

# 電位差滴定法によるステンレス鋼着色 液中の遊離硫酸の定量

論 文  
////////////////////////////////////  
////////////////////////////////////

高 張 友 夫\*・大 塚 進\*<sup>2</sup>

## Determination of Free Sulfuric Acid in the Colouring Solution for Stainless Steel with Potentiometric Titration

Tomoo TAKAHARI and Susumu OHTSUKA

### Synopsis :

A rapid potentiometric titration method of free sulfuric acid in the colouring solution for stainless steels is described.

The solution was composed of chromic acid ( $\text{CrO}_3$ , 250 g/l), sulfuric acid ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 500 g/l) and metallic sulfate ions as  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  etc.

For the control of the tints and qualities of coloured films, the determination of free sulfuric acid was needed. But the conventional procedures could not be employed because of co-precipitation of both sulfuric acid and metallic sulfate as  $\text{BaSO}_4$ .

It was found the following procedure was effective to take away the interference of the metallic sulfate ions.

(1) At first, total  $[\text{H}^+]$  at 1st titration end point of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  and  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  in the sample solution was determined with potentiometric titration method after addition of Zn-EDTA for masking metallic ions.

(2) Free sulfuric acid concentration was determined after subtraction of  $[\text{H}^+]_{\text{CrO}_3}$  of 1st dissociation of  $\text{CrO}_3$  from total  $[\text{H}^+]$ , which was determined by the another chemical analysis of Cr(VI).

The time required for this method was about 30 minutes for one sample and the results were accurate and reproducible.

**Key words :** colouring solution ; dichromic acid ; sulfuric acid ; stainless steel ; potentiometric titration method.

## 1. 緒 言

ステンレス鋼は、すぐれた耐食性と共に特有の銀白色の金属光沢を有するため、生産材から一般消費材まで広い分野にわたり使用されている。さらに最近の消費の高級化、多様化により着色ステンレス鋼板の需要が増加してきており、高級扉や屋根材等に用いられている。

着色方法としては塗装によるものもあるが<sup>1)</sup>、着色皮膜の耐食性、加工性、退色に対する堅牢さ、耐熱性にすぐれていることから<sup>2)</sup>、ステンレス鋼を着色液に浸漬して着色する化学処理法が広く採用されている。このなかでもインターナショナル・ニッケル社（以下 INCO 社と略称）の開発した、着色を三酸化クロム 250 g/l と硫酸 500 g/l の熱溶液中で行い<sup>3)4)</sup>、生成した着色膜の硬化

を、三酸化クロム 250 g/l、りん酸 2.5 g/l 溶液中で陰極電解する方法<sup>3)5)</sup>が再現性よく着色できるために、工業的規模で利用されている。しかし、この方法には着色処理量が増加するに従い、着色液の能力がしだいに低下し、着色に時間がかかるようになるという問題点がある。

このため、硫酸および三酸化クロム溶液を加えて、着色能力を回復することが行われている。しかし、その添加量は経験によるもので、明確な基準はない。

建浴時の着色液中には、三酸化クロムが水和して生成した二クロム酸と硫酸が含まれているだけであるが、ステンレス鋼の着色処理に伴い、クロム(Ⅲ)、鉄(Ⅲ)やニッケル(Ⅱ)等の金属イオンと共に能力回復のために添加した二クロム酸イオンや硫酸イオンが増加する。

着色反応に寄与するのは、二クロム酸と遊離硫酸であ

昭和 63 年 4 月 7 日受付 (Received Apr. 7, 1988)

\* 新日本製鉄(株)分析研究センター 工博 (Analysis Research Lab., Nippon Steel Corp., 1618 Ida Nakahara-ku Kawasaki 211)

\*<sup>2</sup> 新日本製鉄(株)素材第三研究センター (Material Research Lab.-Ⅲ, Nippon Steel Corp.)

