

UDC 545.81 [546.33' 131] : 661.4 : 661.322

水銀法電解カセイソーダ中の 微量塩化ナトリウムの定量法

高 木 利 治
年 光 盛 人

Determination of Micro-Quantities of Sodium Chloride in Mercury Method Electrolytic Caustic Soda

Toshiharu Takagi
Morito Toshimitsu

Various methods have been reported for the determination of micro quantities of chlorides. Of these procedures, the colorimetric method using $\text{Hg}(\text{CNS})_2$ and the titration using $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ have been investigated.

In this colorimetric method, the determination of 0~500 γ sodium chloride was carried out in about 10 min. with comparative simplicity and accuracy.

1. ま え が き

水銀法電解カセイソーダ中の塩化ナトリウムは非常に微量であるため、Volhard法を応用したJIS法¹⁾では精度よくかつ迅速に定量することは困難である。現在までに微量塩素イオン定量法には多くの報告がある。塩素イオンとの置換反応を利用したものにチオシアン酸水銀を用いる比色法^{2) 3)}、クロム酸銀を用いる比色法⁴⁾、クロラニール酸水銀を用いる比色法⁵⁾があり、また第二鉄イオンと塩素イオンとの錯塩を比色する方法⁶⁾、硝酸銀と硝酸鉛を用いる比濁法⁷⁾、硝酸第二水銀による滴定法^{8) 9)}などもある。これらのうち比較的簡単に応用できると思われたチオシアン酸水銀を用いる比色法、並びに硝酸第二水銀による滴定法について実験した。

この二つの方法はともにあらゆる面でJIS法よりすぐれ、特にチオシアン酸水銀を用いる方法すなわち、試料を硝酸酸性で、チオシアン酸水銀のアルコール溶液と鉄ミョウバン添加によって生ずるチオシアン酸鉄を光電管比色計で比色すれば、きわめて短時間に、精度よく定量することができ、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) 塩化ナトリウム標準液

標準試薬 NaCl (99.99%) を500~700°Cで約1時間乾燥したものより0.1Nの溶液をつくり適当にうす

めて必要な標準液をつくった。

(2) 硝酸第二水銀標準液 (0.01N)

試薬一級 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 1.73~1.75 g をはかり濃硝酸 0.25ml を含んだ蒸留水 20ml 中にとかし、蒸留水で 1 l にうすめ褐色びんに貯える。力価は0.01N 塩化ナトリウム標準液 5 ml を蒸留水で 150ml にうすめて定量法の項に従って標定した。

(3) チオシアン酸水銀

硝酸第二水銀 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 5 g を 0.5N 硝酸 200ml にとかし、鉄ミョウバン飽和 1N 硝酸溶液 3 ml を加え、4%チオシアン酸カリで、じゅうぶんまぜながら溶液がわずかに着色するまで滴定する。生成した白色結晶性沈澱をガラスフィルターでろ別し、蒸留水で洗浄して風乾する。

(4) 0.3%チオシアン酸水銀アルコール溶液

チオシアン酸水銀 0.6 g を試薬一級エチルアルコール 200ml にとかし褐色びんに保存する。

(5) チオシアン酸水銀飽和水溶液

チオシアン酸水銀 0.07 g を蒸留水 100ml に加え、よくふつてほとんど溶解せしめる。

(6) 5%鉄ミョウバン硝酸溶液

鉄明バン 15 g を 5N 硝酸 (もし NO_2 があれば 0.1 NKMnO_4 を着色がわずかに認められるまで滴加し、3% H_2O_2 1~2 滴で脱色する) 300ml にとかし。

(7) 過塩素酸鉄溶液 (0.25M)

ピアノ線 7 g を希硝酸にとかし、試薬一級 HClO_4 (60%) 60ml 加えヒュウムが立ち紫桃色になるまで加熱し、蒸留水で 500ml にうすめる。

水銀法電解カセイソーダ中の微量塩化ナトリウムの定量法

(8) 混合指示薬

ジフェニルカルバゾン 0.1g とブロムフェノールブルー 0.01g を 95% エチルアルコール 20ml にとかし、スポイド付褐色びんに貯える。なお、キシレンサイアノール FF (C₂₅H₂₇N₂O₇S₂Na) を混合するものは、その 0.008g を溶解させた。

