

金属表面処理剤中の塩素酸イオンの簡易定量法の 検討

安田賢生*, 谷島清哉*

Simple Spectrophotometric Method for Determination of Chlorate Ion in Patination Solution

YASUDA Kensei*

TANISHIMA Seiya*

A simple method for the spectrophotometric determination of chlorate ion in solution utilized Methyl Orange was developed. Chlorate ion reacts with chloride ion in acidic solution to give chlorine, which reacts quantitatively with Methyl Orange. Two ml of 0.01 % Methyl Orange solution, 20 ml of 8 M sulfuric acid, and 5 ml of 1 M sodium chloride was taken in a 30 ml color comparison tube, and chlorate ion solution was added. After shaking for 10 min, the absorbance was measured at 510 nm. The method was successfully applied to the determination of chlorate ion in chemical patination solution contained copper sulfate and ammonium acetate.

Keywords: Spectrophotometry, Chlorate ion, Methyl Orange

1. 緒言

金属材料は素地のまま使用されることは殆どなく、平滑光沢化や耐食性、装飾性、耐摩耗性などを向上させるため、研磨や塗装、めっき、熱・化学処理などの方法で金属表面を処理加工する。

A社では、黄銅を着色する目的で硫酸銅-塩素酸ナトリウム溶液を用いて化学的に表面処理を行っている。表面処理過程で色調を一定に保つためには、塩素酸イオンや塩化物イオン濃度を管理する必要がある。これらの濃度は国内ではイオンクロマトグラフィーによって容易に測定可能であるが、機器が高価であり、海外、特に発展途上国では価格やメンテナンス面から使用することは困難である。現在、A社の海外工場では塩素酸イオン(ClO_3^-)はJIS K 8208(1994)¹⁾に準拠した方法、すなわち、塩素酸イオンを一定量の硫酸鉄(II)で還元した後、過剰の硫酸鉄(II)を過マンガン酸カリウムで逆滴定する方法に従って、また、塩化物イオン(Cl^-)は硝酸銀滴定の一つである Mohr 法

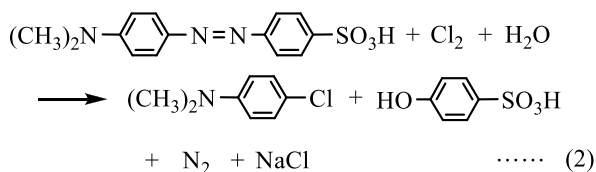
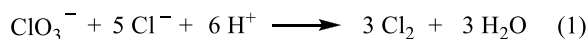
によって定量しているが、いずれも手分析である滴定法であり、習熟しないと測定結果にばらつきや個人差が出ることが多い。そこで化学的知識を持った技術者の少ない国においては、滴定法以外の安価で迅速、簡易、確実な方法で金属表面処理剤中の塩素酸イオンや塩化物イオン濃度を測定する方法が望まれている。

塩素酸イオンの定量²⁾には、滴定法であるヨウ素法³⁾や過マンガン酸カリウム法(JIS K 8208 (1994))^{1, 4)}、高価な機器を用いたイオンクロマトグラフィー、吸光光度法である o-トリジン法⁵⁾やメチルオレンジ法⁶⁾、電気化学的定量法であるボルタンメトリーやアンペロメトリーなどがある。本報では安価な光電比色計を用いたメチルオレンジによる塩素酸イオンの吸光光度定量について検討したところ、ほぼ満足のいく結果が得られたので報告する。

メチルオレンジによる塩素酸イオンの定量は次式に示す原理⁶⁾による。即ち、塩素酸イオンは硫酸酸性下、塩化物イオンと反応し、塩素 Cl_2 を生成(式1)する。次に生じた塩素がメチルオレンジを分解(式2)し、溶液は塩素酸イオン濃度に比例して退色する。

* 物質化学工学科

e-mail: kyasuda@nc-toyama.ac.jp



2. 実験

2.1 試薬

塩素酸ナトリウム、酢酸アンモニウムおよび塩化ナトリウムは和光純薬工業(株)の特級試薬を、硫酸銅(II)と硫酸は一級試薬を用いた。メチルオレンジは半井化学薬品(株)から購入した。また、いずれの試薬も特に精製することなくそのまま使用した。

2.2 装置

吸光度の測定は、アペレ(株)AP-1000M モバイルタイプ光電比色計(測光精度:±2 %T)を使用し、光路長 10 mm の石英セルを用いた。また、吸収スペクトルの測定には日本分光(株)の V-630 BIO 紫外可視分光光度計を使用した。