るから、これらの酸の濃度を正確に把握する必要がある。このうち、二クロム酸は、クロム(VI)イオンを分析することによつて求めることができる。しかし、酸として存在している硫酸を分析する方法はなかつた。そのため、二クロム酸や金属イオンと共存する遊離硫酸の定量法を確立した。

## 2. 実験装置および試薬

### 2.1 装置

(1) 電位差滴定装置; 平沼産業(株)製 RAT-II型。

(2) ガラス電極; 1026A, 比較電極; 2535A いずれも(株)堀場製作所製

### 2.2 試薬

試薬はいずれも特級品を用いた。(1) 三酸化クロム(25 g/l) 溶液; 三酸化クロム 25.0 g をとり、水に溶解後 1 l に希釈。(2) 硫酸(50 g/l) 溶液; 硫酸(純度約 98%, 比重 1.84) 27.8 ml をとり、水で希釈して 1 l とした。(3) 三酸化クロム(2.5 g/l) および硫酸(50 g/l) 混合溶液; 三酸化クロム 25.0 g と硫酸 27.8 ml を水に溶解し、1 l に希釈。(4) Zn-EDTA 溶液; ZnO 1.6 g を HCl (1+1) に溶解した後、EDTA・2Na 塩 6.6 g を添加溶解して pH 5~6 とし、水を加えて 400 ml とした。

## 3. 分析方法

着色液 10 ml をとり、水で 200 ml に希釈する。この 20 ml を分取し、金属イオンをマスクングするために、Zn-EDTA 溶液 10 ml を加え、1 N 水酸化ナトリウム溶

液で電位差滴定を行う。

次に、上記 200 ml に希釈した溶液から別に 5 ml を分取し、JISG1217<sup>1981</sup> に準じて CrO<sub>3</sub> 濃度を求め、次式から硫酸濃度を算出する。

$$\text{H}_2\text{SO}_4(\text{g/l}) = \frac{49\{N \cdot f \cdot V_N - 0.01[\text{CrO}_3]V_S\}}{V_S}$$

ここで、N; 水酸化ナトリウム溶液の規定濃度、f; 左の溶液の力価、V<sub>N</sub>; 第1滴定終点までの滴定量 (ml) V<sub>S</sub>; 着色溶液採取量×分取量/希釈量 (ml), [CrO<sub>3</sub>]; 共存三酸化クロム濃度 (g/l)

## 4. 検討結果

### 4.1 硫酸および二クロム酸の電位差滴定におよぼす共存金属イオンの影響

着色液中には主成分である硫酸と三酸化クロムの水和による二クロム酸以外に、着色反応によつて生成した硫酸鉄(III)、硫酸クロム、硫酸ニッケル等の金属イオンの硫酸塩が含まれている。そこで、まず硫酸や二クロム酸を水酸化ナトリウム標準溶液で電位差滴定したときの滴定終点におよぼす共存金属イオンの影響について調べた。

硫酸(50 g/l)、二クロム酸(三酸化クロムとして 25 g/l) およびその混合溶液のおおの 5 ml をとり、それらに鉄(III)イオン 25 mg を硫酸塩の形で添加した溶液と無添加の酸溶液について電位差滴定を行った結果を Fig. 1 に示す。鉄(III)イオンが共存すると水酸化ナトリウムと反応し、水酸化鉄が生じるため滴定終点は右へずれる。

