



# TPB塩による製糖工場製品中のカリウムの定量 : 特に廃糖蜜中のカリウムの定量

河本, 正彦  
砂川, 昇一

---

**(Citation)**

兵庫農科大学研究報告. 農芸化学編, 7(1):17-21

**(Issue Date)**

1965

**(Resource Type)**

departmental bulletin paper

**(Version)**

Version of Record

**(JaLCD0I)**

<https://doi.org/10.24546/81006255>

**(URL)**

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/81006255>



# TPB 塩による製糖工場製品中のカリウムの定量

## 特に廃糖蜜中のカリウムの定量

河本正彦・砂川昇一

### Determination of Potassium in Sugar Factory Products by Tetraphenylboron Method

#### Determination of Potassium in Final Molasses

Masahiko Kōmoto and Shōichi Sunagawa

#### 緒言

甘蔗糖工場産、ビート糖工場産、または精製糖工場産の何れを問わず廃糖蜜中の無機物の内で最も多量に存在するのはカリウムである。カリウムは造蜜性の著しく大きな物質であり、製糖化学上、有害な物質である。従ってその含有量を迅速かつ正確に知ることが必要である。

従来、カリウムの定量法については若干の報告<sup>1)</sup>があるが、その多くは操作が面倒な上に試薬が高価であるという欠点があり、迅速かつ正確に実施しうる方法は少なかった。僅かに炎光光度法によって手早い定量が可能であるが、操作の単純性などの点においては不十分であり、また高価な測定器を持たぬ所では不可能である。

近年多くのすぐれた無機分析試薬が開発されているが、その一つのテトラフェニルホウ素ナトリウム塩（以下 Na-TPB と略記する）は上記の欠点を含まず妨害イオンも適当な試薬を用いて、隠蔽することができ、非常に選択的、且つ正確に定量をしうるため、カリウムの迅速定量用試薬として広く応用されつつある。

Na-TPB 塩は、1949年頃 Wittig<sup>2-3)</sup>らによって、初めて合成されたものであって、カリウムとは溶解度のごく小さい白色沈殿  $B(C_6H_5)_4K$  を生成することが発見され、カリウムの定量に対する理想的な分析試薬として紹介された。それ以来、この試薬を用いるカリウムの重量法、容量法、および分光光度法が数多く報告されている。<sup>4)</sup> これらの内で、Epps らの改良法は1960年 A.O.A.C. の公定法<sup>5)</sup>に採用され我が国でも<sup>6)</sup>この A.O.A.C. の方法に対しさらに詳細な検討を加え、肥料分析法に採用している。しかし廃糖蜜を含めた製糖工場製品中のカリウムの定量に Na-TPB 応用した例はほとんどない。<sup>7)</sup>

TPB 塩法を廃糖蜜中のカリウムの定量に応用する場合の問題点は、共存する種々の有機物および無機物の定量値に対する影響である。これらの影響を可及的に除去

するためには、廃糖蜜を灰化し得られた灰分からさらに珪酸分離を行なったものを分析に供すればよい。しかしこの方法を実施するためにはかなりの時間を必要とするため、実用的ではない。よって著者らは供試廃糖蜜を灰化、珪酸分離を行なった試料についてえられた測定値を基準とし、他のより迅速、簡単な調製法により得られた試料についての測定値をこれと比較して、より正確であり、しかも TPB 塩法本来の特長である迅速性、簡便性を備えた分析法の確立を企図して本実験を行なった。

#### 実 験

##### 実験方法

##### A. 試料

供試廃糖蜜は精糖工場産 2、ビート糖工場産 1、沖縄原料糖工場産 1 の計 4 点であった。これらの廃糖蜜中のカリウムの定量を行なうに当り、下記のごとき方法に準じて分析用試料を調製した。なお各試料中には  $K_2O$  として、ほぼ 10~60mg/100ml が含まれるようにした。

