較的分子量の大きな不飽和度の高い脂肪酸からなるグリセリドの方が、不飽和度が低く分子量の小さい脂肪酸からなるグリセリドより産卵準備のために利用される率がやや多いために起るのではなからうか。また、不ケン化物含有率の増大する傾向にあるのは、グリセリドの代謝消耗による残存脂肪の減少に比べ、不ケン化物の消耗が少ないからではないかと思われる。

III. 総 括

3月、4月上旬、6月に関東南部で漁獲された、ほぼ一定体重の4尾のブリの各部普通肉、血合肉、各種器官に含有されるエーテル可溶性脂肪の一般性状を測定し、これら脂肪の性状の体部位による相違ならびに含油率を比較して時期的変化を検討した。すなわち、産卵期が近づくにつれ、含油率や蓄積脂肪の特性がどのように変化するかを研究した。得られた結果を簡単にまとめるとつぎのようになる。

幽門垂、肝臓、ヒ臓、普通肉に含有される脂肪は産卵

期が近づくに従って減少するので貯蔵脂肪が主であると考えられ、産卵準備のために大いに消費されるが、心臓、眼球、血合肉の脂肪は時期的に含油率の相違がなく、組織脂肪が主であると考えられ、生殖器の成熟に利用されないものと思われる。また、頭部、舌、エラ、消化管、タンノウの含有脂肪は冬から春にかけていくぶん減少しているので産卵準備のために、いくらかは利用されるものと思われる。

また、産卵期に近づくにつれ、残存脂肪の酸価、ケン化価、不ケン化物含有率がとなり、ヨウ素価が減少する傾向にある。

(昭和 33 年 1 月 17 日受理)

文 献

- 1) 谷村, 水産講習所試験報告, **15**, 37 (1920)
- 2) 深山, 小坂部, 日水産, **9**, 16 (1940)
- 3) 辻本, 海産動物油 (丸善東京), p. 235-6 (1926)
- 4) 露木, 日水産, **22**, 490 (1956); **22**, 495 (1956); 日大農獣医学部学術研究報告, **7**, 1 (1957); **8**, 1 (1958)

界面活性剤分析法の研究 (第4報)

キレート滴定による界面活性剤の新半微量容量分析法 “キレート滴定・カチオン交換”法 (EBT-DTPA法およびメタルフタレイン-DTPA 法)

原 田 哲 彌*・木 村 和 三 郎*

Studies on the Analysis of Surface Active Agents. IV. A New Semimicro Volumetric Determination of Surface Active Agents by Chelatometry. “Chelatometry-Cation Exchange” Method (“EBT-DTPA” Method and “Metalphthalein-DTPA” Method)

Tetsuya HARADA and Wasaburō KIMURA

I. 緒 論

1947 年 Schwarzenbach および Ackermann¹⁾によりエチレンジアミン四酢酸(EDTA)がキレート試薬として用いられて以来、N, N'-エチレンジアミン二酢酸²⁾, N, N'-エチレンジアミン二酢酸-二プロピオン酸³⁾, N, N'-

エチレンジアミン二プロピオン酸³⁾, N, N'-エチレンジアミン四プロピオン酸³⁾およびN-ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸⁴⁾などのエチレンジアミン誘導体をはじめとする多数のキレート試薬^{5), 6), 7)}が合成され、各種金属イオンとのキレート錯塩生成反応が研究された。

最近 Geigy より新キレート化合物、ジエチレントリアミン五酢酸 (DTPA) およびその五ナトリウム塩(Na₅-DTPA) が合成市販され、Ryskiewicz⁸⁾および Wänninen⁹⁾は DTPA および EDTA と各種金属イオンとの

* 名古屋大学工学部応用化学教室 (名古屋市千種区不老町) Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Nagoya University.

