洗 剤 中 の 無 機 硫 酸 根 の 定 量 法

(昭和 39 年 8 月 7 日 受 理)

谷 森 修 平・阿 部 要・戸 張 真 臣*

硫酸根の定量方法として EDTA 法は簡便ですぐれた方法であるが、共存するリン酸塩、ケイ酸塩、ホウ酸塩の妨害を受ける。しかるに市販洗剤は無機成分として硫酸ナトリウム以外に、トリポリリン酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウムを通常含有し、更にホウ酸塩の含まれる場合もある。そこでかかる妨害物質を除去し、従来の EDTA 法で洗剤の硫酸根の定量を可能とする方法を検討した。すなわち、洗剤無機成分を硝酸処理（トリポリリン酸、ピロリン酸イオンをリン酸イオンに分解）後、中和し、硝酸銀処理により妨害イオンを銀塩として沈殿除去、しかる後 EDTA により硫酸根を定量する方法を検討した。ただしホウ酸銀は溶解度が硫酸銀よりも大なるため、ホウ酸塩が大量に存在する場合は、その除去が必要である。

実験精度はリン酸塩、ケイ酸塩共存下で試料標準偏差 0.3% であった。

1 緒 言

洗剤中の硫酸根の定量法としては塩化バリウムにより硫酸バリウムとして沈殿させ、これを灰化秤量する重量法が最も一般的であり、日本工業規格合成洗剤試験法¹⁾でもこの方法を採用している。しかるに、最近の市販合成洗剤は JIS 制定当時とは異なり、リン酸塩、ケイ酸塩を多量に含有するので、JIS 法により硫酸根を定量すると推定値と著しく異なる値が得られることがある。このため、リン酸塩、ケイ酸塩を除去する操作が必要となり、操作自体がますます煩雑となってくる。

硫酸根の定量方法として重量法とは別に EDTA 法があり、簡便で、すぐれた方法であるが、やはりリン酸塩の共存下では終点が判然とせず、定量不能となることより、この妨害物質を硝酸銀処理により除去した後、EDTA によるキレート滴定を行なった。

2 標準溶液および試薬

(1) 硫酸ナトリウム標準溶液：特級硫酸ナトリウムを水より再結晶、750°C で 2 時間焼成（重量法による純度は 99.96%）。水にとかして 1 g $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{l}$ とする。

(2) トリポリリン酸ナトリウム溶液：高純度のトリポリリン酸ナトリウムを精製²⁾、水にとかして 1 g $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}/\text{l}$ とする。

(3) ケイ酸ナトリウム溶液：JIS 2 号ケイ酸ナトリウム中の比較的高純度品 (SiO_2 28.45%, Na_2O 11.95%, SO_4^{2-} 0.01%) を水にとかし固形分として 1 g/l とする。

(4) ホウ砂溶液：特級ホウ砂を精製³⁾、水にとかして 1 g $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7/\text{l}$ とする。

(5) 過ホウ酸ナトリウム溶液：特級過ホウ酸ナトリウムを精製⁴⁾、水にとかして 1 g NaBO_3/l とする。使用時調製。

(6) キレート滴定用試薬：0.01 mol/l 塩化マグネシウム溶液は特級塩化マグネシウムより、その他 0.01 mol/l 塩化バリウム溶液、0.01 mol/l EDTA 溶液、指示薬エリオクロムブラック T、緩衝液は原田、木村⁵⁾の方法に準じて調製した。

* Shuhei TANIMORI, Kaname ABE, Maomi TOBARI ライオン油脂株式会社研究所：東京都江戸川区平井。

1) JIS K 3362-1955.

2) 日本化学会編，“実験化学講座 第 9 巻”，丸善（1958），p. 78.

3) 同上，p. 88.

4) 同 上.

5) 原田，木村，油化学 7, 77（1958）.

