

## 微量拡散分析法によるリン酸中の 塩化物定量について

高 木 利 治  
年 光 盛 人

### Determination of Chloride in Phosphoric Acid by the Microdiffusion Analysis

Toshiharu Takagi  
Morito Toshimitsu

Studies on the determination of trace amount of chloride in phosphoric acid using the microdiffusion apparatus or "unit" have been carried out.

Chloride in the sample was oxidized to chlorine gas by a suitable phosphoric acid permanganate mixture in the outer chamber of the "unit".

The chlorine so formed was absorbed by potassium iodide in the central chamber of the "unit", where it liberated an equivalent amount of iodine. Then the iodine was determined.

The results obtained are summarized as follows:

- (1) The formation and absorption of chlorine from chloride were most suitable when the acid concentration in the outer chamber was in the range 35~40% $H_3PO_4$ .
- (2) The iodine liberated in the central chamber could be determined with sodium thiosulphate by micro titration. But, for the micro amount of free iodine, it was more satisfactory to determine it spectro photometrically at 570 $m\mu$  using the starch-iodine colour.
- (3) This spectrophotometric method made it possible to determine 1~15ppm Cl in concentrated phosphoric acid with comparatively good accuracy.

#### 1. まえがき

試薬リン酸中の塩化物定量法は、JIS<sup>1)</sup> では硝酸銀による比濁法で限度を求めているが、通常の塩化物定量法として用いられる定量法、比色法等では多量のリン酸イオンが妨害し適当な方法がない。

筆者らは微量拡散分析法<sup>2)</sup>の応用が可能である事を見出した。即ち微量拡散分析装置ユニットを用いて、適度なリン酸濃度において塩化物を過マンガン酸カリウムと反応さし、生成する塩素を沃化カリウム溶液に吸収させる。遊離したヨードをチオ硫酸ナトリウム標準液で滴定する。微量の塩化物を含む場合は小型ユニット (No. 2) で拡散、吸収を行い、遊離ヨードはデンプンとの着色を利用して吸光光度法で求めた。

本定量法で濃リン酸中の ppm 量の塩素イオンを約 2 時間で、ほぼ満足な精度で、操作簡単に測定できた。

#### 2. 実験および結果

##### 〔1〕試薬および装置

##### (1) 塩酸標準液

特級塩酸より 1.41N 溶液をつくり、さらに水で 10 倍、100 倍にうすめて使用した。1.41N HCl 1 ml は Cl の 50mg に相当する。

##### (2) 塩化ナトリウム標準液

標準試薬 NaCl (99.99%) を 500~700°C で約 1 時間乾燥させたものより 0.1N 溶液をつくり、水で 10 倍にうすめて使用した。

##### (3) 0.05N, 0.005N チオ硫酸ナトリウム標準液

純  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$  6.5g を炭酸ナトリウム 25 mg と共に新たに煮沸冷却した水 500ml にとかし一日放置後ヨウ素酸カリウム標準液で濃度を標定する。なお 0.005N を必要とする際はその都度これを水で 10 倍にうすめて用いた。

##### (4) 20%沃化カリウム溶液

一級 KI 10g を水 40ml にとかし、褐色びんに保存する。

##### (5) 30%(V) 硫酸

特級  $H_2SO_4$  (比重 1.84) の 30ml をビーカー内

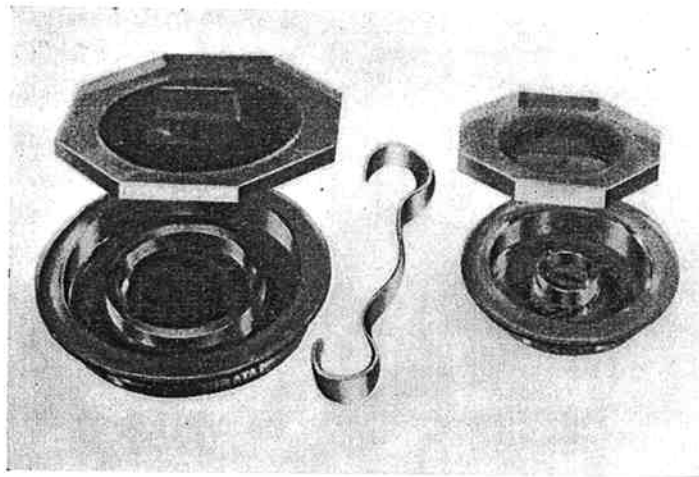
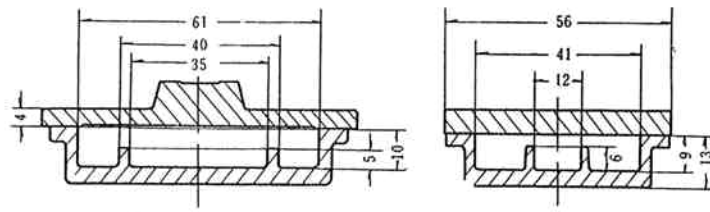