(9) その他試薬、特級硝酸、硝酸ナトリウムを使用した。

(10) 装置

比色は A・K・A5D 型光電管比色計、滴定にはマイクロビュレット、カキマゼはマグネチックスターラー、pH 測定は島津製ガラス電極 Gu-4 型を使用した。

〔2〕チオシアン酸水銀による比色法についての実験

チオシアン酸水銀を用いた水中の塩素イオン比色定量法にはつぎの二つの報告がある。すなわち、チオシアン酸水銀のアルコール溶液と鉄ミョウバンを用いて Cl⁻ と Hg(CNS)₂ から置換反応で CNS⁻ を遊離させ、これを Fe³⁺ と結合させて錯イオン [Fe(CNS)]²⁺ を発色し、比色管で標準列法によって測定するチオシアン酸塩を用いる新比色定量法²⁾、およびこの改良法といわれるチオシアン酸水銀の飽和水溶液と過塩素酸鉄溶液を用いて 460mμ の波長で分光光度計で比色する水中の塩化物の光度定量法³⁾ である。詳細はそれらの文献に述べられているのでおもな基礎実験のみに限り検討した。

(1) チオシアン酸水銀および鉄塩の添加量について

チオシアン酸水銀および鉄塩の添加量と吸光度との関係を知るため、その添加量を種々変えて最も適当な量を求めた。

1) 0.3% チオシアン酸水銀アルコール溶液と鉄ミョウバンの場合

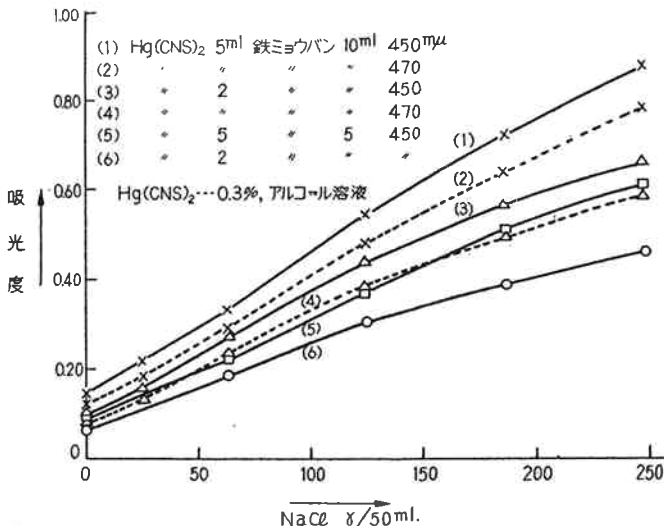


図1 Hg(CNS)₂、鉄ミョウバン添加量と吸光度

おのおのの添加量は常に一定にする必要があるが、そのうち図1に示すように、Hg(CNS)₂ 5ml, 鉄ミョウバン 10ml が最もよく、以後の実験にはこの量を用いた。なお比色波長は 460mμ がよいといわれるが比色計の三種のフィルター (430, 450, 470mμ) のうち 450mμ がよいようであった。

2) チオシアン酸水銀飽和水溶液と過塩素酸鉄の場合

呈色はおのおのの添加量で変化することはアルコール溶液と鉄ミョウバンの組合せと同様であった。過塩素酸鉄の増加はブランクを非常に濃くし、チオシアン酸水銀を増加する方が検量線はややよくなるが過塩素酸の濃度を高くする必要がある。Fe(ClO₄)₃ 2ml 添加の場合 Hg(CNS)₂ 5ml, HClO₄ 1.5M が最も良好であり、Hg(CNS)₂ 10ml では HClO₄ の濃度が大きく影響して、1.0M では曲線となるが、1.5M では Hg(CNS)₂ 5ml の場合と同様なやや直線に近いものとなる。以上を図2に示す。いずれにしても Hg(CNS)₂ アルコール溶液を使った場合に比べ検量線は精度の悪いものが得られ、かつ酸濃度も影響が著しく良い結果が期待できないのでこの方法は以上の実験で打切った。