キレート生成反応を比較研究し、DTPA が EDTA に比し、バリウム、ストロンチウムなどのアルカリ土類金属と選択的に強いキレート生成反応を示すことを見出した。

Wänninen¹⁰⁾ はバリウムおよび無機硫酸塩のキレート滴定に、新キレート試薬 DTPA の適用を検討し、Mg-DTPA 共存下に EBT 指示薬で明確な終点の得られることを見出した。しかし硫酸塩水溶液に一定過剰の塩化バリウムを加えて硫酸バリウムを沈殿させ、過剰のバリウムイオンを DTPA 試薬で逆滴定するキレート滴定を水溶液中で行うときには、硫酸バリウム沈殿が一部 DTPA と反応し、Ba-DTPA 錯塩として溶解するため、低い分析結果を与える。この欠点を除くため、滴定に先立って硫酸バリウム沈殿をロ去するか、または被滴定液にエタノールを添加する方法がとられたが、多量のエタノールを添加するときは、塩化バリウムが共沈し、高い分析結果を示すことが報告された。

前報^{11), 12), 13)} で著者らは界面活性有機スルホン酸および硫酸エステルのバリウム塩は硫酸バリウムが EDTA と反応しないのに反し、これと迅速定量的に反応することおよび無機硫酸塩類は、アニオン活性剤、ノニオン活性剤の存在においても、定量的にバリウムイオンと反応することを見出し、キレート滴定とカチオン交換の組合わせによるアニオン活性剤および共存無機硫酸塩の新容量分析法“キレート滴定・カチオン交換”法を創案し、第1報¹¹⁾のキレート滴定剤として EDTA、滴定指示薬として EBT を用い、滴定終点を明確にする手段として、Zn-EDTA および Mg-EDTA を添加する“EBT-EDTA”法、第2報のキレート試薬として EDTA、指示薬としてメタルフタレイン-ナフトールグリーンB 混合指示薬を用いる“メタルフタレイン-EDTA”法はいずれもアニオン活性剤の分析に応用して好結果を得ることを明らかにした。また硫酸塩沈殿の最適条件を検討し、アニオン活性剤の影響を避けるため、滴定をイソプロパノール水溶液中で行い、硫酸根沈殿剤としては塩化バリウムまたは過塩素酸バリウムを用い、特にイソプロパノール水溶液に易溶性の過塩素酸バリウムが最適であることを見出した。

本研究において、著者らはキレート試薬として、第1報¹¹⁾“キレート滴定・カチオン交換”法 (EBT-EDTA法) における EDTA の代りに DTPA の適用を検討し、EBT 指示薬を用い、Mg-DTPA 添加の下に、DTPA 試薬で滴定することにより、EBT-EDTA 法より明確なキレート滴定終点の得られること、また硫酸塩沈殿剤として過塩素酸バリウムを用い、イソプロパノール水溶液中で滴定することにより、アニオン活性剤の影響、硫酸バ

リウムと DTPA との反応、沈殿剤バリウム塩の共沈の影響を除去しうることを見出した。この事実に基づき、アニオン活性剤および共存無機硫酸塩の新容量分析法“キレート滴定・カチオン交換”法 (EBT-DTPA 法) を創案し、アニオン活性剤の分析に好結果を得た。

またバリウムおよび硫酸塩類の DTPA 滴定指示薬としてメタルフタレインを用いるキレート滴定法についてはこれまで報告されていない。著者らはバリウムおよび有機、無機硫酸塩類の DTPA によるキレート滴定にメタルフタレイン指示薬の応用を検討し、アニオン活性剤および共存無機硫酸塩の新半微量容量分析法“キレート滴定・カチオン交換”法 (メタルフタレイン-DTPA 法) を創案した。本法の滴定終点はメタルフタレイン-EDTA 法よりも明確である。

II. 実 験

“キレート滴定・カチオン交換”法 (EBT-DTPA 法)

A. 分析操作

1. カチオン交換
2. アルカリ滴定 (全酸価測定)
3. 塩化物定量

以上 1~3 の操作は第1報¹¹⁾および第2報¹²⁾と同様である。

4. キレート滴定 (無機硫酸塩の定量) 第1報、EBT-EDTA 法¹¹⁾では硫酸塩沈殿剤として BaCl₂ を用い、沈殿熟成のため酸性煮沸を行ったが、本法では第2報¹²⁾と同様、沈殿剤として Ba(ClO₄)₂ を用い酸性煮沸処理を省略した。本 EBT-DTPA 法に用いる試薬および器具は、第2報¹²⁾で用いた M/100 Ba (ClO₄)₂ および後述の M/100 DTPA、M/100 Mg-DTPA 以外は第1報¹¹⁾で用いたものと同じである。