2.3 定量操作

30 mL 比色管に 0.01 %メチルオレンジ溶液 2.0 mL, 8 M 硫酸 20 .0mL および 1 M 塩化ナトリウム 5.0 mL 採り、塩素酸イオン溶液(3.0×10^{-4} mmol 以下)を加えて 30 mL にメスアップしたのち、10 分間振り混ぜた。その後、10 mm の石英セルを用い、波長 510 nm で吸光度を測定した。

3. 結果および考察

3.1 定量条件の検討

3.1.1 吸収スペクトル

2. 3の条件で調製した塩素酸イオンを加えないメチルオレンジ溶液の吸収スペクトルを図1に示す。モル吸光係数 ϵ は $3.91 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 、極大吸収波長は 506~508 nm であり、メチルオレンジ濃度を変えたり、塩素酸イオンを加えても極大吸収波長は殆

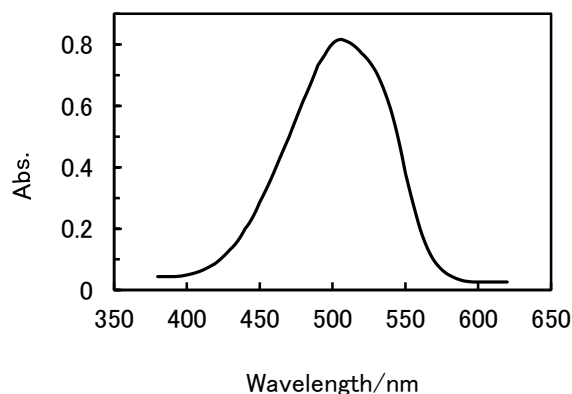


Figure 1. Adsorption spectrum of Methyl Orange.

ど変わらなかった。なお、モバイルタイプの光電比色計 AP-1000M では極大吸収波長に最も近い測光可能波長が 510 nm であったことから、この波長で吸光度を測定した。

3.1.2 メチルオレンジ溶液量

指示計器の透過率の読み取り誤差については、Twyman・Lothian の曲線が知られており、吸光度で 0.2~0.7 の範囲 7)になるように試料濃度を調節すると誤差が少なくてすむ。一方、吸光度を直接測定できる装置では、実用的な吸光度の測定範囲は 0.05 から 1.5 であり、吸光度が 1.5 以上になると、迷光の影響が強く出て誤差の要因となる⁸⁾。今回はモバイルタイプの比色計を用いることから、吸光度で 0.2~0.8 の範囲になるメチルオレンジ量および塩素酸イオン量を検討した。

表1に 0.01 %メチルオレンジ溶液量を 1.0 mL, 2.0 mL, 3.0 mL と変えた吸光度の結果を示す。8 M 硫酸量に係らず、吸光度は一定値を示した。0.01 %

Table 1. Effect of Methyl Orange amount on the absorbance

0.01 % Methyl Orange /mL	Absorbance				
	8 M H ₂ SO ₄ /mL				
	5	10	15	20	25
1.0	0.39	0.39	0.39	0.40	0.40
2.0	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80
3.0	1.19	1.19	1.19	1.19	1.19

メチルオレンジ溶液を 2.0 mL 用いると、吸光度が 0.80 となり、目標の限界値近くとなったので、0.01 % メチルオレンジ溶液の使用量を 2.0 mL とした。メチルオレンジの退色が定量的に進行するには、式(1)から分かるように塩化物イオンと酸が必要となるが、酸として塩化物イオンも供給できる塩酸を用いると、吸光度にばらつきが生じた。そこで、硫酸を用いると、表1に示すように安定した吸光度が得られた。

3. 1. 3 塩素酸イオン量

初期に設定した最小の吸光度 0.2 を示す塩素酸量を求めるために、塩素酸ナトリウム量を検討した。実験条件等は以下の通りである;30 mL 比色管に 0.01 % メチルオレンジ溶液 2.0 mL, 8 M 硫酸 20 mL および 1 M 塩化ナトリウム 3.0 mL 採り, 1.5×10^{-4} M 塩素酸ナトリウム溶液を 0.40~2.00 mL 加えて 30 mL にメスアップしたのち、振り混ぜ時間を変えて波長 510 nm で吸光度を測定した。その結果を図2に示す。この条件では、振り混ぜ時間 40~50 分で一定の吸光度を示すことが分かった。また、 1.5×10^{-4} M 塩素酸ナトリウム溶液 2.00 mL ($\text{ClO}_3^-: 3.0 \times 10^{-4}$ mmol) で初期目標の吸光度 0.2 に達することが分かった。

