

－ 基礎講座 －

**硫酸電解液の分析結果の誤りとその影響について**  
**－ 初級者対象講座 －**

野口 駿雄 ※2)

1. 初めに

アルミニウム製品の表面状態や陽極酸化皮膜の厚さ、硬度および耐食性などの品質を一定に保つためには、使用する前処理液や硫酸電解液について、定められた濃度や溶存アルミニウムの量、温度や処理時間、更に、陽極酸化の場合は電流密度（電圧）などを一定の範囲内に保つ必要があります。従って、これらは常に管理していなければなりません。

ここでは、硫酸電解液の分析による液管理について述べますが、硫酸電解液の濃度は既に述べましたように、水酸化ナトリウム標準溶液を用いて滴定する容量法により求めます。しかし、硫酸電解液が正しく一定量を採取されていない場合や滴定量をビュレットから読み取るときに正しく読み取られていない場合などは、元の硫酸電解液の濃度を正しく求めることが出来ません。

硫酸電解液の分析結果から、濃い硫酸（例えば 500g/L）を加えて 150g/L に調整するとき、1m<sup>3</sup> に対して 10L 加えればよいところを、滴定ミスにより 12L 加える結果となった場合、2L 多く加えることになり、仮に液量が10m<sup>3</sup>の電解槽であれば20L余分に加えたこととなります。また、濃度も正しく 150g/L に調整されていないこととなります。これが繰り返されると、更に硫酸の濃度は濃くなり、管理濃度範囲を超えることとなります。余分な費用と、電解液も 150g/L 以上の濃度に調整され、皮膜厚さや皮膜の品質に影響するなど管理ミスが生じます。このような事から、以下に、簡単な例を挙げながら滴定量の誤りが、どの程度濃い硫酸の添加量に影響するかを解説いたします。

2. 遊離硫酸の濃度計算法

既に、硫酸電解液の一定量を採取して、水酸化ナトリウム標準溶液を用いて滴定し、硫酸電解液中の遊離硫酸の濃度を求める詳細な方法については、本誌No.333、p13 で述べましたのでここでは省略致します。

2.1 硫酸電解液および水酸化ナトリウム標準溶液

計算例を示すために、硫酸電解液の濃度や採取量、水酸化ナトリウム標準溶液の濃度およびファクターなどは次のように決めました。

滴定結果から調整する硫酸電解液の濃度 : 150g/L

試料溶液 : 硫酸電解液を 5ml のホールピペットを用いて採取。

標準溶液 : 1mol/L 水酸化ナトリウム溶液 (1mol/L NaOH)

ファクター (f) : 1.093 ( f = 1.093 )

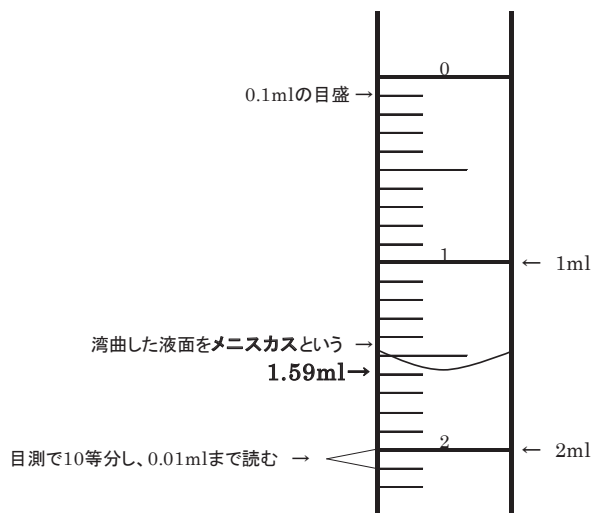
硫酸電解液が薄い場合に加える濃い硫酸の濃度 : 500g/L (50W/V%)

※2) 本会会長・元近畿大学

－ 基礎講座 －

正しい滴定操作が行われ、滴定量も正しく読み取られた場合の計算例を 2.1.1(A) に示し、滴定操作や滴定量の読み違いなどにより滴定量が正しくない場合についても下記 2.1.2 (B) および 2.1.2 (C) で述べ、正しい場合と比較して示しました。なお、比較した場合、分かり易くするために、(A) の正しい場合に比較して滴定量が 0.05ml 多くなった場合 (B) と少なくなった場合 (C) について例示しました。

