

報 文

ポリスチレンスルホン酸を滴定剤としたコロイド滴定 ——トルイジンブルーのメタクロマジーと電位差コロイド滴定——

服部 敏明^{®1,2}, 内藤 洋子², 伊藤 義徳², 加藤 亮³, 平田 幸夫^{2,4}, 吉野 明広⁵

ポリビニル硫酸 (PVS) とトルイジンブルー (TB) とのメタクロマジーとポリスチレンスルホン酸 (PSS) と TB とのメタクロマジーについて、マイクロプレートを用いた目視法と紫外可視分光法で調べた。また、PSS-TB の会合系を軽水 ¹H-NMR 法によって調べた。その結果、TB を指示薬とする目視コロイド滴定において PSS のメタクロマジーが終点で不明瞭である理由は、PSS のスチレン基に、芳香環を持つ TB が π - π 相互作用でスタッキングするために、TB が PSS に random 型の会合を起しやすいことが原因であると解釈された。さらに、界面活性剤電極を用いて TB を指示薬とする PSS の電位差コロイド滴定を行った。PSS を用いる電位差滴定によれば、TB を用いても化学量論的な終点が得られた。PSS と PVS をそれぞれ滴定剤とするコロイド滴定において、塩化テトラデシルトリメチルベンジルアンモニウム (Zeph) を標準物質とすると、高分子量のポリ塩化ジアリルジメチルアンモニウム (PDADMAC) に対するそれぞれの滴定値は 2 % 以内の相対差で一致した。

1 緒 言

コロイド滴定¹⁾は高分子電解質の簡便な定量法として、様々な分野で使われている。コロイド滴定反応は高分子陽イオンが高分子陰イオンと化学量論的にイオン会合することに基づいている^{2)~4)}。目視指示薬による終点検出は当量点以降に過剰に滴加されたポリビニル硫酸 (PVS) がトルイジンブルー (TB) と反応して、青から赤紫への変色点で行われる。この青から赤紫に鋭敏に変わる反応はメタクロマジーとして知られている。TB のメタクロマジーの状態は高分子陰イオンの種類と濃度によって大きく変化する。桐原らは、数種類の高分子陰イオンを検討した中で、PVS との反応における TB の色の変化が特に明瞭であることを報告した⁵⁾。明瞭な終点が得られることから、コロイド滴定の高分子陰イオンの標準試薬として、PVS のカリウム塩が一般的に使われてきている。一方、PVS 中の硫酸基の定量を硫酸バリウム沈殿法で算出する純度決定法には問題があり、また、その水溶液のファクターは室温に 2 週間以上

放置すると 1 % 以上低下することを著者らは報告した⁶⁾。滴定剤として PVS 溶液を用いる場合には、Zeph のような結晶性のよい第四級アンモニウム塩で標定して、数日のうちに使い切ることが望ましい。

高分子の分野では、ポリスチレンスルホン酸 (PSS) のナトリウム塩は典型的な高分子陰イオンとして見なされ、PSS を用いる数多くの研究がなされている。目視法で滴定しにくいことは問題であるが、PSS の滴定剤としての使用は、試薬の安定性の点で優れている。しかしながら、PSS を用いたコロイド滴定の報告例は少ない⁷⁾。PSS は PVS と比べて可撓性があるため持続長が短く、またスチレン基の特性から疎水性の相互作用を引き起こしやすいと考えられる。著者らは、総電荷は負であるが局部的に正電荷を持つタンパク質と高分子陰イオンとの静電的なパッチ結合についてのフロントアラナリシスキャピラリー電気泳動を行って解析した⁸⁾⁹⁾。その研究で、PSS が PVS よりタンパク質と結合しやすいことを明らかにした。また、著者らはフェロセニル基を持つ陽イオン性界面活性剤と数種の高分子陰イオンとのイオン会合を利用した吸着ボルタンメトリーにおいて、PSS が random 型に陽イオン界面活性剤と結合し、PVS やヘパリンが all or none 型に結合することを推察した¹⁰⁾。このようなイオン会合における反応性の違いを持つため、PSS を用いるコロイド滴定は、PVS では困難なコロイド滴定に応用できる可能性があると考えられる。

本研究では、PSS と TB とのメタクロマジー反応についてマイクロプレートを用いた目視法と可視吸収分光分析

¹ 豊橋技術科学大学電気・電子情報工学系：441-8580 愛知県豊橋市天伯町雲雀ヶ丘 1-1

² 豊橋技術科学大学物質工学系：441-8580 愛知県豊橋市天伯町雲雀ヶ丘 1-1

³ 豊橋技術科学大学研究基盤センター：441-8580 愛知県豊橋市天伯町雲雀ヶ丘 1-1

⁴ 豊橋技術科学大学環境・生命工学系：441-8580 愛知県豊橋市天伯町雲雀ヶ丘 1-1

⁵ 名古屋工業大学大学院工学研究科：466-8555 愛知県名古屋市昭和区御器所町

法, さらに¹H-NMR法で調べ, PSSとPVSのメタクロマジーに対する反応性の差異を明らかにし, PSSの特異なメタクロマジーの原因について考察した. 次に, PSSのコロイド滴定の化学量論性を明らかにするために, TBを用いる電位差コロイド滴定^{11)~15)}を検討した. TBに反応する界面活性剤電極を用いた電位差法によれば, PSSによるコロイド滴定の終点検出もできることを明らかにした. さらに, 塩化テトラデシルトリメチルベンジルアンモニウム(Zeph)を標準にしたポリ塩化ジアリルジメチルアンモニウム(PDADMAC)のPSSによるコロイド滴定と, PVSによるコロイド滴定との間における滴定値の差を調べた. 以上の実験結果とその考察について報告する.