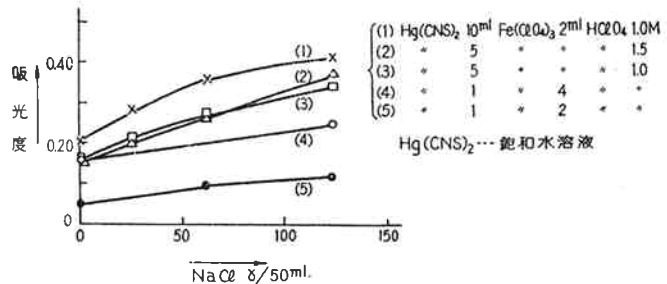


図2 Hg(CNS)₂、Fe(ClO₄)₃、HClO₄ 添加量と吸光度

(2) 硝酸ナトリウム、硝酸濃度の影響について

妨害イオンについて、また硝酸濃度も比較的影響は少ないなどすでに報告²⁾ されている。水銀法電解カセイソーダ中には妨害物質はほとんど認め

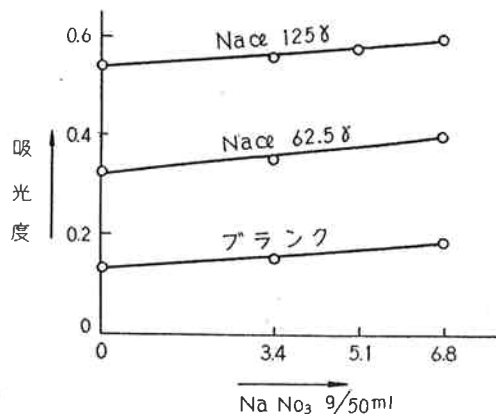


図3 NaNO₃ 濃度の影響

水銀法電解カセイソーダ中の微量塩化ナトリウムの定量法

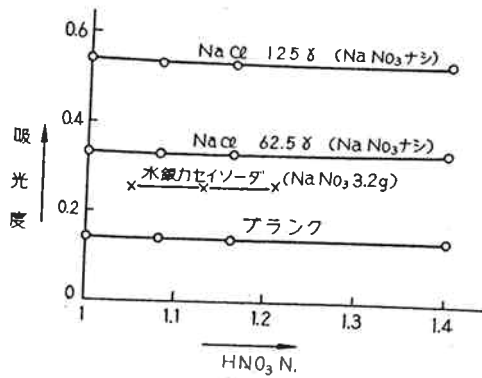


図4 HNO₃ 濃度の影響

られず、ただ中和によって多量に生ずる硝酸ナトリウム、および硝酸濃度の影響を念のため実験した。そして図3、図4に示すようにそれらの影響は全くないことを再確認した。

(3) 呈色液の安定度

呈色反応はほとんど瞬間的に行われるが呈色液の時間変化を、450m μ のフィルターで吸光度を測定して調べた。図5はかなり安定で2時間後もほとんど変化なく、しかし徐々に増色する傾向にあることを示している。

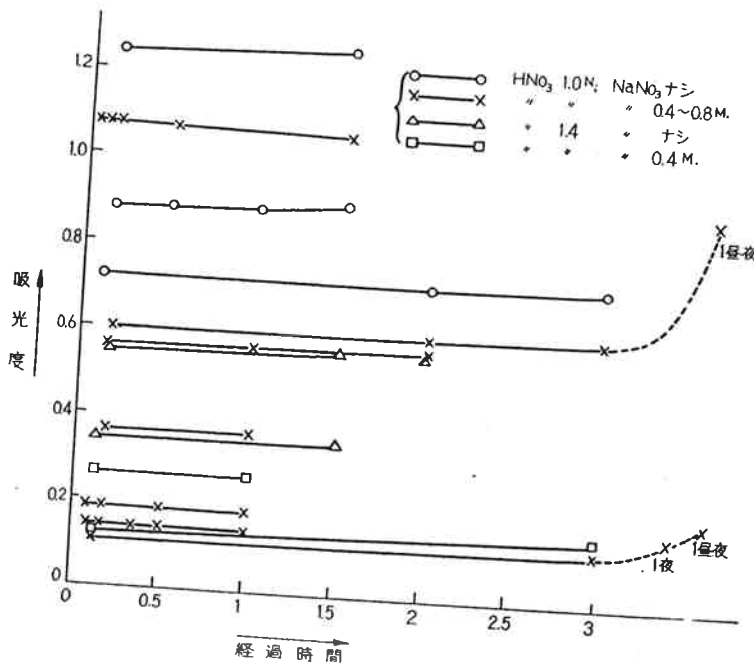


図5 呈色液の安定度

(4) 検量線

塩化ナトリウム 500 γ までについて、これに 0.3% チオシアン酸水銀アルコール溶液 5ml, 5% 鉄ミョウバン硝酸溶液 10ml を加えて呈色さし液量 50ml として、50mm のセル, 450m μ のフィルターでブランク液を対照として吸光度を求めた。図6のようなかなり直線に近い検量線を得た。