ビュレットに水酸化ナトリウム標準溶液を入れた場合は、先ず 0 ml の標線にメニスカス（湾曲面）の底部を合わせます。メニスカスを目盛りに合わせて読む場合、また、滴定量を読み取る場合は、ビュレットをビュレット台で垂直に保ち、メニスカスと同じ目の高さにして目盛りを読み取ります（図 1 参照）。



一般に硫酸電解液の分析などに使用されているビュレットの目盛は、図1に示しましたように、0.1mlまで読み取ることが出来る目盛りが付いています。しかし、実際に読み取る場合は、0.1ml の目盛りを目測により10等分して、0.01mlの単位まで読みとります。図1では、一例として、1.59mlの滴定量を示してあります。

ビュレット内の湾曲した液面をメニスカスと言います。無色透明の溶液の場合は、メニスカスの最も低い部分を読み取ります。ただし、目盛りが正しく読める程度に着色した溶液の場合も同様の方法で行います。

図 1 ビュレットの目盛の一例

2.1.1 硫酸電解液が正しく採取され、正しい滴定操作が行われた場合。

硫酸電解液の 5ml をホールピペットで正しく採取し、水酸化ナトリウム標準溶液で滴定し、ビュレットの目盛を正しく読み取り滴定量を求めた結果、次に示す滴定量であったとします。

(A) 水酸化ナトリウム標準溶液の滴定量 ; 13.26 ml

$$\text{遊離硫酸 (g/L)} = \text{滴定量 (V)} \times f \times 9.8$$

$$\text{遊離硫酸 (g/L)} = 13.26 \times 1.093 \times 9.8 = 142.033 \dots \div 142.0$$

よって、遊離硫酸の濃度 (g/L) = 142.0 g/L になります。

2.1.2 硫酸電解液が正しく採取されず、正しい滴定操作が行われなかった場合。

硫酸電解液の採取量が多かった場合、または滴定操作の誤りや滴定量の読み違いなどにより滴定量が、

(A) の場合よりも多くなった場合を (B) にまた、少ない場合を (C) に計算結果を示します。

(B) 水酸化ナトリウム標準溶液の滴定量 : 13.31 ml

$$\text{遊離硫酸 (g/L)} = 13.31 \times 1.093 \times 9.8 = 142.568 \dots \div 142.6$$

－ 基礎講座 －

よってこの場合は、遊離硫酸の濃度 (g/L) = 142.6 g/L になります。

(C) 水酸化ナトリウム標準溶液の滴定量 : 13.21 ml

$$\text{遊離硫酸 (g/L)} = 13.21 \times 1.093 \times 9.8 = 141.497 \dots \div \underline{141.5}$$

よってこの場合は、遊離硫酸の濃度 (g/L) = 141.5 g/L になります。

以上の結果を次に纏めました。

(A) 正しい滴定量 (13.26ml) …… 遊離硫酸の濃度 (g/L) = 142.0 g/L

(B) 滴定量が多い場合 (13.31ml) …… 遊離硫酸の濃度 (g/L) = 142.6 g/L

(C) 滴定量が少ない場合 (13.21ml) …… 遊離硫酸の濃度 (g/L) = 141.5 g/L

なお、水酸化ナトリウムと硫酸との反応は、水酸化ナトリウム 2 モルと硫酸 1 モルとで過不足なく反応します。従って、水酸化ナトリウムの 1 モルと反応する硫酸は 1/2 モルになります。



$$1\text{mol/L NaOH } 40.0\text{g/L} \equiv 1/2\text{mol H}_2\text{SO}_4 \text{ } 49.04\text{g/L}$$

(≡の記号は相当する又は反応するの意味)

故に、

$$\text{硫酸の分子量} \div 2 = 98.08 \div 2 = 49.04$$

$$1\text{mol/L NaOH } 1\text{L} \equiv \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 49.0400 \text{ g}$$

$$1\text{mol/L NaOH } 1\text{ml} \equiv \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 49.0400 \text{ mg}$$

$$1\text{mol/L NaOH } 0.01\text{ml} \equiv \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 0.4904 \text{ mg}$$

