コロイド滴定法は電解コロイドの電離基を測定する新しい滴定法で、1948年に寺山宏によって初めて創業されたものである。高分子に電離基（硫酸基、カルボキシル基、リン酸基、アミノ基など）を導入したり、あるいはそれを除去したりする反応の研究にはきわめて便利な方法である。発表当時は試薬の性能も不十分であり、また一部ではきびしい批判もあって、30年の歴史を有するにもかかわらずまだ一般にはなじみが薄い。しかし性能のよい試薬を使用すれば、高分子電解質の定量法としてこれほど簡便な方法はない。コロイド滴定にまだ経験のない方、あってもそれに不審をいだいておられる方々のためにあえてペンをとった次第である。滴定法の原理・精度、第三者の批判などをおりまぜながらその利点を紹介したい。

千 手 諒 一*

1. ま え が き

化学分析の手段・方法は近年めざましい発展を遂げ、とくにエレクトロニクスを応用した分析機器の発達によってその方法は一変し、昔ながらの滴定法は片すみに追いやられた感さえある。しかしビベツと三角フラスコだけで驚くべき性能を発揮する分析法のあることを忘れてはならない。それがここに紹介しようとするコロイド滴定法である。

コロイド滴定法は、1948年に寺山宏¹⁾によって初めて創案された高分子電解質の新しい定量法である。タンパク質やタンニンのような複雑な物質が即座に定量できるというので、その当時は大きな反響を呼んだ。しかし一部にはきびしい批判もあった。複雑な形状をしている高分子イオンが、化学量論的に反応するはずがないとか、滴定の終点が明りょうでないとかの理由でその後は立ち消えになってしまった。筆者もそれを追試したが、それはコロイド滴定法の原理が誤まっているのではなく、寺山のコロイド滴定試薬（キトザン）の重合度（約 20）^{*1} が低いために、その性能を十分発揮できなかったことによるのであって、高重合度

（400 以上）のキトザンさえ使用すれば、これほど正確で簡便な分析法はない。筆者らの報告²⁾ 以来コロイド滴定法は多くの研究者の注目を引くようになり、今では紙パルプ工業、食品工業など産業界で広く利用されている。とくに諸外国の研究者の評価は高く、コロイド滴定試薬^{*2} は今や世界の試薬として通用するまでになっている。出生地の本邦でなじみが浅いことはまことに遺憾なことである。コロイド滴定にまだ経験のない方、あってもそれに不審をいだいておられる方々の批判をこうとともに、コロイド滴定法を広く本邦の研究者に紹介する意味でペンをとった次第である。

2. 電解コロイド

一般にコロイド粒子は、正・負イオンのいずれかを吸着して電荷をもっている。しかし粒子の中にはそれ自体が解離基を有し、その電離によって電荷を帯びているものがある。このようなコロイドをとくに電解コロイドというが、その代表的なものが高分子電解質である。自然界には電解コロイドに属するものが非常に多い。昔から親水コロイドと呼ばれているものの中に

* Ryoichi SENJU 九州大学（農学部・812 福岡市東区箱崎）教授・農博
Colloid Titration

*1 寺山氏はキゼンをアルカリ溶融（67% NaOH で 150°C に加熱）してつくったキトザンを使用した。重合度は還元性末端基の測定法で約 20 である。実際はそれよりさらに小さいはずである。

*2 和光純薬工業株式会社（大阪市東区道修町 3 丁目 10 番地）でコロイド滴定試薬の一式を発売している。

第1表 電解コロイドの分類

	天 然 物	半成品	合 成 品
負コロイド	粘土, 植物粘質物 (寒天, アルギン 酸, おくら) ムコ 多糖類, タンニ ン, リグニンなど	多糖類のカルボキ シ誘導体. 二塩基 酸の半エステル誘導 体. リグニンスル ホン酸	アニオン界面活性剤 ポリアクリル酸 ポリスチレンスルホ ン酸 ポリビニル硫酸
正コロイド	クルベイン, サル ミン, アルカロイ ド	グリコール, キト ザン, アミノエチ ルセルロース, カ チオンデンプン	ポリエチレンイミン 高分子四級アンモニ ウム塩基, カチオン 高分子凝集剤