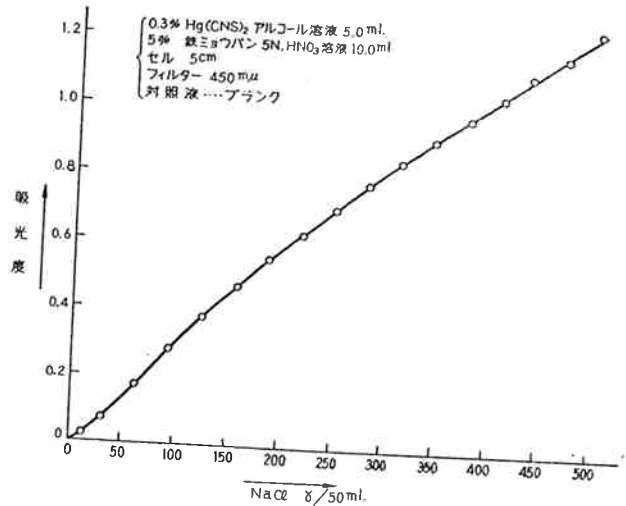


図6 検量線

(5) 定量法操作

1) 試料溶液 (試料80g を蒸留水 500ml にとかしたものを、カセイソーダおよび炭酸ナトリウム測定用の試料溶液) より20ml を 50ml メスフラスコ中にとる。

2) 4N 硝酸 10ml を加え微酸性とし、常温まで冷却する。

3) 0.3% チオシアン酸水銀アルコール溶液 5.0ml を加えよくふりまぜて、5% 鉄ミョウバン 5N 硝酸溶液 10.0ml を加え、蒸留水で標線に合らし混合して発色さす。

4) セル 50mm, フィルター 450m μ でブランク液を対照として透過率あるいは吸光度を読み、検量線から塩化ナトリウム量を求める。

〔3〕硝酸第二水銀滴定法についての実験

水中の微量塩素イオン定量にはかなり応用されている方法である。また、塩化物試料に対する定量法として詳細な報告⁹⁾もあり、妨害イオン、滴定時のpH、指示薬などについてくわしく述べられている。本実験では次のような点を明らかにした。

(1) 水銀法電解カセイソーダ中には妨害イオンはほとんどなく、ただ試料中和によって生ずる多量の硝酸ナトリウムが問題となるが NaNO₃ 40g/150ml までの実験でほとんど影響しなかった。

(2) 滴定時の酸性度は非常に重要である。普通混合指示薬中の B・P・B で pH 3.5~3.6 (B・P・B では青→黄, キシレンサイアノール FF 混合は青→グリーン) としさらに 0.2N 硝酸 5滴を加えて pH 3.1 に

水銀法電解カセイソーダ中の微量塩化ナトリウムの定量法

する方法がとられているが、多量の硝酸ナトリウムを含むものでは pH と変色はずれる傾向があり、試料 20 g をとったときは pH 2.7 となった。さらに 0.2N 硝酸 0.1ml の添加では pH 計では変動がみられないが滴定で終点に変動がみられた。

滴定時の酸性度は pH 計よりも混合指示薬の変色点からさらに 0.2N 硝酸 0.2~0.3ml を加えたときが最もよく pH 計では調節できない微妙なところがある。

(3) 硝酸ナトリウム 20 g を蒸留水 150ml にといた後、また、水銀法電解カセイソーダ 20 g に蒸留水を加えて約 100ml とし、フェノールフタレンを指示薬として硝酸 (1:1) で中和した後既知量の塩化ナトリウムを添加して行った実験では表 1 に示すように満足できるものであった。

表 1 添加実験 (滴定法)

実 験 No.	NaCl 添加量 mg	0.01105N Hg(NO ₃) ₂ ml	NaCl 検 出 量	
			mg	mg
特 級 NaNO ₃ 20g	0	0.16	0.103	—
	0.156	0.41	0.265	0.162
	0.312	0.65	0.420	0.317
	0.468	0.90	0.581	0.478
	0.624	1.14	0.735	0.632
	1.248	2.10	1.355	1.252
水 銀 法 カセイ ソーダ 20g	0	0.66	0.426	—
	0.156	0.91	0.588	0.162
	0.312	1.15	0.743	0.317
	0.468	1.38	0.891	0.465
	0.624	1.59	1.027	0.601

(4) 混合指示薬について

本滴定法の終点をよりシャープにするため、キシレンサイアノール FF を混合する場合、その混合割合は指定量の 1/3 としたときが最もよく、これを混合しない場合よりやや見易いようであった。

(5) 定量法操作

1) 試料 20 g を上皿天びんで 300ml 目盛りビーカーにはかり蒸留水を加えて約 100ml とする。

2) フェノールフタレン溶液 1~2 滴を加えて、硝酸 (1:1) で滴定し赤色がかろうじて消えるところまで中和する。

3) 混合指示薬 10 滴 (0.15ml くらい) を加え 0.2N 硝酸を青色→黄色 (キシレンサイアノール FF 混合では草色) になるまで滴加しさらに 0.2~0.3ml を加える。