の関係が得られます。

以上のことから、1mol/L 水酸化ナトリウム標準溶液 (f=1.000) を用いて滴定した場合、0.01ml は何g/L の硫酸と反応するかを、硫酸電解液を 5ml 採取した場合と同じように計算しますと、

$$0.01 \times 1 \times 9.8 = \underline{0.098(\text{g/L})} \dots \dots \text{式 1}$$

〔式 1 は、0.1mol/L NaOH 標準溶液 0.01ml に対する 1L 中の硫酸の量〕

になります。纏めて示した上記 (A) の滴定量から求めた濃度は、142.0 g/L です。これを、

$$0.01\text{ml の量に換算しますと、} 142.0 \div 1326 \text{ (注)} = \underline{0.1070889(\text{g/L})} \dots \dots \text{式 2}$$

注) 上記 (A) で示しましたように、滴定量が 13.26ml のとき、遊離硫酸の濃度は 142.0g/L です。滴定量 1ml に対する遊離硫酸の量は、

$$142.0 \div 13.26 = 10.70889 \dots (\text{g/L})$$

になります。滴定量を 0.01ml の単位に置き換えますと、さらに 100 分の 1 になります。142.0g/L を 1326 で除して、0.01ml に相当する遊離硫酸の濃度 (量) を求めますと、0.10708 …… (g/L) になります。

また、最初から滴定量を 0.01ml として計算しますと、

$$0.01 \times 1.093 \times 9.8 = \underline{0.107114(\text{g/L})} \dots \dots \text{式 3}$$

－ 基礎講座 －

最初の濃度計算で四捨五入していますので、式2では少し誤差が出ていますが、式3の結果とほぼ同じになります。また、式1の場合は、 $f = 1$  として計算していますので式3の計算結果とは少し異なります。いずれにしましても、これらのことから、0.01ml の目測による目盛りの読み取り誤差で、1L に対して約0.1g/L の誤差が生じ、0.05ml の読み取り誤差では約0.5g/L の誤差を生じます。

3. 調整計算

硫酸電解液は、次の①および②に従って調整計算をするものとします。

① 150g/L より薄い濃度の場合は、500g/L の硫酸を加えて 150g/L の硫酸電解液になるように調整する。

[市販濃硫酸 (95w/v% 以上) を使用すると危険なため、500g/L (50W/V%) に希釈した濃い硫酸を使用するものとします。]

② 150g/L より濃い濃度の場合は、純水を加えて 150g/L の硫酸電解液になるように調整する。

上記結果では、いずれも 150g/L 以下の濃度であるため、①の方法で調整します。

3.1 加えた硫酸（又は水）の量だけ液量が増加する計算法

3.1.1 遊離硫酸の濃度が薄く濃い硫酸を加える場合

加える硫酸の濃度：500g/L (50W/V%)

1m<sup>3</sup> (1000L) に加える 500g/L 硫酸の量：X (L)

上記数値を用いて以下の計算式により計算し、滴定量の差によりどの程度硫酸の加える量に差が生じるかを比較します。

計算式（一般式）

$$\frac{\text{滴定値から求めた遊離硫酸の濃度(g/L)} \times 1000 \text{ (L)} + \text{追加する濃い硫酸の濃度(g/L)} \times \text{濃い硫酸の追加量 X (L)}}{1000 \text{ (L)} + \text{追加量 X (L)}} = 150 \text{ (g/L)}$$

以下、上記一般式に数値を代入して計算します。

1] (A) の遊離硫酸の濃度が正しく求められた場合

上記計算式に、実数を代入すると次の式になります。

$$\frac{142.0 \text{ (g/L)} \times 1000 \text{ (L)} + 500 \text{ (g/L)} \times X \text{ (L)}}{1000 \text{ (L)} + \text{追加量 X (L)}} = 150 \text{ (g/L)}$$

以下、計算しますと、

$$\begin{aligned} 142000 + 500 X &= 150 (1000 + X) = 150000 + 150 X \\ 500 X - 150 X &= 150000 - 142000 \\ 350 X &= 8000 \\ X &= 8000 / 350 = 22.857 \dots \approx 22.9 \text{ (L)} \end{aligned}$$

