

カセイソーダ中の不純物の迅速分析法 (第3報)

酸化アルミニウムの比色定量

高 木 利 治
年 光 盛 人
伊 上 勝

Studies on Rapid Analysis of Impurities Contained
in Caustic Soda [3]

Colorimetric Determination of Aluminum Oxide

Toshiharu Takagi
Morito Toshimitsu
Masaru Inoue

The colorimetric determination of aluminum oxide in caustic soda by oxine was studied. Iron in the sample was masked with potassium cyanide solution and aluminum oxinates was extracted to adjust the pH to 8.6~9.2. The solvent used was benzen.

The studies showed that 0~200 γ of Al_2O_3 can be determined accurately and rapidly by this method without interference even in case where the sample materials include 300 γ of Fe_2O_3 .

1. まえがき

カセイソーダ中の酸化アルミニウムの定量は J I S 法¹⁾では重量法が用いられ、その操作並びに定量値の欠陥は第1報²⁾にすでに述べられているとおりで

ある。今までにオキシンを使用したアルミニウムの比色定量法は種々発表されている。その中で鉄とアルミニウム同時定量法^{3) 4)}は、鉄とアルミニウムの含量比に限界があつて、精度に疑問が持たれる。特に鉄の多い隔膜法液体カセイソーダに対しては、最適な方法ではないと考えられる。鉄の隠蔽は簡単に操作できるので、隠蔽剤に酒石酸を使用しているアルカリ中のアルミニウム光度測定法⁵⁾、シアン化カリウムを主体としている石灰石の迅速分析法⁶⁾、両者併用の鉄鋼中のアルミニウム定量法⁷⁾などを参考にして、アルミニウムのみを単独に定量する迅速法を検討した。各種のカセイソーダ分析に適用してじゅうぶん満足な結果を得た。

2. 実験および結果

[1] 試薬および装置

(1) 酸化アルミニウム標準液 (Al_2O_3 0.5 mg/ml
および 0.01 mg/ml)

再結晶して精製したカリミヨウバン $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24 H_2O$ 4.655 g をはかり、水にとかし 1 l にうすめる。この溶液はオキシシンによる重量法⁸⁾で標定する。この濃厚液をさらに水でうすめて 0.01 mg/ml の標準液とした。

(2) 20% 亜硫酸ナトリウム溶液

試薬一級 Na_2SO_3 (無水) を用い、水に不溶分は口過して除く。

(3) 2% オキシシン溶液

オキシシン 2 g に氷酢酸 5 ml を加え、加温してとかし蒸留水を徐々に加えて 100 ml 近くまでうすめ、アンモニア水 (1 : 4) を滴加して沈澱のできはじめる前に添加を止め、全量を 100 ml とする。

(4) 4.0 N-塩酸

特級 HCl 350~355 ml を水で 1 l にうすめ、N-NaOH で標定し 4.0 N に調整する。ポリエチレンびん中に保存する。

(5) この他試薬特級シアン化カリウム、硝酸アンモニウム、酢酸アンモニウム、一級酒石酸、ベンゾール、アンモニア水 (1 : 4、ポリエチレンびん中に保存) などを使用した。

(6) 装置

島津製 QB-50 型分光光度計、ガラス電極 pH 計

カセイソーダ中の不純物の迅速分析法 (第3報)

Gu-3型を使用した。

〔2〕基礎実験並びに考察

(1) 鉄の隠蔽方法

酒石酸を使用した方法はもっとも簡単と思われたが、酒石酸の添加量に限度があり、微量の鉄しかマスクできず脱鉄の操作が必要である。この方法でア法液体カセイソーダには適用できて好結果を得たが、その他のアルカリ製品は鉄が影響し、特に隔膜法液体カセイソーダは pH 2.8 で Fe-オキシンを分離する手段をとっても完全でなかった。

亜硫酸ナトリウムとシアン化カリウムを使った方法⁶⁾は20%亜硫酸ナトリウム溶液10ml, 5%シアン化カリウム溶液2mlで, Fe₂O₃ 300γを含む隔膜法カセイソーダでもじゅうぶんにマスクできて好結果を得た。

(2) オキシンの添加量および抽出溶剤について

オキシンの濃度および添加量は1%⁶⁾, 2%⁵⁾, 3%⁷⁾といろいろある。また、ベンゾール抽出液の吸光度とアルミニウム濃度との関係は、1%オキシンの溶液添加量が0.5mlではAl 20γ以下, 1mlでは30γ以下, 2mlでは50γまでが比例関係を保つという報告⁶⁾もある。一般に50γまでの測定には1%2mlを使用しているのが多く、180γあるいは200γまでの測定には2%, 3%, 2mlというように添加量を多くしている。本実験ではかなり広い測定範囲 (Al₂O₃ 200γ以下) をのぞんだためオキシンの2%, 2.0ml添加することとした。

