リウム濃度が相当に濃く、したがって生成ビタミン B₁ 量が多く、実際の定量にはごく少量の試料しか用いなかっただのでいくぶんの誤差はまぬがれないので、この偶奇交互性についてはその傾向をわずかに推察するにすぎないが、脂肪酸ナトリウムの結晶構造¹³⁾、脂肪酸ナトリウム誘導体（フレーバー）の検知性¹⁴⁾などにおける偶奇性からみて、必ずしも根拠の無いものとはいえず、今後さらに詳細な検討を試みたい。

今回の試験で対象とした卵アルブミンは、中性タンパクであり、人間の皮膚、つめ、毛などのケラチン類とは種々の点で異なり、一つのモデル実験に過ぎないが、前述のような利点があり、限られた範囲での刺激判定には有効である。

終わりに TDS の提供を受けた大阪田辺研の内海勇氏、東京農大生物化学研究室、ならびに実験に当たり終始御指導、御援助を賜った東京農大佐橋佳一教授、当社藤本昭工場長、中山昭彦研究所長、野口駿氏、関口英雄氏らに厚く感謝する。

(昭和 39 年 12 月 21 日受理)

文 献

- 1) K. Neumann, J.G. Aalbers, *Fette-Seifen Anstrichmittel*, **62** [11], 1053 (1960)
- 2) F.W. Putnum, *Advances in Protein Chem.*, **4**, 76 (1948)
- 3) 青木, 油脂, **11** (1963)~**2** (1964)
- 4) M.L. Anson, *J. Gen. Physiol.*, **23**, 239 (1939)
- 5) M.L. Anson, *J. Gen. Physiol.*, **24**, 399 (1941)
- 6) A.E. Mirsky, *J. Gen. Physiol.*, **24**, 709 (1941)
- 7) E.J. Scott, J.B. Lyon, *J. of Investigative Dermatology*, **21**, 199 (1953)
- 8) 武居, 木村, 生化学, **32**, 525 (1960)
- 9) 関口, 木村, 吉野, 未発表
- 10) W. Blaich, *Fette-Seifen Austrichmittel*, **63** [7], 622 (1961)
- 11) 佐橋, 柴崎, 農化, **25**, 57 (1951)
- 12) 内海, 原田, 河野, 第 143 回 ビタミン 研究会および日本薬学会総会 (1964 年 4 月) 発表
- 13) 野口, 仁科, 農化, **38**, 207 (1964)
- 14) P.W. Meijboom, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **41**, 326 (1964)

ノ ー ト

粉末洗剤中の炭酸ナトリウムと炭酸水素

ナ ト リ ウ ム と の 定 量

岩 本 行 信・新 井 政 義・小 黒 悌 次 郎

ミツワ石鹸株式会社東京工場 (東京都墨田区寺島町)

Determinaton of Sodium Carbonate and Sodium Hydrogencarbonate in Detergent Powders

Yukinobu IWAMOTO, Masayoshi ARAI and Teijirō OGURO
Tokyo Factory, Mitsuwa Soap Co Ltd. (Terashima-chō, Tokyo)

In order to determine Na_2CO_3 and NaHCO_3 in the detergent powder, hydrochloric acid was added to the two detergent samples, one of which was previously heated at 160°C , and the others was not heated. CO_2 liberated was absorbed in the $N/10$ -KOH solution, and K_2CO_3 formed was determined by titration with $N/2$ -HCl solution. The contents of Na_2CO_3 and NaHCO_3 in the detergent sample were calculated from the difference of titration values and almost satisfactory results were obtained.

1 緒 言

セッケン、洗剤中の炭酸塩、炭酸水素塩の定量に関しては、R.M. Kelley らの報告¹⁾があり、かれらは試料を

200°C に 30 min 加熱し、炭酸水素塩の分解による発生炭酸ガスを炭酸ガス吸収管に吸収させ、その重量増加を測定し、さらに残留炭酸塩に塩酸を加えて、生ずる炭酸ガスを A.O.C.S. Da 19 a-42 に準じて Ascarite 吸収

管に吸収させ、その重量増加を測定し、これらの測定値から炭酸塩および炭酸水素塩を定量した。同報告で、炭酸水素ナトリウムは 200°C に 30 min 加熱すれば、約 98% が炭酸ガスを放って変化すると述べている。

洗剤中の炭酸塩定量のために、N.M. Schuck ら²⁾は A.O.C.S. Da 19 b-42 のセッケン中の炭酸塩の定量法を洗剤に適用することを報告しているが JIS K 3362-1955 合成洗剤試験方法にも炭酸根(概量)の定量法が述べられている。また洗剤の場合ではないが、JIS G 1211-1963 鉄および鋼の炭素分析方法の中に、炭酸ガスを諸種の方法で定量することが述べてある。