写真1 微量拡散分析用ユニット



標準ユニット

ユニット No. 2

図1 微量拡散分析用ユニット (単位mm)

で約 60ml の水中に注ぎ冷後水で 100ml とする。

(6) リン酸溶液

一級  $H_3PO_4$  (85%) およびそれを水でうすめて (2 : 1), (1 : 1), (1 : 2), の各溶液とする。濃度はそれぞれ約 66.5%, 54%, 40%であった。

(7) 6%過マンガン酸カリウム溶液

特級  $KMnO_4$  6g を水 100ml にとかす。18°C でほぼ飽和溶液となる。なお比色法の実験では、再結晶精製して、含まれる微量 Cl を除いたものを使用した。

(8) デンプン溶液

可溶性デンプン 1g および第二沃化水銀 5mg を少量の水で糊状とし、沸湯 100ml 中に注入する。冷却後ろ過して 0.2% 溶液として褐色びん中に貯える。0.1%, 0.04% を使用する場合は水で適当にうすめて用いた。

(9) 膠着剤

ユニット蓋の密着のため固形パラフィン 25g に流動パラフィン 40g を融解して混じたものを使用する。

(10) 拡散分析表置

写真1, 図1, に示すような柴田化器製標準ユニットおよびユニット No. 2 (小型) を用いた。

(11) 測容器

2ml ミクロピュレット (最小目盛 0.01ml), 1ml メスピベット (最小目盛 0.01ml), 0.0ml メスピベ

ット (最小目盛 0.000ml), 1ml ホールピペット, 水平式マイクロピュレットII型 (柴田化器製, 最小目盛 0.001ml) 等を必要に応じて検定して用いた。

(12) 比色計は分光光度計 (島津 Q B-50 型), 光電管比色計 (A・K・A 5 D 型) を用いた。

〔2〕塩素の生成および吸収に影響する諸因子について

微量拡散分析法については E. J. Conway の著書<sup>2)</sup>があり硫酸酸性過マンガン酸カリウムで塩化物を酸化し、塩素を発生さず際の諸条件についてくわしく述べている。試料がリン酸である場合、それ自身の酸性を利用して硫酸と同様な拡散効果が得られるか否かについて、主として、標準ユニットを用いて次の実験を行った。

(1) 外室中のリン酸濃度による効果

ユニット内室に 20% KI, 1ml, 外室中に 0.141N- $HCl$  0.1ml ( $Cl=0.5mg$ ), リン酸溶液 1ml, 6%  $KMnO_4$  1ml を加え蓋を密着し, 1~2 分間静かにゆり回して放置する。一定時間後内室に遊離したヨードを 0.05N- $Na_2S_2O_3$  で滴定する。この際 0.2% デンプン液 4, 5 滴を指示薬として終点を求め Cl 量を算出する。Cl 添加量とブランク量との和に対する吸収率を求めた結果, 図2 に示すように外室中の酸濃度が 38%  $H_3PO_4$  の場合 1 時間で吸収率が 97~97.5% に達し, 2 時間後もほとんど一定の値が得られた。硫酸を使用した場合, 15%(V)  $H_2SO_4$  に於て, 97.5% の吸

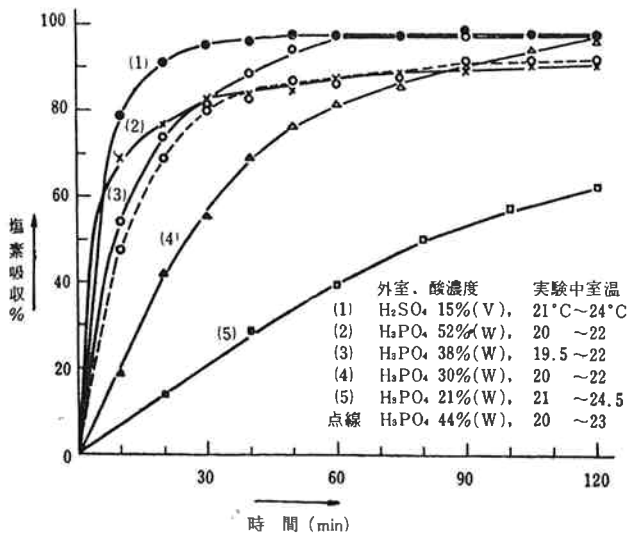


図2 外室中の酸濃度と吸収曲線

収率を得た。これは Conway の実験と一致した。従って外室中のリン酸濃度を約38%に調節すれば酸添加後約1.5時間で97~97.5%が検出可能であることを確認した。