カチオン交換後の験体溶液 100 ml より 40 ml をとり、HCl (1:1) 5 滴を加えたのち、M/100 Ba (ClO₄)₂ 20 ml をよくかきまぜながら滴下し、なお 1 min よくかきまぜたのち静置する。5~10 min 放置後、炭酸塩を含まない約 1 N NaOH で中和し、イソプロパノール 40 ml、EBT 指示薬数滴、M/100 Mg-DTPA 5 ml、NH₄Cl-NH₄OH 緩衝液 (pH 10) 2 ml を加え、M/100 DTPA 滴定液で青変するまで滴定する (4 ml)。終点付近ではよくかきまぜながら、5~10 sec 間隔で滴下する。

カチオン交換後のイソプロパノール水溶液 (30%) 40 ml につき、同様に空試験を行う (B ml)。

なお、験体ひょう取量を約 4 倍とし、キレート滴定にカチオン交換後の験体溶液 100 ml 中 10 ml を供試すれば、キレート滴定におけるイソプロパノール使用量を 1/4 の 10 ml に縮小することもできる。(被滴定液中のイソプロパノール濃度は約 50% とする)。

M/100 DTPA 滴定液 ジエチレントリアミン五酢酸

(DTPA) 工業製品 “CHEL 330 Acid” (Geigy)* 3.93 g, 粒状 NaOH 1.2 g を蒸留水 1 l に溶かす。本滴定法の力価は第1報¹¹⁾の Budéšínský シピリド・ジnkチオシアネート法により標定する。

M/100 Mg-DTPA 溶液 結晶硝酸マグネシウム $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.64 g を蒸留水 100 ml に溶かし、これに DTPA 工業製品 “CHEL 330 Acid” 1 g, 粒状 NaOH 0.3 g を蒸留水 100 ml に溶かした溶液を約 90 ml 加えたのち、磁製点滴板上に EBT 指示薬半滴、 $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_4\text{OH}$ 緩衝液 (pH 10) 1 滴、蒸留水 3 滴を加えたものを外部指示薬として、DTPA 溶液の残部を $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ -DTPA 混合溶液に滴下し、各滴下ごとに、溶液 1 滴をとり外部指示薬との反応を調べながら、このようにして指示薬が赤変しなくなる点まで加える。つぎに蒸留水で全量を 250 ml とする。

B. 計算

e = 試料ひょう取量 (mg)

$a = N/50$ NaOH 滴定数 (ml)

$b = N/50$ AgNO_3 滴定数 (ml)

A = 本試験における M/100 DTPA 滴定数 (ml)

B = 空試験における M/100 DTPA 滴定数 (ml)

M = アニオン活性剤分子量

x = アニオン活性剤有効成分 (%)

y = 硫酸ナトリウム Na_2SO_4 (%)

z = 塩化ナトリウム NaCl (%)

とすれば

$$x = 5[(a-b) - (B-A)]M/e$$

$$y = 5(B-A) \cdot 142.1/e$$

$$z = 5b \cdot 58.45/e$$

あるいは

$$\log x = 0.69897 + \log[(a-b) - (B-A)]$$

$$+ \log M - \log e$$

$$\log y = 2.85143 + \log(B-A) - \log e$$

$$\log z = 2.46575 + \log b - \log e$$

アニオン活性剤の平均分子量未知の場合には、半微量 μ -トルイジン法によるか、または有効成分のカチオン交換・アルカリ滴定による酸価の測定により求める。有効成分は n -ブタノール液-液抽出法その他により分離する。

