

－ 初級者対象講座 －

硫酸電解液の分析結果の誤りとその影響について（Ⅱ）

－ 初級者対象講座 －

野口 駿雄 ※2)

3.1.2 遊離硫酸の濃度が濃く、水を加える場合の計算式。

調整後の遊離硫酸の濃度および硫酸電解液の採取量、使用する水酸化ナトリウム標準溶液の濃度およびファクターは、2.1 で示した数値を使用します。

(A) 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

水酸化ナトリウム標準溶液の滴定量：14.90ml

計算例

$$\begin{aligned} \text{遊離硫酸 (g/L)} &= 14.90 \times 1.093 \times 9.8 = 159.599 \dots \\ &\approx 159.6 \end{aligned}$$

水の加える量を求める計算式（一般式）および上記遊離硫酸の濃度を代入した計算式

<b>一般式</b>					
滴定値から求めた遊離硫酸の濃度 (g/L)	×	1000 (L)		=	150 (g/L)
1000 (L)	+	水追加量 X (L)			
<b>数値を代入した計算式</b>					
159.6 (g/L)	×	1000 (L)		=	150 (g/L)
1000 (L)	+	水追加量 X (L)			
159600				=	150 (g/L)
1000 (L)	+	水追加量 X (L)			

一般式に上記遊離硫酸の濃度を代入した計算式より、水の添加量を求める計算式は、次のようになります。

$$\begin{aligned} 159600 &= (1000 + X) 150 \\ 159600 &= 150000 + 150X \\ 150X &= 159600 - 150000 = 9600 \\ X &= 9600 \div 150 = 64.0 \\ &\approx 64.0\text{L} \end{aligned}$$

※2) 本会会長・元近畿大学

－ 初級者対象講座 －

以上の計算結果から、1000L (1m<sup>3</sup>) の硫酸電解液に対して 64.0L の水を加えると、150g/L の遊離硫酸の電解液になります。

(B) 硫酸電解液の採取や水酸化ナトリウム標準溶液の滴定操作が正しく行われていない場合  
〔滴定量が (A) より多い場合〕

水酸化ナトリウム標準溶液の滴定量：14.95ml

計算例

$$\begin{aligned} \text{遊離硫酸 (g/L)} &= 14.95 \times 1.093 \times 9.8 = 160.135 \dots \\ &\doteq 160.1 \end{aligned}$$

一般式に遊離硫酸の濃度などの数値を代入して計算すると、以下の式になります。

160.1 (g/L)	×	1000 (L)		=	150 (g/L)
1000 (L)	+	水追加量 X (L)			
160100				=	150 (g/L)
1000 (L)	+	水追加量 X (L)			

$$\begin{aligned} 160100 &= (1000 + X) 150 \\ 160100 &= 150000 + 150X \\ 150X &= 160100 - 150000 = 10100 \\ X &= 10100 / 150 = 67.3333 \dots \\ &\doteq 67.3L \end{aligned}$$

以上の計算結果から、1000L (1m<sup>3</sup>) の硫酸電解液に対して 67.3L の水を加えると、150g/L の遊離硫酸の電解液になります。

(C) 硫酸電解液の採取や水酸化ナトリウム標準溶液の滴定操作が正しく行われていない場合  
〔滴定量が (A) より少ない場合〕

水酸化ナトリウム標準溶液の滴定量：14.85ml

計算例

$$\begin{aligned} \text{遊離硫酸 (g/L)} &= 14.85 \times 1.093 \times 9.8 = 159.064 \dots \\ &\doteq 159.1 \end{aligned}$$

(B) の場合と同様に、一般式に数値を代入して計算すると、次の式におなります。

159.1 (g/L)	×	1000 (L)		=	150 (g/L)
1000 (L)	+	水追加量 X (L)			
159100				=	150 (g/L)
1000 (L)	+	水追加量 X (L)			

－ 初級者対象講座 －

$$\begin{aligned}
 159100 &= (1000 + X) 150 \\
 159100 &= 150000 + 150X \\
 150X &= 159100 - 150000 = 9100 \\
 X &= 9100 / 150 = 60.666 \dots \\
 &\approx 60.7\text{L}
 \end{aligned}$$

