

1. 測定概要

塩酸とフッ化水素酸の混合溶液は、強酸としての作用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、塩酸とフッ化水素酸の混合溶液中の各成分を電位差滴定で測定した例を紹介します。電導度滴定により同測定を実施した事例はアプリケーションデータ No. J3 を参照ください。

pH 測定用ガラス電極を用いた中和滴定により塩酸とフッ化水素酸を滴定すると、滴定曲線には二成分の変曲点が重なり分別定量は困難のため、酸の含量(総酸)として求められます(反応式(1)、(2))。



次いで銀電極と硝酸銀標準液を用いた沈殿滴定を行い、塩酸のみを定量します。フッ化水素酸の濃度は総酸から塩酸を差し引くことで求められます。



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
オプション	:	ビュレット	1 台
電極	:	ガラス電極(フッ化水素酸用)	GE-102B, IE-1 へ接続
		銀比較複合電極	AGR-811, IE-2 と RE-2 へ接続

(2) 試薬

滴定液	:	0.1 mol/L 水酸化ナトリウム標準液, 容量分析用滴定液
		0.1 mol/L 硝酸銀標準液, 容量分析用滴定液
添加物	:	1 mol/L 硝酸, 一測定約 1 mL 使用
		塩化銀沈殿凝集防止剤, 一測定約 0.5 mL 使用

3. 測定手順

- ① 樹脂製 100 mL ビーカーに純水約 40 mL を加え、天秤に載せて風袋とします。
- ② マイクロピペットを用いて試料 0.1 mL をビーカーに加え、正確に秤量します。
- ③ 電極を浸漬し、0.1 mol/L 水酸化ナトリウム標準液で滴定を行ないます。
- ④ 続いて沈殿滴定が行われますが、スタートタイマの動作中にスポイトを用いて 1 mol/L 硝酸約 1 mL と塩化銀沈殿凝集防止剤を約 0.5 mL 加えます。
- ⑤ 0.1 mol/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

① 中和滴定（総酸）

コンディションNo.	1	コンスタントNo.	1	制御モードNo.	4
メソッド	変曲点検出	S:試料量	0.1074 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	9
アンプNo.	0	M:滴定液濃度	0.1 mol/L	滴加感度	0 mV
表示単位	pH	F:ファクタ	1.003	待ち時間	3 秒
スタートタイマ	10 秒	K:係数1	20	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	40
検出開始 mL	0 mL	計算式	(D-B)*K*F*M/(S*10)		
検出感度	1000	小数点以下桁数	4		
過滴加 mL	0 mL	自動入力先パラメータ	無し		
最大滴加 mL	30 mL				

② 沈殿滴定（塩酸）

コンディションNo.	2	コンスタントNo.	2	制御モードNo.	8
メソッド	変曲点検出	S:試料量	0.1074 g	山越タイマ	0 秒
ビュレットNo.	2	B:ブランク mL	0 mL	滴加係数	5
アンプNo.	0	M:滴定液濃度	0.1 mol/L	滴加感度	0 mV
表示単位	mV	F:ファクタ	1.009	待ち時間	5 秒
スタートタイマ ※1	60 秒	K:係数1	36.46	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	40
検出開始 mL	0 mL	計算式	(D-B)*K*F*M/(S*10)		
検出感度	500	小数点以下桁数	4		
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				

※1 スタートタイマ 60 秒の動作中に、1 mol/L 硝酸 約 1mL と塩化銀沈殿凝集防止剤 約 0.5 mL を添加します。

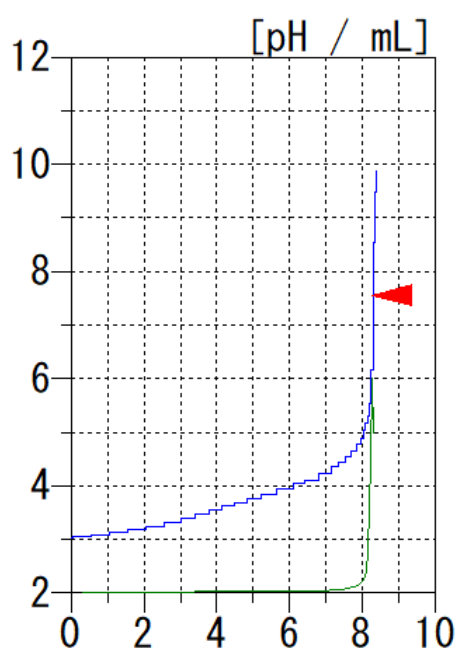
③ フッ化水素酸の濃度計算

コンディションNo.	3	コンスタントNo.	3		
メソッド	計算	S:試料量	0.1074 g		
		B:ブランク mL	0 mL		
		M:滴定液濃度	0 mol/L		
		F:ファクタ	0		
		K:係数1	20		
		L:係数2	36.46		
		結果単位	%		
		計算式	CA-(K/L)*CB ※2		
		小数点以下桁数	4		
		自動入力先パラメータ	無し		

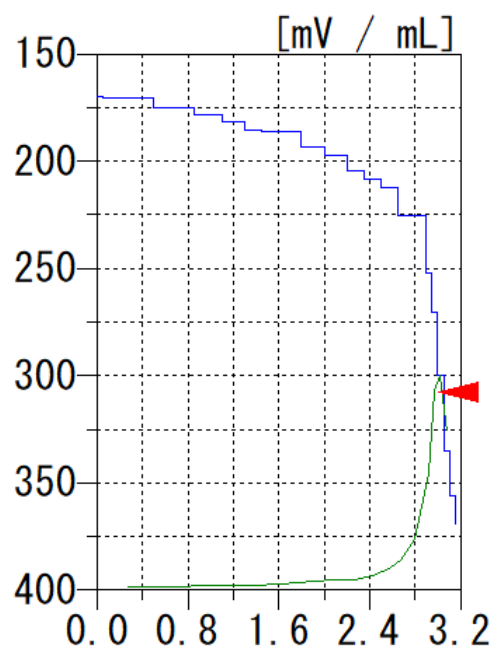
※2 滴定装置が 2009 年以前製造の型式(COM-1600 等)の場合、計算式の係数(CA, CB)の代わりに(X, Y)を設定してください。計算機能は同等となります。

測定結果

サンプル	測定回数	試料量 (g)	総酸	塩酸		フッ化水素酸
			滴定値 (mL)	滴定値 (mL)	濃度 (%)	濃度 (%)
塩酸 フッ化水素酸 混合溶液	1	0.1064	8.230	3.010	10.4072	9.9018
	2	0.1075	8.277	3.016	10.3212	9.7836
	3	0.1074	8.275	3.018	10.3308	9.7890
				平均値	10.35 %	9.82 %
				標準偏差	0.05 %	0.07 %
				変動係数	0.5 %	0.7 %



中和滴定曲線



沈殿滴定曲線

滴定曲線例

5. 摘要

(1) 金属イオンが共存する場合の影響について

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：塩酸とフッ化水素酸の分別定量、電位差滴定、中和滴定、沈殿滴定