dodecylbenzene sulfonate.