2 実験

2.1 試薬

ポリ塩化ビニル(和光純薬製), Zeph(同仁化学製), 2-ニトロフェニルオクチルエーテル(同仁化学製)は, そのまま使用した. Zephの純度は, 既報¹⁶⁾にしたがって決定した. TB(Schmid GmbH+製)は, 水に溶かして不溶部分を除去して使用した. 20% PDADMAC水溶液(Typical Mw 400000~500000 Aldrich製), PVSカリウム塩(重合度1500 up 和光純薬製), PSSナトリウム塩(Typical Mw 1000000 Aldrich製)の高分子電解質は, いずれもシームレスセルロースチューブ30(和光純薬製)を用いて透析した. 透析チューブに200 cm³の高分子電解質溶液(0.015 eq. mol dm⁻³程度)をいれ, そのチューブをビーカー中で5 dm³の水に浸して攪拌し, 1日でビーカー中の水5 dm³を4回交換して透析した. 透析後の溶液は, 適宜希釈して用いた.

2.2 マイクロプレートを用いた色調検査

1 × 10⁻² mol dm⁻³ (M) TB溶液を適宜希釈して1 × 10⁻⁵, 3 × 10⁻⁵, 1 × 10⁻⁴, 3 × 10⁻⁴, 1 × 10⁻³, 3 × 10⁻³, 1 × 10⁻² MのTB溶液を調製した. TB溶液と同様に, 1 × 10⁻² eq. mol dm⁻³のPSS(またはPVS)溶液を適宜希釈して0~1 × 10⁻² eq. mol dm⁻³のPSS(またはPVS)溶液を調製した. それぞれの溶液0.1 cm³同量をマイクロプレート上で混合して, TB-PVSとTB-PSS溶液を調製した.

2.3 可視光吸収スペクトル測定

2 × 10⁻⁵ Mまたは2 × 10⁻⁴ MのTBを含み, 0~1 × 10⁻² eq. mol dm⁻³のPSS(またはPVS)溶液を含む一連の溶液を調製した. 調製した溶液の400~800 nmの可視吸収は, 紫外可視分光光度計(日本分光V-550)で測定した.

2.4 軽水¹H-NMR測定

1 × 10⁻² M TB溶液と1 × 10⁻² M PSS溶液を適宜希釈し

て, 3 × 10⁻³ MのTB溶液(a), 3 × 10⁻³ MのTB溶液と1 × 10⁻³ eq. mol dm⁻³ PSS溶液との同量混合溶液(b), 3 × 10⁻³ MのTB溶液と1 × 10⁻² eq. mol dm⁻³ PSS溶液との同量混合溶液(c), 1 × 10⁻² eq. mol dm⁻³のPSS溶液(d)を調製した. 調製した溶液の¹H-NMRは, 高分解能核磁気共鳴装置(ブルカー製 AVANCE600 DIGITAL NMR)を600.13 MHzで操作してそのままの軽水H₂O中で測定した. 当該装置では, 大きな溶媒吸収を観測範囲から外すことで折り返しなく観測ができてダイナミックレンジが有効に使えるので, 観測は溶媒の強いピークを避けて3.8 ppmのスペクトル幅で, 0.1~3.9 ppmと4.9~8.7 ppmの2か所に分割して行った. 外部標準は, 重水D₂Oで調製した3 × 10⁻³ M TB溶液の残存HDOピークを測定開始前に使用してHDOを4.500 ppmに設定した. FID獲得時間は15秒であり, デジタル分解能は0.03 Hz (6 × 10⁻⁶ ppm) 積算回数は64回である.

2.5 電位差コロイド滴定

界面活性剤電極は, 既報¹²⁾で示した手順で調製したポリ塩化ビニル:2-ニトロフェニルオクチルエーテル=1:3可塑化PVC膜を用いて作製した. 参照電極にはスリーブ型のダブルジャンクション銀塩化銀電極を使用した. 電極の構成はAg/AgCl/(内部)飽和KCl溶液/(外部)飽和KCl溶液//試料溶液/可塑化PVC膜/飽和KCl溶液/AgCl/Agである. この電極はTBおよびZephの濃度の両方に反応する. Zephに対する電位応答は10⁻³ M~10⁻⁵ Mの間で対数濃度に対して直線的に増加し, その傾きは60 mV/decadeであった. TBに対する電位応答は, 10⁻³ M~10⁻⁶ Mの間で対数濃度に対して直線的に増加し, その傾きは30 mV/decadeであった. この際, TBよりもZephに対する選択性が大きいので, TBを用いたPDADMACの滴定とZephの滴定において, 別々に作製した電極を使用した.