はこの高分子電解質が多い。また最近では人工の高分子電解質も多く現われてきた。第1表にそれらの一部をあげた。

これらの電解コロイドは構造も複雑で、従来からその分析は困難とされているものが多いが、それを即座に測定する方法がここに紹介するコロイド滴定法である。

3. コロイド滴定法の原理

コロイド粒子が安定に存在しうるのは、主としてその電荷によるものである。ゆえに電荷を失えばコロイド粒子は直ちに凝析する。コロイドの電荷を除去するには、互に反対の電荷を有するコロイドを添加するのが最も有効である。硫化ヒ素のような負コロイドは水酸化鉄の正コロイドにより凝析する。この原理は疎水コロイドのみならず、ミセルコロイドや分子コロイドにもよくあてはまる。タンニンはゼラチンやアルカロイドで、リグニンスルホン酸 (LSA と略す) は芳香族アミンでよく沈殿する。正・負のイオン界面活性剤も相互に反応して沈殿することは古くから知られて

千手諒一氏 昭和12年九州大学農学部農芸化学科卒業。卒業後5年間、三菱化成工業(株)黒崎工場に勤務、昭和19年九州大学木材研究所助教授、昭和34年九州大学農学部教授となり、現在林産学科木材化学工学の講座を担当している。この間天然高分子の研究に従事し、日本農芸化学会賞(1953)、日本林学会賞(1954)、パルプ技術協会賞(1954)、毎日新聞社学術奨励賞(1971)を受賞した。現在は“反応性多糖類の誘導体”の研究に従事。趣味は果樹栽培

いる。この正・負コロイドイオン間の反応を滴定分析に応用できないだろうか。これはだれしも考えることである。すなわち、負コロイドに過剰に正コロイドを加えて沈殿をつくり、残存する正コロイドをなんらかの方法で滴定することができないだろうか。しかしこの夢は長い間実現できなかった。

一般に容量分析において滴定法として利用しうる反応は、次の三つの条件を満たすものでなければならない。

1. 反応は化学量論的に進行し、かつ生成系の方へ一方的にかたよっていること
2. 反応はきわめて迅速であること
3. 反応の終点すなわち当量点は指示薬その他の方法で簡単に認知しうること

の三つである。酸 アルカリの中和反応は H^+ と OH^- の反応であるから、pH 指示薬を使用することによって上記の3条件を完全に満たすことができる。

しかし LSA と芳香族アミンの反応や、タンニンとアルカロイドの反応では、第1の条件すら満たすことはできない。芳香族アミンによる LSA の沈殿反応は、加えるアミンの量によって変化する。つまり両者の反応は化学量論的でない。また反応の当量点を認知する手段がないのも致命的であった。寺山は高分子イオンによるトルイジンブルー (TB と略す) のメタクロマジー^{*3}に関する研究から発想してこれをみごとに解決した。TB は第1図に示すように塩基性の色素で正コロイドには吸着されない。ゆえにグリコールキトザン (GCH と略す) やトリメチルアンモニウムキトザン (MGCH と略す) のような正コロイドの水溶液中では本来の鮮明な青色を呈しているが、負コロイドとくにポリビニル硫酸カリ (PVSK と略す) には直ちに吸着されて赤紫色に変化する。PVSK による TB のメタクロマジーはきわめて鋭敏で、 $1 \times 10^{-6}N$ という微量の PVSK の存在でもそれを明らかに確認することができる。ゆえに TB を指示薬に使用すれば、

第1図

^{*3} 色素が高分子イオンに吸着されて変色する現象をメタクロマジー (metachromasy) と呼ぶ。

第2図

正・負コロイドイオン間の反応も滴定に利用することができる。

すなわち試料コロイド（自然界には負コロイドが多い）の一定量を取り、それに過剰の正コロイド（GCH または MGCH）を添加して試料コロイドを定量的に沈殿させる。残存する正コロイドを PVSU で滴定すれば、逆に試料コロイドの量を測定することができる。分析の精度は沈殿剤として使用する正コロイドの性能によるのであるが、寺山は低重合度（20 以下）⁴¹ のキトザンを使用したので精度が悪く、きびしい批判を浴びることになった。しかし正コロイドとして筆者の GCH（重合度 600 以上）または MGCH を使用すれば、コロイド滴定はきわめて正確になる。N/500 といううすい場合でも滴定誤差は 0.3 % におさえることができるから、その精度は酸・アルカリ滴定にまさるとも劣らない。GCH と PVSU の基本反応をモデル化して示せば第2図のとおりである。