1) 供試廃糖蜜を灰化、珪酸分離したのち、水に溶解したものを。

灰分は製糖便覧<sup>1)</sup>の方法により調製した。即ち蒸発皿に廃糖蜜 5~10g をとり弱火で蒸発乾固させ、次いで 550~600°C で恒量となるまで灰化した。各廃糖蜜の灰分含量は第 1 表の如くであった。灰分約 1g を精秤し常法<sup>1)</sup>により珪酸分離を行なった後、水に溶解、500ml に定容し、これより 25ml 採取して分析に供した。

2) 供試廃糖蜜を灰化後、灰分を直接溶解したものを。

1)の方法に準じてえた灰分約 0.5g を精秤し、珪酸分離することなく少量の 1N-HCl で完全に溶解後、水を加えて 250ml に定容し、これより 25ml 採取して分析に供した。

3) 供試廃糖蜜を直接稀釈したものを。

供試廃糖蜜約 4g を精秤し水に溶解、250ml に定容し

第1表 供試廃糖蜜の灰分量

廃糖蜜	A	B	C	D
灰分(%)	7.44	6.28	13.53	7.04

灰分(%)：供試廃糖蜜に対する灰分百分率  
 A：精製糖工場廃糖蜜  
 B： ”  
 C：沖縄産原料糖工場廃糖蜜  
 D：ビート糖工場廃糖蜜

たのち、これより 30ml 採取して分析に供した。

4) 稀積廃糖蜜を活性炭で脱色したもの。

供試廃糖蜜約 4g を精秤して水で約 50ml に稀積し、300ml 容三角フラスコに入れ、約 0.5g の活性炭(精製白鷺、武田薬品工業 KK)を加え、75~80°C で30分間振盪、脱色した。吸引濾過(東洋濾紙 No. 2)、洗滌後、250ml に定容して、これより 30ml を採取して分析に供した。

5) 供試廃糖蜜を強酸性陽イオン交換樹脂 (Amberlite IR-120) で処理したもの。

まづガラス製カラム(16×150mm)に強酸性陽イオン交換樹脂 Amberlite IR-120(市販品、35~40mesh位)を 16ml 充填してから、3N-HCl 約 200ml を通液し、次いで流出液に Cl<sup>-</sup> が認められなくなるまで水を通した。予備試験として各供試廃糖蜜を 8g 秤取し、水に溶解後、100ml に定容してこれより 25ml または 50ml を

採取して、S. V.=3.0~3.5 でカラムに通液し、カリウムを樹脂に吸着せしめた。所定量の廃糖蜜稀積液を加え終わった後、流出液が無色且つ Ref. Bx. 0° になるまで水洗し、次いで S. V.=3.0~3.5 で 1N-HCl を通液して吸着されたカリウムの溶離を行なった。溶出液が酸性反応 (Congo red 試験紙) を呈するにいたるまでの部分(約 7ml)は除去して、それ以後の溶出液は 10ml 宛のフラクションに分画し、これらの各フラクションについて Na-TPB 塩によるカリウムの定性試験(確認限度は 4μg/100ml)を行なった。

これらの予備試験の結果から溶離されたカリウムは本実験の範囲内ではフラクション No. 2~22(計 210ml)内に存在することが判った。よって以下この区分(210ml)を 250ml に定容後、B. の定量法に従って K<sub>2</sub>O 量を求めた。

B. 定量操作

1) 試薬の調製

A.O.A.C. の方法により分析用試薬の調製を行なった。  
 標準 KCl 溶液：KCl(特級試薬を 130°C で5時間乾燥したもの)、3.1660g を蒸留水に溶解して 1,000ml とする。

Na-TPB 溶液：1.2% 水溶液。(同仁薬化学研究所)

NaOH 溶液：NaOH 30g を蒸留水に溶解して 250ml にする。

第四級アンモニウム塩溶液：0.6% ゼフィラミン水溶液。(同仁薬化学研究所)