なお吸収率が97~97.5%に止まるのは、全塩化物が塩素として吸収される過程で同時に内室からヨードの僅かな逆拡散も行われるため、このヨード拡散は Conway によれば時間当り内室ヨード量の1.2%恒量となるといわれ、Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 標準液からただ算出した値に対しては1.03の恒数を乗ずるよう指示している。

(2) 外室中過マンガン酸カリウム濃度の効果

Conway によれば過剰の固型 KMnO<sub>4</sub> (約0.2g) が用いられた場合、塩素生成の速度は外室中 KMnO<sub>4</sub>

濃度が2.4%なる場合に比し僅かに大きいといわれる。有機物質その他還元性物質をほとんど含まないリン酸試料では KMnO<sub>4</sub> 飽和水 (約6%) の使用で十分と考えられ、特に実験は行わず6%溶液を用いることにした。

(3) 外室内溶液の容量効果

1) 標準ユニット使用の場合

Conway の実験で外室内の液量が約3ml を超過するときは塩素の最後の痕跡の拡散は極めておそい為容量はこれ以下に保つ必要があるといわれる。リン酸の場合外室内の液量2.6mlについて行つた結果、図2の点線で示すように吸収率が低下した。この場合の酸濃度は44% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> でこの濃度の影響が考えられるが同時に液量にも関係があるように吸収曲線から推察される。従って液量は2ml よりあまり過不足のないことが好ましい。

2) ユニット No. 2 使用の場合

ユニット No. 2 は内容積が小さい為容量効果について特に検討した。外室中の酸度を約 38% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, KMnO<sub>4</sub> 濃度をほぼ同一になるように調節し液量を1.1ml~2.2ml として Cl 25γ を加えて拡散吸収を比較した。表1に示すように液量に大した影響はないようであるが2.0ml 以上となると液の混和がやや困難となり1.5~1.7ml が適当であった。なお検出率のバラツキが大きかったが蓋を流動パラフィンのみで密着させた事、また KMnO<sub>4</sub> 中に含まれる微量の Cl 等が原因したものと考えられる。

表1 外室内溶液の容量効果 (ユニット No. 2)

実験区分	外 室 内 溶 液							検 出 値	
	0.0141N-HCl	水	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (2:1)	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (85%)	6%KMnO <sub>4</sub>	全液量	酸濃度	Cl γ	検出率%
A	ml 0.05	ml 0.05	ml 1.0	ml —	ml 1.0	ml 2.1	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> % 38	25.8	103
								23.5	94
B	"	"	ml 0.7	ml —	ml 0.8	ml 1.55	35	26.4	105
								25.4	101
C	"	"	ml 0.5	ml —	ml 0.6	ml 1.15	35	24.7	99
								26.4	105
D	"	ml 0.45	ml —	ml 0.7	ml 1.0	ml 2.2	38	22.6	90
								21.3	85
E*	"	ml 0.65	ml —	ml 0.5	ml 0.5	ml 1.7	35	23.0	92
								22.6	90
F	"	ml 0.35	ml —	ml 0.5	ml 0.8	ml 1.7	35	24.5	98
								25.6	102
G	"	ml 0.25	ml —	ml 0.5	ml 0.8	ml 1.6	39	26.4	105
								22.6	90
H	"	ml 0.15	ml —	ml 0.5	ml 0.8	ml 1.5	42	26.7	106
								20.7	83

\* 外室内の KMnO<sub>4</sub> 濃度を他に比較して低くした。

(4) 温度効果

Conway によれば硫酸酸性で酸化した場合、全過程

の速度増加は温度 1°C 上昇する毎に 3~4% で温度効果は小さく、18°C における測定時間を半減するに

は 38°C で行えばよいといっている。リン酸酸性でも当然温度効果が考えられ測定所要時間の短縮を図るため約 40°C における拡散吸収について実験した。外室中のリン酸濃度による効果実験と同じ要領に従い約 40°C の恒温器中で拡散吸収を行わしめた。ユニット蓋の膠着剤にはシリコングリースその他二、三について耐熱、耐塩素効果を試みたが良好なものが見当らないので固形パラフィンと流動パラフィンとの混融物また固形パラフィンのみ（ユニットと蓋との接触部の外