Al-オキシンの抽出用の有機溶剤は一般にクロロホルム、ベンゾールが使用されているが、ベンゾールはクロロホルムに比較して抽出率、吸光度、水との分離、費用などの点ですぐれている⁷⁾ので本実験もベンゾールを採用した。

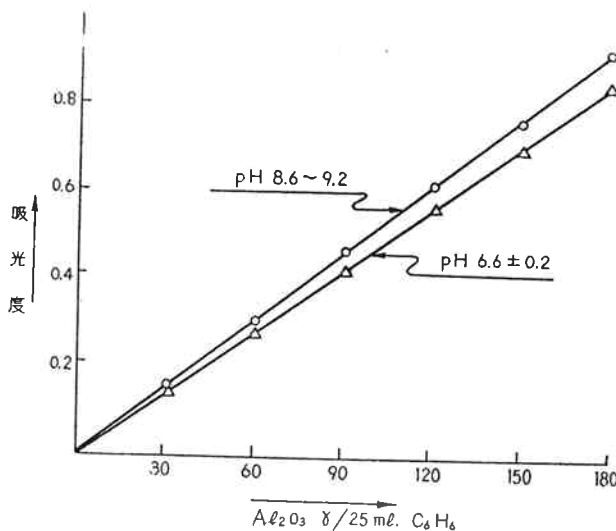


図1 検量線の比較

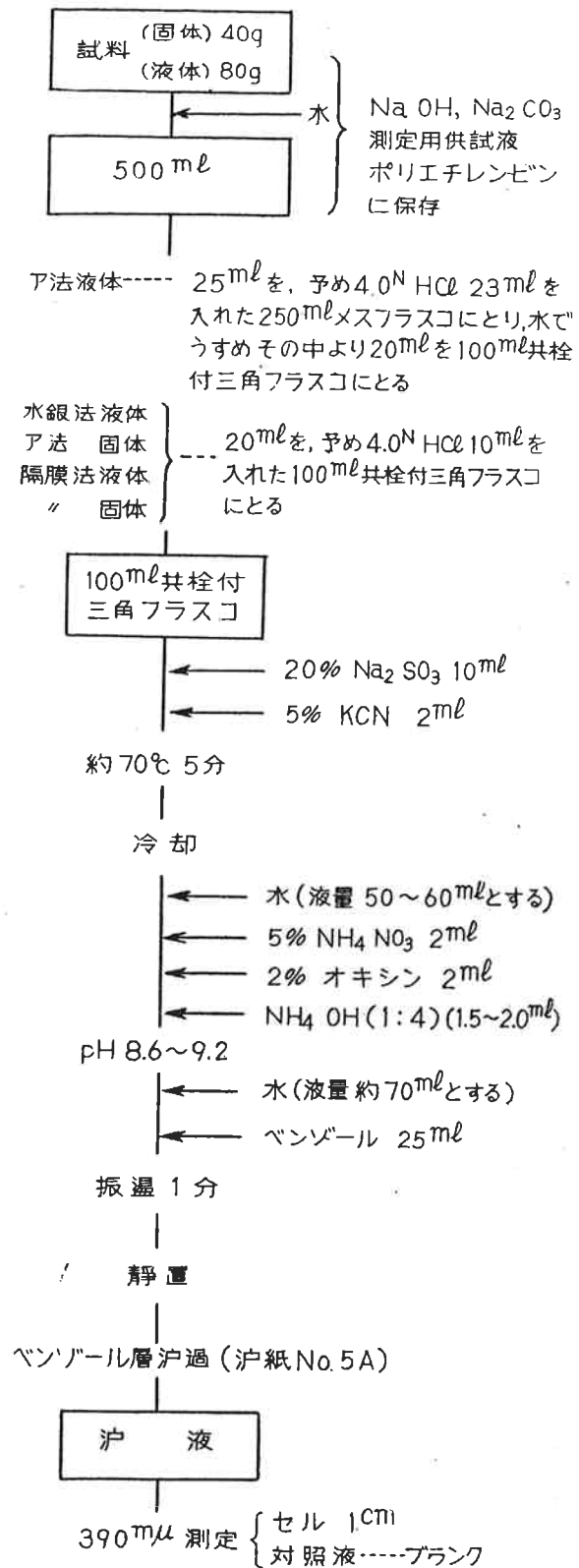


図2 分析法手順

(3) Al-オキシンの抽出時の pH

Al-オキシンは pH 5~9 の範囲で完全である。しかし過剰のオキシンのベンゾールに抽出されて、その吸光度が pH によって変化するので、pH は狭い範囲で一定に保持することが望ましい⁶⁾。一般に pH