* DTPA は “CHEL 330 Acid” (DTPA として 98% 以上) および “CHEL 330” (ジエチレントリアミン五酢酸五ナトリウム塩 Na_5 -DTPA 38%) が Geigy Industrial Chemicals, Division of Geigy Chemical Corporation, Saw Mill River Road, Ardsley, New York, N.Y., U.S.A. より市販され、Jardine Matheson & Co., (Japan) Ltd., (東京都千代田区内幸町 2, 富国生命ビル内) より輸入される。

また、最近同仁薬化学研究所より DTPA が “ドータイト DTPA” として試作販売されているが著者は後者については、未だ検討していない。

“キレート滴定・カチオン交換”法 (メタルフタレイン-DTPA 法)

A. 分析操作

1. カチオン交換

2. アルカリ滴定 (全酸価測定)

3. 塩化物定量

以上 1~3 の操作は第1報¹¹⁾, 第2報¹²⁾および前述の EBT-DTPA 法と同様である。

4. キレート滴定 (無機硫酸塩の定量) M/100 DTPA を M/100 EDTA の代りに用いる以外は、第2報メタルフタレイン-EDTA 法¹²⁾と同じである。

B. 計算

e = 試料ひょう取量 (mg)

$a = N/50$ NaOH 滴定数 (ml)

$b = N/50$ AgNO_3 滴定数 (ml)

$A = M/100$ BaCl_2 または $M/100$ $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ 滴定数 (ml)

$B = M/100$ DTPA 滴定数 (ml)

M = アニオン活性剤分子量

x = アニオン活性剤有効成分 (%)

y = 硫酸ナトリウム Na_2SO_4 (%)

z = 塩化ナトリウム NaCl (%)

とすれば

$$x = 5[(a-b) - (A-B)]M/e$$

$$y = 5(A-B) \cdot 142.1/e$$

$$z = 5b \cdot 58.45/e$$

あるいは

$$\log x = 0.69897 + \log[(a-b) - (A-B)]$$

$$+ \log M - \log e$$

$$\log y = 2.85143 + \log(A-B) - \log e$$

$$\log z = 2.46575 + \log b - \log e$$

C. 実験結果および考察

1. EBT-DTPA 法におけるキレート滴定最適条件の検討 本 EBT-DTPA 法におけるキレート滴定最適条件を決定するため、(1) 沈殿剤バリウム化合物、(2) Mg-DTPA 添加による終点の改良、(3) 被滴定液中のイソプロパノール濃度などにつき検討した(表-1)。この結果、

(1) 沈殿剤バリウム化合物としては、本分析法では 50% イソプロパノール水溶液中で滴定するとき、 BaCl_2 沈殿剤の共沈のため、無機硫酸塩滴定値はいくぶん高い値を示すが、 $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ を用いれば結果は良好である。

(2) Ba の滴定に EBT 指示薬を用いるときは、終点は明確でないが、被滴定液に Mg, Zn などの添加により明確な終点が得られる。さらに Zn-DTPA および Mg-DTPA 添加の終点を比較したところ、EDTA 滴定のときと反対に、DTPA 滴定ではわずかに、Mg-DTPA 添加の方が終点は明確で、M/100 Mg-DTPA 3 ml 以上

の添加で明確な終点が得られ、前報、EBT-EDTA 法よりも、この終点は明瞭であった。

(3) 被滴定液中のイソプロパノール濃度は分析結果に重要な影響を示し、水溶液中で滴定を行うときには、アニオン活性剤不存のときも低い分析値を示す。これは沈殿した BaSO_4 の一部が Ba-DTPA として溶解するためと考えられる。しかし被滴定液にイソプロパノール 30% 以上を加えれば、アニオン活性剤の共存に無関係に BaSO_4 の沈殿が完成して定量値を示す。

以上検討の結果、本 EBT-DTPA 法では沈殿剤として、 $\text{M}/100 \text{ Ba}(\text{ClO}_4)_2$ を使い、EBT 指示薬による滴定終点の改良には Mg-DTPA 5 ml 以上を添加し、被滴定液中のイソプロパノール濃度は 50% とした。

2. メタルフタレイン-DTPA 法による各種無機硫酸塩の定量 無機硫酸塩として、 Na_2SO_4 、 K_2SO_4 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ の三種につき、沈殿剤バリウム塩として $\text{M}/100 \text{ Ba}$

