慶應義塾大学学術情報リポジトリ
Keio Associated Repository of Academic resouces

Title	密度滴定法
Sub Title	
Author	鹿島, 哲(Kashima, Tetsu) 伊藤, 千枝(Ito, Chie)
Publisher	共立薬科大学
Publication year	1972
Jtitle	共立薬科大学研究年報 (The annual report of the Kyoritsu College of Pharmacy). No.17 (1972.) ,p.66- 67
JaLC DOI	
Abstract	
Notes	学会講演要旨
Genre	Technical Report
URL	https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=AN00062898-00000017-0070

慶應義塾大学学術情報リポジトリ(KOARA)に掲載されているコンテンツの著作権は、それぞれの著作者、学会または出版社/発行者に帰属し、その権利は著作権法によって保護されています。引用にあたっては、著作権法を遵守してご利用ください。

The copyrights of content available on the KeiO Associated Repository of Academic resources (KOARA) belong to the respective authors, academic societies, or publishers/issuers, and these rights are protected by the Japanese Copyright Act. When quoting the content, please follow the Japanese copyright act.

温度滴定法による医薬品の定量

藤江忠雄，小川真知子

(日本薬学会　第92年会 (1972年4月) で発表)

〔目的〕 簡便な装置で短時間にしかも指示薬を使わずに行なえる温度滴定法で医薬品の定量を試みてきた．前回は従来行なわれているジアゾ化法を用いて，一連のサルファ剤の滴定を行なったが，今回はサルファ剤を弱酸として取扱い，強塩基で室温条件のもとで滴定の条件を検討した．

〔実験方法〕 装置はコブル自動熱分析器201型ブリッジを使用．付属のデュワービンに試料液30 ml を入れ，スタラーで十分攪拌し Radiometer 社製自動ビュレット ABU 12 (全量 2.5 ml) から水酸化ナトリウムを定速で滴下する．温度検出にはサーミスタ温度計を用い，日立製 QPD 54 形記録計 (full scale 1°C) で記録した．

〔結果〕 サルファ剤は水には難溶なためメタノール，エタノール，アセトン等の溶媒を試みたが，多くのサルファ剤を溶かし，水への溶解性も高く，温度—滴定液容積曲線の反応開始点，終点とも明確であったアセトンを用い，50 V/V% アセトン—水混合溶媒で行なった．また滴下速度が早い場合は良い結果は得られないが，滴下速度を 0.142 ml/min 程度に遅くすると良好であった．混合溶媒を用いたことと，弱酸であることから反応速度が遅いと思われる．スルファフェナゾール，スルファメチゾール，スルファチアゾール，キシロイルスルファミン，ジアゾ化法では測定困難であったスルフイソキサゾールは誤差が1%以下，スルファジメトキシン，スルフイソメゾールも2%以内の誤差で定量が可能である．

密　度　滴　定　法

鹿島　哲，伊藤千枝

(日本分析化学会　第20年会 (1971年10月) で発表)

〔目的〕 重量分析の測定精度は一般的にいって高いが，測定に長時間を要し，沈殿滴定には適当な指示薬や指示電極が少ないなど終点決定法に難点があるので，できるだけ多種類の沈殿反応を利用して沈殿滴定を行なう目的をもって，試料の上澄液の密度が滴定の進行につれて変化していく現象を追跡して終点を求める新しい方法，密度滴定を試みた．

〔方法〕 試料溶液を遠心管にとり，溶液の pH およびイオン強度を適当に調節してから，濃度の比較的高い沈殿試薬を一定量ずつ加えるたびごとに，遠心分離により沈殿を完全に分離した上澄液の密度を一定温度で測定し，加えた標準溶液の量とその密度との関係から終点を求め定量する．

〔実験〕 蓋付き遠心管に 0.01～0.05 M $BaCl_2$ 30 ml と 1 M HCl 0～2 ml を入れ，標準溶液として 1 M Na_2SO_4 または 1 M H_2SO_4 を 100 μl または 200 μl ずつ加え，溶液をよく振り混ぜてから，約 2,000 *g* で5～6分間遠心分離し，その遠心管を室温に近い一定温度の恒温槽に約5分間入れ，その定温水を入れた箱に遠心管を垂直に立て，鉛ブロックで組立てた台上に置いたメ

トラ直示はかりの床下秤量装置につるした約 8 cm^3 のガラス製沈降体を遠心管内の上澄液に浸してその重さを測定した.