同様にしてクロム(III)、ニッケル(II)イオンを添

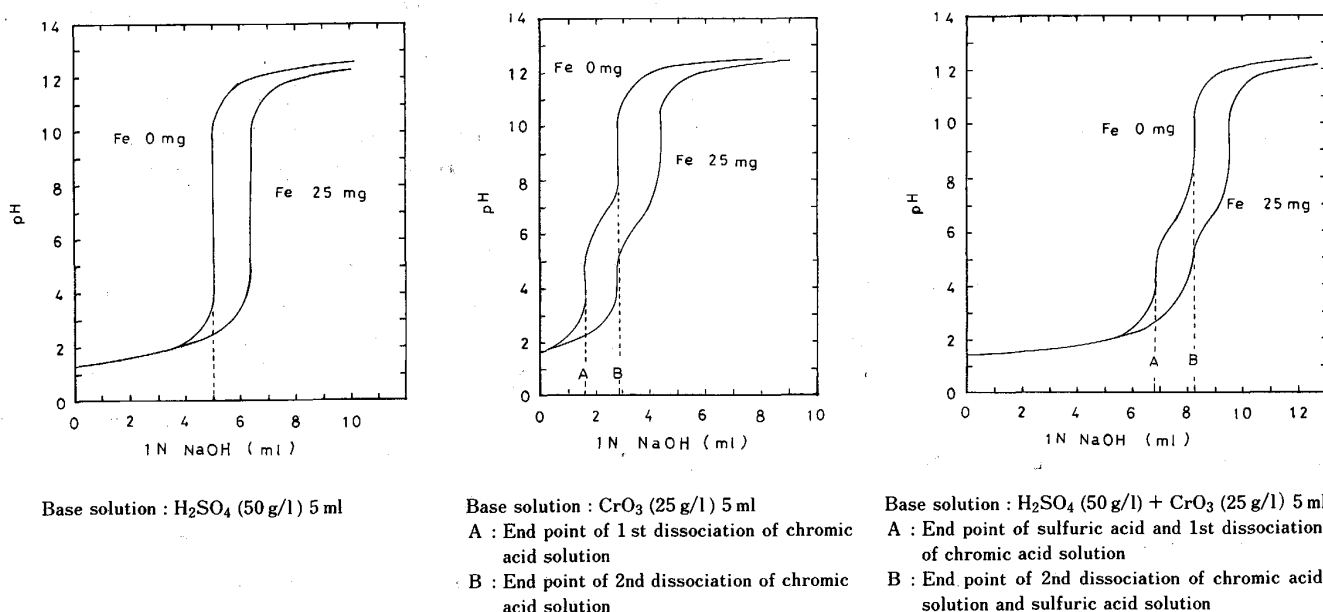
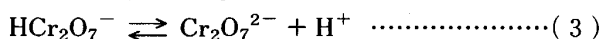
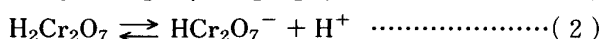
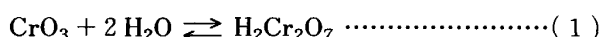


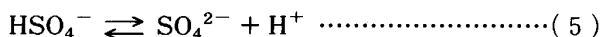
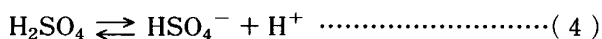
Fig. 1. Effect of co-existing Fe<sup>3+</sup> for sulfuric, chromic and both mixed acid solution.

加した溶液について調べたが、クロム(Ⅲ)は pH 5 以上で、ニッケル(Ⅱ)イオンは pH 7 以上で水酸化物となつて沈殿するため、硫酸+三酸化クロム溶液の第1滴定終点(pH 4~5)は移動しないが、第2滴定終点(pH 8~11)は右へずれた。

従つて酸濃度を正確に定量するには第1滴定終点の値を用い、この終点を移動させる鉄(Ⅲ)イオンをマスクングする必要がある。なお Fig. 1 において二クロム酸および混合溶液の滴定曲線が2段となつてゐるのは、次式のように二クロム酸が2段に解離するためである。



硫酸も次式のように2段に解離する

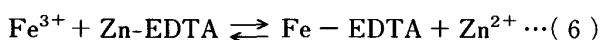


しかし、生成した HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> イオンの解離定数(K<sub>2</sub>)は 0.01 程度の値をとるから、かなり強酸であり塩酸等の1塩基酸と同じく1段の滴定曲線となる<sup>6)</sup>。

4.2 Zn-EDTA による金属イオンのマスクング効果

4.2.1 鉄(Ⅲ)イオンの影響の除去

着色液中の酸濃度を求めるために鉄(Ⅲ)イオンをマスクングする場合、酸を生成したり消費するものをマスクング剤として用いることはできない。Zn-EDTA は(6)式に示すように鉄(Ⅲ)イオンと亜鉛イオンの交換反応であるため、酸濃度の変化は起こらず、マスクング剤として都合が良い<sup>7)</sup>。



