

## 無機酸・混酸

## 硝酸とフッ化水素酸の分別定量

## 1. 測定の概要

硝酸とフッ化水素酸の混合溶液は、強酸としての作用、強い酸化力および溶解力を持ち、金属、ガラス製品および半導体表面処理液として使用されています。

本稿では、硝酸とフッ化水素酸の混合溶液を、滴定液に水酸化カリウム（メタノール性）標準液、滴定溶媒にメタノールを用いて滴定した例を紹介します。

メタノール中ではまず強酸の硝酸が滴定液と反応し、次いでフッ化水素酸が反応します。



その結果、滴定曲線は二つの変曲点を示します。第一変曲点から硝酸が定量され、第二変曲点からフッ化水素酸が定量されます。

## 2. 装置構成および試薬

### (1) 装置構成

本体	:	自動滴定装置	COM シリーズ
電極	:	ガラス電極(フッ化水素酸用) 比較電極	GE-102B, IE-1 へ接続 RE-201, RE-1 へ接続

### (2) 試薬

滴定液	:	0.5 mol/L 水酸化カリウム標準液(メタノール性), 容量分析用滴定液
滴定溶媒	:	メタノール, 試薬特級

## 3. 測定手順

- ① マイクロピペットを用いて試料 0.1~0.5 mL を樹脂製 100 mL ビーカーに採取し、正確に秤量します。
- ② メタノールを約 50 mL 加えます。
- ③ 電極を浸漬し、0.5 mol/L 水酸化カリウム(メタノール性)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

#### ① 硝酸の滴定

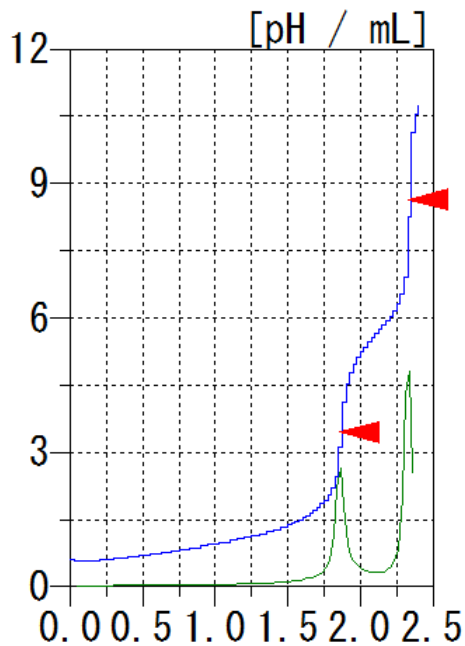
コンディションNo.	1	コンスタントNo.	1	制御モードNo.	20
メソッド	変曲点検出	S:試料量	0.1236 g	山越タイマ	0 秒
ビュレットNo.	1	B:ブランクmL	0 mL	滴加係数	3
アンプNo.	1	M:滴定液濃度	0.5 mol/L	滴加感度	0 mV
表示単位	pH	F:ファクタ	1.005	待ち時間	3 秒
スタートタイマ	5 秒	K:係数1	63.01	待ち感度	3 mV
連続滴加 mL	0 mL	L:係数2	0	ビュレット速度	2
反応タイマ	0 秒	結果単位	%	最小滴加量	20
検出開始 mL	0.5 mL	計算式	(D-B)*K*F*M/(S*10)		
検出感度	1000	小数点以下桁数	3		
過滴加 mL	0 mL	自動入力先パラメータ	無し		
最大滴加mL	20 mL				

#### ② フッ化水素酸の滴定

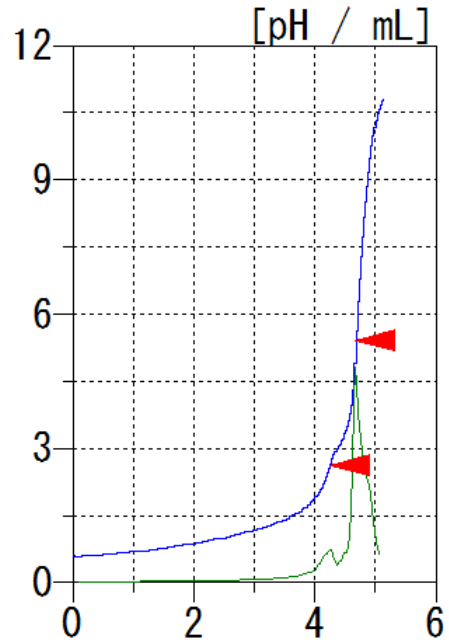
コンディションNo.	2	コンスタントNo.	2	制御モードNo.	21
メソッド	変曲点検出	S:試料量	0.1236 g	山越タイマ	0 秒
ビュレットNo.	1	B:ブランクmL	0 mL	滴加係数	0
アンプNo.	1	M:滴定液濃度	0.5 mol/L	滴加感度	0 mV
表示単位	pH	F:ファクタ	1.005	待ち時間	3 秒
スタートタイマ	0 秒	K:係数1	20.01	待ち感度	3 mV
連続滴加 mL	0 mL	L:係数2	0	ビュレット速度	2
反応タイマ	0 秒	結果単位	%	最小滴加量	20
検出開始 mL	0.1 mL	計算式	(D-B)*K*F*M/(S*10)		
検出感度	2000	小数点以下桁数	3		
過滴加 mL	0 mL	自動入力先パラメータ	無し		
最大滴加mL	20 mL				

## 測定結果

サンプル	測定回数	試料量 (g)	硝酸		フッ化水素酸	
			滴定値 (mL)	濃度 (%)	滴定値 (mL)	濃度 (%)
①	1	0.1300	1.858	45.253	0.471	3.643
	2	0.1236	1.764	45.188	0.450	3.661
	3	0.1236	1.763	45.163	0.450	3.661
	平均値			<b>45.201 %</b>		<b>3.655 %</b>
	標準偏差			0.046 %		0.010 %
変動係数			0.103 %		0.284 %	
②	1	0.5023	4.241	26.733	0.426	0.853
	2	0.5080	4.289	26.732	0.439	0.869
	3	0.5052	4.274	26.787	0.441	0.878
	平均値			<b>26.751 %</b>		<b>0.867 %</b>
	標準偏差			0.031 %		0.013 %
変動係数			0.118 %		1.461 %	



試料①の測定



試料②の測定

## 滴定曲線例

## 5. 摘要

### (1) 硝酸とフッ化水素酸の分別滴定について

試料中に金属イオンを含む場合、これらの水酸化物塩の生成により滴定液が消費されることがあります。

### (2) 試料の採取量について

本報では標準のガラス電極 GE-101B よりもフッ化水素酸へ耐性を高めた、フッ化水素酸用ガラス電極 GE-102B を使用しておりますが、使用に伴いガラス電極は徐々に劣化します。電極の性能を長く維持するには、測定時の試料溶液中のフッ化水素酸濃度を低く抑えることが効果的です。具体的には試料の採取量を少なくし、それに合わせて低濃度の滴定液を使用します。ガラス電極の性能確認は、pH 校正を実施したときの成否や、結果に示される起電力より判断することができます。

キーワード：硝酸とフッ化水素酸の分別定量、中和滴定、非水滴定