

アプリケーションノート

硫酸、フッ化水素酸、ヘキサフルオロケイ酸の分別定量

| | |
|------|-------------|
| 関連業種 | 化学 |
| 使用装置 | 電位差自動滴定装置 |
| 測定手法 | 電位差滴定法/中和滴定 |
| 関連規格 | |

1. 概要

本アプリケーションでは、ガラス部品の研磨浴に含まれる硫酸、フッ化水素酸、ヘキサフルオロケイ酸について、各酸を分別定量した測定例を紹介します(8.補足)。

2. 分析終了後の処置

複合ガラス電極は、以下のように保管してください。

- ・内部液充填口をゴム栓で密栓してください。
- ・短期的な保管(一か月未満)…純水に浸漬させて保管。
- ・長期的な保管(一か月以上)…pH4 標準液と 3.3 mol/L 塩化カリウム水溶液を同じ体積比で混合した溶液に浸漬させて保管。

3. 装置構成

| | |
|----|---|
| 本体 | 電位差自動滴定装置(標準プリアンプリファイアSTD-) |
| 電極 | 複合ガラス電極(内部液:3.3 mol/L 塩化カリウム水溶液)、温度補償電極 |

4. 試薬

| | |
|------|---|
| 滴定液 | 1 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液、0.2 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液 |
| 添加試薬 | 飽和硝酸カリウム水溶液 |
| その他 | pH7 およびpH9 標準液、氷片 |

5. 分析手順

【滴定①：硫酸の測定】

- 1) 試料を樹脂製のビーカに採取し、質量を測定します。
- 2) 200 °Cに設定したホットプレート上で1時間加熱します。
- 3) 放冷後、純水100mLを加え、1mol/L 水酸化ナトリウム水溶液で滴定し、滴定曲線の変曲点を終点とします。

【滴定②：全水素イオンの測定】

※全水素イオンの測定は、10°C以下で行う必要があります。

- 1) pH7 およびpH9 の標準液を用いてガラス電極の校正を行います。
- 2) 試料を樹脂製のビーカに採取し、質量を測定します。
- 3) 飽和硝酸カリウム水溶液20 mLおよび純水でつくった氷片を加えます。
- 4) 純水80 mLを加えた後、1 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液で滴定し、pH8.2 に到達した時点を終点とします。

【滴定③：ヘキサフルオロケイ酸、フッ化水素酸の測定】

- 1) 全水素イオン測定後の溶液の入ったビーカを時計皿で覆います。
- 2) ホットプレート上で沸騰するまで加熱します。
- 3) 放冷によって液温が80 °C以下になった後、0.2 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液で滴定し、滴定曲線の変曲点を終点とします。

6. 計算式

【滴定①】

$$\text{硫酸 (wt\%)} = (\text{EP1} - \text{BL1}) \times \text{TF} \times \text{K1} \times \text{C1} / \text{S}$$

EP1 = 第1終点の滴定量 (mL) BL1 = 空試験時の滴定量(mL)(=0)

TF = 滴定液のファクタ(=0.9921) K1 = 単位換算係数(=100)

C1 = 濃度換算係数(g/mL)(=0.04904) S = 試料採取量 (g)

【滴定②】

$$\text{全水素イオン(mol/kg)} = (\text{EP1} - \text{BL1}) \times \text{TF} \times \text{K1} \times \text{C1} / \text{S}$$

EP1 = 第1終点の滴定量 (mL) BL1 = 空試験時の滴定量(mL)(=0)

TF = 滴定液のファクタ(=0.9921) K1 = 単位換算係数(=1000)

C1 = 濃度換算係数(mol/mL)(=0.001) S = 試料採取量 (g)

【滴定③】

$$\text{ヘキサフルオロケイ酸(wt\%)} = \frac{(EP1-BL1) \times TF \times K1 \times C1}{S}$$

EP1 = 第1 終点の滴定量 (mL) BL1 = 空試験時の滴定量(mL)(=0)
 TF = 滴定液のファクタ(=1.0027) K1 = 単位換算係数(=0.1)
 C1 = 濃度換算係数(mg/mL)(=7.204)
 S = 試料採取量 (g)

$$\text{ヘキサフルオロケイ酸由来の水素イオン(mol/kg)} = \frac{EP1 \times TF \times C2}{S \times K2}$$