以上の計算結果から、1000L (1m<sup>3</sup>) の硫酸電解液に対して 60.7L の水を加えると、150g/L の遊離硫酸の電解液になります。

纏めます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

$$\begin{aligned}
 \text{水酸化ナトリウム標準溶液の滴定量} &: 14.90 \text{ ml} \\
 \text{遊離硫酸の濃度} &: 159.6 \text{ g/L, 水添加量} &: 64.0 \text{ L}
 \end{aligned}$$

(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 0.05ml 多い場合)

$$\begin{aligned}
 \text{水酸化ナトリウム標準溶液の滴定量} &: 14.95 \text{ ml} \\
 \text{遊離硫酸の濃度} &: 160.1 \text{ g/L, 水添加量} &: 67.3 \text{ L}
 \end{aligned}$$

(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 0.05ml 少ない場合)

$$\begin{aligned}
 \text{水酸化ナトリウム標準溶液の滴定量} &: 14.85 \text{ ml} \\
 \text{遊離硫酸の濃度} &: 159.1 \text{ g/L, 水添加量} &: 60.7 \text{ L}
 \end{aligned}$$

正しい滴定結果から求められた水の加える量 (1000L に対して) を、他の結果と比較しますと、(A) の正しい結果に対して、

(B) の場合、 $67.3 - 64.0 = 3.3$  (L) より、3.3L 多く水を加えることになり、

(C) の場合、 $64.0 - 60.7 = 3.3$  (L) より、3.3L 少なく水を加えることになります。

これらの結果から、正しく滴定されて得られた結果に対して、0.05ml の滴定誤差により、水を加えた場合、硫酸電解液中の遊離硫酸の濃度は次のようになります。

(B) の場合：正しく滴定されたとき、1000L に水を加える量は 64.0L で全量 1064.0L になり、遊離硫酸の濃度が丁度 150g/L になっています。従って、(B) の場合は、**67.3L** の水を加えていますので、全量は、**1067.3L** になります。この溶液中に含まれている遊離硫酸の濃度を求めますと、下記のように、実際には 150g/L より希薄な溶液になります。

それぞれの硫酸電解液に、水を加えたときの全量は次のようになります。

$$(A): 1000\text{L} + 64.0\text{L} = 1064.0\text{L}$$

$$(B): 1000\text{L} + 67.3\text{L} = 1067.3\text{L}$$

－ 初級者対象講座 －

(B) の実際の遊離硫酸の濃度は、

$$[150 \text{ (g/L)} \times 1064 \text{ (L)}] \div 1067.3 = 149.53 \approx \underline{149.5 \text{ (g/L)}}$$

で、正しい結果より少し希薄な遊離硫酸の濃度になります。

同じ方法により、(C) についても計算しますと、

$$(C): 1000\text{L} + 60.7\text{L} = 1060.7\text{L}$$

(C) の実際の遊離硫酸の濃度は、

$$[150 \text{ (g/L)} \times 1064 \text{ (L)}] \div 1060.7 = 150.4666 \approx \underline{150.5 \text{ (g/L)}}$$

となり、正しい結果より少し濃い遊離硫酸の濃度になります。

以上の結果から、加えた水の量（多い場合も、少ない場合も）により、大きく遊離硫酸の濃度に影響することはありませんが、何度も繰り返されることにより、結果として影響が出る場合がありますので注意する必要があります。

#### 4. 溶存アルミニウム

上記までは遊離硫酸の定量で、水酸化ナトリウム標準溶液の滴定量の誤差により生じる硫酸や水の添加量による影響について述べてきましたが、ここでは、硫酸電解液中に存在するアルミニウムイオン（溶存アルミニウム）の定量時に、亜鉛標準溶液の滴定量の誤差が、どの程度溶存アルミニウムの量に影響するかについて詳述致します。

