

カセイソーダ中の不純物の迅速分析法 (第2報)

硫酸ナトリウムの比色定量

高 木 利 治
井 本 博

Studies on Rapid Analysis of Impurities Contained in Caustic Soda [2]

Colorimetric Determination of Sodium Sulfate

Toshiharu Takagi

Hiroshi Imoto

As a more rapid and accurate method for determining Na_2SO_4 in caustic soda is desirable, we have studied a colorimetric method of SO_4^{2-} using a perchloric acid solution of BaCrO_4 and NH_4OH as follows: SO_4^{2-} in sample is precipitated by adding BaCrO_4 , and liberated CrO_4^{2-} is determined by determining its absorbance at 400 or 410m μ .

Our experiments showed that this method enables more rapid determination and several samples were determined within an hour, and the results agreed with that of the usual gravimetric method.

1. まえがき

カセイソーダ中の硫酸ナトリウムは現在 (JIS K-1205) 塩化バリウムを加え硫酸バリウムとして沈殿、分離し重量法によって定量されている。この方法は共沈物質が共存しないかぎり精度のよい定量法であるが時間を要する欠点が指摘されている。また各種の容量分析法が提案されているが、共存イオンの影響の大きなものが多く限られた範囲にしか適用されていない。このほか硫酸イオンの定量法については種々の方法が報告されている¹⁾が、迅速定量の目的でクロム酸バリウムによる間接比色定量法²⁾を追試検討したので実験経過を報告する。

2. 実 験

〔1〕 定量法要旨

硫酸イオンを含む溶液にクロム酸バリウムの過塩素酸溶液を加え、かきまぜると次式に示すごとく $\text{BaCrO}_4 + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{BaSO}_4 + \text{CrO}_4^{2-}$ (置換反応) 硫酸バリウムが沈殿し硫酸イオンに相当しただけのクロム酸イオンを遊離する。この溶液にアンモニア水を加えると過剰のクロム酸バリウムや一部重クロム酸イオンになっていたものも全部クロム酸イオンになって沈殿するから、これを一定量に水でうすめ、乾燥したろ紙でろ過し液の遊離したクロム酸イオンのみの吸光度を測定して間接的に硫酸イオンを測定する。

〔2〕 試薬と機器

(1) クロム酸バリウム-過塩素酸溶液

クロム酸バリウム市販品 (関東化学一級品) を希塩酸にとかしてろ過後、希アンモニア水 (2N) を加えて再沈殿を行い、No.4 グラスフィルターで吸引ろ過し、沈殿を蒸留水でよく洗い水分を吸引除去後これをデシケーター中で乾燥してから (105~110°C で約1時間乾燥してもよい) 乳鉢で粉碎したもの20gを5%過塩素酸1ℓにとかした。液が少し濁るが一夜放置して上澄液を使用した。別に岩崎ら³⁾はこれの作り方の影響について興味ある報告をしている。

(2) 緩衝溶液

4N-酢酸, 1N酢酸ソーダの同量混合液を用いた。

(3) 4N-アンモニア水

ポリエチレン瓶に密栓して貯えた。塩化カルシウムを加えてアンモニア水中の炭酸イオンを除去し、特別に装置した貯蔵法⁴⁾もある。

(4) 硫酸イオン標準溶液

再結晶して精製した硫酸カリウム9.07gを水で500mlにうすめ重量法で正確に標定して1ml \equiv 10mg SO_4^{2-} の標準溶液を作った。実験の際はこれを適当にうすめて使用した。

(5) 吸光度測定

島津製 QB-50 型光電分光光度計, 10mm ガラスセル。

(6) pH 測定

島津製 GU-3型 pH メーター, 甘汞-ガラス電極系。

カセイソーダ中の不純物の迅速分析法(第2報)

(7) カキマゼ装置

鳥津製 MS-2 型マグネチックスターラー

〔3〕 吸収スペクトル

クロム酸イオンの吸収スペクトルは可視部領域では370m μ 附近に吸収極大があるが、(図1. A)食塩の存在では吸光度が減少して(図1. B)試料の中和で生ずる食塩が大きく影響することが認められた。この影響は吸収極大の370m μ 附近で最も大きいので比較的影響の少ない400, 410m μ 附近で吸光度測定を行うことにした。