EP1 = 第1 終点の滴定量 (mL) TF = 滴定液のファクタ(=1.0027)
 K2 = 単位換算係数(=1000)
 C2 = 濃度換算係数(mol/mL)(=0.0001)
 S = 試料採取量 (g)

$$\text{フッ化水素酸(wt\%)} = \frac{(SMW-SEQN \times K3 - CO2) \times C3 \times K4}{S}$$

SMW = 測定した全水素イオン(mol/kg) SEQN = 測定した硫酸の濃度(%)
 K3 = 濃度換算係数(=0.20392)
 CO2 = 測定した H₂SiF₆ 由来の水素イオン(mol/kg)
 C3 = 濃度換算係数(g/mol)(=20.01)
 K4 = 単位換算係数(=0.1)

7. 測定例

— 滴定装置の設定 —

【滴定①：硫酸の測定】

| | | | |
|-----------|--------|-----------|----|
| 〈滴定モード〉 | 自動間欠 | 〈制御パラメータ〉 | |
| 〈滴定様式〉 | 自動終点停止 | 終点検出数 | 1 |
| | | 終点判断方法 | 自動 |
| 〈滴定パラメータ〉 | | ゲイン | 1 |
| 最大滴定量 | 50.0mL | データ採取条件 | 標準 |
| 検出方法 | chl,pH | 制御速度モード | 標準 |
| 滴定前の待ち時間 | 0s | その他の制御 | 標準 |
| 定量注入モード | しない | スターラスピード | 4 |

【滴定②：全水素イオンの測定】

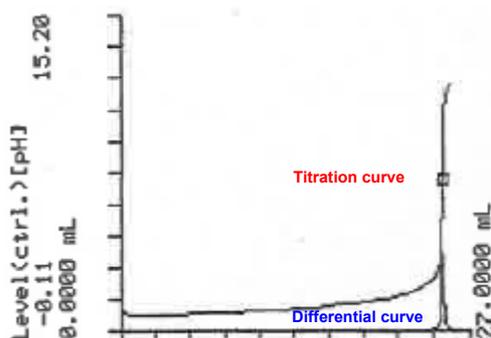
| | | | |
|-----------|--------|-----------|---------|
| 〈滴定モード〉 | 自動間欠 | 〈制御パラメータ〉 | |
| 〈滴定様式〉 | 終点電位設定 | 終点検出数 | 1 |
| | | 第一終点電位 | 8.2(pH) |
| 〈滴定パラメータ〉 | | ゲイン | 1 |
| 最大滴定量 | 40.0mL | データ採取条件 | 標準 |
| 検出方法 | chl,pH | 制御速度モード | 標準 |
| 滴定前の待ち時間 | 0s | その他の制御 | 標準 |
| 定量注入モード | しない | スターラスピード | 4 |

【滴定③：ヘキサフルオロケイ酸、フッ化水素酸の測定】

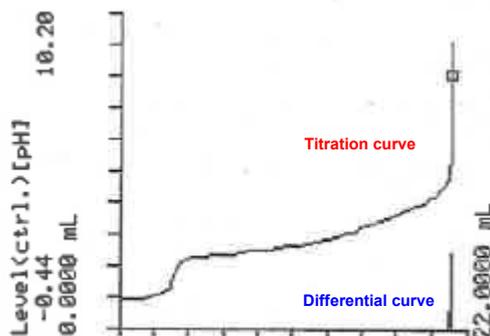
| | | | |
|-----------|--------|-----------|----|
| 〈滴定モード〉 | 自動間欠 | 〈制御パラメータ〉 | |
| 〈滴定様式〉 | 自動終点停止 | 終点検出数 | 1 |
| | | 終点判断方法 | 自動 |
| 〈滴定パラメータ〉 | | ゲイン | 1 |
| 最大滴定量 | 20.0mL | データ採取条件 | 標準 |
| 検出方法 | chl,pH | 制御速度モード | 標準 |
| 滴定前の待ち時間 | 0s | その他の制御 | 標準 |
| 定量注入モード | しない | スターラスピード | 4 |