PDADMACのコロイド滴定: 2.5 × 10⁻³ eq. mol dm⁻³のPDADMAC溶液を2~10 cm³をとり, 80 cm³まで水で希釈した後, 0.1% w/v TB溶液を0.1 cm³を加え, 1/400 eq. mol dm⁻³ PSS(またはPVS)溶液で滴定した. 滴定には, 電位差自動滴定装置(京都電子AT-610)を使用して自動滴定を行った. 滴定は自動滴定モードで行い, 電位差が2 mV以上または滴定量が0.2 cm³以上変化する場合にデータを取得した. Fig. 5に示す小さな黒点が測定点で, 終点は電位差が落ち始める点とした.

Zephのコロイド滴定: 2.500 × 10⁻³ eq. mol dm⁻³のZeph溶液を2~10 cm³をとり, 80 cm³まで水で希釈した後, TB溶液を加えないで, 1/400 eq. mol dm⁻³ PSS(またはPVS)溶液で滴定した. 滴定装置と自動滴定モードはPDADMACのコロイド滴定と同じである. Fig. 4に示す小さな黒点が測定点である. 滴定曲線はシグモイド型になる

ため、終点は一般的に用いられる作図法¹⁵⁾により求めた。

3 結果と考察

3.1 TB-高分子アニオン会合体の可視スペクトルの変化

2.2 の手順に従ってマイクロプレート上に調製した溶液の色の変化を Fig. 1 に示す。PVS-TB 系の場合 (Fig. 1 上図), PVS の濃度が高くなるにつれて青色から赤紫色に変化している。また、PVS-TB 系では高濃度で明らかな沈殿が見られる。さらに、PVS が過剰に共存しても赤紫色や沈殿が消えることはない。一方、PSS-TB 系の場合では (Fig. 1 下図), PSS 濃度が高くなるにつれて青色→紫→青色の変化が見られる。例えば、 10^{-4} M の TB について PSS の濃度の低いほうから濃いほうに眺めると顕著に色が戻っていることが見られる。また、PSS では高濃度であっても沈殿がみられない。PSS の色の変化は PVS より顕著ではなく、色の逆行を伴うため、目視法による PSS のコロイド滴定の終点決定は、非常に注意深い観察を必要とする。

2.3 の手順に従って得られた PVS および PSS 共存下における 2×10^{-5} M での TB の可視光吸収スペクトルを Fig. 2 (A) および (B) に示す。TB 単独の可視光吸収スペクトルは、かなり低濃度から濃度に依存して多量体を形成することが報告されている¹⁶⁾。報告されている二量体の平均生成定数 $K = 10500$ を用いると、 2×10^{-5} M の低濃度でも、TB の 15 % が多量体になっていると見積もられる。

TB 溶液に PVS [Fig. 2 (A)] が加わると、TB 独自のピークは減少し、PVS で 520 nm 付近に新たな会合体によるピークが現れる。PVS を添加した溶液は、濃度の薄い溶液でもしばらくすると沈殿した。PVS 添加による 520 nm 会合体のピークは、PVS の濃度が増加してもほとんど変化しない。520 nm まで顕著に短波長に変化する PVS のような鮮やかなメタクロマジーは、ヘパリンやコンドロイチン硫酸のようなグルコサミノグリカンで報告されている¹⁷⁾。

TB 溶液に PSS [Fig. 2 (B)] が加わると、PSS の低濃度では短波長側の 560 nm に新たなピークが現れる。しかし、PSS の濃度の増加とともに徐々に長波長側に変化し、TB だけのピークよりもさらに長波長のピーク 640 nm が観察される。これと似たメタクロマジーの波長変化は、DNA や RNA で報告されている¹⁷⁾。RNA の少量で起こる短波長変化はポジティブメタクロマジー、高濃度で起こる長波長変化はネガティブメタクロマジーと呼ばれている¹⁸⁾。ポジティブメタクロマジーでは、TB が RNA の外側で静電的にイオン会合し、ネガティブメタクロマジーでは、TB が RNA にインターカレーションを起こしていると考えられている¹⁷⁾。

以上のように、TB との会合における紫外可視スペクトルの比較から、PVS はグルコサミノグリカン類似のグループに属し、PSS は核酸類似のグループに属している。この