側を溶融パラフィンで完全にシールした）を使用した。

結果は表 2 に示すように初期には反応速度を増大するがそれ以後内室中の遊離ヨード量は理論量の 90% 前後にとどまり、最高値でも 92% に達するにすぎない。硫酸酸性下でも最高値は 94% であった。常温における実験値、97~97.5% よりかなり低い値である。結局 40°C に加温して所要時間の半減を期することは正確さ、および蓋の密着などの技術的な難点もあり本拡散分析法ではやや困難と思われる。

表 2 反応時間と遊離ヨード検出量 \* (40°C)

使用酸	膠着剤	反 応 時 間 ** (min)					
		20	30	40	50	60	70
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 30%(V)	固形パラフィン	0.242 (87)	0.261 (94)	0.250 (90)	0.260 (94)	0.252 (91)	—
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (2:1)	(固形パラフィン 流動パラフィン)	0.228 (82)	0.231 (83)	0.240 (86)	0.242 (87)	0.240 (86)	0.243 (87)
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (2:1)	固形パラフィン	0.225 (81)	0.245 (88)	0.240 (86)	0.240 (86)	0.255 (92)	0.255 (92)

\* 遊離ヨード検出量は 0.0531N-Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> での滴定量 (ml) で示し ( ) 内の数字は理論量に対する%を示す。

\*\* 反応時間は 40°C に加温した時間と放冷 10 分間との合計を示す。

備考：常温 (18°C ~ 20.5°C) で 2 時間反応させた場合は、0.0531N-Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の滴定量は 0.272ml であった。

〔3〕 遊離ヨードの測定について

内室中の KI 溶液に吸収された塩素と当量の遊離ヨードの測定は標準ユニットを用いた場合 (Cl 35γ 以上) には、0.05N-Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶液で 0.2% デンプン液を指示薬として滴定すればよく、ユニット No. 2 を用いた場合 (Cl 35γ 以下) には、0.005N-Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶液で同じく容量法で求められる。また微量のヨードはデンプンとの着色を利用して吸光度法で定量可能と考えられるのでこの点について検討した。

(1) ヨードデンプン呈色液について

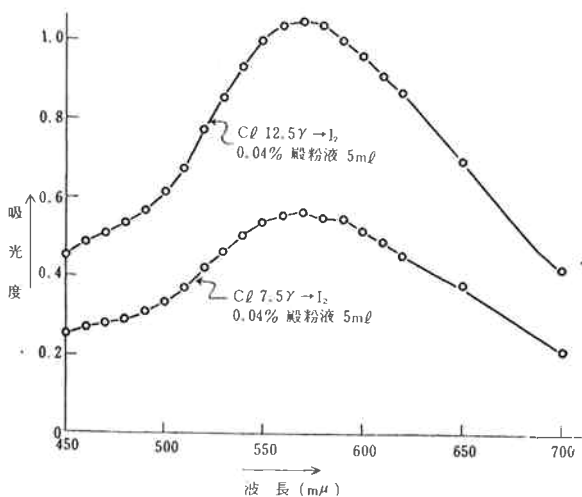


図 3 ヨードデンプン呈色液の吸収曲線

ユニット No. 2 内室の 20% KI 溶液 0.1ml 中に遊離したヨード液にデンプン液 5ml を加えて呈色するヨードデンプン液の吸収曲線および安定度を調べた。

吸収曲線は最大吸収 570mμ を示し、安定度は徐々に増色するようであるが 2 時間後も大した変化はなかった。

なお呈色は 10~20°C では変化なく、20°C 以上では若干影響がみられ温度上昇と共にやや減色し、デンプンの種類でいくらか異なる等の報告<sup>3)</sup>がある。しかし乍ら 25°C 位まではリン酸中の微量 Cl の定量値に響くような変化はないようであった。デンプンを異にする場合、或は夏委、冬委などで室温が特に異なる場合にはそれぞれ検量線をつくるのが望ましい。