となり、硫酸電解液 1000L(1m<sup>3</sup>) に対して、500 g/L 硫酸を22.9L 加えると遊離硫酸

－ 基礎講座 －

150g/L の溶液が調整できます。

2] (B) の遊離硫酸の濃度が正しく求められていない場合

$$\frac{142.6 \text{ (g/L)} \times 1000 \text{ (L)} + 500 \text{ (g/L)} \times X \text{ (L)}}{1000 \text{ (L)} + X \text{ (L)}} = 150 \text{ (g/L)}$$

以下、上記と同様に計算しますと、

$$142600 + 500 X = 150 (1000 + X) = 150000 + 150 X$$

$$500 X - 150 X = 150000 - 142600$$

$$350 X = 7400$$

$$X = 7400 / 350 = 21.1428 \dots = 21.1 \text{ (L)}$$

ゆえに、硫酸電解液 1000L(1m<sup>3</sup>) に対して、500 g/L 硫酸を 21.1L 加えると遊離硫酸 150g/L の溶液が調整できます。

3] (C) の遊離硫酸の濃度が正しく求められていない場合

以下、上記と同様に計算しますと、

$$141500 + 500 X = 150 (1000 + X) = 150000 + 150 X$$

$$500 X - 150 X = 150000 - 141500$$

$$350 X = 8500$$

$$X = 8500 / 350 = 24.285 \dots \div 24.3 \text{ (L)}$$

ゆえに、この場合は硫酸電解液 1000L(1m<sup>3</sup>) に対して、500 g/L 硫酸を 24.3L 加えると遊離硫酸 150g/L の溶液が調整できます。

以上の結果を纏めると、次のようになります。

(A) 正しく遊離硫酸の濃度が求められた場合

標準水酸化ナトリウム溶液の滴定量 : 13.26 ml

遊離硫酸の濃度 : 142.0 g/L, 500g/L 硫酸添加量 : 22.9 L

(B) 正しく遊離硫酸の濃度が求められていない場合 (滴定量が多い場合)

標準水酸化ナトリウム溶液の滴定量 : 13.31 ml

遊離硫酸の濃度 : 142.6 g/L, 500g/L 硫酸添加量 : 21.1 L

(C) 正しく遊離硫酸の濃度が求められていない場合 (滴定量が少ない場合)

標準水酸化ナトリウム溶液の滴定量 : 13.21 ml

遊離硫酸の濃度 : 141.5 g/L, 500g/L 硫酸添加量 : 24.3 L

この結果より、滴定量が 0.05ml 多い (B) の場合は、

$$(A) 22.9 \text{ (L)} - (B) 21.1 \text{ (L)} = 1.8 \text{ (L)}$$

－ 基礎講座 －

となり、この差は、1m<sup>3</sup> (1000L) に対して 500g/L 硫酸が 1.8L 多く加えたこととなります。

また、滴定量が 0.05ml 少ない (C) の場合は、

$$(C) 24.3 (L) - (A) 22.9 (L) = 1.4 (L)$$

となり、この差は、1m<sup>3</sup> (1000L) に対して 500g/L 硫酸が 1.4L 不足していることとなります。

以上は、正しく分析操作が行われた場合に対して、1m<sup>3</sup> の電解液についての過不足を示しましたが、例えば、液量が 10m<sup>3</sup> の電解槽では 10 倍の量になります。品質管理上、また、500g/L 硫酸の加えすぎによる費用の損失などが、0.05ml の滴定量の誤差でも大きく影響しますので注意する必要があります。

また、この滴定誤差が繰り返された場合は、定められた濃度範囲を逸脱する可能性があります。

硫酸電解液の濃度及び次号で述べる溶存アルミニウムの濃度は、皮膜厚さ、耐食性、耐摩耗性などの品質や電流密度（電解電圧）などに影響しますが、材質によってもその影響は異なります。詳細については専門書<sup>1)</sup>を参考にして下さい。

(次号に続きます)

#### 参考文献

- 1) アルマイト技術委員会，アルミニウム表面処理の理論と実務 第五版，p72(2013)，  
一般社団法人 軽金属製品協会試験研究センター