Cl_2 および $\text{M}/100 \text{ Ba}(\text{ClO}_4)_2$ を使い、本メタルフタレイン-DTPA 法で分析を試みた結果は、表-2 に示すとおり、実験値は計算値とよく一致した。前述のEBT-DTPA 法では無機硫酸塩のキレート滴定方式に空試験を併用する逆滴定法を採用したが、本メタルフタレイン-DTPA 法では、第2報メタルフタレイン-EDTA 法¹²⁾と同様に空試験および Mg-DTPA 添加を省略した複逆滴定法をとった。EBT-DTPA 法では BaCl_2 沈殿剤としては不適當で共沈のため、高い分析値を示したのに反し、複逆滴定方式では共沈を示さず、 BaCl_2 および $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ のいずれも用いることを認めた。

3. ノニオン活性剤の影響 前報、第1報～第3報と同様、本 EBT-DTPA 法およびメタルフタレイン-DTPA 法にノニオン活性剤の共存は、表-3 および表-4 に示すように妨害を示さない。

4. 各種アニオン活性剤を純粹合成し、これと無機硫

表-1 無機硫酸塩のキレート滴定 (EBT-DTPA 法) におけるアニオン活性剤、 Mg-DTPA 添加量、被滴定液中のイソプロパノール濃度および硫酸塩沈殿剤-バリウム化合物の影響

Na_2SO_4 (1) 供試量 (mg)	アニオン活性剤(2) 供試量 (mg)	Mg-DTPA 添加量 (ml)	被滴定液中 イソプロパノール 濃度 %	$\text{M}/100 \text{ DTPA}$ 滴定差 ($B-A$)(ml)	Na_2SO_4 実測 (mg)	硫酸塩 沈殿剤	滴定終点
56.8	0	5	0	7.101	50.4	$\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$	明 確
"	512.0	"	0	6.380	48.2	"	"
"	0	"	20	7.986	57.7	"	"
"	0	"	50	7.998	56.8	"	"
"	0	"	70	8.001	56.8	"	"
"	512.0	"	30	7.978	56.7	"	"
"	"	0	50	8.58	61.0	"	不 明 確
"	"	1	"	8.160	58.0	"	"
"	"	3	"	8.004	56.8	"	明 確
"	"	5	"	7.976	56.7	"	"
"	"	20	"	7.998	56.8	"	"
"	"	5	"	8.071	57.3	BaCl_2	"

(1) Na_2SO_4 100.0%

(2) アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム工業製品 *n*-ブタノール抽出物 分子量 362, SO_4 0.00%

表-2 メタルフタレイン-DTPA 法による各種無機硫酸塩の定量

無 機 硫 酸 塩 供 試 量 (mg)	M/100 Ba塩 滴定数 (A) (ml)	M/100 DTPA 滴定数 (B) (ml)	M/100 キレート滴定差 (A-B)	
			実 測	計 算
Na ₂ SO ₄ 14.21	25.34*	15.32	10.02	10.00
“ “	20.48*	10.38	10.10	“
“ “	21.04**	11.07	9.97	“
“ “	21.16**	10.15	10.01	“
K ₂ SO ₄ 17.45	21.46**	11.44	10.02	10.01
“ “	20.97**	11.00	9.97	“
(NH ₄) ₂ SO ₄ 13.21	20.42**	10.40	10.02	10.00
“ “	20.01**	10.03	9.98	“