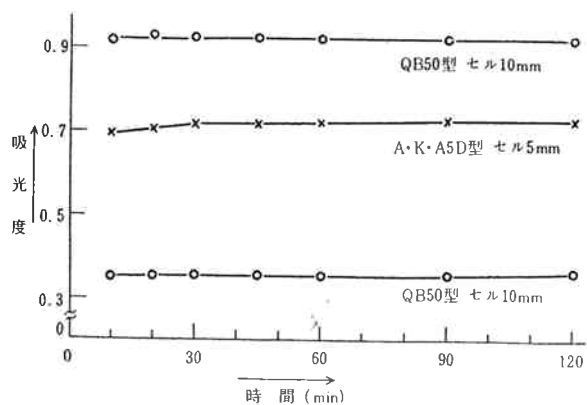


図 4 ヨードデンプン呈色液の安定度 (18°C, 570mμ)

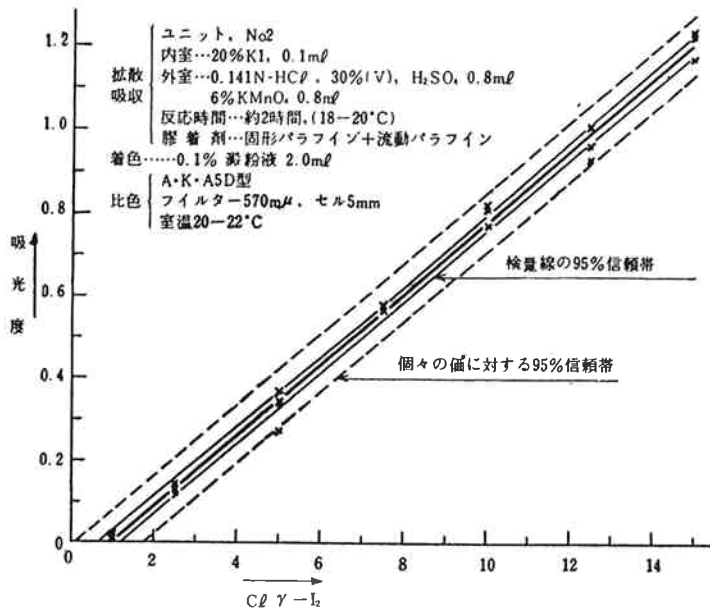


図5 ヨードデンプン液比色による Cl の検量線

## (2) ヨードデンプン呈色液の検量線について

## 1) 15γ 以下の Cl 量

ユニット No. 2 の内室に 20% KI 溶液 0.1ml, 外室に 0.0141N-HCl を水平式マイクロビュレットより 0.002ml~0.03ml を採量し, 直ちに約 6%KMnO<sub>4</sub> 0.8ml を加えた後, 30%(V) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.8ml を加え, 膠着剤を塗布した蓋をして密閉する。約 2 分間ゆり回して液をまぜる。

約 2 時間後内室の液を細いスポイド等でとり出し 0.1% デンプン液 2ml 中に加える。その混液で内室を繰返し洗ひもとの液にもどす。呈色液は光電管比色計でフィルター 570mμ, セル 5mm を用いてブランク

液を対照として吸光度を測定する。

以上の測定を Cl 1γ~15γ について各 3 回ずつ繰返したデータより回帰分析<sup>4)</sup> を行った結果, 回帰直線は原点を通らず, 横座標のわずか右方を横切るが直線性で, 1γ 以上はベールの法則に従うことが判明した。また信頼度の推定を行った結果, 検量線の精度は図 5 に示すようにほぼ満足できるものであった。

なお試薬特級 KMnO<sub>4</sub> でも微量の Cl が存在するのでブランク値を減少させるために再結晶法で精製して用いれば 20% KI 溶液中に全くヨードの遊離を認めなかった。蓋の膠着剤は流動パラフィンのみよりは固形パラフィンを混じたものの方が塩素の吸着が少く良好であった。

## 2) 35γ 以下の Cl 量

ユニット No. 2 で 15γ 以上の Cl を吸収して生成させたヨードデンプン色は呈色が濃厚で比色困難なので, 加えるデンプン液は 0.1% 5ml にし, 液量を大きくして 5mm のセルで吸光度を測定すれば 35γCl まで定量が可能である。

## 〔4〕塩化物添加実験

## (1) 標準ユニットによる容量法

0.01N-NaCl, 0.0141N-HCl を用い, その一定量を外室中にとり, 使用する酸は H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 30%(V), H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (2:1) の場合は 1ml を, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 85% の場合は 0.7ml および適度の水を加える。そして 6%KMnO<sub>4</sub> 1ml を注加する。2 時間後添加 Cl 量 35γ 以上では

表3 塩化物添加実験

(標準ユニットによる容量法)

その一 使用酸 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 30%(V), H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>(2:1) の場合