一部繰り返しになりますが、試料の採取量から説明致します。

##### 4.1 試料溶液の採取および希釈

使用している硫酸電解液には、アルミニウム材の陽極酸化により、アルミニウムが溶解してアルミニウムイオン ( $\text{Al}^{3+}$ ) となって存在しています（建浴時には硫酸アルミニウムを溶解するか、既にアルミニウムイオンが存在している古い電解液を適量使用します）。これを溶存アルミニウムと言います。

溶存アルミニウムの量 (g/L) を求める方法 [容量分析 (キレート滴定法)] は既に述べましたが、次に簡単に示します。この場合、溶存アルミニウムの量により希釈液の採取量が異なります。

- ①硫酸電解液（以下原液と略します）5ml をホールピペットで正しく採取し、100ml メスフラスコに移し、純水を標線まで正しく加えて全量を 100ml に希釈します<sup>注1)</sup>。

注1) この操作は、原液を 20 倍に希釈したことになります。

故に、原液 1ml は希釈液 20ml に相当します。

従って、溶存アルミニウムの量は、1/20 になっています。

次に、

- ②アルミニウム溶存量が 18 g/L 以下のときは、希釈溶液 10 ml<sup>注2)</sup> をホールピペットで採り、300ml のコニカルビーカに移します。（以下の操作は省略します。）

注2) この場合は、原液を 0.5ml 採取したことになります。

－ 初級者対象講座 －

または、

- ②' アルミニウム溶存量が 18 g/L を超えるときは、希釈溶液 5 ml<sup>注3)</sup> をホールピペットで採り、300ml のコニカルビーカーに移します。

注3) この場合は、原液を 0.25ml 採取したことになります。

## 4.2 溶存アルミニウムの濃度計算

### 1) 計算式

硫酸電解液中の溶存アルミニウムの量 (g/L) を求める式として、次式を用います。

①-a 式 はアルミニウムの溶存量が 18 g/L 以下 のときに使用する式であり、この濃度を超える場合は①-b 式を用います。

$$(10 \times f - V) \times 2.70 = \text{Al g/L (希釈溶液 10ml 採取)} \cdots \text{①-a 式}$$

$$(10 \times f - V) \times 5.40 = \text{Al g/L (希釈溶液 5ml 採取)} \cdots \text{①-b 式}$$

### 2) 計算式の解説

#### (1) EDTA と反応するアルミニウムの質量

Al の原子量 : 26.98

0.05mol/L EDTA 溶液 1ml と反応する Al の質量は、

$$26.98 \times 0.05 = 1.349 \div 1.35\text{mg} \cdots \text{②式}$$

Al 又は Zn と EDTA はモル比 1:1 で反応します。同じ濃度であれば同じ容積で反応しますので、

0.05mol/L EDTA 溶液 1ml は 0.05mol/L Zn 溶液 1ml と反応し、

また、0.05mol/L EDTA 溶液 1ml は 0.05mol/L Al 溶液 1ml (Al : 1.35mg) と反応します。

従って、次の関係式が得られます。

0.05mol/L EDTA 溶液 1ml  $\equiv$  1.35mg Al (  $\equiv$  は相当する又は反応するの意味)  $\cdots$  ③-a 式

0.05mol/L EDTA 標準溶液のファクターが  $f = 0.993$  と仮定すれば、

0.05mol/L EDTA 標準溶液 1ml  $\equiv$  《1.35mg  $\times$  0.993》  $\equiv$  1.34mg Al  $\cdots$  ③-b 式

となります。

#### (2) 滴定誤差による溶存アルミニウム量への影響

希釈溶液 10ml を採取したときの滴定量を、次のように仮定して比較しました。

① 正しい操作で得られた亜鉛標準溶液の滴定量 : 7.50 ml

② 誤った操作で得られた亜鉛標準溶液の滴定量 : 7.45 ml (滴定量が少ない場合)

－ 初級者対象講座 －

③ 誤った操作で得られた亜鉛標準溶液の滴定量： 7.55 ml (滴定量が多い場合)