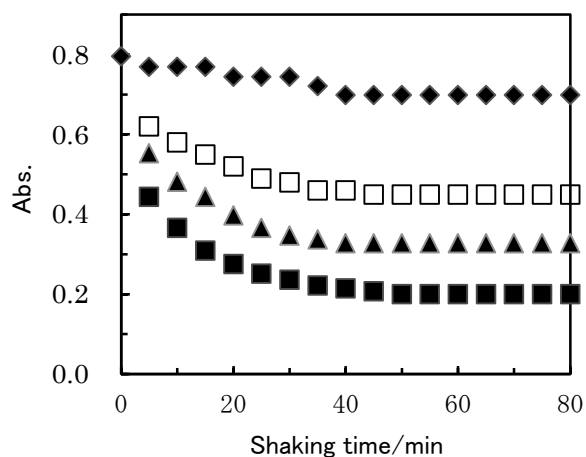


Figure 2. Effect of shaking time on the absorbance;
Volume of 1.5×10^{-4} M NaClO_3 : ◆ 0.4 mL, □ 1.2 mL, ▲ 1.6 mL, ● 2.0 mL.

3. 1. 4 硫酸濃度と塩化物イオン濃度

式(1)から示唆されるように、反応が定量的に進行するには適切な硫酸濃度と塩化物イオン濃度が存在

すると考えられるので、硫酸濃度と塩化物イオン濃度について検討した。30 mL 比色管に 0.01 % メチルオレンジ溶液 2.0 mL, 2 M~10 M の硫酸 20 mL および 1 M 塩化ナトリウム 1.0, 3.0 あるいは 5.0 mL 採り, 1.5×10^{-4} M 塩素酸ナトリウム溶液 1.50 mL を加えて 30 mL にメスアップしたのち、30 分間振り混ぜて吸光度を測定した結果を図3に示す。

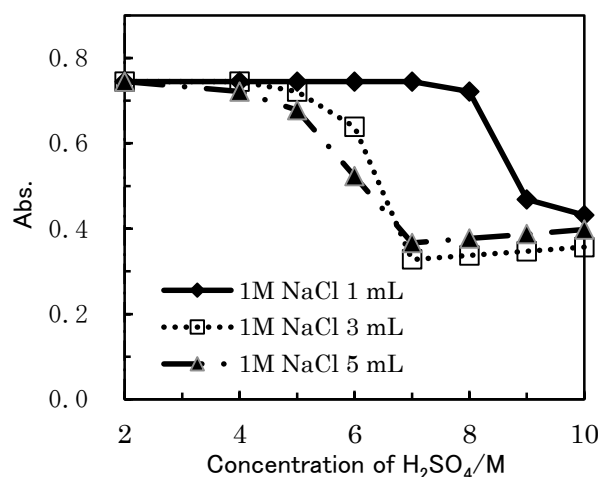


Figure 3. Effect of concentration of H_2SO_4 on the absorbance.

1M 塩化ナトリウム溶液を 1.0 mL 用いた場合、硫酸濃度が 8 M まで吸光度は殆ど変化しなかったが、1M 塩化ナトリウム溶液を 3.0 mL 以上用いた場合、硫酸濃度が 7 M で、ほぼ完全に塩素酸イオンとメチルオレンジの反応が完了した。硫酸濃度が 7 M を超えると、吸光度が若干増えているが、これは高濃度の硫酸中で塩素酸イオンと塩化物イオンが反応して二酸化塩素が生成し⁹⁾、式(1)の反応がやや定量的に進行しなくなったためと考えられる。

3. 1. 5 振り混ぜ時間

上記の実験では振り混ぜ時間を固定していたので、振り混ぜ時間の影響を調べるため、8 M 硫酸 20 mL, 1.5×10^{-4} M 塩素酸ナトリウム溶液 1.50 mL を用い、1 M 塩化ナトリウムを 1.0, 3.0, 5.0 mL として振り混ぜ時間による吸光度の変化を検討した。その結果を図4に示す。1 M 塩化ナトリウムを 3.0~5.0 mL 用いることにより、10 分の振り混ぜ時間で一定値が得られるこ

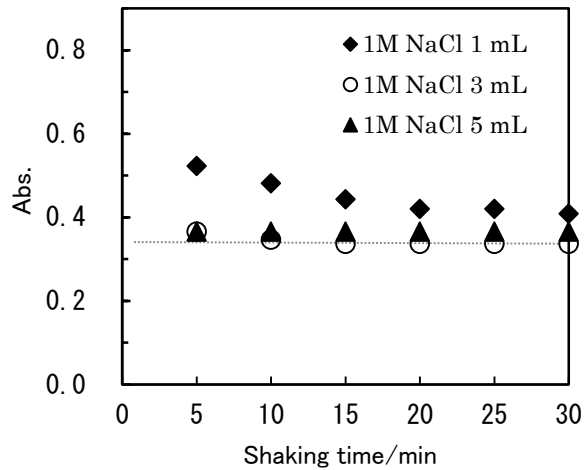


Figure 4. Effect of shaking time on the absorbance.