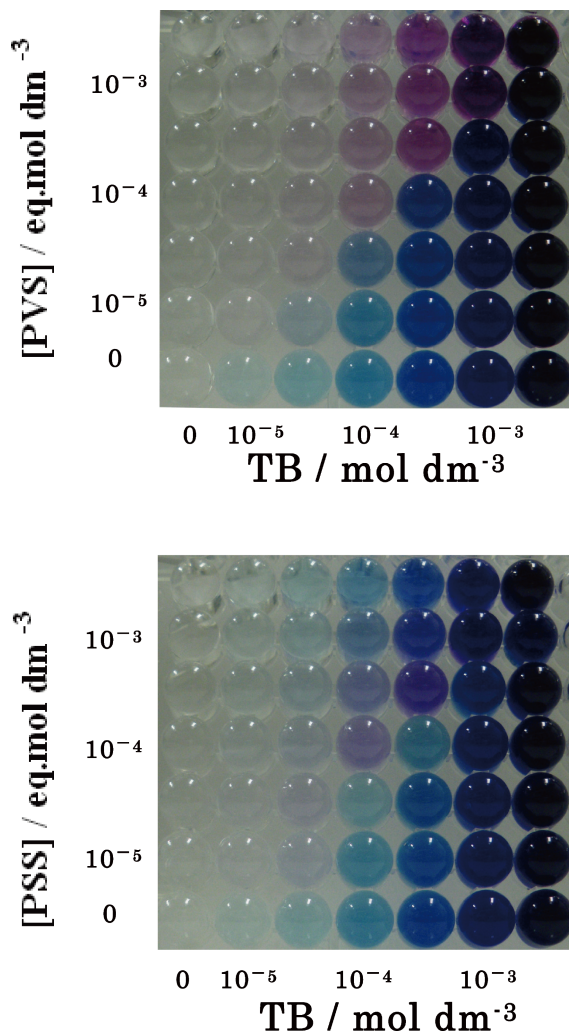


Fig. 1 Photographs of TB solutions mixed with PVS (upper), and TB solutions mixed with PSS (lower) on micro plates.

場合、前者が明確なメタクロマジーを示すため、TB を用いる目視コロイド滴定に有用で、後者は TB による目視コロイド滴定が困難である。さらに、この分類は、フェロセニル基を持つ陽イオン性界面活性剤と数種の高分子陰イオンとのイオン会合を利用した吸着ボルタンメトリーで、PVS とヘパリンが吸着しやすい高分子錯体となり、PSS が吸着しにくい高分子錯体となることに関連している¹⁰⁾。

3.2 TB-PSS 会合体における軽水 ¹H-NMR スペクトルの変化

TB の RNA に対するネガティブメタクロマジーは、インターカレーションのためであるから、PSS も静電的なイオン会合以外に二次的な作用が起こっていると考えられる。PSS はスチレン基を有するため、芳香環を持つ TB が π - π 相互作用によりスタッキング反応を起こすことは十分考えられる。Moreno-Villoslada ら¹⁹⁾は、TB と同様な芳香環を持つローダミン B が PSS にスタッキングを起こすこと