* $\text{M}/100 \text{ BaCl}_2$ 滴定

** $\text{M}/100 \text{ Ba}(\text{ClO}_4)_2$ 滴定

表-3 キレート滴定・カチオン交換法 (EBT-DTPA 法) による各種アニオン活性剤および共存無機硫酸塩の定量とノニオン活性剤の影響

アニオン活性剤有効成分 供試量 (mg)	Na ₂ SO ₄ (1) 供試量 (mg)	ノニオン活性剤(8) 供試量 (mg)	N/50 NaOH 滴定数 (a) (ml)	M/100 DTPA 滴定差 (B-A) (ml)	Na ₂ SO ₄ 実測 (mg)	アニオン 活性剤 実測 (mg)
Na-ABS(2) 72.4	28.4	101.2	7.989	3.986	28.3	72.4
" "	"	—	8.001	4.020	28.5	72.2
" "	"	—	7.960	3.990	28.4	72.1
Na-LS(3) 57.7	28.4	—	8.020	4.012	28.4	57.7
" "	"	68.4	8.005	4.023	28.5	57.6
Ma-MS(4) 60.0	28.4	—	8.004	3.980	28.3	60.3
Na-LMT(5) 68.7	28.4	—	7.960	3.994	28.4	68.3
" "	"	41.6	8.010	4.006	28.4	68.7
Na-DOSS(6) 88.9	28.4	—	8.037	4.021	28.5	89.1
" "	"	—	8.035	4.019	28.5	89.1
Na-S(7) 56.9	28.4	—	8.020	3.998	28.4	60.0

(1) Na₂SO₄ 100.0%(2) アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム工業製品 *n*-ブタノール抽出物 分子量 362, SO₄ 0.00%

(3) ラウリル硫酸ナトリウム 100.0%, S% : 計算 11.12, 実測 11.12, 11.10

(4) ミリスチルスルホン酸ナトリウム 100.0%, S% : 計算 10.40, 実測 10.37

(5) ラウリル-N-メチルタウリン 100.0%, S% : 計算 9.34, 実測 9.34, 9.33, N% : 計算 4.08, 実測 4.06, 4.08

(6) ジ-*n*-オクチルスルホコハク酸エステルナトリウム塩 99.20%

(7) ステアリン酸ナトリウム 99.92%

(8) ポリオキシエチレンラウリルエーテル (P̄ 15) 合成品

表-4 キレート滴定・カチオン交換法 (メタルフタレイン-DTPA 法) による各種アニオン活性剤および共存無機硫酸塩の定量とノニオン活性剤の影響

アニオン活性剤有効成分 供試量 (mg)	Na ₂ SO ₄ (1) 供試量 (mg)	ノニオン活性剤(8) 供試量 (mg)	N/50 NaOH 滴定数 (a) (ml)	M/100 キレート 滴定差 (A-B) (ml)	Na ₂ SO ₄ 実測 (mg)	アニオン 活性剤 実測 (mg)
Na-ABS(2) 72.4	28.4	—	8.002	3.987*	28.4	72.5
" "	"	101.2	8.010	4.019*	28.5	72.4
" "	"	—	7.992	3.980**	28.3	72.5
" "	"	101.2	8.003	4.006**	28.4	72.5
" "	"	"	7.964	3.995**	28.4	72.1
Na-LS(3) 57.7	28.4	—	8.038	4.026**	28.5	57.9
Na-MS(4) 60.0	28.4	—	8.012	4.019**	28.5	60.0
Na-LMT(5) 68.7	28.4	—	8.003	4.028**	28.6	68.6
Na-DOSS(6) 88.9	28.4	—	8.057	4.030**	28.6	89.2
Na-S(7) 56.9	28.4	—	8.019	4.014**	28.5	57.0

* M/100 BaCl₂ 滴定** M/100 Ba(ClO₄)₂ 滴定(1) Na₂SO₄ 100.0%(2) アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム工業製品 *n*-ブタノール抽出物, 分子量 362, SO₄ 0.00%

(3) ラウリル硫酸ナトリウム 100.0%, S% : 計算 11.12, 実測 11.12, 11.10

(4) ミリスチルスルホン酸ナトリウム 100.0%, S% : 計算 10.40, 実測 10.37

(5) ラウリル-N-メチルタウリン, 100.0%, S% : 計算 9.34, 実測 9.34, 9.33, N% : 計算 4.08, 実測 4.06, 4.08