第2表 各廃糖蜜を一旦強酸性陽イオン交換樹脂 Amberlite IR-120 に吸着させ、ついで 1N-HCl で溶出した時のカリウムの溶離状況

画分番号		1	2	3-4	5-6	7-8	9-10	11-12	13-14	15-16	17-18	19-20	21	22	23
廃糖蜜	a	-	±	+	++	++	++	++	++	++	++	++	+	+	-
	b	-	±	++	++	++	++	++	++	++	++	++	+	-	-
A	a	-	+	++	++	++	++	++	++	++	++	++	+	+	-
	b	-	+	++	++	++	++	++	++	++	++	++	+	-	-
B	a	-	±	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	-	-
	b	-	+	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	+	-
C	a	-	+	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	-	-
	b	-	+	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	+	-
D	a	-	+	++	++	++	++	++	++	++	++	++	±	-	-
	b	-	+	++	++	++	++	++	++	++	++	++	-	-	-

供試廃糖蜜 溶液濃度 8g/100ml  
 a：供試廃糖蜜溶液量 25ml  
 b： ” 50ml  
 各画分量 10ml

ホルマリン：市販品，37% 濃度。  
チタンエロー液：約 0.04% 水溶液。

2) 操 作

i) ゼフィラミン水溶液の標定<sup>4)</sup>

HCl (1:9) 3ml を 100ml の定容フラスコに採り、水を加えて約 30ml としてホルマリン 5ml を加える。これに水酸化ナトリウム液を 5ml よく振盪しながら加え、次いで Na-TPB 溶液 8ml を加えたのち標線まで水を加えて混合する。この液 50ml を 100ml 容の三角フラスコに採りチタンエロー液 8 滴を加え、これを約 30℃ に温めたのちゼフィラミン水溶液で淡赤色となるまで滴定する。この滴定値を  $a$  ml とする。

$$f = \text{ゼフィラミン溶液 1ml} = 8/2a \text{ ml Na-TPB 溶液}$$

ii) Na-TPB 溶液の標定<sup>4)</sup>

供試液のカリウム ( $K_2O$ ) 含量に応じて標準 KCl 溶液 5~30ml ( $K_2O$  として 10~60mg) を 100ml の定容フラスコに採り、HCl (1:9) 3ml を加え、水を加えて約 30ml としホルマリン 5ml を加える。これに水酸化ナトリウム液 5ml をよく振盪しながら加え、次いで Na-TPB 液を理論必要量 ( $K_2O$  10mg につき 6ml の割合) よりさらに 8ml だけ過剰に絶えず攪拌しながら加えたのち、標線まで水を加えて混合し乾燥濾紙 (東洋濾紙 No. 131) で濾過する。最初の濾液約 10ml を捨てたのち、濾液 50ml を 100ml の三角フラスコに採り、以下前記ゼフィラミン溶液の標定と同一操作によりゼフィラミン溶液で滴定する。この滴定値を  $b$  ml,  $K_2O$  の供試量を  $x$  mg, Na-TPB 溶液の添加量を  $y$  ml とすれば、

$$F = \text{Na-TPB 溶液 1ml} = x/(y - 2b \times f) \text{ mg } K_2O$$

となる。

iii) 供試液の  $K_2O$  量および廃糖蜜に対する  $K_2O$  量の算出。

A. の試料調製法によってえられた供試液 25ml または 30ml を 100ml の定容フラスコに正確に採り、前記 Na-TPB 溶液の標定と同一操作によりゼフィラミン水溶液で滴定する。この滴定値を  $c$  ml, 定量の際加えた Na-TPB 溶液量を  $y'$  ml とする。なお使用する各試薬のうち、特に水酸化ナトリウムは必ずカリウムを含有 (JIS 規格の K 含有量: 特級 0.2% 以下, 1 級 0.5% 以下) して正の誤差を与えるから、空試験によってえられた値を測定値から差し引くことが必要であり、又水酸化ナトリウム溶液の添加量も比較的正確でなければならない。空試験値も同一操作で測定し、この測定値を  $A$  mg ( $K_2O$ ) とすれば、

$$\text{供試液中の } K_2O \text{ 量 (mg)} = F(y' - 2fc) - A$$

$$\text{廃糖蜜に対する } K_2O \text{ 百分率(\%)} = g \cdot v / 100 \cdot u \cdot w$$

$g$ : 供試液中の  $K_2O$  量 (g)