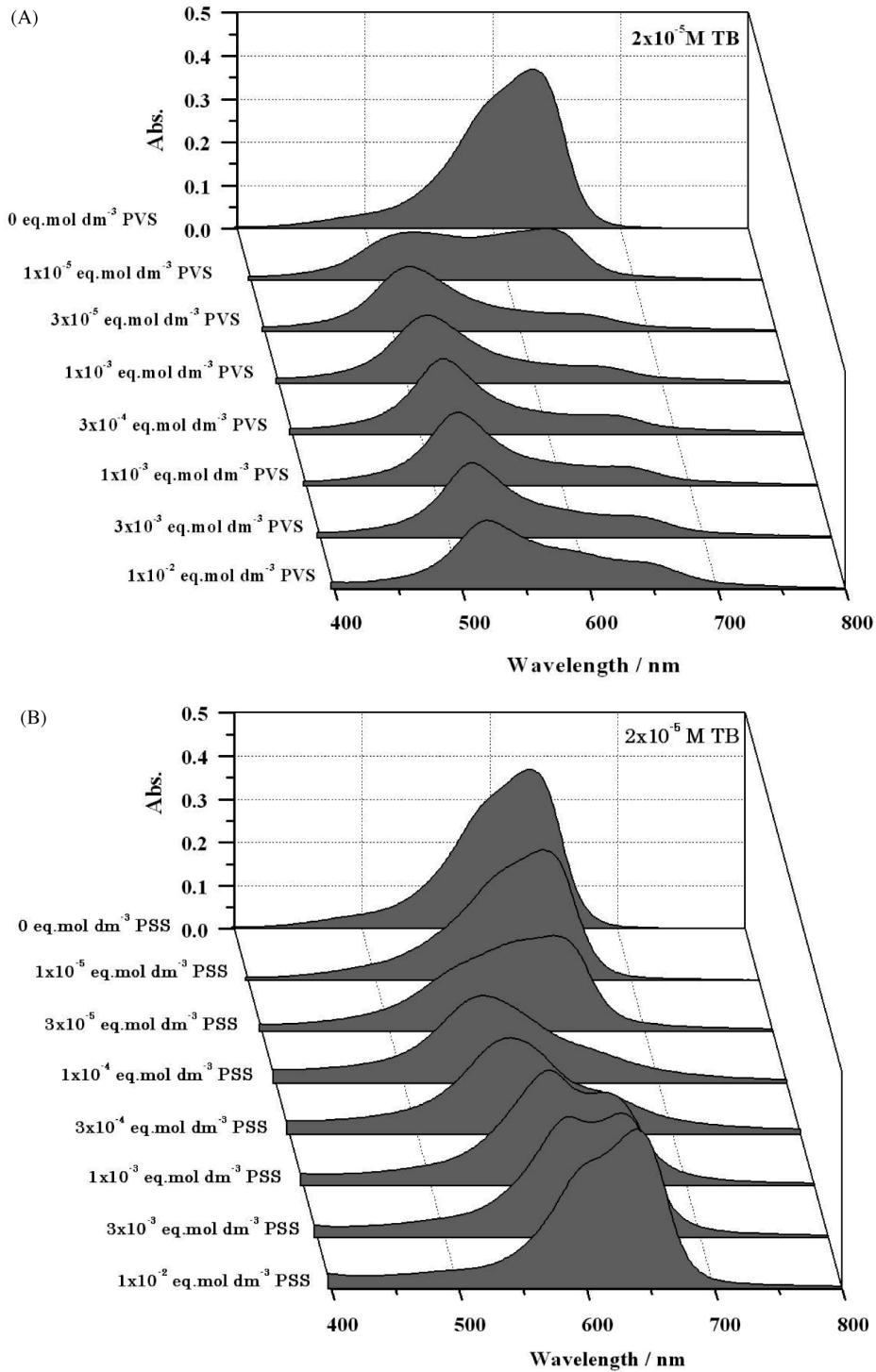


Fig. 2 Visible spectra of TB in PVS solution (A), and in PSS solution (B).

について重水を用いた二次元¹H-NMRによって報告している。本研究では、TB-PSS系の¹H-NMRを軽水で調製した溶液でそのまま測定した。TB、PSS、TB + PSSの¹H-NMRスペクトルをFig. 3 (A)に高磁場側の脂肪族とFig. 3 (B)に低磁場側の芳香族に分けて示す。3 ppmから5 ppmには重水測定の結果から有効なピークはない。脂肪族においてはTBだけのスペクトルは、1.57及び1.78にメチレン基に属するプロトンのピーク、2.87にN-メチル基に属するプロ

トンのピークが見られる。一方、芳香族では、6.35～7.10にプロトンの複数のピークがみられる。これら複数のピークはTBの芳香環上のプロトンに属するが、TBの自己会合によりピークシフトが複雑に重なっているために、TBの化学構造にそれぞれのピークを帰属することはできなかった。PSSだけのスペクトルは、いずれも高分子に特有な幅広いピークを示し、1.0にビニル基に属するピークが、6.3, 7.1, 7.2にベンゼン環に属するピークがある。

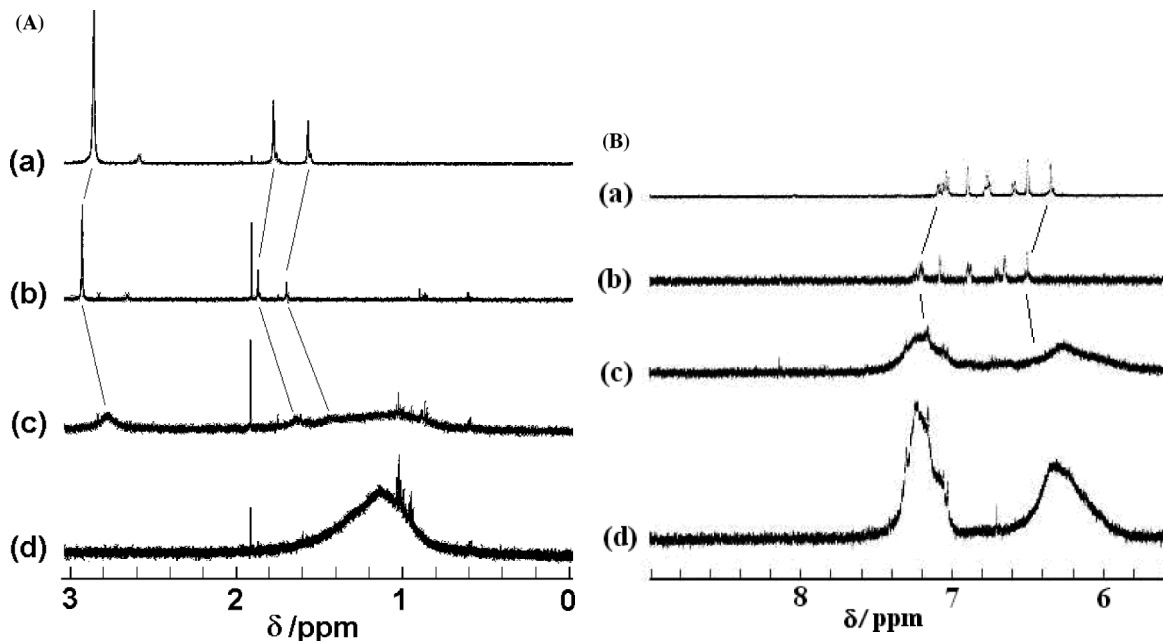


Fig. 3 $^1\text{H-NMR}$ spectra at 0.0-3.0 ppm (A) and 5.8-9.0 ppm (B): (a) 3×10^{-3} M TB, (b) 3×10^{-3} M of TB and 1×10^{-3} eq. mol dm^{-3} of PSS, (c) 3×10^{-3} M of TB and 1×10^{-2} eq. mol dm^{-3} of PSS, (d) 1×10^{-2} eq. mol dm^{-3} of PSS.