一般式は、溶存アルミニウム (g/L) = ( 10 × f - V ) × 2.70

f : EDTA 標準溶液のファクター ( f=1.005 とします )

V : 亜鉛標準溶液の滴定量

上記一般式に、①～③までの滴定量を代入し、計算して比較します。

① 溶存アルミニウム (g/L) = (10 × 1.005 - 7.50) × 2.70 = 6.885 ≒ 6.9

② 溶存アルミニウム (g/L) = (10 × 1.005 - 7.45) × 2.70 = 7.02 ≒ 7.0

③ 溶存アルミニウム (g/L) = (10 × 1.005 - 7.55) × 2.70 = 6.75 ≒ 6.8

①に対して、②および③の差を、四捨五入する前の数値で求めた結果、

溶存アルミニウム量 (g/L) は次のようになります。

② : 7.02 - 6.885 = 0.135 (g/L)

②の場合は①より 0.05ml 少ないだけで、0.135g/L 多くなります。

③ : 6.885 - 6.75 = 0.135 (g/L)

③の場合は①より 0.05ml 多いだけで、0.135g/L 少なくなります。

小数以下 2 桁目を四捨五入した数値では、いずれも 0.1g/L の差になります。会社で定められた溶存アルミニウムの濃度範囲内であれば、この滴定誤差 (0.05ml を例にとりましたが) から生じる溶存アルミニウム量が、直ちに皮膜厚さに影響するものではありません。

但し、溶存アルミニウムの量は、電解電圧 (電流密度)、皮膜厚さ、耐食性、耐摩耗性、染色性、皮膜の表面状態などに影響し、材質によってもその影響は異なります。

溶存アルミニウムの量は、2g/L ~ 10g/L の範囲に管理することが望ましいとされています<sup>1)</sup>。このようなことを常に念頭に置き分析結果について考察を行うべきです。詳細については専門書を参照<sup>1)</sup>してください。

#### 4.3 滴定量と目的物質の量的関係

以上、硫酸電解液中の遊離硫酸の定量は、水酸化ナトリウム標準溶液を用いて、直接遊離硫酸を滴定して遊離硫酸の濃度を求め、そして、遊離硫酸の濃度が決められた濃度範囲内にあるかどうかを調べる方法について述べてきました。この場合、遊離硫酸を直接滴定していますので、直接滴定法と言います。

水酸化ナトリウム標準溶液の滴定量と遊離硫酸の量との関係は、次のようになります。

水酸化ナトリウム標準溶液の滴定量が多い場合は、遊離硫酸の量が多い (濃い)。

水酸化ナトリウム標準溶液の滴定量が少ない場合は、遊離硫酸の量が少ない (薄い)。

[(濃い)・(薄い) は単に相互比較です。]