使用酸	水添加量 ml	塩化物添加量		0.0531N- Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ml	検出 Cl γ	検出率 %
		物質名	Cl γ			
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 30%(V) 1 ml (室温20~23°C)	0.1	—	—	0.004	—	—
	—	NaCl	38.2	0.024	37.6	99
	—	〃	76.4	0.043	73.4	96
	—	〃	114.7	0.062	109.2	95
	—	HCl	50.7	0.032	52.7	104
	—	〃	101.4	0.057	99.8	99
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (2:1) 1 ml (室温20~23°C)	—	〃	152.0	0.082	146.9	97
	0.1	—	—	0.004	—	—
	—	HCl	50.7	0.031	50.8	100
—	〃	101.4	0.058	101.7	100	
—	〃	152.0	0.082	146.9	97	

表3 塩化物添加実験  
(標準ユニットによる容量法)

その二 使用酸  $H_3PO_4$  (85%) の場合

使用酸	水添加量 ml	塩化物添加量		0.0531N- $Na_2S_2O_3$ ml	検出 Cl $\gamma$	検出率 %	
		物質名	Cl $\gamma$				
$H_3PO_4$ (85%) 0.7ml  (室温20~23°C)	0.3~0.5	—	—	0.004	—	—	
	0.2	NaCl	38.2	0.022	33.9	89	
	0.1	"	76.4	0.043	73.4	96	
	—	"	114.7	0.060	105.4	90	
	0.2	HCl	50.7	0.028	45.2	89	
	0.1	"	101.4	0.053	92.3	91	
	—	"	152.0	0.078	139.3	92	
	0.3	NaCl	38.2	0.022	33.9	89	
	0.2	"	76.4	0.040	67.8	89	
	0.1	"	114.7	0.061	107.3	94	
	—	"	152.8	0.081	145.0	95	
	0.3	HCl	50.7	0.031	50.8	100	
	0.2	"	101.4	0.055	96.0	95	
	0.1	"	152.0	0.080	143.1	94	
	 (室温18~20°C)	0.4	NaCl	38.2	0.023	35.8	93
		0.3	"	76.4	0.043	73.4	96
0.2		"	114.7	0.062	109.2	95	
0.1		"	152.8	0.082	146.9	96	
—		"	191.0	0.101	182.6	95	
—		"	191.0	0.100	180.8	95	
0.4		HCl	50.7	0.031	50.8	100	
0.3		"	101.4	0.058	101.7	100	
0.2		"	152.0	0.082	146.9	97	
0.1		"	202.8	0.111	201.5	99	
—	"	253.5	0.134	244.8	96		

その三 Cl 添加量 25 $\gamma$  以下の場合 (0.005N- $Na_2S_2O_3$  で滴定)

使用酸	水添加量 ml	塩化物添加量		0.00531N $Na_2S_2O_3$ ml	検出 Cl $\gamma$	検出率 %
		物質名	Cl $\gamma$			
$H_3PO_4$ (2:1) 1 ml  (室温20~21°C)	0.1	—	—	0.070	—	—
	"	NaCl	3.8	0.090	3.7	99
	"	"	7.6	0.110	7.5	99
	"	"	11.4	0.130	11.3	99
	"	"	18.9	0.175	19.8	104
	"	HCl	5.0	0.095	4.7	94
	"	"	10.0	0.130	11.3	107
	"	"	15.0	0.160	16.9	107
	"	"	20.1	0.188	22.2	106
	"	"	25.1	0.205	25.4	101

微量拡散分析法によるリン酸中の塩化物定量について

0.05N-Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> で、25γ 以下では 0.005N-Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> で滴定した。ブランク値を減じて Cl 量を算出した。その結果を表 3 に示す。

リン酸 (85%) の場合でも外室中のリン酸濃度を少量の水を加えて調節すれば添加 Cl 量 35γ~250γ に対して 96.5±3.5% の検出率を得て、測定値に乗ずる恒数は 1.03 が適用できる。添加 Cl 量 25γ 以下の場合、検出率は平均102%となった。この場合 0.005N-

Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> による滴定の終点はかなり明瞭ではあるがブランク値も大きく影響し精度がよくなかった。

(2) ユニット No. 2 による比色法

ユニット No. 2 外室に試薬一級リン酸 (85%以上) 0.5~0.6ml をとり、これに水の適量を加え、0.0141N-HCl を添加し検量線の作製と同様な操作を行って Cl を検出した。結果は表 4 に示すように大体良好であった。

表 4 塩化物添加実験  
(ユニットNo.2による比色法)