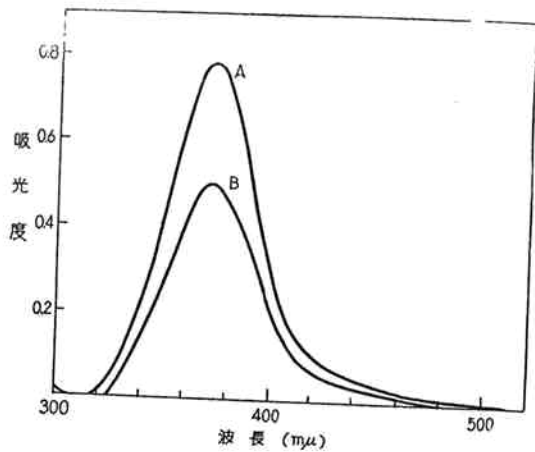


図1 クロム酸イオンの吸収スペクトル
A. 2 mg SO_4^{--} in 100ml
B. 2 mg SO_4^{--} +5.85g NaCl in 100ml

〔4〕 置換の場合の食塩の影響

置換反応は後記のごとく微酸性で行うため試料を塩酸で中和した際生じた食塩の影響量を調べた。この結果は図2のとおりで食塩量の増加に伴い吸光度が直線的に減じてくるのは硫酸バリウムの溶解度が増大するためと思われる。このため検量線は標準液、基準液にも試料と同量の食塩を添加したものをを用いて作らなければならない。

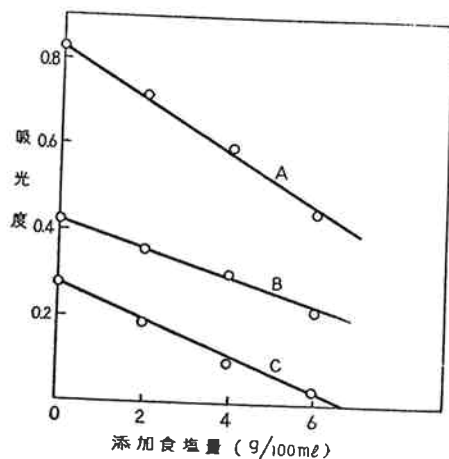


図2 食塩量の影響 (pH=4.0)
A. SO_4^{--} 50ppm (400m μ)
B. SO_4^{--} 50ppm (410m μ)
C. SO_4^{--} 10ppm (370m μ)

〔5〕 置換の場合のpHの影響

原報では食塩の不存在時の置換 pH が1.1~4.4 の範囲では一定の吸光度を示すと報告されているが食塩5.85g 共存下の同一条件では図3のごとく約3.7~4.6のせまい範囲内で一定の吸光度を示した。すなわち強酸性では硫酸バリウムの沈殿は不完全であり、また中性付近ではカキマゼの際炭酸ガスを吸収して炭酸バリウムの沈殿を生ずる。ただしこの測定 pH はクロム酸バリウム-過塩素酸溶液添加前の値でこの試薬を加えると pH はいくぶん低下する。

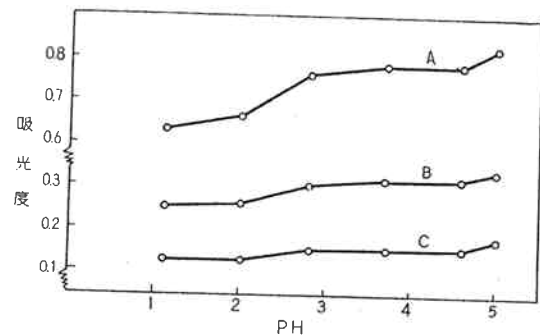


図3 pH の影響 (カキマゼ時間4~5分)

- A. SO_4^{--} 2.5mg+NaCl 5.85g in 100ml, 370m μ
B. SO_4 2.5mg+NaCl 5.85g in 100ml, 400m μ
C. SO_4^{--} 2.5mg+NaCl 5.85g in 100ml, 410m μ

なおこの実験で添加食塩の5.85g は後記の定量法どおり操作したときの最終呈色液中の食塩量に等しい。

〔6〕 カキマゼ時間による影響

初期の実験では原報どおり100ml 共栓三角フラスコで振ったがマグネチックスターラーで操作しても同じ結果を得たので置換反応はこれで行うことにした。反応完了に要する時間は図4のとおりで食塩の存在下では4~5分間で一定の値を示すようになった。これ以上になると溶解してくるクロム酸の量が増加してくる。