—滴定曲線の一例—

【滴定①：硫酸の測定】



【滴定②：全水素イオンの測定】



【滴定③：ヘキサフルオロケイ酸の測定】

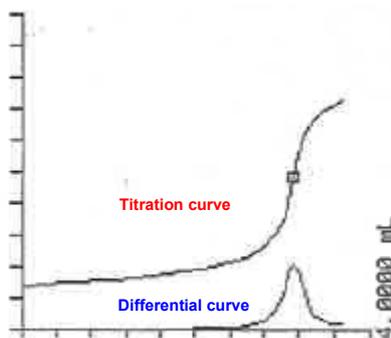


Table 1 硫酸の測定結果

| | 採取量(g) | 滴定量(mL) | 硫酸(%) |
|--------|--------|---------|-------|
| 1 | 5.0537 | 24.8032 | 23.88 |
| 2 | 5.0239 | 24.7987 | 24.02 |
| 3 | 5.0059 | 24.6565 | 23.96 |
| 平均 | - | - | 23.95 |
| 標準偏差 | - | - | 0.07 |
| RSD(%) | - | - | 0.29 |

Table 2 全水素イオンの測定結果

| | 採取量(g) | 滴定量(mL) | 全水素イオン (mol/kg) |
|--------|--------|---------|--------------------|
| 1 | 3.0530 | 20.8360 | 6.7709 |
| 2 | 3.0484 | 20.8116 | 6.7731 |
| 3 | 3.0092 | 20.5353 | 6.7703 |
| 平均 | - | - | 6.7714 |
| 標準偏差 | - | - | 0.0015 |
| RSD(%) | - | - | 0.0223 |

Table 3 ヘキサフルオロケイ酸、フッ化水素酸の測定結果

| | 採取量(g) | 滴定量(mL) | フッ化 水素酸(%) | ヘキサフルオロ ケイ酸(%) |
|--------|--------|---------|---------------|-------------------|
| 1 | 3.0530 | 3.1027 | 3.57 | 0.73 |
| 2 | 3.0484 | 3.1066 | 3.58 | 0.74 |
| 3 | 3.0092 | 3.0818 | 3.57 | 0.74 |
| 平均 | - | - | 3.57 | 0.74 |
| 標準偏差 | - | - | 0.01 | 0.01 |
| RSD(%) | - | - | 0.16 | 1.35 |

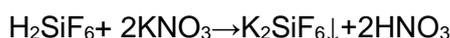
8. 補足

【滴定①：硫酸の測定】

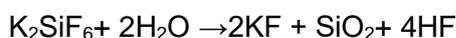
試料を加熱することにより、フッ化水素酸およびヘキサフルオロケイ酸を揮発させ、完全に除去します。不揮発性の硫酸のみが残るため、これを水酸化ナトリウムで滴定することにより、硫酸の濃度が求められます。

【滴定②：全水素イオンの測定】

新たに採取した試料に硝酸カリウムを加えると、以下の反応により硝酸が遊離します。これを水酸化ナトリウムで滴定することで、試料中の全水素イオン濃度が求められます。

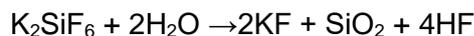


全水素イオンの測定時、10℃以下で行う必要があります。その理由は、以下の反応が進行するのを防ぐためです。



【滴定③：ヘキサフルオロケイ酸、フッ化水素酸の測定】

上記、滴定後の試料溶液を加熱すると、以下の反応によりフッ化水素酸が遊離します。



遊離したフッ化水素酸を水酸化ナトリウムで滴定します。フッ化水素酸 4mol がヘキサフルオロケイ酸 1mol に相当するため、ヘキサフルオロケイ酸の濃度が求まります。
全水素イオン濃度から、硫酸およびヘキサフルオロケイ酸に由来する水素イオン濃度を引くことで、フッ化水素酸の濃度が求まります。

電位差自動滴定装置により、硫酸、フッ化水素酸、ヘキサフルオロケイ酸の各濃度を求めることが可能です。