H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (85%) ml	水添加量 ml	0.0141N-HCl添加量		ヨード澱粉呈色液		備 考
		ml	Cl γ	吸光度	検出 Cl γ	
0.5	0.3	—	—	—	—	ブランク呈色せず
0.5	0.3	0.01	5.0	0.400	5.6	X=5.35γ 最大 R=0.5γ σ≐0.2γ
〃	〃	〃	〃	0.387	5.5	
0.6	0.45	〃	〃	0.367	5.2	
〃	〃	〃	〃	0.355	5.1	
0.5	0.3	0.02	10.0	0.796	10.2	X=10.2γ 最大 R=1.1γ σ≐0.4γ
〃	〃	〃	〃	0.848	10.8	
0.6	0.45	〃	〃	0.783	10.1	
〃	〃	〃	〃	0.745	9.7	

〔5〕 定量法操作

以上の実験で55~85%リン酸中の Cl 量を、微量拡散分析法を応用し、容量法、比色法で定量する際つぎの如く操作を行えばよい。

(1) 標準ユニットによる容量法

- よく清洗して乾燥した標準ユニット外室にリン酸濃度によって表 5 のとおり試料を採取する。
- 外室に表 5 に示した量の水を加え、内室に 20% KI 溶液 1ml を入れる。
- 蓋に膠着剤を塗り、ピペットの先端を挿入できるように開いてユニットにのせユニットは少し傾けておくようにする。
- 6% KMnO<sub>4</sub> 溶液 1ml を外室中に注入して直ち

に蓋で密閉し押え金具をはめる。液を静かに 1~2 分間ゆり回して十分に混合し、約 2 時間放置する。

- 蓋をとり内室中に遊離したヨードをマイクロビュレットから 0.05N-Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (或は 0.005N Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) を少量ずつ加え、0.2% 澱粉液 4~5 滴を指示薬として終点を求める。
- Cl を全く含まない硫酸 30% (V) 1ml を用いて同様にを行いブランク値を求め滴定 ml 数を補正して試料中の Cl 量を算出する。

(備考) Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 標準液は 0.0141N-HCl を以て予め Cl 量に対応する所要量を実測しておけばよいがただ単にヨード標準液等を以て標定した Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 標準液を用いるときは測定値に 1.03 を乗じたものを試料中の Cl 分析値とする。

(2) ユニット No. 2 による比色法

濃リン酸 (約 85% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) 中の 1~35γ Cl はつぎの操作に従つて拡散吸収を行ったのち、吸光度法で求める。

- よく清洗して乾燥したユニット No. 2 外室に試料 0.5~0.6ml をメスピペット等で採取する。
- 外室に水 0.3~0.5ml を加え、内室に 20% KI 溶液 0.1ml を入れる。
- 蓋に膠着剤を塗りピペットの先端を挿入

表 5 試料採取量および水添加量  
(標準ユニットによる容量法)

試料 H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> %	試料採取量 ml	水添加量 ml	備 考
約 85	0.7	0.5	外室の酸濃度約38%となる
80	0.7	0.4	〃 36
75	0.7	0.3	〃 34.5
70	0.7	0.1	〃 34.5
65	1.0	0.1	〃 37
60	1.0	0	〃 35
55	1.0	0	〃 32

## 微量拡散分析法によるリン酸中の塩化物定量について

表6 分 析 例

その一 標準ユニットによる容量法 (試料No. 1)

試料採取量 g	水添加量 ml	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 滴定量 ml		測 定 値		×1.03 Cl %
		0.0531 N	0.00531 N	Cl γ	Cl %	
ブランク	—	0.004	—	—	—	—
1.2598	0.3	0.020	—	30.1	0.0024	0.0025
1.2388	0.3	0.021	—	32.0	0.0026	0.0027
1.2178	0.4	0.021	—	32.0	0.0026	0.0027
1.2180	0.4	0.021	—	32.0	0.0026	0.0027
ブランク	—	—	0.060	—	—	—
1.2040	0.2	—	0.225	31.1	0.0026	—
1.1990	0.2	—	0.237	33.3	0.0028	—
1.1745	0.3	—	0.220	30.1	0.0026	—
1.1840	0.3	—	0.230	32.0	0.0027	—
1.1767	0.4	—	0.228	31.6	0.0027	—
1.1740	0.4	—	0.230	32.0	0.0027	—

その二 ユニット No. 2 による容量法 (試料No. 1)