〔7〕 クロム酸バリウムおよびアンモニア添加量の影響

硫酸イオン4.0mg, 食塩5.85g を含む溶液にクロム酸バリウム-過塩素酸溶液を 3 ± 0.2 ml 変動して添加し、置換後遊離したクロム酸イオンの吸光度を測定したがいずれも一定であり、またアンモニア水は4N溶液を 5 ± 2 ml 変動して添加してみたところ吸光度にわずかな変化が認められたので、4N溶液5.0ml に限定した。アンモニア水の添加量の差で吸光度が変動するのは空气中的炭酸ガスが放置中にアンモニアに吸収されて炭酸バリウムが難溶性であるので炭酸イオンによ

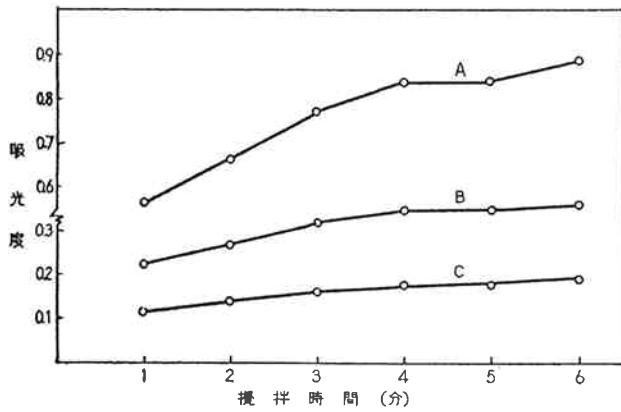
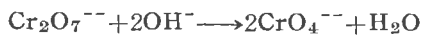


図4 カキマゼ時間の影響 (pH 4.5)
 A. SO_4^{2-} 2.5mg + NaCl 5.85g in 100ml, 370 μ
 B. SO_4^{2-} 2.5mg + NaCl 5.85g in 100ml, 400 μ
 C. SO_4^{2-} 2.5mg + NaCl 5.85g in 100ml, 410 μ

てクロム酸イオンが置換されるためと言われる³⁾。アンモニア水は溶液が橙黄色または濃黄色から淡黄色に変化するまで添加した。すなわち次式のごとく過剰の重クロム酸イオンは全部クロム酸イオンとして沈殿してくる。



〔8〕 共存イオンの影響

一般に還元性物質、たとえば Fe^{2+} , SO_3^{2-} , PO_4^{3-} , VO_3^- などはクロム酸バリウムと作用し、これらアニオンのバリウム塩が水に不溶のため高値を生ずる結果となるからこれらの存在では定量できない。共存イオンの影響については原報に詳しいがカセイソーダ中の不純物は試料の採取量からみて(後記のごとく固体では4g, 液体では8g)妨害限度以下である。しかし電解隔膜法液体カセイソーダの場合には Fe^{2+} , ClO_3^- が多量存在するためか表1のごとく重量法と大差が認められた。この原因としてまず Fe の存在を考え、アンモニア水で除去してから定量したがなお差が認められ、 ClO_3^- のためと考えて2アソ、塩酸ヒドロキシルアミンなどで還元することを試みたが、この結果溶液は青色を呈し比色法による定量を不可能にした。蒸発乾涸して除去する方法もあるがこれは手間と時間を要して現行重量法より劣る結果となった。このため本法は電解隔膜法液体カセイソーダには適応できない。

〔9〕 検量線

基準液、標準液に試料の中和で生じたと同量の精製食塩を添加し前述の基礎実験でえた最適条件で操作し図5のごとき検量線をえた。この結果硫酸イオンの微量の場合は370 μ が感度はよいが精度に影響すると

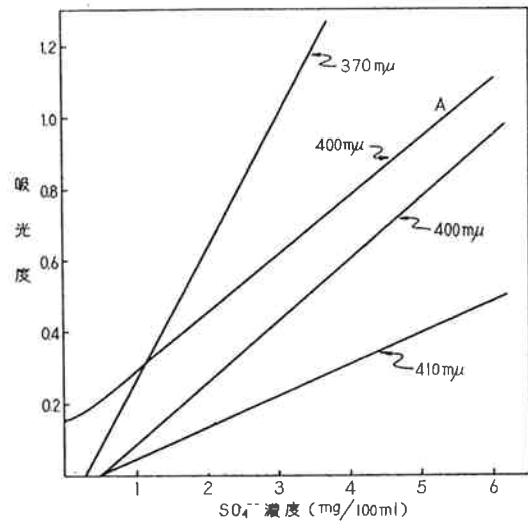


図5 検量線 (NaCl 5.85g共存)

ころが大きく、硫酸イオンが多量の試料については400, 410 μ で測定した方がよいようである。なお日常の作業分析では毎回基準液に食塩添加の労をさけるため食塩無添加の空白液を基準液として図中Aのごとき検量線を使用することにした。