著者らは R.M. Kelley らの方法³⁾により、粉末洗剤中の炭酸ナトリウムおよび炭酸水素ナトリウムを定量しようと試み、ただ Ascarite の代わりに N/10-水酸化カリウム水溶液に発生炭酸ガスを吸収させ、これを N/2-塩酸水溶液で滴定してみた。その結果、炭酸水素ナトリウムは 120~150°C において分解がはなはだしく、炭酸ガスが急速に発生して N/10-水酸化カリウム水溶液に吸収されない場合があった。そこで試料をあらかじめ 160°C に加熱して炭酸水素ナトリウムを分解したものと、加熱しないものとの 2 個に対し、塩酸を加えて発生する炭酸ガスを N/10-水酸化カリウム水溶液に吸収させ、これを滴定してほぼ満足できる結果を得た。

2 実 験

2.1 定量法の原理

試料を 2 個ヒョウ取し、1 個は 160°C に加熱して含有する炭酸水素ナトリウムを完全に炭酸ナトリウムに変える。他の 1 個はそのままとし、それぞれ別に密閉容器に入れて 10% 塩酸を滴下し、発生する炭酸ガスを N/10-水酸化カリウム水溶液に吸収させ、生成する炭酸カリウムを N/2-塩酸で滴定し、pH 8.4~4.0 の間の各滴定値から試料中の炭酸ナトリウムと炭酸水素ナトリウムとの含有率を求める。反応式は式 (1), (2), (3), (4), (5), (6) のとおりである。

2.2 試薬、試料、器具

2.2.1 試薬 1 N-水酸化カリウム水溶液、30% 水酸化カリウム水溶液、10% 塩酸水溶液、N/2-塩酸標準液

2.2.2 試料 炭酸ナトリウムおよび炭酸水素ナトリウム(共に試薬特級、結晶水なし)、市販粉末洗剤 2 種(AおよびB)

2.2.3 器具 平底フラスコ(口がすり合わせで首の

長いもの、内容 100 ml)、ガス吸収管(内容 200 ml)、真空蒸留器ウィッドマー(以下 W 型受器と略称)、以上を Fig.-1 のように組み立てる。そのほか pH メーター、マグネチックスターなどを使用。

2.3 方 法

2.3.1 試料を 2 個、適量ずつ平底フラスコにヒョウ取する、N/2-塩酸滴定量が大体 10 ml くらいになるように試料ヒョウ取量を加減する。炭酸ナトリウムのみならば約 0.6 g)。その 1 個を電気定温乾燥器に入れて 160°C に約 3 hr 加熱する。ここで含有する炭酸水素ナトリウムは式 (1) のように分解する。炭酸水素ナトリウム単独についての予備試験では、この条件下の分解率は 99.3% 以上であった(重量減により測定)。

2.3.2 Fig.-1 の吸収管 A には 30% 水酸化カリウムを入れて、空気中の炭酸ガスの影響を除く。試料(2.3.1 で加熱分解したもの、または加熱しないもの)の入っている平底フラスコは W 型受器 C と連結し、コック D を閉じて 10% 塩酸 15 ml を C に入れる。吸収管 I および J にはそれぞれ 1 N-水酸化カリウム 20 ml ずつをピペットで注入し、標線まで蒸留水を加えて 200 ml とし、真空用ゴム管を用いて Fig.-1 のようにセットする。

Fig.-1 Apparatus.

2.3.3 つぎに 10% 塩酸を徐々に滴下する。発生する炭酸ガスは、その約 98% が吸収管 I で吸収される。さらに J でほぼ完全に (99% 以上) 吸収される。滴下が終わったら、バーナーの小さな炎で徐々に試料の入っているフラスコを加熱する。しばらく気ホウの発生が続いた後、液中に溶存する炭酸ガスが完全に放出されると、もはや吸収管中の気ホウの上昇が認められなくなる(約 10~12 min 後)。ここでコック K を閉じ直ちにアスピレーターに接続し、再びコック K を徐々に開き、バーナーの火を消し、コック B を開いて炭酸ガスを除いた空気を通し (5 min)、装置中に残っている炭酸ガスを水酸化カリウム水溶液に吸収させる。

2.3.4 コック K を閉じ、アウの上昇がやんでから、吸収管 I, J の内容液をビーカーに移し、蒸留水一定量で吸収管を十分洗ってその洗液を合わせ、直ちに N/2-塩

酸で滴定する。滴定には pH メーター, マグネチックスターを用い, pH 8.4~4.0 の間の $N/2$ -塩酸消費量を求める。

上記とまったく同様に, 1 N -水酸化カリウム 20 ml ずつを吸収管にとり, 蒸留水を加えて 200 ml とし, 炭酸ガスを除いた空気を 5 min 通してこれを滴定し (pH 8.4~4.0 間) 空試験とする。