試料採取量		水添加量 ml	0.00531 N Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ml	測 定 値		備 考
ml	g			Cl γ	Cl %	
0.5	0.8397	0.2	0.105	19.8	0.0023 <sub>5</sub>	$\bar{X} = 0.0023_0$ 最大R = 0.0001 <sub>0</sub> $\sigma = 0.00004_2$
"	0.8398	0.25	0.100	18.8	0.0022 <sub>5</sub>	
"	0.8223	0.3	0.102	19.2	0.0023 <sub>3</sub>	
0.7	1.1664	0.3	0.141	26.5	0.0022 <sub>7</sub>	
"	1.1594	0.35	0.145	27.3	0.0023 <sub>5</sub>	
"	1.1487	0.4	0.138	26.0	0.0022 <sub>6</sub>	

その三 ユニット No. 2 による比色法

試料採取量		水添加量 ml	ヨード澱粉呈色液		測 定 値 Cl %	備 考
ml	g		吸光度	Cl γ		
0.5	0.8228	0.1	0.750	20.0	0.0024 <sub>3</sub>	試料 No.1 $\bar{X} = 0.0023_8$ 最大R = 0.0001 <sub>4</sub> $\sigma = 0.00005_6$
"	0.8258	0.2	0.721	19.3	0.0023 <sub>3</sub>	
"	0.8165	0.3	0.710	19.0	0.0023 <sub>2</sub>	
0.6	0.9784	0.1	0.893	23.5	0.0024 <sub>0</sub>	
"	0.9780	0.2	0.860	22.6	0.0023 <sub>1</sub>	
"	0.9770	0.3	0.910	24.0	0.0024 <sub>5</sub>	
0.5	0.8787	0.3	0.032	1.3	0.0001 <sub>5</sub>	試料 No.2 $\bar{X} = 0.0001_4$ 最大 R = 0.0000 <sub>2</sub> $\sigma = 0.00000_7$
"	0.8819	0.4	0.029	1.3	0.0001 <sub>5</sub>	
"	0.8813	0.5	0.018	1.2	0.0001 <sub>4</sub>	
0.6	1.0536	0.3	0.039	1.4	0.0001 <sub>3</sub>	
"	1.0550	0.4	0.039	1.4	0.0001 <sub>3</sub>	
"	1.0558	0.5	0.041	1.5	0.0001 <sub>4</sub>	



できるように開いてユニットにのせ、ユニットは少し傾けておく。

- 4) 6% $\text{KMnO}_4$  溶液 0.8ml を外室に注入し直ちに蓋を密着する。約2分間静かにゆり回して液を十分混合して約2時間放置する。
- 5) 蓋をとり、内室中のKI溶液を先の細いスポイド等で吸い上げ、別の容器にとってある0.1%デンプン液 2ml (Cl 15~35 $\gamma$  の場合は 5ml) 中に混合する。内室はこの混液で十分洗い全液をよくまぜて着色を完全にする。
- 6) Cl を全く含まない硫酸30%(V)0.8ml を用いて同様に行ったブランク液を対照としてセル 5mm, 570  $\text{m}\mu$  で吸光度を測定し、それぞれの検量線から Cl $\gamma$  量を求め、試料中の Cl% を算出する。

(備考) 外室中の酸濃度は大略 35~40% $\text{H}_3\text{PO}_4$  にする必要があるので試料リン酸濃度に応じて水添加量を適宜加減する。

#### 〔6〕分析例

リン酸試料 No. 1 ( $\text{H}_3\text{PO}_4$  78%), No. 2 ( $\text{H}_3\text{PO}_4$  88%) について定量した例、およびこれより求めた繰返し精度を表6に示す。

## 2. むすび

標準ユニットを用いてチオ硫酸ナトリウム標準液での微量滴定法は、若し必要ならば、濃縮過程におけるリン酸中の Cl 定量 (35~700 $\gamma$ ) は容易である。また濃リン酸中の微量 Cl はユニット No. 2 を用いて、比色法で精度よく定量することができる。特にリン酸製品中の 1~15ppm 量の塩化物定量は硝酸銀による比濁法より精密に求められる。なお、ユニット洗浄を容易にならしめるためにパラフィンより他の適当な水溶性膠着剤を見出して使用すれば一層便利になるものと考えられる。

## 文 献

- 1) JIS : K9005 (1957)
- 2) E. J. Conway (石坂音治訳) : Microdiffusion analysis and volumetric error (1957)
- 3) K. Sugawara, T. Kodama, K. Terada : Bull. Chem. Soc., Japan, 28, 494 (1955).
- 4) 朝香鉄一 : 品質管理 3, 16 (1956)