3. 定量法

〔1〕 定量操作

試料(固体では40g, 液体では80g)を正しく秤量し500mlメスフラスコ中に炭酸を含まない水で溶かし、室温に冷却してから標線までうすめて試料溶液をつくる。

この中から50mlをピペットで100mlビーカーに同時に2ケとり一方をメチルレッドを指示薬としてHCl(2:1)で赤変するまで中和しさらに1滴を加えこのときの所要量を正しく読みとる。他方のビーカーにHCl(2:1)を同一量加えて、5分間煮沸し冷後緩衝液2mlを加えてpH3.7~4.6に調節する。

クロム酸バリウム-過塩素酸溶液を3.0ml加え、5分間マグネチックスターラーでかきまぜる。これに4Nアンモニア水5.0mlを加えよくまぜて5分間放置後100mlメスフラスコにうつし標線まで水でうすめてよく振る。

この液を乾燥した漏斗、口紙(東洋濾紙No.5c)を用いて口過し、始めの一部をすてつぎの口液の吸光度を10mmセルで希望する感度、精度または硫酸ナトリウムの含有量に応じて370, 400, 410 μ のいずれかの波長で測定する。

基準液は食塩不含の空白液を用い前記の検量線を用いて試料中の硫酸ナトリウム量を算出する。

〔2〕 定量結果

最近の試料について重量法と比較した定量結果は表

カセイソーダ中の不純物の迅速分析法(第2報)

1 のとおりである。

表1 分析結果 ($\text{Na}_2\text{SO}_4\%$)

試料	重量法	比色法	差
電解(隔膜法)液体	0.023	0.048	+0.025
〃 〃	0.025	0.042	+0.017
〃 固体	0.098	0.100	+0.002
〃 〃	0.081	0.081	0.000
ア法 液体	0.032	0.034	+0.002
〃 〃	0.029	0.031	+0.002
〃 固体	0.171	0.172	+0.001
〃 〃	0.189	0.190	+0.001

電解(隔膜法)液体カセイソーダ以外は重量法と大差なく定量されたが水銀法液体カセイソーダのごとく Na_2SO_4 の微量のものについては本法は適応しがたく別法^{5), 6)} を考えている。

〔3〕 繰返し精度

ア法固体カセイソーダについてその試料溶液から50 ml ずつ、7回ピペットでとり繰返し精度を行った結果は表2のとおりである。(重量法分析値 0.150% Na_2SO_4)

表2 繰返し精度

No.	pH ^a	400m μ			410m μ		
		b 吸光度	mg SO_4	% Na_2SO_4	b 吸光度	mg SO_4	% Na_2SO_4
1	3.7	0.648	4.25	0.157	0.329	4.27	0.158
2	3.6	0.642	4.20	0.156	0.325	4.22	0.156
3	3.7	0.678	4.45	0.165	0.344	4.45	0.165
4	3.6	0.654	4.30	0.159	0.332	4.30	0.159
5	3.6	0.621	4.10	0.152	0.317	4.12	0.152
6	3.6	0.655	4.30	0.159	0.335	4.35	0.161
7	3.6	0.650	4.27	0.158	0.330	4.28	0.158
範囲		0.057	0.35	0.013	0.027	0.33	0.013
平均		0.650	4.27	0.158	0.330	4.28	0.158
標準偏差		0.016	0.098	0.0037	0.008	0.095	0.0037

a. クロム酸バリウム-過塩素酸溶液添加前のpH。

b. 基準液は食塩5.85 g含有の空白液を用いた。

4. む す び

カセイソーダ中の硫酸ナトリウムを現行の重量法よりさらに迅速に定量する目的でクロム酸バリウムを用いる比色法を追試した。この結果、電解隔膜法液体カセイソーダ以外の試料についてはいずれも重量法とほぼ一致し、またこれより迅速に定量することができた。

最後に重量法との比較実験で協力された伊上勝、奥村拓支郎両君に感謝する。

文 献

- 1) 萩野堅; 分析化学, 5, 426 (1956)
- 2) 加藤武, 野溝靖璋, 新良宏一郎; 日化誌, 76, 373 (1955)
- 3) 岩崎岩次外; 日化誌, 79, 32 (1958)
- 4) I. Iwasaki, et. al.; Bull. Chem. Soc. of Japan, 30, 847 (1957)
- 5) R. J. Bertolacini, et. al.; Anal. Chem., 29, 281 (1957)
- 6) 岩崎岩次外, 日化誌, 79, 44 (1958)