試料コロイドが正コロイドであれば PVSU で直接に滴定（直接滴定）できるが、試料が負コロイドの場合には前述のようにまず過剰の正コロイドを加えて沈殿をつくり、残存の正コロイドを PVSU で逆滴定して、間接的に試料コロイドの量を測定する。これを間接滴定という。負コロイドを正コロイドで直接滴定する方法は TB のメタクロマジーが鮮明でないからおすすめてできない。負コロイド、とくに弱酸のミセルコロイドの滴定は、それを GCH と PVSU の基本反応に振り替えて行なった方がはるかに精度がよい。滴定試薬の GCH、MGCH および PVSU の化学構造を

第3図に示す。

PVSU はポリビニルアルコール（重合度 2000）を硫酸エステル化してつくられたものである。GCH はキチンをグリコール化した後脱アセチル化してつくった高分子アミン（重合度 600 以上）、MGCH は GCH のアミノ基をヨウ化メチルで四級化した強電解型高分子アンモニウムである。いずれも市販品⁴²がある。

4. コロイドイオン間の反応は化学量論的である

コロイド滴定はコロイドイオン間の反応を利用する分析法であるから、反応が化学量論的であるか否かは重要な問題である。コロイド滴定法が発表された当時（1948～51）にはコロイドイオン間の反応が化学量論的であるということについては異論があった。鎖状高分子は溶液中では曲りくねった複雑な形状をしているから、それが当量的に結合するのはおかしいという見解の人もいた。アルギン酸（ポリウロン酸）のコロイド滴定が寺山のキトザンでかろうじてうまく（誤差 10%）いくのは、キトザンの重合度が小さいからであろうという意見の人さえもいたくらいである。しかし正・負コロイドイオン間の反応が当量的であるということは今日では疑う余地はないであろう。古い報告⁴³で恐縮であるが、GCH のアミノ基を Vanslyk 法と PVSU によるコロイド滴定法で測定した結果はそれぞれ 7.62 % と 7.70 % でよく一致する。LSA と GCH の沈殿物中のスルホン酸基とアミノ基も等モルである。LSA は複雑な構造をしている物質であるにもかかわらず、そのスルホン酸基が GCH のアミノ基と当量的に反応するという事実は貴重である。

高分子イオンが水溶液中で複雑な形状をとるのは真実であろう。しかしそれは高分子イオンが単独に存在する場合であって、反対電荷をもつ高分子イオンが添加されれば、その強い静電引力によって分子の形状が変化し、結合が当量的になってのもなにも不思議はな

第3図

第2表 電解コロイドの電離基当りの当量分子量

電解コロイド	化学式	電離基当りの 当量分子量	
		計算値	実測値
アルギニン酸	$C_6H_8O_6$	176	174
ベクチン酸	$C_6H_8O_6$	176	175
ラウリル硫酸 ナトリウム	$C_{12}H_{25}SO_4Na$	289	288
アルキルナフタ リンスルホン酸	$C_{10}H_{19}SO_3$	291	296
リグニンスルホ ン酸	—	—	380

い。しかし反応を生成系の方へ一方的に片寄らせるためには、少なくとも片方のコロイドだけは十分重合度の高い高分子イオンである必要がある。第2表は構造既知の電解コロイドについて筆者らがコロイド滴定法で求めた解離基あたりの当量分子量^{*4} (EW と略す)である。

実測値と計算値がよく一致していることは、コロイドイオン間の反応が当量的であることを実証するものであろう。

5. コロイド滴定の精度

コロイド滴定の精度は、GCH と PVSK の基本反応によることはもちろんであるが、間接滴定を行なう場合には、試料コロイドと沈殿剤として使用する正コロイドとの結合力もまた問題になる。たとえばタンニンにアルカロイド (正コロイド) を加えて沈殿をつくり、残存するアルカロイドを PVSK で滴定する場合には、一度当量点まで滴定しても次の交換反応が起こるので滴定の終点を決めることが困難である。