低濃度 PSS 存在下における脂肪族のスペクトルは、TB だけのときと比べてそれぞれが低磁場シフトしている (1.57 → 1.70, 1.78 → 1.92, 2.87 → 2.94)。一方、高濃度 PSS 存在下における脂肪族のスペクトルは、逆に高磁場シフトしている (1.70 → 1.43, 1.92 → 1.64, 2.94 → 2.78)。芳香族のスペクトルはピークが小さく判別しづらいが、脂肪族のスペクトルと同様にそのスペクトルは低濃度の PSS 存在下において低磁場シフトし、高濃度の PSS の存在下において高磁場シフトしている。

以上の NMR スペクトルの結果から、TB-PSS の会合系を次のように解釈できる。実験した TB 濃度で TB はすでに自己会合を起こしている。そこに、少量の PSS が加わると、TB は自身の会合を解いて静電的なイオン間相互作用によって PSS に吸着する。その際、TB 間同士の解離による近傍の π 電子密度の減少により、TB のスペクトルは低磁場シフトする。次に、PSS 濃度が増加すると、主に静電的なイオン間相互作用で吸着した TB が PSS に π - π 相互作用でスタッキングを起こして、多量の PSS 中に分散して吸着を起こす。これは PSS に対して TB が all or none 型よりも random 型の吸着をとりやすいことを示し、PVS の会合体で見られる沈殿が、PSS の会合体ではみられないことにも通じている。この状態において、TB 間同士の相互作用はさらに小さくなるが、PSS 中のベンゼン環に TB がスタッキングを起こすために、近傍での π 電子密度の増加により TB のそれぞれのピークは再び高磁場シフトする。

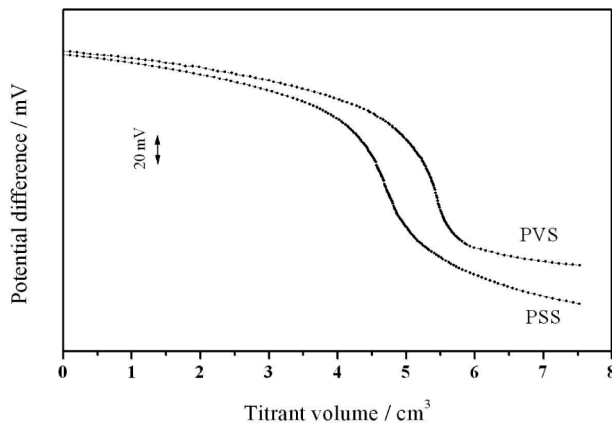


Fig. 4 Potentiometric colloidal titration curves of Zeph with 2.5×10^{-3} eq. mol dm^{-3} of PVS solution and 2.5×10^{-3} eq. mol dm^{-3} of PSS solution using ion surfactant electrode.

3・3 Zeph のコロイド滴定

Fig. 4 に Zeph を PSS または PVS で滴定したときの滴定曲線をそれぞれ示す。Zeph は電極応答を示すために、電位差は滴定剤の滴下量とともに減少し、PSS および PVS の滴定曲線はともに典型的なシグモイド型である。終点以降の電位差変化は、PSS のほうが明らかに大きい。これは、PSS と Zeph の芳香環との π - π 相互作用で Zeph に対する会合定数が PVS のものより大きくなったために、終点以降で Zeph の濃度が低くなったと考えられる。Zeph の濃度を変えて、同じ濃度を 6 回の繰り返し滴定したときに得られた結果を Table 1 に示す。異なる濃度 3 点の検量線は原点を

Table 1 Titration results of Zeph with PVS and PSS

Zeph cm ³	PVS		PSS	
	cm ³	RSD (%)	cm ³	RSD (%)
2.00	2.17 ₁	1.07	1.87 ₁	0.84
5.00	5.41 ₈	1.03	4.73 ₄	1.07
10.00	10.91	0.65	9.420	0.92

通る直線となった。PSSとPVSに対してZephが当量的に反応していることが分かった。その傾きから、PVSとPSSの濃度は、それぞれ、 $2.29_5 \times 10^{-3}$ eq. mol dm⁻³、 $2.65_2 \times 10^{-3}$ eq. mol dm⁻³であった。