その他，試薬類はすべて特級品を用いた。

3 実験結果と考察

EDTA による硫酸根の定量方法を検討するに先立ち、従来の重量法による洗剤硫酸根の定量を行なった。

3-1 重量法による硫酸根の定量法

重量法により硫酸根を定量するに当り、リン酸根が存在するとプラスの誤差を生ずるが、沈殿生成時の塩酸濃度を 0.1~0.2 N とすることにより、リン酸根の含有量が 20% までの場合は、この妨害がかなりなくなるといわれる^{6,7)}。またケイ酸塩の共存については JIS 法ではならぬ触れておらず、Heinert⁸⁾も少量の無水ケイ酸の共存は余り重要でないとしている。これらが事実か否かを確認し、重量法による洗剤中の硫酸根測定の可否を見るために以下の実験を行なった。

測定法⁷⁾：硫酸ナトリウム標準溶液 50 ml を水で 100 ml とし、これに塩酸濃度 0.2 N となるように希塩酸（1:1）を加えて煮沸し、別に沸騰しつつある 3% 塩化バリウム溶液 10 ml を滴下し、温浴上で 2 時間加熱後 1 夜室温放置、ろ過する。熱水でろ液に塩素イオンの反応が認められなくなる迄洗浄、ついで常法のごとく 800~900°C で灰化、硫酸バリウムとして秤量する。

市販洗剤では、通常硫酸ナトリウム 30~40%，STPP^{※1} 15~30（~35）%，ケイ酸ナトリウム 0~15% であるので、硫酸ナトリウムを 35 部とし、それぞれ STPP、ケイ酸ナトリウムの量を変えた。結果を表 1 に示す。ケイ酸ナトリウムの存在は誤差とはならないが、STPP は量が増すにつれてプラスの誤差が大となり、

表 1 STPP、ケイ酸ナトリウムの共存効果（重量法）

Na ₂ SO ₄ 採取量		STPP 添加量		Na ₂ O·2SiO ₂ * 添加量		Na ₂ SO ₄ 実測値
mg	部	mg	部	mg	部	mg
10.00	35	7.14	25	0	0	10.40
"	"	8.57	30	0	0	10.40
"	"	0	0	2.86	10	9.97
"	"	0	0	4.29	15	10.14
"	"	4.29	15	2.86	10	10.30
"	"	5.71	20	2.86	10	10.34
"	"	7.14	25	2.86	10	10.41

* ケイ酸ナトリウムの固形分

6) E. Heinert, *Fette, Seifen, Anstrichmittel* 63, 181 (1961).

7) 京大農芸化学教室編，“農芸化学実験 第 1 巻”，産業図書（1957），p. 99~100.

※1 トリポリリン酸ナトリウムの略称。

Heinerth⁶⁾ の正しいことがわかる。

リン酸塩妨害の解決策としては、例えばリンマグネシウムアンモニウムとして除去する⁶⁾ などの前処理が必要となり、従って重量法は煩雑で長時間を要する実験法といえる。

3・2 キレート滴定による硫酸根の定量法

上述の重量法に対し容積分析による迅速法が古くから種々報告されており、テトラヒドロキシキノロンやロジソン酸カリを指示薬として塩化バリウム溶液で滴定したり^{8,9)}、鉛塩溶液等を滴定液とする方法¹⁰⁾、EDTA でキレート滴定する方法^{11,12)} 等が種々発表されているが、いずれもリン酸塩が共存すると終点が判然とせず、滴定できないといわれる^{9,13)}。最近 Cullum^{13~15)} が洗剤中の硫酸ナトリウムの定量方法として塩酸酸性で塩化バリウムより硫酸バリウムを沈殿させ、ついでアンモニア性 EDTA 溶液に溶解後、炎光分析を行なう方法を発表しているが、炎光分析装置を必要とし、かつ、精度もやや悪い。そこで EDTA によるキレート滴定により日常分析に適用できる分析法の検討を行なった。キレート滴定の原理は試料溶液に硫酸根の当量以上の塩化バリウム溶液を加え、過剰の塩化バリウムを EDTA により滴定する事に基づくものであるが、リン酸根が共存すれば指示薬の変色を妨害するため Collier¹⁶⁾ はリン酸塩を塩酸酸性で *n*-ブタノール・クロロホルム (1:1) 混液とモリブデン酸アンモニウムを加えて、リン酸根を抽出する方法について論及しているが、操作が煩雑であるので、著者らは更に簡便な方法につき検討を行なった。

