

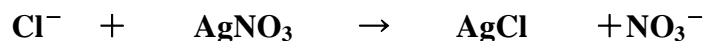
## 金 属

## 硫酸銅溶液中の微量塩化物イオンの定量

## 1. 測定の概要

高濃度で硫酸銅を含む溶液中の微量塩化物イオン( $\text{Cl}^-$ )を定量する例を紹介します。

一般に硫酸銅溶液中の塩化物イオンの定量には、硝酸銀標準液による沈殿滴定が用いられます。終点の検出法としては、指示薬法および電位差法がありますが、本試料の場合は硫酸銅の濃度が高く指示薬の変色点が不明確となるため電位差法が使用されます。しかし、硫酸銅の濃度が高くなると、電位差滴定曲線における終点付近の電位変化が緩慢で終点検出が困難となる傾向があります。そのため、本項では、塩化銀皮膜を付ける特殊処理を行った銀電極を用いた電位差滴定を行います。



## 2. 装置構成および試薬

## (1) 装置構成

本体	:	平沼自動滴定装置	COM シリーズ
電極	:	銀電極	AG-311A(塩化銀皮膜処理済み)
		比較電極	MS-231

※上記以外の電極として、以下の電極も使用可能です。

- ・AGR-801A(塩化銀皮膜処理済み銀比較複合電極)
- ・AGR-811A(塩化銀皮膜処理済みダブルジャンクション形銀比較複合電極)

注) 一般に用いられる比較電極 (RE-201) を使用すると塩化カリウム内部液が流出し測定の誤差となるため使用できません。

なお、MS-231 および AGR-801A は内部極に水銀 (硫酸第一水銀) を使用しています。廃棄するときは専門の産業廃棄物処理業者に依頼してください。

## (2) 試薬

滴定液 : 0.01mol/L 硝酸銀標準液

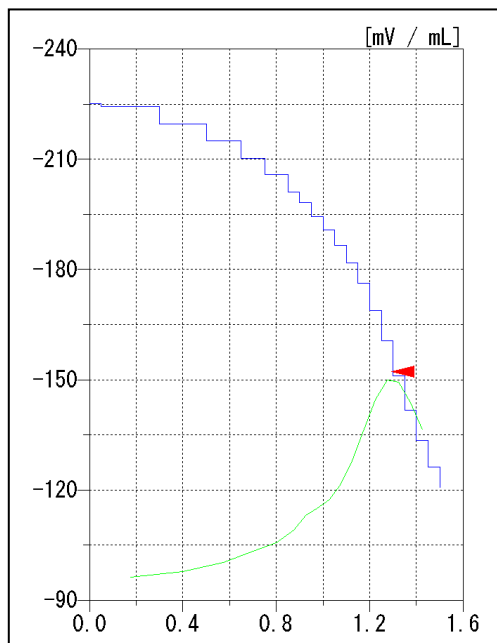
## 3. 測定手順

- ① 試料 20mL をホールピペットで採取し、100mL ビーカーに入れます。
- ② 純水を約 20mL 加え、攪拌します。
- ③ 電極を浸漬し、0.01mol/L 硝酸銀標準液で滴定を行ないます。

## 4. 測定条件例および測定結果

### 滴定条件例

コンディションNo.	1	コンスタントNo.	1	制御モードNo.	8
メソッド	変曲点検出	S:試料量	20.0000 mL	山越タイム	0 秒
ピュレットNo.	1	B:ブランクmL	0.0000 mL	滴加係数	5
アンプNo.	1	M:滴定液濃度	0.0100 mol/L	滴加感度	0 mV
表示単位	mV	F:ファクタ	1.0050	待ち時間	5 秒
スタートタイム	5 秒	K:係数1	35.450	待ち感度	3 mV
連続滴加 mL	0 mL	L:係数2	0.000	ピュレット速度	2
検出開始 mL	0 mL	結果単位	PPM	最小滴加量	40
検出感度	80	計算式	(D-B)*K*F*M*1000/S		0.05 mL
過滴加 mL	0.5 mL	小数点以下桁数	4		
最大滴加mL	20 mL	自動入力先パラメータ	無し		



滴定曲線例

### 測定結果

測定回数	試料量 (mL)	滴定値 (mL)	塩化物イオン濃度 (ppm)
1	20	1.294	23.0508
2	20	1.294	23.0508
3	20	1.290	22.9796
統計計算結果		平均値	<b>23.03</b> ppm
		標準偏差	0.04 ppm
		変動係数	0.18 %

## 5. 摘要

### (1) 指示電極について

本試料の測定で重要なことは指示電極の感度です。高濃度の硫酸銅が存在する試料中の塩化物イオンの滴定では、通常の銀電極では終点における電位変化が緩慢で、終点の自動検出が困難になることがあります。本目的のための銀電極としては、塩化銀皮膜処理を行った銀電極を用いると良好な結果が得られます。ただし、塩化銀皮膜した銀電極においても長期間の使用によって劣化しますので、滴定曲線の終点近傍における電位変化が低下した場合には、塩化銀皮膜の再生処理が必要になります。

キーワード：塩化物イオン、沈殿滴定、硫酸銅溶液、硫酸銅めっき液、塩化銀皮膜