3・4 PDADMACのコロイド滴定

Fig. 5にTBを用いて、PDADMACをPSSまたはPVSで滴定したときの滴定曲線をそれぞれ示す。PDADMACの滴定において、電極に応答するのはTBである。そのため、滴定初期でPSSまたはPVSはPDADMACと反応し、TBと反応しないため、終点まで電位差変化がほとんど見られない。しかし、終点以降で、PSSまたはPVSはTBと反応して、TBの濃度が低下して、それぞれの滴定曲線の電位差が大きく低下する。終点以降の電位差変化は、Zephの場合と同様にPSSのほうが明らかに大きい。3・3で述べたが、これも、PSSとTBの芳香環との π - π 相互作用でTBに対する会合定数がPVSのものより大きくなったために、終点以降でTBの濃度が低くなったと考えられる。PDADMACの濃度を変えて、同じ濃度を6回の繰り返し滴定したときに得られた結果をTable 2に示す。異なる濃度3点の検量線は原点を通る直線となった。PDADMACの場合も、PSSとPVSが当量的に反応していることが分かった。その傾きから、PSSによるPDADMACの濃度とPVSによるPDADMACの濃度は、それぞれ、 $2.38_5 \times 10^{-3}$ eq. mol dm⁻³、 $2.43_1 \times 10^{-3}$ eq. mol dm⁻³と算出された。

3・5 PVSとPSSで得られるコロイド滴定値の比較

PSSによるPDADMACの定量結果($2.38_5 \times 10^{-3}$ eq. mol dm⁻³)とPVSによるPDADMACの定量結果($2.43_1 \times 10^{-3}$ eq. mol dm⁻³)は、PSSのほうが相対値で1.9%の低値であり、2%以内の差で一致している。一方で、PSSを透析しないで用いた場合の相対値は、PVSよりも3.7%の低値で、さらにPVSとの差があった。PSSの滴定においても高分子量の滴定剤が有用であり、滴定剤を透析して用いることが必要であった。

4 結 語

桐柴らは、本誌「コロイド滴定試剤の検討」⁵⁾の中で、典型的な高分子陰イオンであるPSSについて、「スチレンス

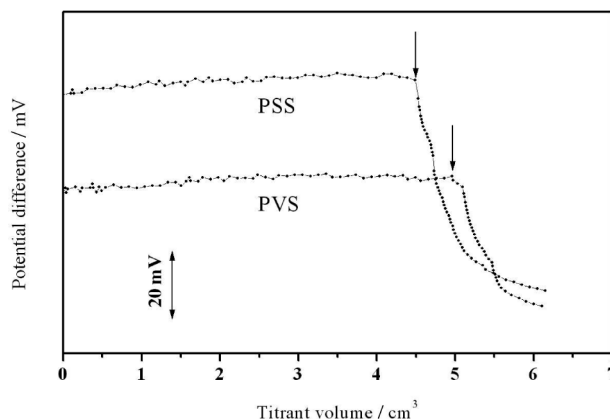


Fig. 5 Potentiometric colloidal titration curves of PDADMAC with 2.5×10^{-3} eq. mol dm⁻³ of PVS solution and 2.5×10^{-3} eq. mol dm⁻³ of PSS solution in the presence of TB as an electroactive indicator. Arrows indicate each endpoint.

Table 2 Titration results of PDADMAC with PVS and PSS

PDADMAC cm ³	PVS		PSS	
	cm ³	RSD (%)	cm ³	RSD (%)
2.00	2.11 ₉	0.92	1.81 ₄	0.96
5.00	5.30 ₃	1.05	4.47 ₀	0.87
10.00	10.59	0.65	9.005	0.97

ルホン酸ナトリウムがほとんど変色しない理由は明らかではないが、たいへん興味ある問題である」と記した。その問いに対して、著者らは先の論文¹⁰⁾で、フェロセニル基を持つ陽イオン界面活性剤といくつかの高分子陰イオンとの吸着ボルタンメトリーから、PVSが目視コロイド滴定に適し、PSSが適さないことを、PSSはrandom型会合を起こしやすいことが原因であると推察した。今回の結果は、random型会合の推察を支持するもので、その原因がPSSのスチレン基に芳香環を持つTBがスタッキングするためであると解釈された。特に、TBのスタッキングについて軽水¹H-NMRを用いて調製溶液をそのまま測定できたことは、重水のような特殊な溶媒を使わないで研究できた点で新しい知見である。

また、今回の電位差滴定の結果により、PSSはPDADMACおよびZephと当量的に反応し、コロイド滴定において高分子陰イオンの滴定剤として用いることに問題がないことが示された。同時に、PSSを滴定剤としてZephを基準物質としてPDADMACを滴定した場合とPVSを滴定剤とした場合の両滴定の相対差は2%以内であることが分かった。

コロイド滴定用の高分子陰イオンとしてPSSの反応性を

考えると, PSS はスチレン基による π - π 相互作用がコロイド滴定反応に加わることが分かったが, 同時に, PSS は PVS よりも持続長が短く⁸⁾⁹⁾, すなわち可撓性に富むことが知られている. このような可撓性の点から PSS によるコロイド滴定が滴定結果にどのように影響するかを研究することは興味深い課題である.