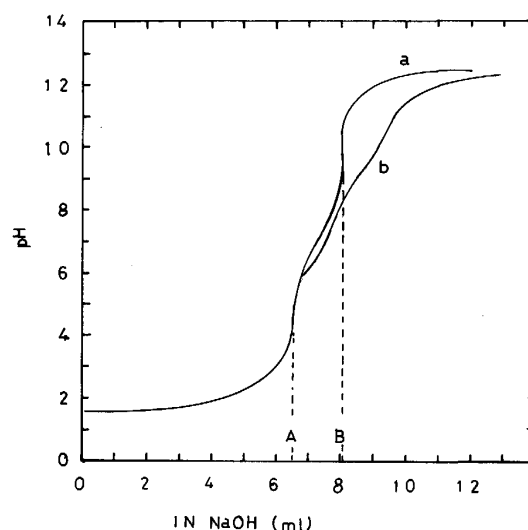
この Zn-EDTA の鉄(Ⅲ)イオンに対するマスクング効果を調べるため、2.2(3)の混合溶液 5 ml に 12.5~50 g/l の鉄(Ⅲ)溶液 5 ml を濃度別に添加し、さらにそのおのにおに Zn-EDTA 溶液 10 ml を加えて電位差滴定を行った。滴定曲線の1例を Fig. 2 に示す。Zn-EDTA 溶液を添加することにより、曲線 b に示したように第2滴定終点は消失した。これは pH 8 以上で亜

鉛と水酸化ナトリウムが反応し、その pH 領域が第2滴定終点の pH 領域と重なつたためと考えられる。しかし、第1滴定終点までの各鉄イオン濃度における滴定量は、Fig. 2 の a 曲線の鉄を含まないときの値 6.6 ml に一致した。

4.2.2 クロム(Ⅲ)、ニッケル(Ⅱ)イオンに対する Zn-EDTA のマスクング効果

EDTA と鉄(Ⅲ)の常温におけるキレート生成定数は 25.1、ニッケル(Ⅱ)に対しては 18.62 である<sup>8)</sup>。また、クロム(Ⅵ)イオンは EDTA とは反応しないが、クロム(Ⅲ)イオンとは広い pH 範囲で安定なキレート化合物をつくるが、常温では反応速度が非常に遅い<sup>8)</sup>といわれている。このため、滴定中にわずかでも生成したクロム(Ⅲ)やニッケル(Ⅱ)の EDTA 錯体の第1滴定終点におよぼす影響について調べた。

すなわち、実際の着色液中の最大濃度を想定して 2.2(3)の混合溶液 5 ml に、クロム(Ⅲ)とニッケル(Ⅱ)



a : H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (50 g/l) 5 ml + CrO<sub>3</sub> (25 g/l) 5 ml  
b : Solution a + Fe<sup>3+</sup> 25 mg + Zn-EDTA solution 10 ml

Fig. 2. Effect of Zn-EDTA for potentiometric titration of sulfuric and chromic acid solution.

Table 1. Masking effects of Zn-EDTA for co-existing Ni(Ⅱ) and Cr(Ⅲ) ions.

Solution No.		1	2	3	4	5	6	7
Items	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	50	50	50	50	50	50	50
	CrO <sub>3</sub>	25	25	25	25	25	25	25
	Cr <sup>3+</sup>	0	1.5	1.5	3.0	6.0	9.0	9.0
	Ni <sup>2+</sup>	0	0.15	0.45	0.30	0.30	0.15	0.45
Zn-EDTA solution added (ml)		10	10	10	10	10	10	10
Volume of 1N NaOH solution (ml)		6.55 <sub>0</sub>	6.56 <sub>3</sub>	6.54 <sub>8</sub>	6.56 <sub>3</sub>	6.58 <sub>2</sub>	6.54 <sub>0</sub>	6.52 <sub>0</sub>
Volume ratio		1.00	1.00 <sub>2</sub>	1.00	1.00 <sub>2</sub>	1.00 <sub>5</sub>	0.99 <sub>8</sub>	0.99 <sub>5</sub>

イオンをおのおの最大 9 g/l と 0.45 g/l となるように加え、Zn-EDTA 溶液 10 ml を添加してその影響を調べた。金属イオンは硫酸塩を加え、その金属イオン溶液は、あらかじめ第 1 滴定終点の pH 4.5 に調整したものを用いた。その結果、Table 1 に示したようにクロム(Ⅲ)も 9 g/l 程度までは共存しても問題なく、また、ニッケル(Ⅱ)も影響のないことを確認した。