カセイソーダ中の不純物の迅速分析法 (第3報)

9.0±0.2 が用いられており、石灰石のようにカルシウムが多いものでは 8.0±0.2 が用いられている。本実験では pH 8.6~9.2 に一定して行った。なお酒石酸で鉄をマスクして、pH 6.6±0.2 でベンゾール抽出を行った検量線との比較は、図1に示すように pH が高いほど吸光度を増すようである。

〔3〕 定量法操作

各種カセイソーダ製品中の酸化アルミニウム定量量に対する操作は簡易に、かつ迅速の面から試料採取法、中和から酸性化の操作はなるべく二酸化ケイ素定量法 (第1報) と同じ要領とした。

分析手順は図2のとおりである。試料中のアルミニウム含有量に応じてピペットアウトする量を、ア法液体カセイソーダと、その他 (水銀法液体、隔膜法液体、固体、ア法固体カセイソーダ) の二様にわけた。

なお比色操作は、ベンゾール層を No. 5 A 乾燥口紙で小型ビーカー中に口過し、直ちに、1 cm キュベットを使用して 390m μ でブランク液を対照にして透過率または吸光度をよんで、あらかじめ作った検量線より酸化アルミニウム量を求める。

〔4〕 本定量法に対する実験

(1) 検量線の信頼度

酸化アルミニウム0~180 γ を前記定量法に準じて、おのおの3回ずつ繰返して操作し、ブランク液を対照として吸光度を測定した。そのデータは表1に示すようなもので、これより第1報²⁾と同様な回帰分析を行った結果は、検量線は直線的で完全にベールの法測に従った。また95%信頼度は、吸光度 $\pm 0.0038 \sim \pm 0.0082$ の中で、これよりくる誤差は Al₂O₃ として $\pm 0.75\gamma \sim \pm 1.6\gamma$ となった。これらの結果から検量線としての精度はじゅうぶんであると考えられる。

表1 検量線実験データ

Al ₂ O ₃ γ	30	60	90	120	150	180
吸光度	① 0.155	0.303	0.479	0.616	0.765	0.921
	② 0.159	0.301	0.469	0.606	0.757	0.903
	③ 0.155	0.310	0.462	0.614	0.757	0.921

(2) 添加実験

水銀法カセイソーダ40.0 g ずつに既知量の酸化アルミニウム標準液 (Al₂O₃ 0.5mg/ml) を添加し、これを 250ml にうすめる。その中よりピペットアウトして、添加量の少ないものはそのまま、多いものではさらに縮分して、定量法どおり行い Al₂O₃ を測定した。その結果は表2に示すように添加した量は完全に検出

できた。

なお水銀法カセイソーダ中の酸化アルミニウムは非常に小さい定量値を得たので、微量の Al₂O₃ を添加して再び実験した。表3に示されるように微量の Al₂O₃ もじゅうぶん検出することができた。

表2 添加実験 (その一)

試料 No.	Al ₂ O ₃ 添加量 mg/NaOH/40.0gr	比色*			計算値	
		吸光度	Al ₂ O ₃ γ	(R) γ	総検出量 mg/NaOH/40.0g	定量値 %
1	0	0.009	1	2	0.0125	0.00003
		0.018	3		0.0375	0.00009
2	0.5	0.213	41	3	0.5125	0.00128
		0.227	44		0.550	0.00137
3	2.5	0.104	20	1	2.50	0.0062
		0.107	21		2.62	0.0065
4	5.0	0.209	41	1	5.12	0.0128
		0.208	40		5.00	0.0125
5	7.5	0.319	62	2	7.75	0.0194
		0.310	60		7.50	0.0188
6	10.0	0.420	82	0	10.25	0.0256
		0.420	82		10.25	0.0256

*...試料No. 1, No. 2 は定量法の水銀法に準じて、No. 3 以下はア法液体に準じて操作した。

表3 添加実験 (その二)

実験 No.	Al ₂ O ₃ 添加量* γ	比色	
		吸光度	Al ₂ O ₃ γ
1	0	0.013	2
2	5	0.032	6
3	10	0.061	12
4	15	0.086	16
5	20	0.111	21

*...水銀法カセイソーダ40.0 g を250ml にうすめ、その中より20ml ずつを分取して、これに Al₂O₃ を添加した。

(3) 精度

表2の比色の γ 値のバラッキ(R)より標準偏差($\hat{\sigma}$)を推定してみると $\hat{\sigma}=1.3\gamma$ となり

これをア法液体カセイソーダについて、定量値 (%) に換算すると $\hat{\sigma}=0.0004\%$ である。

なお検量線からくる最大誤差は $\sigma=1.6/2=0.8\gamma=1\gamma$ とみられ、定量値に換算すると 0.0003% であるからこれを含めた再現精度は0.0005%となる。