沈 殿 物

沈 殿

当量点を過ぎて滴下された PVSK は沈殿物中のアルカロイドと結合^{*5}してタンニンをスクイズアウト (Squeeze Out)するので、いくら PVSK を余分に滴下しても TB のメタクロマジーは見られない。極端な場合にはタンニンが全部スクイズアウトされたあとでないと TB の変色が起こらないということさえある。このような傾向はアニオン性界面活性剤 (ASAA と

^{*4} EW は GCH または MGCH と試料コロイドの反応で生成した沈殿を乾燥、秤量して実測したものである実測の詳細については拙著“コロイド滴定法” (南江堂) 49, (昭 44) を参照されたい。

^{*5} アルカロイドの PVSK との結合力はタンニンとのそれより強い。

第3表 グリコールキトザン (GcH) とトリパフラビンによるリグニンスルホン酸の沈殿性の比較

バルブ 排液の 希釈率 (倍)	排液 0.1ml 中のリグニ ン量 (μg)	沈殿の生成状況	
		GCH	トリパフ ラビン
100	100	強い沈殿を 生ずる	沈殿は肉眼 では見えな い
200	50	〃	ルーペでも 見えない
400	25	弱い沈殿	〃
1000	10	沈殿は肉眼で は見えない	〃

略す) をカチオン性の活性剤 (KSAA と略す) で沈殿させ、残存の KSAA を PVSK で滴定する場合にも見られる。KSAA は ASAA とよりも PVSK とより強く結合するからである。

ゆえにコロイド滴定の精度を上げるためには、使用する正コロイドはできるだけ高重合度なものを使用する必要がある。寺山のキトザン (重合度 20 以下) によるコロイド滴定法に対する一部の人の批判もそこに原因があるのであろう。重合度 400 以上の GCH または MGCH を使用すればその心配はない。GCH は他の負コロイドに対しては強い結合力をもっている。第3表は亜硫酸バルブ排液 (低分子量の LSA が多い) を 1~1000 倍に薄め、それに N/200 GCH を 1 滴加えたときの沈殿の生成状態を示したものである。1000 倍の希釈度でさえ沈殿の生成が肉眼でよく見られる。その鋭敏度はマイクログラム (μg) のオーダーである。LSA の沈殿剤としては従来トリパフラビン (芳香族アミンの一種) が最もすぐれているとされているが、GCH の性能はそれをはるかに上まわる。

コロイド滴定の精度については今さら論議するまでのことはないが、それを酸・アルカリ滴定の精度と比較してみよう。酸・アルカリ滴定の精度は、中和点における pH の変化に対し指示薬がどの程度鋭敏に応答してくれるかによって決まる。ゆえに空気中の CO_2 の影響なしに気軽にやれる規定液の濃度はせいぜい N/50 までである。しかしコロイド滴定では $1 \times 10^{-6} \text{N}$ の PVSK の存在までも TB のメタクロマジーによって確認することができるから、規定液は中和滴定よりさらにひとけた薄いもの (N/500~N/1000) を使用することができる。

6. コロイド滴定に対する批判

寺山がコロイド滴定法を発表した当時 (1948~'51) は、コロイド滴定法に関する論争がはなやかであっ

た。筆者は今さら当時の論争をむし返し議論するつもりは毛頭ない。しかし、これからコロイド滴定法を利用したいという研究者にとっては、その問題点を理解しておくことは大切なことである。その意味で当時一部の人のびとから投げかけられた反論を取り上げてみたい。コロイド滴定の原理と精度についての批判は次の五つに要約される。

1) コロイド滴定にキトザンと PVSK の基本反応においてすらキトザンの当量/g の値には pH 5.0 と 5.7 の間で 30 % の誤差がある。マクラミン (トリメチルアンモニウム キトザン) でも pH 1.2 と 12.0 で当量/g の値は 20 % にも及ぶ。ゆえにキトザンと PVSK の基本反応においてすら 当量的結合は疑わしい。