#### 4.2.3 Zn-EDTA を添加した溶液の安定性

鉄(Ⅲ)、ニッケル(Ⅱ)の EDTA 錯体の安定性を調べるため、2.2(3)の混合溶液に金属イオンを各 25 mg ずつ添加し、さらに Zn-EDTA 溶液を 10 ml および 20 ml を別別に加えた溶液について経時変化を調べた。その結果、Fig. 3 に示したように、Zn-EDTA 添加後、時間の経過に従って、0 min での 6.55 ml に対して添加量 10 ml の場合 10~60 min で 6.45~6.00, 20 ml の場合 6.45~5.95 ml といずれも低値を示すことがわかった。このため、Zn-EDTA 溶液添加後 5 min 以内に分析する必要がある。

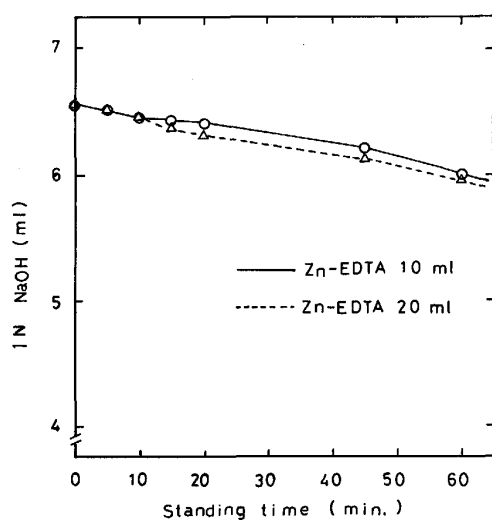


Fig. 3. Effect of standing time after addition of Zn-EDTA solution.

#### 4.3 硫酸定量法の検討

以上、酸濃度定量のため第 1 滴定終点におよぼす諸要因の影響について述べた。この第 1 滴定終点までの水酸化ナトリウム溶液の滴定量には、硫酸と二クロム酸の 1 次解離イオンの分が含まれていると考えられる。これを証明するために、0~84.99 g/l の硫酸溶液各 5 ml に、27.58 ml の三酸化クロム ( $H_2Cr_2O_7$  として 30 g/l になる) 5 ml と Zn-EDTA 溶液 10 ml を添加し、電位差滴定を行った。その結果を Table 2 に示す。

混合酸溶液の第 1 滴定終点までの全  $[H^+]$  イオン濃度測定値 (C) から、添加した三酸化クロム濃度から計算した  $[H^+]$  イオン濃度 (B) を差し引いた値 (D) は、添加した硫酸濃度から計算した  $[H^+]$  イオン濃度 (A) とよく一致した。これから第 1 滴定終点までの値を三酸化クロム濃度で補正すれば硫酸濃度を求めることができることを確認した。三酸化クロム濃度は JIS1217 によりクロム(Ⅵ)イオンを定量することにより求めることができる。このため三酸化クロムは着色液を希釈した母液から別に分取して分析することにした。

二クロム酸の第 1 滴定終点を終点とする場合、正確な分析精度を得るためには第 1 滴定終点と第 2 滴定終点の比が常に一定であることが必要である。すなわち、第 1 滴定終点を用いて硫酸濃度を求める式を算出する場合、後述の(9)式に示すように二クロム酸 ( $H_2Cr_2O_7$ ) 濃度を  $HCr_2O_7^-$  イオン濃度に換算する係数  $\alpha$  が必要となる。しかし、この係数は共存する硫酸濃度、溶液の温度等の条件によつて影響を受けると考えられる。このうち、影響のもつとも大きいと考えられる二クロム酸および硫酸共存量について調べるため、三酸化クロム 20~30 g/l 5 ml に、25~75 g/l 硫酸 5 ml をそれぞれ添加した水溶液をつくり検討した。結果を Table 3 に示す。この表で第 1 滴定終点までの水酸化ナトリウム溶液の滴定量 (A) は各濃度の硫酸単独の滴定量を差し引いた二クロム酸の 1 次解離分のみの中和量を示している。第 2 滴定終点までの滴定量 (B) は第 1 滴定終点と第 2 滴定終点間の滴定量で二クロム酸の 2 次解離分に相当する値であ

Table 2. Analytical results of mixed acid solution (g/l).