$v$ : 定容した量 (ml)

$u$ : 供試液の量 (ml)

$w$ : 供試廃糖蜜量 (g)

また灰化した廃糖蜜 (珪酸分離したものも含む) についてえられた分析値を、原廃糖蜜に対する百分率に換算するためには次式を用いた。

$$\text{廃糖蜜に対する } K_2O \text{ 百分率(\%)} = g \cdot v / 100 \cdot u \cdot w'$$

$$w': \text{秤取した灰分量 (g)} / \text{廃糖蜜の灰分百分率(\%)} \cdot 100$$

実験結果及び考察

廃糖蜜を灰化、珪酸分離を行なったもの水溶液およびその他 A. に記した種々の前処理方法で調製した試料溶液についてのカリウム測定結果は第 3 表, 第 4 表, 第 5 表, および第 6 表の如くである。

以上の測定結果から明らかなように、5 つの異なった試料調製法によってえられた  $K_2O$  測定値は、廃糖蜜の種類にかかわらず相互に大差はなかった。これは廃糖蜜

第 3 表 試料調製法と  $K_2O$  測定値との関係 (廃糖蜜 A)

試 料 調 製 法		$K_2O$ 測定値 (対廃糖蜜 %)	相対誤差 (%)
1	灰 化	供試廃糖蜜を灰化、珪酸分離したのち水に溶解したもの	2.82
2		供試廃糖蜜を灰化後、灰分を直接溶解したもの	2.82
3	供試廃糖蜜を直接稀釈したもの	2.80	-0.71
4	稀釈廃糖蜜を活性炭で脱色したもの	2.80	-0.71
5	供試廃糖蜜を Amberlite IR-120 で処理したもの	2.89	+2.48

第4表 試料調製法と  $K_2O$  測定値との関係 (廃糖蜜 B)

試料調製法		$K_2O$ 測定値 (対廃糖蜜%)	相対誤差 (%)
1	灰化	供試廃糖蜜を灰化, 珪酸分離したのち水に溶解したもの	2.50
2		供試廃糖蜜を灰化後, 灰分を直接溶解したもの	2.49
3	供試廃糖蜜を直接稀釈したもの		2.59
4	稀釈廃糖蜜を活性炭で脱色したもの		2.64
5	供試廃糖蜜を Amberlite IR-120 で処理したもの		2.57
			基準値 (0)
			-0.40
			+3.60
			+5.60
			+2.80

第5表 試料調製法と  $K_2O$  測定値との関係 (廃糖蜜 C)

試料調製法		$K_2O$ 測定値 (対廃糖蜜%)	相対誤差 (%)
1	灰化	供試廃糖蜜を灰化, 珪酸分離したのち水に溶解したもの	3.47
2		供試廃糖蜜を灰化後, 灰分を直接溶解したもの	3.43
3	供試廃糖蜜を直接稀釈したもの		3.46
4	稀釈廃糖蜜を活性炭で脱色したもの		3.46
5	供試廃糖蜜を Amberlite IR-120 で処理したもの		3.53
			基準値 (0)
			-1.15
			-0.29
			-0.29
			+1.71

第6表 試料調製法と  $K_2O$  測定値との関係 (廃糖蜜 D)

試料調製法		$K_2O$ 測定値 (対廃糖蜜%)	相対誤差 (%)
1	灰化	供試廃糖蜜を灰化, 珪酸分離したのち水に溶解したもの	3.43
2		供試廃糖蜜を灰化後, 灰分を直接溶解したもの	3.30
3	供試廃糖蜜を直接稀釈したもの		3.59
4	稀釈廃糖蜜を活性炭で脱色したもの		3.50
5	供試廃糖蜜を Amberlite IR-120 で処理したもの		3.59
			基準値 (0)
			-3.79
			+4.66
			+2.06
			+4.66

