報 文

酸分解-中和滴定法による粒状洗剤中の炭酸塩の定量

長谷川 章*・大塚 博司*・辻 和郎**

* 花王石鹼株式会社栃木研究所（栃木県芳賀郡市貝町赤羽 2606）

** 花王石鹼株式会社和歌山研究所（和歌山県和歌山市湊 1334）

Determination of Carbonate in Detergent by the Acid-decomposition/
Neutralization Titration Method

Akira HASEGAWA*, Hiroshi OHTSUKA*, and Kazuro TSUJI**

* Tochigi Research Laboratories, Kao Corporation (2606, Akabane, Ichikai-machi,
Haga-gun, Tochigi)** Wakayama Research Laboratories, Kao Corporation (1334, Minato, Wakayama-shi,
Wakayama)

A simple and rapid method for the determination of carbonate was developed. A carbonate sample was decomposed in a hydrochloric acid solution and the evolved carbon dioxide was absorbed in a barium hydroxide solution. The absorption was carried out with apparatus consisting of two gas washing bottles with a circulating air pump (Fig.-1). The air pump was operated for 5 min to fix carbon dioxide completely in the barium hydroxide solution to form BaCO_3 . Finally, the excess barium hydroxide was titrated with a standard solution of 1 N hydrochloric acid using phenolphthalein as an indicator. Removal of precipitated barium carbonate during titration was unnecessary. The determination required about 10 min per sample with a recovery of more than 99% and a coefficient of variation within 0.5%.

The proposed method was applied to the determination of sodium carbonate in various commercial granulate detergents. The results were compared with those from an autoanalyzer method. Good agreement was obtained with both methods, thus concluding the content of sodium carbonate in a granulated detergent can be determined more conveniently by the proposed method.

1 結 言

JIS に記載される炭酸塩の純度分析は、逆滴定による中和滴定法¹⁾が主として利用されており、一部カルシウム塩等は酸に溶解後、キレート滴定法²⁾により定量されている。しかし、広く利用される種々の炭酸塩が、他の成分と共存する時、直接中和滴定やキレート滴定により測定できることは、極めて少ない。通常、共存成分の影響を除くため、酸を加え発生する CO_2 を種々の手段で検出し定量している。

CO_2 定量法には、直接検出する方法として重量減少を測定するシュレッター法³⁾、ガスクロマトグラフィーによる方法^{4)~5)}及び赤外線吸収法⁶⁾等がある。また、間接的な検出法として水酸化バリウム溶液に吸収させ、過剰のアルカリを中和滴定する方法^{7)~9)}、あるいは塩化バリウム溶液に吸収させ、バリウムイオンをキレート滴定

する方法^{10)~11)}及び水に吸収させ溶液電導度を測定する方法¹²⁾などが報告されている。いずれも、それぞれ独自の特徴を有しているが、著者らは特別な装置を必要とせず、日常手軽に扱える中和滴定法について検討した。

酸分解-中和滴定法は、試料に酸を加え発生する CO_2 を炭酸バリウムとして固定化し、過剰の水酸化バリウムを酸滴定することで、炭酸塩を定量するものである。このように単純な原理であるにもかかわらず、これまでボーイラー水や海水中の全炭酸の定量^{7),8)}や土壌中の炭酸カルシウムの測定⁹⁾に実施例がみられるだけで、その利用度は極めて少ない。この理由は、簡便で迅速な CO_2 の完全な固定化法が知られていないためであった。

著者らは、気密性に優れた小型の空気ポンプを利用することで、従来よりも高濃度の CO_2 を迅速に固定化できる方法を見いだした。その結果、滴定法の正確さ及び精度に優れるという利点とともに、共存成分の影響をほ

とんど受けることのない簡便で、迅速な分析法を開発できたので報告する。

2 実 験

2.1 試 薬

2.1.1 1 N 塩酸標準溶液：濃塩酸（試薬特級）85 ml を水で 1 l に希釈し、炭酸ナトリウム（一次標準試薬）によりファクターを算出した。

2.1.2 0.2 N 水酸化バリウム溶液：水酸化バリウム 8 水塩（試薬特級）31.5 g に水 1 l を加え、約 70°C の水浴中で加温し溶解する。放冷後濾過し、この溶液はソーダ石灰管を付けた試薬瓶に保存した。

2.1.3 希塩酸：2 N 塩酸溶液を使用した。

2.1.4 炭酸ナトリウム：炭酸ナトリウム（試薬特級）を 550±50°C で加熱乾燥した後使用した。

2.1.5 炭酸水素ナトリウム：炭酸水素ナトリウム（試薬特級）を硫酸デシケーター中に二昼夜放置し乾燥したのち使用した。

2.1.6 炭酸カルシウム：炭酸カルシウム（試薬特級）を 110°C で 2 h 乾燥した後使用した。

2.1.7 *n*-オクチルアルコール（試薬一級）

水はすべてイオン交換水を使用した。

2.2 炭酸塩定量操作

炭酸塩定量装置を Fig.-1 に示した。

試料は炭酸ナトリウムとして 0.1~0.8 g となるよう CO₂ 発生管 (1) (250 ml 容量のガス洗浄瓶) に精ひょうする。水約 100 ml で溶解（あるいは分散）させる。循環する際、発泡するような試料には *n*-オクチルアルコールを消泡剤として十数滴加え、その影響を除く。別に乾燥した CO₂ 吸収管 (2) (250 ml 容量のガス洗浄瓶) に 0.2 N 水酸化バリウム溶液 100 ml を正確にとり、*n*-