2) 長鎖状の高分子イオンの結合が当量的に行なわれるか否かは疑問である。分子が大きければ立体障害も現われるであろう。寺山氏のキトザンで滴定がかるうじてうまくいくのはキトザンの分子量が小さいからであろう。

3) アルギン酸のような弱電解コロイドはメタクロマジーが弱いから、間接滴定によらねばならぬ。これはコロイド滴定の限界を示す。

4) アルギン酸を弱酸性で滴定する場合には次のような交換反応が起こるから、滴定終点の判定は不可能である。

5) アルギン酸の当量/g の値は、正コロイドがキトザンの時とマクラミンの時で pH 5.4~5.5 ではだいたい一致するが、pH 3~4 では 348×10^{-5} と 187×10^{-5} で、実に 100 % の差がある。正コロイドの種類で差があるようでは反応が当量的とはいえない。

以上は滴定の原理と精度について投げられた批判を要約したものである。これらの反論が的を射たものでないことは読者にはすでにおわかりのことと思う。コロイド滴定は正・負コロイドイオン間の反応を利用するのであるから、これらが完全に電離した pH 領域で行なうのが原則である。電離が不十分な pH 領域での滴定値は議論の対象にはなりがたい。

7. コロイド滴定の利点とその応用

7-1. コロイド滴定の利点

コロイド滴定の利点をあげれば、1) 分析が迅速、正確、簡便であること、2) 試料は 1~3 mg の微量で

よい。微量分析が可能である。3) 分析試料の精製を必要としないことなどがある。

高分子反応の研究で困ることは、生成物の分離、精製が困難でしかも適当な分析法がないことである。その意味でコロイド滴定法は高分子反応の研究には有力な武器となる。試料中の不純物もそれが低分子量のものであれば滴定にかからないから都合がよい。反応液中から試料の一定量を取り出し、ただちに水で薄めて分析にかけることができるから、工場では製造反応の管理にも応用できる。高分子に電離基を導入したり、あるいはそれを除去したりする高分子反応の研究には最適であろう。

7-2. 各種電解コロイドの分離

電解コロイドは解離基として硫酸基やカルボキシル基を含むものから、フェノール性水酸基 (ϕ -OH と略す) を含むものまで多種多様である。しかし解離基の電離度はそれぞれ違うから、滴定時の pH を調節することによってそれらを分離定量することができる。たとえば、LSA と植物タンニンの混合物の場合には、pH を 2.0 以下にして滴定すれば LSA のみが滴定にかかり、pH を 11.0 以上にして行なえばタンニンの ϕ -OH までは滴定されるから、両者の分離定量が可能である。同一分子内に硫酸基とカルボキシル基を共有する電解コロイド (寒天など) についても滴定時の pH を変えることによって、それらの電離基を分離定量することができる。それらの詳細については文献⁹⁾を参照されたい。

7-3. 産業界への応用

電解コロイドはその種類が多だけに、コロイド滴定が応用される関連産業も多様である。粘土コロイドの定量¹⁾は水処理工業に、寒天²⁾やアルギン酸³⁾の定量は海藻工業に、タンニンの定量⁴⁾は鞣製工業に、ペクチンの定量⁵⁾は食品工業に、リグニンの定量⁶⁾は紙パルプ工業にそれぞれ応用されている。

文 献

- 1) 寺山 宏：化学の研究第 1 集，75 (1948)；第 4 集，31 (1949)；H. Terayama：J. Polymer Sci., 8, 243 (1952)
- 2) 千手諒一および共同研究者：紙・皮技協誌，6, 480 (1952)；7, 166, 170, 245 (1953)
- 3) R. Senju：Bull. Chem. Soc. Japan, 26, 143 (1953)
- 4) 河村 勲：水道協誌，(384)，22 (1966)
- 5) 谷井 潔：東北水研報，17, 80 (1960)
- 6) S. Okimasu：Bull. Agr. Chem. Soc. Japan, 22, 63 (1958)
- 7) 千手諒一：農化誌，29, 745, 749 (1955)
- 8) S. Okimasu：Bull. Agr. Chem. Soc. Japan, 20, 29 (1956)