(6) ジ-*n*-オクチルスルホコハク酸エステルナトリウム塩 99.20%

(7) ステアリン酸ナトリウム 99.92%

(8) ポリオキシエチレンラウリルエーテル (P̄ 15) 合成品

酸ナトリウムとの既知組成混合物を本法により分析した結果は表-3および表-4に示すとおり、EBT-DTPA 法およびメタルフタレイン-DTPA 法の両法とも実験値は計算値とよく一致し、本法の正確なことを立証した。

III. 総 括

1. アニオン活性剤および共存無機硫酸塩の半微量容量分析法“キレート滴定・カチオン交換”法^{(11), (12)}におけるキレート滴定剤として DTPA, キレート滴定指示薬として、EBT およびメタルフタレインを検討し、“EBT-DTPA” 法および“メタルフタレイン-DTPA” 法の両新分析法を創案した。

2. メタルフタレイン-DTPA 法は、無機硫酸塩類単独のキレート滴定法としてもすぐれていることを認めた。従来 DTPA を滴定剤、メタルフタレインを指示薬とする分析法は報告されていない。

3. EBT-DTPA 法では、滴定終点の改良、硫酸バリウム沈殿溶解の防止、沈殿剤バリウム塩の選択につき検討し、沈殿剤として $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ を用い、EBT 指示薬の滴定終点の改良には、 $\text{M}/100 \text{ Mg-DTPA}$ 3 ml 以上を添加し、硫酸バリウムの溶解およびアニオン活性剤の影響を避けるため、滴定を 50% イソプロパノール水溶液中で行い好結果を得た。

4. メタルフタレイン-DTPA 法では、第2報⁽¹²⁾と同様、空試験および Mg-DTPA 添加を省略した複逆滴定法を採用し、沈殿剤バリウム塩としては BaCl_2 , $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ を用いることを認めた。

5. ノニオン活性剤は両法を妨害しない。
6. 各種アニオン活性剤を純粋合成し、無機硫酸ナトリウムとの既知組成混合物を本法により分析した結果、両法とも、実験値はよく計算値と一致し、本法の正確なことを確証した。

(昭和 33 年 3 月 20 日受理)

文 献

- 1) G. Schwarzenbach, H. Ackermann, *Helv. Chim. Acta*, **30**, 1798 (1947)
- 2) S. Chaberek, Jr., A.E. Martell, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 6228 (1953)
- 3) R.C. Coutney, S. Chaberek, Jr., A.E. Martell, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 4814 (1953)
- 4) S. Chaberek, Jr., A.E. Martell, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 1477 (1955)
- 5) A.E. Martell, M. Calvin, “Chemistry of the Metal Chelate Compounds”, Printice-Hall Inc., New York, (1952)
- 6) G. Schwarzenbach, “Die Komplexometrische Titration”, Die chemische Analyse Bd. 45, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart (1955)
- 7) 団塚, 上野, 化学の領域, **12**, 45 (1958)
- 8) D. Ryskiewich, Geigy Industrial Chemicals Technical Bulletin “CHEL 330”
- 9) E. Wänninen, *Suomen Kemistilehti*, **B 28**, 146-52 (1955)
- 10) E. Wänninen, *Suomen Kemistilehti*, **B 29**, 184-8 (1956)
- 11) 原田, 木村, 本誌, **7**, 76-86 (1958)
- 12) 原田, 木村, 本誌, **7**, 142-9 (1958)
- 13) 原田, 木村, 本誌, **7**, 149-52 (1958)

界面活性剤分析法の研究 (第5報)

アニオン活性剤および共存無機硫酸塩の新半微量容量分析法 “キレート滴定・4-アミノ-4'-クロルジフェニル塩酸塩” 法

原 田 哲 彌*・木 村 和 三 郎*

Studies on the Analysis of Surface Active Agents. V.
A New Semimicro Volumetric Determination of Surface Active Agents by
“Chelatometry-4-Amino-4'-chlorodiphenyl Hydrochloride” Method

Tetsuya HARADA and Wasaburō KIMURA

* 名古屋大学工学部応用化学教室 (名古屋市千種区不老町) Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Nagoya University.

I. 緒 論

1934 年 Kling および Püschel¹⁾は Raschig の“ペ