オクチルアルコール十数滴を加える。Fig.-1 のように装置を取り付けすり合わせ部分をよく確認し、空気ポンプ（柴田化学製ミニポンプ MP-2 型、循環流量約 2 l/min）により装置内の空気を循環させながら、CO₂ 発生管に三方コック (4) を通じ注射器 (5)（テルモシリンジ 50 ml 容量）により希塩酸 20 ml を加える。三方コックを切り換え、更に 5 min 循環を続ける。

CO₂ 吸収管を取りはずし、内壁を水で洗浄した後沈殿を分離することなく、過剰の水酸化バリウムをフェノールフタレインを指示薬とし 1 N 塩酸標準液で滴定する。別に、空試験として 0.2 N 水酸化バリウム溶液 100 ml を滴定し、これらの滴定値から試料中の炭酸塩を算出する。

3 結果と考察

炭酸塩の分解に使用する酸には塩酸、硫酸、硝酸及び過塩素酸などが挙げられるが、硫酸は炭酸カルシウム等の測定に不溶性硫酸塩を形成し、また、硝酸は試料に還元性物質を含むとき酸化性窒素を発生するなど、いずれも不適当である。ここでは過塩素酸に比べ扱い慣れている塩酸を選んだ。

3.1 二酸化炭素の固定化に及ぼす循環時間の影響

本法で炭酸塩の分解に使用する塩酸は、揮発性の酸として良く知られている。そこで Fig.-1 の装置で CO₂ 発生管に水 100 ml をとり、希塩酸を加えてから空気ポンプで系内を 20 min 循環させた。しかし、吸収液である水酸化バリウム溶液の塩酸滴定値は、循環前及び循環後でまったく変わらなかった。これは CO₂ 発生管中の塩酸濃度が薄い (0.33 N) ために室温で空気を通気する程度では塩化水素の水への溶解性があまり、影響されないものと考えられる。

次に発生した CO₂ を炭酸バリウムとして固定化するのに必要な循環時間の影響を調べた。空気ポンプの循環流量は約 2 l/min と大きいこともあり、循環時間約 3 min ではほぼ完全に固定化できることがわかった。この結果から循環時間は 5 min とした。

3.2 大気中の CO₂ の影響

水酸化バリウム溶液を滴定する際の大気中の CO₂ (0.03%) の影響について調べた。CO₂ 吸収管に 0.2 N 水酸化バリウム溶液 100 ml をとり、大気中に放置したときの滴定値の変化を調べた。その結果、約 30 min 放置しても測定に影響しないことがわかり、通常の滴定と同様に、大気中での操作が可能であることを確認した。

3.3 炭酸塩及び炭酸水素塩の定量及び定量精度

炭酸ナトリウム、炭酸カルシウム及び炭酸水素ナトリウムのそれぞれ乾燥品を、2.2 に従い定量した結果を Table-1 に示した。

正確さ及び精度共に優れており、これらの結果は、純

Fig.-1 Apparatus for determination of carbonate.

Table-1 Reproducibility of the proposed method on carbonates and hydrogencarbonate determinations.

Sample	n	Range (%)	Mean (%)	S.D.	C.V. (%)
Na ₂ CO ₃	5	99.6~100.5	100.1	0.34	0.34
CaCO ₃	5	98.9~ 99.8	99.4	0.32	0.32
NaHCO ₃	5	99.6~100.5	100.0	0.47	0.47

度分析法としての利用も可能なことを示している。

3.4 市販洗剤中の炭酸塩の定量

通常、粉末衣料用洗剤には炭酸ナトリウムが 5~20% 程度含まれている。その測定にはシュレッター法³⁾、キレート滴定法^{10), 11)}、ガスクロマトグラフィーによる方法^{3)~5)}及びオートアナライザーによる方法¹²⁾等が使われている。しかし、これらの方法には、それぞれ測定精度が悪い、操作が繁雑で長時間を要する、試料採取量が少なく洗剤成分のばらつきを反映しやうい、及び自動分析は可能であるが高価な装置を必要とする、などの欠点がある。そこで、本法による粉末衣料用洗剤中の炭酸ナトリウムの定量を行った。発生管には適量のオクチルアルコールを加え、界面活性剤の発泡による影響を除いた。

標準洗剤に炭酸ナトリウムを添加し、回収した結果を **Table-2** に示した。さらに同標準洗剤に 10%炭酸ナトリウムを配合し、繰り返し分析した結果を **Table-3** に示した。

本法は試料採取量が約 5 g (3~7 g) と従来の方法に比べて多くなっており、粉末洗剤成分のばらつきによる影響を受けにくい利点があり、更に希釈の操作を必要としないなど、本法の簡便性と共に分析値の正確さを確認することができた。試料 1 件の分析所要時間は約 10 min である。

本法による市販の粉末衣料用洗剤の分析結果を、オートアナライザー法¹²⁾と共に **Table-4** に示した。ただし、試料自身のばらつきによる誤差をなくすため、一定濃度の試料溶液を調製し、その一部を本法とオートアナ

Table-2 Recovery of sodium carbonate added in a standard detergent.