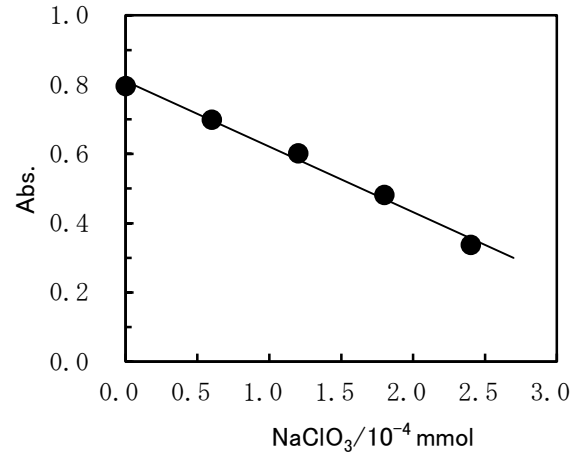


Figure 5. Calibration curve of chlorate ion.

とが分かった。

3. 1. 6 検量線

以上の定量条件の検討の結果から、0.01 %メチルオレンジ溶液 2.0 mL, 8 M 硫酸 20.0 mL, 1 M 塩化ナトリウム 5.0 mL を用いることにより、10 分間の振り混ぜ時間で塩素酸イオンが定量できることが分かった。そこで、この条件下で、 1.5×10^{-4} M 塩素酸ナトリウム溶液を 0.40 mL (6.0×10^{-5} mmol), 0.80 mL (1.2×10^{-4} mmol), 1.20 mL (1.8×10^{-4} mmol) および 1.60 mL (2.4×10^{-4} mmol) 用い、検量線を作成した。その結果を図5に示す。良好な直線関係が得られ、この定量範囲では Lambert-Beer の法則に従うことが分かった。なお、塩素酸イオンの定量下限値¹⁰⁾は使用した光電比色計の測光精度 ± 2 %T から 2.2×10^{-5} mmol と推定される。

3. 1. 7 共存イオンの影響

実試料中には、銅イオンや亜鉛イオンを含むので、30 mL 比色管にこれらのイオンを $4.5 \mu\text{g}$ (7.0×10^{-4} mmol) まで共存させて影響を調べたところ、妨害を受けずに塩素酸イオンを定量できることが確認できた。

3. 2 実試料への適用

本法を黄銅の表面処理剤中の塩素酸イオンの定量に適用した。モデル的な金属表面処理剤(硫酸銅 0.017 M/L, 塩素酸ナトリウム 0.15 M/L, 酢酸アンモニウム 0.385 M/L)を調製し、これを 1000 倍希釈した溶液の 1.2 mL を用いて本法を適用した結果を表2に示す。ほぼ満足すべき結果が得られた。

Table 2. Analytical results of chlorate ion in the patination solution

Entry	Abs.	Concentration of ClO_3^-	
		/ $\times 10^{-4}$ mmol	/M
1	0.49	1.67	0.14
2	0.48	1.74	0.15
3	0.48	1.74	0.15

4. 結論

メチルオレンジによる塩素酸イオンの吸光度定量法を表面処理剤中の塩素酸イオンの定量に適用し、30 mL 比色管に 0.01 %メチルオレンジ溶液 2.0 mL, 8 M 硫酸 20.0 mL, 1 M 塩化ナトリウム 5.0 mL および塩素酸イオン溶液(定量範囲: $2.2 \times 10^{-5} \sim 3.0 \times 10^{-4}$ mmol)を入れて 10 分間振り混ぜたのち、波長 510 nm で吸光度を測定したところ、銅イオンや亜鉛イオンの共存イオンの影響を受けずに塩素酸イオンを定量できた。

5. 文献

- 1) 日本工業規格, JIS K 8208-1994, 塩素酸ナトリウム(試薬).
- 2) C. L. Willson, D. W. Willson, "Comprehensive Analytical Chemistry", 1c., Elsevier (1962).
- 3) 日本分析化学会編, "分析化学便覧"(改訂2版), 丸善, p.235 (1971).
- 4) *ibid.*, p.1521.
- 5) 日本工業規格, JIS K 0102-2013, 工場排水試験方法.
- 6) 山崎澄男, 大浦博樹, 矢野公二, 中森一誠, 分化, **28**, 566 (1979).
- 7) 大西寛, 束原巖, "吸光光度法—無機編", 共立出版, p.24 (1983).
- 8) 鎌谷美則, "吸光光度法", ぶんせき, **2008** (4),158 (2008).
- 9) 山崎澄男, 大浦博樹, 中森一誠, 日化, **1975**, 1315 (1975).
- 10) 上本道久, "定量限界と定量下限の考え方", ぶんせき, **2010** (5),216 (2010).