H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> added		CrO <sub>3</sub> added		Results		
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	[H <sup>+</sup> ] in H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (A)	CrO <sub>3</sub>	[H <sup>+</sup> ] at 1st dissociation of H <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (B)	[H <sup>+</sup> ] at 1st end point (C)	[H <sup>+</sup> ] of H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (C)-(B)=(D)	difference [H <sup>+</sup> ] (D)-(A)=(E)
0	0	27.58	0.138	0.138	0	0
21.25	0.434	27.58	0.138	0.572	0.434	0
42.49	0.867	27.58	0.138	0.996	0.858	-0.009
63.74	1.301	27.58	0.138	1.442	1.304	0.003
84.99	1.734	27.58	0.138	1.857	1.719	-0.015

Metallic impurity ions were not contained in this mixed acid solution.

Table 3. Effect of co-existing sulfuric acids for the titration volume ratio at 1st and 2nd end points of dichromate solutions.

CrO <sub>3</sub> (g/l)		20			25			30		
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (g/l)		25	50	75	25	50	75	25	50	75
Titration volume (ml)	1st end point (A)	1.020	1.047	1.050	1.258	1.289	1.274	1.508	1.517	1.534
	2nd end point (B)	2.038	2.055	2.087	2.515	2.531	2.531	3.005	3.054	3.056
Ratio (A/B)		0.502	0.510	0.503	0.500	0.509	0.503	0.502	0.497	0.502

Remarks : The data (A) are results subtracted of the titration volumes of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> from that of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and 1st dissociation [H<sup>+</sup>] of H<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.  
The data (B) show only the titration volumes of 2nd dissociation [H<sup>+</sup>] of H<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

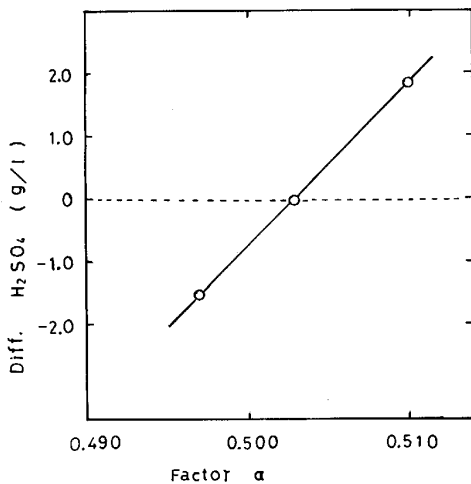


Fig. 4. Effect of the factor for the analytical results of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

る。

Table 3 に示したように、この比は硫酸濃度や三酸化クロム濃度をかえても 0.497~0.510 の範囲内にあることを確かめた。これから (9) 式の比 (α) には平均値 0.503 を用いることにした。この平均値からのかたよりの硫酸定量値におよぼす影響をしらべるため、(9) 式の係数を 0.497~0.510 から上記平均値を差し引いた値にかえて求めた硫酸濃度と係数との相関を求め Fig. 4 に示した。これから、上記程度の変動は、硫酸濃度として -1.5~1.7 g/l 程度の変動に相当し、着色液中の硫酸濃度 500 g/l の 0.3% 弱であり、実用上誤差として許容できる程度であった。

4.4 硫酸濃度の算出方法

硫酸、二クロム酸を含む着色液中の硫酸濃度を算出する式を以下のようにして求めた。

(1) H<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 濃度の算出

(i) CrO<sub>3</sub> 濃度の H<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 濃度への換算

$$H_2Cr_2O_7 (g/l) = CrO_3 (g/l)$$

$$\times \frac{H_2Cr_2O_7 \text{ 分子量}(218)}{CrO_3 \text{ 分子量}(100)} = 2.18[CrO_3] \dots (7)$$

(ii) g/l を規定濃度 (n<sub>CrO<sub>3</sub></sub>) へ換算

Table 4. Accuracies and reproducibilities of analytical results of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in colouring solution.