3・2・1 常法による EDTA 滴定 キレート滴定による硫酸根の定量法に関しては上野¹⁷⁾ が詳細にまとめており、また、原田、木村^{5,18)} はキレート剤、指示薬等を改良発展せしめたが、本研究では通常用いられる方法として図 1 のような滴定法で実験した。リン酸塩、ケイ酸塩、ホウ酸塩の共存する場合について硫酸ナトリウムの測定を行なった結果を表 2 に示す。

リン酸塩、ホウ酸塩の共存は終点不明となり、ケイ酸塩の共存

図 1 常法の EDTA 滴定

表 2 常法 EDTA 滴定結果

Na ₂ SO ₄ 採取量 mg	STPP 添加量 mg	Na ₂ O·2SiO ₂ 添加量 mg	Na ₂ B ₄ O ₇ 添加量 mg	Na ₂ SO ₄ 実測値 mg
10.00	5.00	0	0	終点不明
"	0	5.00	0	12.32 → 10.00*
"	0	0	5.00	終点不明

* 最初の終点として 12.32 mg であったが、30 秒後色が再び青色に戻った。よって 5 分経過してももはや変化しない点を終点とした。

は終点到着までに時間を要しいずれも妨害となる。

3・2・2 硝酸銀による妨害イオンの除去

(1) 予備試験：— 妨害イオンは中性溶液から硝酸銀により銀塩として沈殿される性質に注目し、それぞれの溶解度を調べた結果を表 3 に示す。

リン酸イオン、ケイ酸イオンは銀塩として沈殿除去し得るが、メタホウ酸銀は予想に反し、硫酸銀よりも溶解度が大きいので、硝酸銀処理により除去することはできない。この除去法は後述する。

表 3 妨害イオンの除去

硫酸ナトリウムに STPP を加えた試料液について種々検討した硝酸銀処理条件を表 4 に示す。いずれの方法も硫酸ナトリウムは定量的に回収されず、また測定値自体の再現性も著しく悪かった。この理由として (A) 法では STPP が分解されていないのに対し、(B) の場合は、過剰に存在する硝酸が EDTA 滴定に悪影響を及ぼすことがわかり、(C) 法の濃硝酸で STPP を分解後硝酸を蒸発除去することにより、EDTA 滴定の可能性が見出された。すなわち蒸発皿 (径: 約 8 cm) に硫酸ナトリウム標準溶液 10 ml と濃硝酸 2 ml を加えて、湯浴上で蒸発乾固して、STPP を分解し、BTB を用いて 0.1 N カセイソーダ溶液で中和、0.1 N 硝酸銀溶液でリン酸根を沈殿除去、常法により EDTA 滴定した結果、満足できる結果が得られる見通しが立ったので、この蒸発皿法を用い、更に硝酸銀による除去条件を検討した結果を表 5 に示す。

硝酸銀添加後 1 時間放置した場合、口過速度も早く最適の条件

表 4 処理条件の検討

- (A) 試料液に硝酸銀添加、口過後 EDTA 滴定する法
- (B) 試料液に濃硝酸添加、煮沸後アンモニア中和し硝酸銀添加、口過後 EDTA 滴定する法
 - a) 煮沸時間 (30 分, 60 分)
 - b) 硝酸銀添加時の試料液の pH (5, 6, 7)
 - c) 硝酸銀量 (当量, 50% 過剰, 100% 過剰)
- (C) 試料液に濃硝酸添加、硝酸を蒸発除去後、硝酸銀添加、口過後 EDTA 滴定する法

表 5 硝酸銀処理結果

Na ₂ SO ₄ 採取量 mg	STPP 添加量 mg	Na ₂ SO ₄ 実測値 mg	処 理 条 件
10.00	5.00	10.00	AgNO ₃ 添加後、1 時間放置、口過後常法通り
"	"	8.24	AgNO ₃ 添加後、1 時間放置、口過後常法通り ただし BaCl ₂ 添加後煮沸せず
"	"	9.97	AgNO ₃ 添加後、直ちに口過、後は常法通り
"	"	9.91	AgNO ₃ 添加後煮沸し水で冷却口過、後は常法通り

- 19) K. Drucker, *Z. anorg. Chem.* 28, 361 (1901).
- 20) R. Böttger, *Z. physik. Chem.* 46, 602 (1903).
- 21) R. Abegg, A. J. Cox, *ibid.* 46, 1 (1903).