文 献

- 1) 寺山 宏: 化学の研究, **1**, 75 (1948).
- 2) 千手諒一: “コロイド滴定法”, (1969), (南江堂).
- 3) 桐栄恭二: “新実験化学講座 9 分析化学 II”, p. 537 (1977), (丸善).
- 4) 服部敏明: *Dojin News*, **74**, 11 (1995).
- 5) 桐栄恭二, 河田 清: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **21**, 1510 (1972).
- 6) T. Hattori, S. Munezane, R. Kato, T. Kawauchi: *Chitin and Chitosan Research*, **15**, 13 (2009).
- 7) H. Dautzenberg, J. Hartmann, S. Grunewald, F. Brand: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **100**, 1024 (1996).
- 8) T. Hattori, K. Kimura, E. Seyrek, P. L. Dubin: *Anal. Sci.*, **17**, i193 (2001).
- 9) T. Hattori, S. Bat-Aldar, R. Kato, H. B. Bohidar P. L. Dubin: *Anal. Biochem.*, **342**, 229 (2005).
- 10) T. Hattori, M. Nakayama: *Electroanalysis*, **17**, 613 (2005).
- 11) T. Hattori, T. Kawanishi, M. Kato: *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **67**, 405 (1994).
- 12) T. Hattori, K. Katai, M. Kato, M. Izume, Y. Mizuta: *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **72**, 37 (1999).
- 13) O. Sakurada, Y. Kato, N. Kito, K. Kameyama, T. Hattori, M. Hashiba: *Anal. Sci.*, **20**, 311 (2004).
- 14) T. Masadome, Y. Yamagishi, M. Takano, T. Hattori: *Anal. Sci.*, **24**, 415 (2008).
- 15) 青木幸一ら: “電気化学測定/解析テクニック & 事例集”, p. 139 (2009), (情報機構).
- 16) L. D’Ilario, A. Martinelli: *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.*, **14**, 581 (2006).
- 17) 山辺 茂: “化学の領域 増刊 91”, p. 161 (1970), (南江堂).
- 18) M. Semmel, J. Huppert: *Arch. Biochem. Biophys.*, **108**, 158 (1964).
- 19) I. Moreno-Villoslada, M. Jofré, V. Miranda, P. Chandía, R. González, S. Hess, B. L. Rivas, C. Elvira, J. S. Román, T. Shibue, H. Nishide: *Polymer*, **47**, 6496 (2006).

Colloidal Titration with Poly(Styrene Sulfonate) as Titrant
— Metachromagy of Toluidine Blue and Its Potentiometric Colloidal Titration —

Toshiaki HATTORI^{1,2}, Yoko NAITO², Yoshinori ITO², Ryo KATO³,
Yukio HIRATA^{2,4} and Akihiro YOSHINO⁵

¹ Department of Electrical and Electronic Information Engineering, Toyohashi University of Technology, 1-1, Hibarigaoka, Tempaku-cho, Toyohashi-shi, Aichi 441-8580

² Department of Materials Science, Toyohashi University of Technology, Toyohashi University of Technology, 1-1, Hibarigaoka, Tempaku-cho, Toyohashi-shi, Aichi 441-8580

³ Cooperative Research Facility Center, Toyohashi University of Technology, 1-1, Hibarigaoka, Tempaku-cho, Toyohashi-shi, Aichi 441-8580

⁴ Department of Environmental and Life Sciences, Toyohashi University of Technology, 1-1, Hibarigaoka, Tempaku-cho, Toyohashi-shi, Aichi 441-8580

⁵ Department of Materials Science and Engineering, Graduate School of Engineering, Nagoya Institute of Technology, Gokisyo-cho, Showa-ku, Nagoya-shi, Aichi 466-8555

(Received 5 January 2011, Accepted 2 March 2011)

Metachromagy of Toluidine Blue (TB) with poly(4-styrenesulfonate) (PSS) and poly(vinyl sulfate) (PVS) were studied by visible observation using a micro-plate, visible spectra, and ¹H-NMR spectra in light water. It was found that the negative metachromagy of poly(styrene sulfonate) was due to the π -stacking of TB onto poly(4-styrenesulfonate). The π -stacking interaction brings about the random ion-association of TB onto PSS and causes a dim color change of TB at the end-point on the visible colloidal titration with PSS. Tetradecyltrimethylbenzyl ammonium (Zeph) and poly(diaryldimethyl ammonium) (PDADMAC) were titrated by potentiometric colloidal titration with PSS using an ion surfactant electrode. The potentiometric titration curve of Zeph indicated a typical sigmoid curve without TB. The potentiometric titration curve of PDADMAC indicated a clear decrease in potential change to TB at the end-point. Both potentiometric colloidal titrations were quantitative. Thus, PSS is able to become a standard polyanion titrant as well as PVS. When Zeph was used as a standard cation on colloidal titration, the determination result of PDADMAC with PSS agreed with the result of colloidal titration with PVS within 2 % of the relative difference.

Keywords : colloidal titration ; metachromagy ; potentiometric titration ; Toluidine Blue ; poly(styrene sulfonate).