Sample No.		1	2	3	4	5
Added	CrO <sub>3</sub> (g/l)	124.5	249.0	320.0	350.0	365.0
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (g/l)	256.2	512.3	626.0	691.3	725.0
Result H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (g/l)	1	254.6	510.5	625.2	691.8	725.2
	2	256.4	512.5	624.0	689.7	726.2
	3	256.8	512.0	623.4	692.8	724.2
	4	255.0	511.3	623.2	690.9	723.3
	5	267.2	514.5	625.2	690.8	723.5
$\bar{X}$		256.0	512.2	624.2	691.2	724.5
σ		1.14	1.45	0.96	1.14	1.24
C. V. (%)		0.45	0.28	0.14	0.15	0.15
Difference (Added - $\bar{X}$ ) (g/l)		0.2	0.1	2.0	0.1	0.5

These sample solutions included Fe<sup>3+</sup> + 25 g/l, Cr<sup>3+</sup> + 30 g/l, Ni<sup>2+</sup> + 3 g/l and Zn-EDTA in CrO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> colouring solution.

$$n_{CrO_3} = \frac{g/l}{g \text{ 当量}} = \frac{2.18}{\frac{1}{2} \times 218} [CrO_3] = 0.02[CrO_3] \dots (8)$$

滴定に関与する H<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> は 1 次解離した HCr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>-</sup> イオン濃度が対象となるから、4・3 で述べた係数 (α) 0.503 を用いて、

$$n'_{CrO_3} = 0.02[CrO_3] \times 0.503 = 0.010[CrO_3] \dots (9)$$

(2) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 濃度の算出

中和滴定の当量関係式から、

$$N_f \times V_N = V_S (n'_{CrO_3} + n_{H_2SO_4}) \dots (10)$$

$$\therefore n_{H_2SO_4} = \frac{N \cdot f \cdot V_N}{V_S} - n'_{CrO_3} \dots (11)$$

[H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] (g/l) = 49 × n<sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></sub> であるから (10) 式と (11) 式から

$$H_2SO_4 (g/l) = \frac{49 \{ N \cdot f \cdot V_N - 0.010 [CrO_3] V_S \}}{V_S} \dots (12)$$

ここで記号 N, f, V<sub>N</sub>, V<sub>S</sub> は 3 章参照のこと。

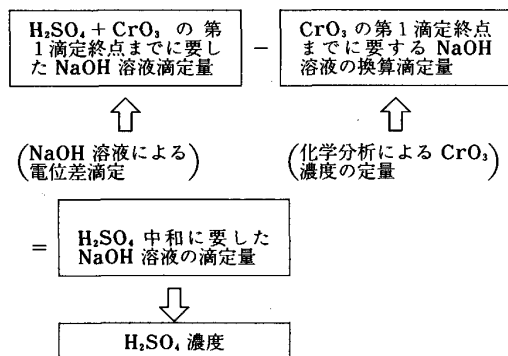
4.5 着色液の分析結果

前述 2.2 (3) に準じて硫酸と二クロム酸のおのおのを変えた混合溶液を合成し、3 章の分析操作に従って分析した結果を Table 4 に示す。この合成溶液には鉄 (III)

25 g/l, クロム (Ⅲ) 30 g/l, ニッケル (Ⅱ) 3 g/l を硫酸塩の形で添加した。これらの金属イオンが共存するにもかかわらず、硫酸濃度は合成時に予想した値とよい一致を示した。また、繰返し精度もよかつた。

## 5. 結 論

ステンレス鋼の着色液中の遊離の硫酸の定量法を検討した、分析法の基本的な考え方は、つぎのようである。



本法により、従来不可能であつた着色液中の遊離硫酸の定量が  $\text{CrO}_3$  分析を含め 1 試料 30 min 以内で精度良くできるようになつた。

最後に、本研究の遂行にあたり、実験に協力していただいた新日本製鉄(株)光製鉄所の有金宏氏および元光技術研究部の小坂正剛氏に感謝致します。

## 文 献

- 1) 岩倉英昭, 岡 襄二: 鉄と鋼, 71 (1985), S461
- 2) T. E. EVANS, A. C. HART, H. JAMES and V. A. SMITH: Trans. Inst. Met. Finish., 50 (1972), p. 77
- 3) R. BLOWER and T. E. EVANS: Sheet Metal Industries (1974) May, p. 230
- 4) A. N. SKEDGELL: 特公昭 52-25817
- 5) A. C. HART: 特開昭 46-7308
- 6) 木村健二郎, 浜口 博: 無機分析 (1969), p. 34 [産業図書]
- 7) 橋口榮弘, 井幡 忠, 四本松雅彦, 植村 健, 一色 久: 私信
- 8) 上野景平: キレート滴定法 (1961), p. 31, p. 247 [南江堂]