中の妨害イオンが,  $K_2O$  測定値に大きく影響する程度の量で存在していないことによると考えられる。

活性炭によりあらかじめ廃糖蜜を脱色する場合は, 低い色価の試料をうることができ, 滴定時の終点が比較的明瞭であるが活性炭の過に非常に長時間を要した。ま

た廃糖蜜を一旦灰化したり, イオン交換樹脂によりカリウムを分割する方法も操作に長時間を要するという欠点があった。これに対し稀釈廃糖蜜を直接分析に供する場合は試料が淡黄色を呈し, 滴定終点がやや不明瞭であるけれども操作が簡単で迅速であり, また再現性のあるか

なり正確な値が得られた。よって廃糖蜜中の  $K_2O$  測定値に対しこの方法が最も実用的なものであると考える。また原料糖、粗汁、清浄汁、濃厚汁、白下および糖蜜（振蜜、洗蜜）の  $K_2O$  量の測定にも十分適用できるものと思ふ。

### 要 約

製糖工場製品（特に廃糖蜜）のカリウム含量を迅速かつ正確に測定する目的で、テトラフェニルホウ素ナトリウムを用いる分析法を検討した。このために廃糖蜜を一旦灰化したのち、この灰分からさらに珪酸分離を行なった試料、供試廃糖蜜を灰化後、灰分を直接水に溶解したもの、供試廃糖蜜を直接水で稀釈したもの、稀釈廃糖蜜を活性炭で脱色したもの、供試廃糖蜜を強酸性イオン交換樹脂で処理したものについて、それぞれえられた  $K_2O$  量を比較した。

その結果、この5つの調製法によってえられた  $K_2O$  測定値には相互に大きな差は認められなかった。よってその迅速性、簡便性などの見地から、廃糖蜜を水で稀釈した溶液について直接  $K_2O$  の測定を行なうことが実用上最も推奨すべきものと考えられる。

（農産製造学講座 昭40.8.31.受理）

### 引 用 文 献

- 1) 製糖便覧（精糖技術研究会編）、丸善（1956）
- 2) G. WITTIG and P. PAFF; *Ann. Chem.*, **573**, 195~209 (1951); *C. A.*, **46**, 6607 (1952)
- 3) G. WITTIG and P. PAFF; *Ann. Chem.*, **563**, 110~26 (1949); *C. A.*, **43**, 7448 (1949)
- 4) 玉奥克巳, 化学の領域, **17**, 39~53 (1963)
- 5) Official Methods of Analysis of A.O.A.C., 19~20 (1960)
- 6) 農技研肥料化学科資料, **69**, 1~46 (1962)
- 7) A. VEIS and A. LEUINS; *C. A.*, **53**, 12921 (1959)

### Summary

There are few methods which are simple and accurate in the determination of  $K_2O$  content of sugar factory products.

The authors examined for the application of tetraphenylboron (TPB) method to the determination of  $K_2O$  content of final molasses. They were interested especially in the effect of preparation procedures of test samples upon the obtained  $K_2O$  values. Two final molasses taken from sugar refineries, one from a beet sugar factory and one from a raw cane sugar factory were respectively subjected to the experiment.

For the analyses, each of the test samples were prepared according to one of following procedures;

- 1) ignition of molasses to ash at 550-600°C, removal of  $SiO_2$  from the ash and resolution of the  $SiO_2$ -free ash in water.
- 2) ignition of molasses to ash at 550-600°C and resolution of the ash in water.
- 3) direct dilution of molasses with water.
- 4) dilution of molasses with water and decolorization of the diluted solution by active carbon.
- 5) dilution of molasses with water and isolation of  $K_2O$ -rich fraction from the diluted solution by ion exchange resin method.

With respect to the estimated  $K_2O$  values, there was no significant difference between the above five procedures. Consequently, it may be concluded that the procedure 3) is a most favorable one as pretreatment for the determination of  $K_2O$  content in final molasses by TPB method.

(Laboratory of Agricultural Manufacturing)