(4) JIS 法との比較

水銀法カセイソーダ40.0 g ずつにおのおの Al₂O₃ 5.0mg を添加し、さらに SiO₂ を 0.025, 0.05, 0.07,

カセイソーダ中の不純物の迅速分析法 (第3報)

0.10% になるように、二酸化ケイ素標準溶液を同時に添加して、本定量法および JIS 法で定量してその値を比較した。SiO₂ の添加は各種カセイソーダ試料と同じ条件とするためである。

表4を一見してわかるように、JIS法との間には明らかに有意差がある。しかし本定量法は添加量とほぼ一致した定量値であるが、JIS法では高い値を得た。また定量値のバラツキもJIS法が大きく、この表のNo.2~No.5のデータを繰返し値とみなして、これより標準偏差σを求めると、本定量法0.0004%、JIS法0.0009%となり、JIS法は精度も悪いことがわかる。

〔5〕分析例

本定量法により、各種カセイソーダについて分析した結果を表5に示す。同一試料より2ケずつ平行して行ったがその定量値のバラツキは前にのべた誤差範囲内にほとんど入っており、JIS法との差もカセイソーダの種類によって少し違っていることがわかる。

表4 JIS法との比較

調製試料 No.	Al ₂ O ₃ 添加量 %	SiO ₂ 添加量 %	定量値 %	
			本定量法	JIS法
1	0	0	0.00003 0.00009	0.0010 0.0008
2	0.0125	0.0239	0.0119 0.0122	0.0152 0.0135
3	//	0.0478	0.0122 0.0122	0.0160 0.0140
4	//	0.0716	0.0128 0.0125	0.0152 0.0145
5	//	0.0955	0.0122 0.0131	0.0157 0.0148
6	//	0	—	0.0135
No. 2 ~ No. 5 平均			0.0124	0.0149

表5 分析例

試料 No.	本定量法			JIS法 定量値 %	本定量法 - JIS法		
	比色 γ		定量値平均 %		%	(平均) %	
	①	②					
水銀法液体	1	0,	0	0+	0.0007+	-0.0007 -0.0002 -0.0009	-0.0006
	2	5,	4	0.0001+	0.0003+		
	3	0,	0	0+	0.0009+		
隔膜法液体	4	132,	142	0.0043+	0.0050+	-0.0007 -0.0031 -0.0018	-0.0019
	5	125,	126	0.0039+	0.0070+		
	6	134,	135	0.0042+	0.0060+		
ア法液体	7	49,	47	0.0150+	0.0216+	-0.0066 -0.0061 -0.0056 -0.0046 -0.0054 -0.0073 -0.0036 -0.0053	-0.0055
	8	50,	50	0.0156+	0.0217+		
	9	55,	55	0.0171+	0.0227+		
	10	42,	43	0.0133+	0.0179+		
	11	51,	51	0.0159+	0.0213+		
	12	51,	51	0.0159+	0.0232+		
	13	29,	27	0.0088+	0.0124+		
	14	34,	35	0.0108+	0.0161+		
ア法固体	15	11,	8	0.0006+	0.0040+	-0.0034 -0.0046 -0.0025	-0.0035
	16	6,	6	0.0004+	0.0050+		
	17	17,	17	0.0011+	0.0036+		
隔膜固体	18	9,	8	0.0005+	0.0020+	-0.0015 -0.0030	-0.0022
	19	15,	16	0.0010+	0.0040+		

十…分析者A. 廿…分析者B. 卅…分析者C.

カゼイソーダ中の不純物の迅速分析法 (第3報)

3. むすび

本定量法はカゼイソーダ中の酸化アルミニウムを、約1時間で、正確に、精度よく定量でき、JIS法より非常に有利である。しかし、分析値は正しいがJIS法と、有意差があるということにはじゅうぶん留意する必要がある。

文 献

- 1) JIS : K1205 (1955)
- 2) 高木利治・年光盛人・伊上勝 : 東曹研究報告, 3, 328 (1959)
- 3) 本島健次 : 日化, 76, 903 (1955)
- 4) 栗屋裕・三好千八・本島健次 : 分化, 6, 503 (1957)
- 5) O.A. Kenyon, H. A. Bewick : Anal. Chem., 24, 1826 (1952)
- 6) 佐藤寅男・池上明路 : 分化6, 706 (1957)
- 7) 柿田八千代・横山友 : 分化2, 106 (1953)
- 8) 平野四蔵 : 分析化学講座, 重量分析II, 88(1957)
- 9) 横須賀繁 : 分化5, 71 (1956)