- 8) C. L. Ogg, C. D. Willets, F. J. Cooper, *Anal. Chem.* 20, 83 (1948).
- 9) Ralph House, J. L. Darragh, *Anal. Chem.* 26, 1492 (1954).
- 10) B. P. Kotelnikov, et al., *Masloboino-Zhirovaya Prom.* 25, No. 7, 42 (1959).
- 11) J. R. Munger, R. W. Nippler, R. S. Ingols, *Anal. Chem.* 22, 1455 (1950).
- 12) H. van Kamp, C. P. M. van den Hondel (Neth.), *Anal. Chim. Acta* 24, 219 (1961).
- 13) D. C. Cullum, D. B. Thomas, *Analyst* 84, 113 (1959).
- 14) D. C. Cullum, D. B. Thomas, *ibid.* 85, 688 (1960).
- 15) D. C. Cullum, *J. Soc. Cosmetic Chemists*, 348 (1962).
- 16) R. E. Collier, *Chemist Analyst* 43, 41 (1954).
- 17) 上野, “キレート滴定法” 南江堂 (1960), p. 335~341.
- 18) 原田, 木村, 油化学 7, 142, 195 (1958).

と思われる。尚硝酸銀添加後煮沸すると沈殿粒子が大きくなり、ろ過時水洗が十分行なわれ難いため、若干低い値を示すと考えられる。以上の結果、硝酸銀の処理条件としては添加後1時間放置することとし、以下の本試験を行なった。

(2) 本試験：— STPP、ケイ酸ナトリウムとの共存系に対する硝酸銀処理の効果を表6に示す。

表6 リン酸塩、ケイ酸塩の共存系に対する硝酸銀処理の効果

実験 No.	Na ₂ SO ₄ 採取量 mg	STPP 添加量 mg	Na ₂ O·2SiO ₂ 添加量 mg	Na ₂ SO ₄ 実測値 mg
1	10.00	0	5.00	9.99
2	"	5.00	"	9.97
3	"	"	"	9.97
4	"	"	"	9.98
5	"	"	"	10.03
6	"	"	"	10.04

No. 2~6 $n=5$, $X=100.0\%$, $s=0.30\%$

STPP、ケイ酸ナトリウムの共存は妨害とならず、また $n=5$ 回のくり返しの標準偏差は 0.3%と良好である。

硫酸ナトリウム既知の市販洗剤アルコール不溶分※2に硫酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウムを加えて硫酸ナトリウムの測定を行なった結果を表7に示す。

表7 市販洗剤アルコール不溶分硫酸ナトリウムの測定結果 (硝酸銀処理)

試料	Na ₂ SO ₄ 添加量 mg	Na ₂ O·2SiO ₂ 添加量 mg	Na ₂ SO ₄ 実測値 mg	計算値 mg
アルコール不溶分 0.2% 液 10.00 ml	0	0	11.18	11.17
" " 5.00 ml	5.00	5.00	10.56	10.59

ホウ酸塩 (ホウ砂、過ホウ酸ナトリウム) 共存系に対する硝酸銀処理の効果を表8に示す。

表8 ホウ酸塩共存系に対する硝酸銀処理の効果

Na ₂ SO ₄ 採取量 mg	Na ₂ B ₄ O ₇ 添加量 mg	NaBO ₃ 添加量 mg	Na ₂ SO ₄ 実測値 mg
10.00	0.50	0	9.98
"	1.00	"	10.03
"	2.00	"	10.01
"	3.00	"	9.98
"	4.00	"	10.03
"	5.00	"	10.18
"	6.00	"	10.34
"	0	3.00	10.04
"	"	5.00	9.98
"	"	7.00	9.95
"	"	8.00	10.15
"	"	10.00	10.37

硝酸銀処理をした場合、しない時と比較して終点が比較的明瞭であるが、ホウ酸塩の量が多くなるとプラスの誤差となる。すなわち、硫酸ナトリウムに対し Na₂B₄O₇ の場合 50% 以上 (Na₂B₄O₇·10H₂O とすれば 95% 以上)、NaBO₃ の場合 80% 以上 (NaBO₃·4H₂O とすれば 150% 以上) であればプラスの誤差となる。通常の洗剤ではホウ酸塩の含有量はこれ以下であると思われるが、特殊な場合を考慮してその除去方法を検討した。なおホウ砂と過ホウ酸ナトリウムの誤差限界量が相違していることは次式より首肯し得る。