上澄液の滴定に基づく密度変化による沈降体の重量または，それから計算された上澄液の密度と，加えた標準溶液の体積との関係から簡単に終点を決定することができた．その定量結果は，計算値の 100.5±1.0% であった.

〔考察〕 滴定につれて試料の上澄液の密度は低下していくが，希釈誤差を避けるため，沈殿試薬の標準溶液には濃度の高いものを使っているので，当量以上の標準溶液を加えたときには上澄液の密度は必ず増加するため，滴定曲線はV字形に折れ曲がり容易に終点を決定することができた．沈降体に付着する上澄液の量をできるだけ少なくするため，形を砲弾形にし，表面にベックマン製の Desicote を塗って用いた．沈降体は細い白金線でつってあるが上澄液中に常に一定位置まで沈めないと，場合によっては 0.5 mg の誤差を生じ，それが測定全体の誤差を左右した．生成する沈殿はその溶解度積が小さいほどその密度が大きく，結晶性であるほど良い結果がえられる．この方法は，終点決定法のない生化学的な沈殿反応の定量に有効な手段であると考えられる.

密度滴定によるバリウムの定量

鹿島　哲，伊藤千枝

(日本薬学会　第92年会 (1972年4月) で発表)

〔目的〕 沈殿反応を利用する滴定において，試料の上澄液に一定の体積と質量をもった沈降体を沈め，標準溶液を加えるにつれて変化する沈降体の重量を測定し，上澄液の密度変化を求めた．そして，標準溶液の量と密度変化とをグラフ上にプロットし，得られた二本の直線の交点により終点を決定する密度滴定で，バリウムの定量を試みた.

〔方法〕 蓋付き遠心管に 0.03M $BaCl_2$ 30 ml と 1M HCl 1～2 ml を入れ，バイブレーターで振動させながら，1M Na_2SO_4 を自動ビュレットで 200 μl ずつ加える．試料をよく振り混ぜてから，水冷装置のついた遠心分離機を用いて 6,000 g で 5 分間遠心分離を行ない，その遠心管を室温に近い一定温度の恒温槽に約 5 分間入れ，その定温水を入れた箱に遠心管を垂直に立て，鉛ブロックで組立てた台上に置いたメトラ直示はかりの床下秤量装置につるした約 8 cm^3 のガラス製沈降体を遠心管内の上澄液の一定位置に浸してその重量を測り，密度を求めた.

〔結果〕 加える標準溶液を横軸に，沈降体の重量を縦軸にとり滴定曲線を画くと，滴定するにつれて上澄液の密度は低下するが，1M という濃度の高い標準溶液を滴下するため，当量点以上になると溶液の密度が高くなり，滴定曲線は必ずV字形に折れ曲がり，その交点を容易に終点として求めることができた.

Ba^{2+} 単独の場合の定量結果は計算値の 100±1% であった．次に，難溶性の硫酸塩を生じるイオン，Ca^{2+}, Mg^{2+}, Hg^{2+}, Ag^{+}, Hg_2^{2+}, Pb^{2+}, Sr^{2+} 等が，Ba^{2+} と共存するときの影響を検討した.

Ca^{2+} は $CaSO_4$ の溶解度積が $BaSO_4$ の溶解度積よりかなり大きいため妨害せず．同じく Mg^{2+}, Hg^{2+} も影響はなかった．Ag^{+} は塩酸酸性にすると，塩化銀が完全に沈殿するので影響は