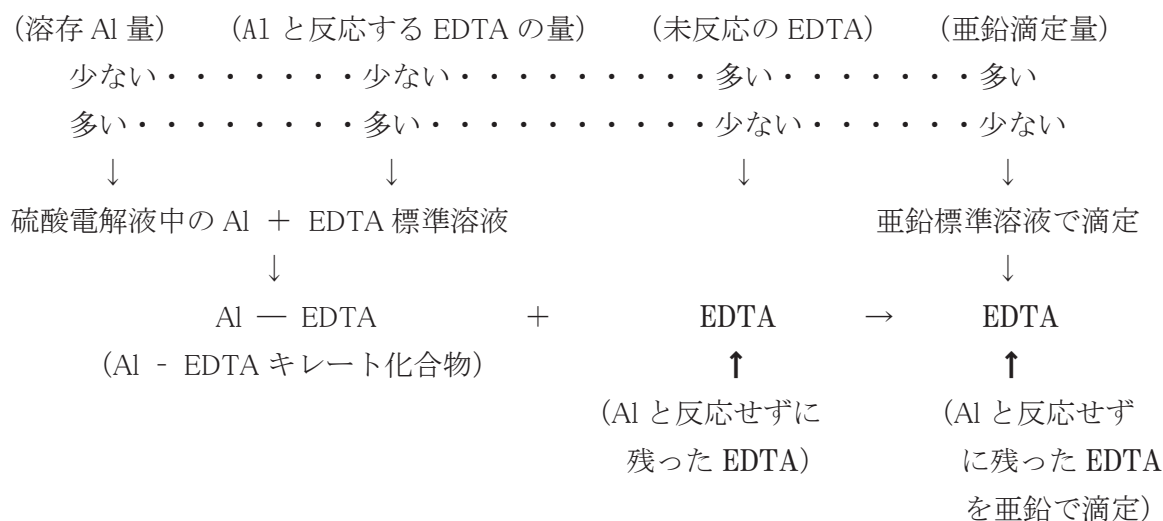
ことがわかります。



－ 初級者対象講座 －

一方、溶存アルミニウムの定量では、電解液（一定容積に希釈した溶液）の一定量を採取して、これに、EDTA 標準溶液の一定量〔アルミニウムと反応する量以上（過剰）〕を加えてアルミニウムと反応させた後、未反応の EDTA 標準溶液を亜鉛標準溶液で滴定して、間接的に溶存アルミニウムの量を求めます。このように未反応の余分な物質（この場合はEDTA）を別の標準溶液（この場合は亜鉛標準溶液）で滴定する方法を逆滴定法と言います。

以上の手順を図示すると以下のようになります。



前記のようにアルミニウムまたは亜鉛と EDTA は、それぞれモル比 1 : 1 で反応します。溶存アルミニウムの量が少ないと、少しの EDTA と反応するため、残りの EDTA は多くなります。従って、亜鉛標準溶液の滴定量は多くなります。

また、溶存アルミニウムの量が多いと、反応する EDTA の量も多くなります。従って、反応していない EDTA の量は少なくなるため、亜鉛標準溶液の滴定量も少なくなります。

以上を纏めますと次のようになります。

亜鉛標準溶液の滴定量が、

- ① 多い場合は、溶存アルミニウムの量が少ない。
- ② 少ない場合は、溶存アルミニウムの量が多い。

と言うこととなります。

## 5. まとめ

以上、硫酸電解液中の遊離硫酸および溶存アルミニウムの容量分析による定量法（滴定法）について、滴定量の誤差により、遊離硫酸や溶存アルミニウムの量にどの程度影響するかについて述べてきました。以下に、遊離硫酸および溶存アルミニウムの滴定量による誤差の影響を、纏めてそれぞれについて述べます。

### 5.1 遊離硫酸について

先に述べましたように、硫酸電解液中の遊離硫酸の濃度、溶存アルミニウムの濃度、電解液の

－ 初級者対象講座 －

温度、電流密度（電圧）、電解時間などの電解条件は、生成した陽極酸化皮膜の耐食性（耐アルカリ性）、耐摩耗性および皮膜の透明性や染色性などの物性に加え、皮膜厚さにも影響を与え、これらは品物の材質によっても異なります<sup>1)</sup>。

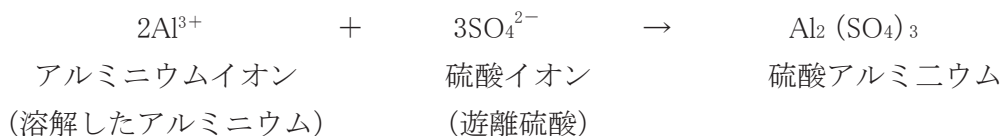
ユーザーの要求に応じた皮膜の生成に適した電解条件を設定し、その範囲を逸脱しないように充分管理する必要があります。

アルミニウム材の陽極酸化工程では、前処理後の水洗により品物に付着した水が硫酸電解液槽に持ち込まれ、陽極酸化後の水洗槽には硫酸電解液が持ち出されます。当然、硫酸電解液は希釈されます。また、硫酸イオンは電解により二酸化硫黄や硫化水素になって消費されますがごく微量です。