換言すれば BO₂⁻ が SO₄²⁻ の 60 wt% 以上の時妨害すること

※2 Na₂SO₄ 55.86%, STPP 34.70%, Na₂CO₃ 6.85%, CMC その他 2.59%

となる。

ホウ酸塩の除去方法として、硝酸により STPP を分解、蒸発乾固後、更にメタノールを添加してホウ酸メチルとして蒸発除去した。結果を表9に示す。

表9 メタノール、酢酸によるホウ酸塩の除去

Na ₂ SO ₄ 採取量 mg	Na ₂ B ₄ O ₇ 添加量 mg	処理方法 (硝酸蒸発除去後)	Na ₂ SO ₄ 実測値 mg
10.00	6.00	メタノール 20 ml 添加蒸発乾固	10.36
"	"	硝酸 2 ml, メタノール 10 ml 添加蒸発乾固	10.33
"	"	酢酸 1 ml, メタノール 5 ml "	10.04

メタノール添加のみでは効果なく酢酸を併用する²²⁾ことにより定量が可能であることがわかる。

洗剤に配合されている各種ビルダーについて、この方法による測定結果を表10に示す。

表10 ホウ砂共存系の硫酸ナトリウムの定量 (硝酸処理後、酢酸、メタノール処理)

Na ₂ SO ₄ 採取量 mg	STPP 添加量 mg	Na ₂ O·2SiO ₂ 添加量 mg	Na ₂ B ₄ O ₇ 添加量 mg	Na ₂ SO ₄ 実測値 mg
10.00	7.00	1.00	6.00	10.01

3.3 定量法の決定

以上の結果、洗剤中の硫酸根の定量法を次のごとく決定した。

洗剤より常法によりアルコール不溶分を分取し、この約 0.3 g (硫酸ナトリウムとして 160 mg 位になるようにとる) を精秤し、水 100 ml で溶解する。この内 5 ml を磁製蒸発皿 (径: 約 8 cm) に採取し、濃硝酸 2 ml を加え、湯浴上で蒸発乾固後、水 20 ml を加えて溶解し、BTB 試験紙で微青色を呈するまで 0.1 N カセイソーダ溶液で中和した後、0.1 N 硝酸銀溶液約 2 ml をかきまぜながら徐々に添加し、室温で1時間放置して沈殿させる。ついで No. 5 C の東洋ロ紙を使用して三角フラスコ (300 ml) にろ過し、沈殿は 30 ml の水で 2~3 回洗浄する。次に 0.01 mol/l 塩化バリウム溶液 10 ml を加え、ヒーター上で煮沸し始めるまで加熱し、冷後 0.01 mol/l 塩化マグネシウム溶液 10 ml、緩衝液 2 ml、およびエリオクロムブラック T 5 滴を加えて、0.01 mol/l EDTA 溶液で滴定する。

ただし、大量のホウ酸塩を含む場合 (BO₂⁻ として SO₄²⁻ の 60 wt% 以上存在する場合は、硝酸分解蒸発乾固後、更に酢酸 1 ml、メタノール 5 ml を加えて、ゆるやかに蒸発乾固し、ホウ酸塩を除去した後、前記の硝酸銀処理を行なう。

$$\text{硫酸ナトリウム}(\%) = \frac{(B-A) \times 2.841 \times f}{\text{試料}(g)}$$

A: 本実験に要した 0.01 mol/l EDTA 溶液の滴定 ml 数

B: ブランクに要した " "

f: 0.01 mol/l EDTA 溶液の力価

(昭和 39 年 4 月 1 日, 日本化学会第 17 年会講演)

本研究の発表を許可された小林寅次郎社長、終始御指導御鞭撻を賜わった常務取締役富山新一博士、研究所長石渡孝博士に深く感謝致します。

22) Rosenblatt, Gooch, Z. anal. Chem. 27, 18, 364(1887).