Present (%)	Found (%)*	Recovery (%)
0	0.01	—
4.6	4.6	100.0
9.3	9.3	100.0
16.9	16.7	98.8
23.0	22.9	99.6

* Mean value of 3 determinations

Standard detergent used :

Sodium dodecylbenzene sulfonate : 24 wt%

Soap : 1 wt%

Zeolite : 19 wt%

Sodium sulfate : 42 wt%

Sodium silicate : 14 wt%

Table-3 Repeatability on the determination of sodium carbonate in a standard detergent.

Present (%)	n	Mean (%)	Range (%)	S.D.	C.V. (%)
10.1	5	10.0	10.0~10.1	0.055	0.55

Table-4 Determination of sodium carbonate in commercial detergents by proposed and Autoanalyzer methods.

Sample	Proposed method*	Autoanalyzer method*
A	5.8%	5.9%
B	19.5	19.1
C	24.5	24.1

* Mean value of 4 determinations.

ライザー法とに供給し分析した。

両者は良い対応を示しており、いずれも粉末衣料用洗剤への適用が充分可能であると考えられる。

また、水不溶性の炭酸カルシウムは、歯磨剤やクレンザー等の研磨成分としてしばしば利用される。そこで、標準歯磨剤を調製し、本法により炭酸カルシウムを定量したところ、47.0%の配合に対し、99.4%の回収結果を得ることができた。

その外、洗剤以外にも炭酸塩の利用例は多岐にわたっており、本法はこれらの対象に対しきわめて実用性の高い定量方法であると考えられる。

4 総 括

酸分解-中和滴定法による迅速で簡便な粒状洗剤中の炭酸塩定量法を開発した。すなわち、試料に塩酸を加え炭酸塩の分解により発生する CO₂ を水酸化バリウム溶液に導き、炭酸バリウムとして固定化する。その際、CO₂ 発生管は CO₂ 吸収管及び小型の循環空気ポンプに接続し、密閉循環系とすることで発生する CO₂ は 5 min の循環で完全に吸収液に固定化できた。ついで、沈殿の共存するまま塩酸標準液で滴定することにより炭酸塩を定量した。

本法によれば、分析所要時間は約 10 min であり、炭酸ナトリウム (試薬) の定量値は 100.1%, 変動係数 0.34% と信頼性の高い結果を得た。また、粉末衣料用洗剤のように複雑な組成から成る試料に関しても、10%添加配合した炭酸ナトリウムは平均回収率 99.0%, 変動係数 0.55% であり、共存成分の影響をまったく受けることなく定量可能であった。その他、炭酸カルシウムのような不溶性炭酸塩についても適用でき、良好な結果を得ることができた。また、本法は吸収液及びその滴定液の濃度を変えることで、炭酸塩の定量範囲を比較的自由に定めることができる。特に水中に溶存する全炭酸の測定も、両溶液濃度を 1/10 に希釈することで測定可能¹³⁾ となるなど、応用範囲の広い炭酸塩分析法である。

(昭和 59 年 2 月 24 日受理)

文 献

- 1) JIS K 8625 “炭酸ナトリウム (無水) (試薬)” (1978) など
 - 2) JIS K 8617 “炭酸カルシウム (試薬)” (1978) など
 - 3) JIS K 3362 “合成洗剤試験方法” (1978)
 - 4) F.G. Carpenter, *Anal. Chem.*, **34**, 66 (1978)
 - 5) 藤田 学, 浅見晃生, 井上恵雄, 林 信太, 油化学, **23**, 188 (1974)
 - 6) H. Pobiner, *Anal. Chem.*, **34**, 878 (1962)
 - 7) 小山忠四郎, 菅原 健, 日化, **65**, 703 (1944)
 - 8) D. Parkhouse, *Chem. Ind. (London)*, **1953**, 1197
 - 9) C.J. Schollenberger, C.W. Whittaker, *Soil. Soci.*, **85**, 10 (1958)
 - 10) 永井敏雄, 二本木恒夫, 油化学, **20**, 816 (1971)
 - 11) 川畑正夫, 望月平一, 梶山緑郎, 渡辺正雄, 石井雅夫, 佐々木浩三, 分化, **11**, 192 (1962)
 - 12) 川瀬次郎, 山中 実, 油化学, **27**, 602 (1978)
 - 13) 未発表
-