硫酸電解液を建浴する場合、市販 95% 以上の濃硫酸を使用するか、希釈した硫酸<sup>注4)</sup>を使用するかいずれかの方法によります。このとき加えた硫酸を**遊離硫酸**と言います。濃硫酸を希釈する場合は希釈熱を発生し、高温になり沸騰しますので充分攪拌された状態で、冷却しながら希釈する必要があります。また、アルミニウムを加える場合は硫酸アルミニウムを加えて調製しますが、この時加えられた硫酸イオンと上記遊離硫酸の合計を**全硫酸**と言います。

注4) 前号での調整計算では、濃硫酸を用いると危険なため 50% に希釈した硫酸を用いて所定濃度にする計算方法を述べました。市販濃硫酸を用いても構いませんが、濃い硫酸を扱う場合は危険なため、劇物等の取扱責任者が行うか、または取扱責任者の指導の下で取り扱うようにして下さい。

アルミニウム材料の陽極酸化を続けると、アルミニウムが溶解して溶存アルミニウムが増加します。その為に、次式に示すように遊離硫酸の量は減少します。アルミニウムの陽極酸化では、



遊離硫酸の濃度が皮膜の生成に関与します。アルミニウムが多く溶解しますと遊離硫酸が減少します。従って、硫酸電解液の定期的な分析により、遊離硫酸や溶存アルミニウムの濃度を調べる必要があります。

参考のために、JIS H 8601-1999 に示されている硫酸電解液を用いた場合の電解条件の例<sup>2)</sup>を次に示します。

遊離硫酸	150 ± 20 g/L
溶存アルミニウム	25 g/L 以下
塩化物イオン	0.2 g/L 以下 (塩化ナトリウムとして)
浴温度	20 ± 2 °C
電流密度	130 A/m <sup>2</sup>

5.2 溶存アルミニウムについて

硫酸電解液を建浴する場合、溶存アルミニウムは純アルミニウムを硫酸に溶解する方法もありま



## － 初級者対象講座 －

すが、時間がかかるため、所定のアルミニウム濃度になるように硫酸アルミニウム水和物（例えば  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14 \sim 18\text{H}_2\text{O}$ ：硫酸アルミニウム 14～18 水）の概略量を計算し、計算量を硫酸電解液に溶解します。また、今まで使用していた古い電解液（遊離硫酸の濃度および溶存アルミニウムの濃度が既知の電解液）を用いて、これに水や硫酸、硫酸アルミニウムを補充して希望する濃度の電解液を調製します。

溶存アルミニウムは、陽極酸化中にアルミニウム材料および陽極酸化皮膜の溶解により増加します。また、この溶解したアルミニウム（イオン）は、遊離硫酸と反応して硫酸アルミニウムになる（上記反応式）ため遊離硫酸の濃度は減少します。同じ電解液でアルミニウム材料の処理面積が増加することにより溶存アルミニウムは増加し、遊離硫酸が減少することになります。

従って、一つの電解槽に於いて、或る材質のアルミニウム材料が何  $\text{m}^2$  処理した場合、水洗槽からの水の持ち込み、電解液の水洗槽への持ち出しも考慮して、アルミニウムの溶出量がどの程度になるか、遊離硫酸の濃度がどのようになるかを、予めアルミニウム材料の処理面積を決めて求めておけば液分析を行う上で重要な参考になると考えられます。このような事は、各社で実際に行われていることと思います。

既に述べましたように、滴定誤差として 0.05ml を用いしましたが、通常のビュレットを用いた場合、先端の太さにもよりますが、1 滴の滴下量は、0.03ml ～ 0.05ml とされています。（各自使用するビュレットから1滴滴下して、何mlになるかを予め調べておけば良いでしょう。）つまり、1 滴に相当する 0.05ml を誤差として取り上げ計算例として示しましたが、1 滴の滴定誤差により前述の結果が得られたことを参考にして、出来る限り正確に滴定操作を行って頂くよう希望します。

以上で遊離硫酸および溶存アルミニウムの分析についての講座を終わります。

## 参考資料

- 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
- 2) 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，p71（2013），  
一般社団法人 軽金属製品協会試験研究センター