2.4 算 出 式

$N/2$ -塩酸消費量 (pH 8.4~4.0 間) は炭酸カリウムの生成量の半量に対応する。最初に試料を加熱しなかった場合の $N/2$ 塩酸消費量を A ml, あらかじめ試料を 160°C に加熱した場合の $N/2$ -塩酸消費量を B ml とする。ただし A ml, B ml は空試験の $N/2$ -塩酸消費量を差し引いた量を, さらに 2 個の試料のどちらかの採取量に対するように換算した値である。

以上のように考えると, $2(A-B)$ ml は試料中の炭酸水素ナトリウムの全量を直接 $N/2$ -塩酸で中和する (pH 4.0 まで) 量に等しい。したがって試料中の炭酸水素ナトリウム含有率はつぎのとおり算出される。

$$\text{NaHCO}_3(\%) = \frac{8.40 \times (A-B) \times f}{\text{試料ヒヨウ取量}(g)}$$

ただし f は $N/2$ -塩酸の力価である。

また $2(2B-A)$ ml は試料中の炭酸ナトリウムを直接 $N/2$ -塩酸で中和する (pH 4.0 まで) 量に等しい。したがって試料中の炭酸ナトリウム含有率はつぎのとおり算出される。

$$\text{Na}_2\text{CO}_3(\%) = \frac{5.30(2B-A) \times f}{\text{試料ヒヨウ取量}(g)}$$

3 結 果 と 考 察

3.1 炭酸ナトリウム および 炭酸水素ナトリウムの場合

炭酸ナトリウム, 炭酸水素ナトリウムのおのおのおよび両者の混合物について実験し, この定量法は正確さ, 再現性とも大体満足できることを確認した。しかし, 炭酸ガスの発生, 吸収時のガス漏れや, 滴定時の空気中の炭酸ガスのためか, 多少結果にバラツキを生じた。結果は **Table-1** のとおりである。ただし, 試料 Na_2CO_3 ,

Table-1 Na_2CO_3 and NaHCO_3 .

Weight of sample *		Found (Recovery)	
Na_2CO_3 (g)	NaHCO_3 (g)	Na_2CO_3 (%)	NaHCO_3 (%)
0	0.8421	-0.7	101.2
0	1.0475	0	99.4
0	0.8216	4.3	98.4
0.5732	0	97.1	3.7
0.3419	0.3321	101.2	101.2
0.4921	0.2998	98.3	101.5

* Weight of sample (Na_2CO_3 or NaHCO_3) is calculated as pure matter (purity 100%). Weight of sample (Na_2CO_3 or NaHCO_3), which is not heated 160°C is about half of weight shown in table.

NaHCO_3 はあらかじめ JIS K 8625, 8622 の試験法により $N/2$ -塩酸で滴定し, 純度がほぼ 100% であることを確認し, さらに厳密に 100% であったときの試料ヒヨウ取量に換算してある。

3.2 市販粉末洗剤の場合

市販粉末洗剤 2 種 (A および B) につき, 炭酸ナトリウムおよび炭酸水素ナトリウムの定量を行ない, さらにこの両洗剤に炭酸ナトリウム, 炭酸水素ナトリウムを添加したものについても定量を行ない, 大体満足できる結果を得た。結果を **Table-2** に示す。

この定量法は発生する炭酸ガスのみを定量するので, 洗剤中に過ホウ酸塩のような酸素を発生するビルダーが共存しても, 定量結果に影響はないと推測するが, 炭酸ナトリウムと炭酸水素ナトリウム以外の物質で, この定量操作中に炭酸ガスを発生する物質が存在すると, 結果に影響を与える。また 試料を 160°C に加熱する際, 炭酸ナトリウムからも炭酸ガスを発生させる物質 (酸またはエステルなどが該当すると思われる) が共存すると結果に影響を与えると推測する。

(昭和 39 年 12 月 11 日受理)

文 献

- 1) R.M. Kelley, E.W. Blank, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **26**, 685 (1949)
- 2) N.M. Schuck, W.H. Koester, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **27**, 321 (1950)

Table-2 Commercial detergent powders.

Detergent	Content in detergent (X)		Added		Found (Total) (Y)		Recovered (Y-X)	
	Na_2CO_3 (%)	NaHCO_3 (%)	Na_2CO_3 (%)	NaHCO_3 (%)	Na_2CO_3 (%)	NaHCO_3 (%)	Na_2CO_3 (%)	NaHCO_3 (%)
A	unknown	unknown	0	0	16.1 } mean 13.5 } 14.8	20.8 } mean 22.8 } 21.8	—	—
A	14.8	21.8	0	20.0	15.9	40.9	1.1	19.1
A	14.8	21.8	0	20.0	16.5	40.3	1.7	18.5
B	unknown	unknown	0	0	0.5	0.8	—	—
B	0.5	0.8	9.9	10.0	9.6	11.1	9.1	10.3
B	0.5	0.8	9.9	10.0	9.3	11.6	8.8	10.8