4) マグネチックスターラーでカミマゼながらマイクロビュレットより 0.01N 硝酸水銀溶液を滴加し、桃一桃紫色 (キシレンサイアノール FF 混合ではうすい紫色) を呈したところを終点とする。終点の色はブランクとして蒸留水約 150ml に混合指示薬 10 滴 0.2N

硝酸 0.2ml, 0.01N 硝酸水銀溶液 0.04~0.05ml 加えた色と同じようにすればよい。

5) 滴定に消費した 0.01N 硝酸水銀溶液よりブランク量を差し引いた量を塩化ナトリウムに相当する所定量として計算する。

〔4〕分析例および精度

チオシアン酸水銀による比色法、硝酸第二水銀による滴定法によって水銀法液体カセイソーダについて分析を行った結果、およびこれより求めた精度は表 2、表 3 に示すようなものであった。なお二つの方法間の定量値は少し差があるようであるが、あまり問題とするほどではない。

表 2 分析例 (滴定法)

試 料 No.	0.01105N Hg(NO ₃) ₂ ml		定 量 値 NaCl%		
	①	②	①	②	(R)
1	1.71,	1.61	0.00553	0.00520	0.00033
2	1.49,	1.53	0.00482	0.00494	0.00012
3	0.37,	0.41	0.00119	0.00132	0.00013
4	0.39,	0.37	0.00126	0.00119	0.00007
5	0.32,	0.42	0.00103	0.00136	0.00033
6	0.39,	0.36	0.00126	0.00116	0.00010
7	0.39,	0.33	0.00126	0.00107	0.00019
精 度	$\hat{\sigma} = \bar{R}/d_2 = 0.00016$				

表 3 分析例 (比色法)

試料 No.	比 色 法 + 定 量 値 NaCl%					滴定法 + NaCl %
	比色 γ		定 量 値 NaCl%			
	①	②	①	②	(R)	
1	402,	407	0.01256	0.01271	0.00015	0.0137
2	48,	48	0.00150	0.00150	0.00000	0.0016
3	88,	89	0.00275	0.00278	0.00003	0.0030
4	48,	47	0.00150	0.00147	0.00003	0.0016
5	55,	52	0.00172	0.00163	0.00009	0.0016
6	66,	66	0.00206	0.00206	0.00000	0.0026
7	36,	37	0.00112	0.00115	0.00003	0.0013
8	41,	41	0.00128	0.00128	0.00000	0.0018
9	43,	48	0.00134	0.00150	0.00016	0.0016
10	41,	42	0.00128	0.00131	0.00003	0.0016
11	45,	48	0.00140	0.00150	0.00010	0.0018
12	46,	47	0.00144	0.00147	0.00003	0.0018
精 度	$\hat{\sigma} = \bar{R}/d_2 = 0.00005\%$					

+…分析者 A. 卅…分析者 B.

水銀法電解カセイソーダ中の微量塩化ナトリウムの定量法

3. む す び

チオシアン酸水銀のアルコール溶液を用いて光電管比色計で比色する方法は水銀法液体カセイソーダ中の0.000~0.01%の塩化ナトリウムを極めて操作簡単に、迅速に精度よく定量することができる。また所要時間もカセイソーダ濃度測定用試料溶液よりピペットアウトして行うことができ、10分以内に測定することができる。

硝酸第二水銀による滴定法も約15分で定量でき、精度もほぼ満足するものであるが、終点がやや見にくいため個人間、あるいは、採光の条件による容量分析に共通の不利な点はまぬがれない。

また近時クロラニール酸水銀を用いて、高感度の紫外外部吸収による定量法⁵⁾が提唱されている。これについてはまだ実験していないが、迅速さの面で日常分析法として本実験の比色法がすぐれているのではないか

と思われる。

文 献

- 1) JIS : K1205 (1955)
- 2) 内海諭 : 日化73, 835 (1952)
- 3) D. M. Zall, D. Fisher, M. Q. Ganer : *Anal. Chem.*, 28, 1665 (1956)
- 4) 加藤武, 新良宏一郎 : 日化77, 245 (1956)
- 5) R. J. Bertolacini, J. E. Barney : *Anal. Chem.*, 30, 202 (1958)
- 6) P. W. West, H. Coll : *Anal. Chem.*, 28, 1834 (1956)
- 7) 北野康, 坪田博行 : 日化75, 931 (1954)
- 8) 日本工業用水協会 : 工業用水便覧, 728 (1958)
- 9) W. G. Domark, K. A. Kobe : *Anal. Chem.*, 24, 989 (1952)