

## アプリケーションノート

### アルミニウム用エッチング液中の混酸(硝酸、りん酸、酢酸)の分別定量

関連業種	:	金属
使用装置	:	電位差滴定装置
測定手法	:	電位差滴定法/中和滴定
関連規格	:	-

#### 1. 概要

アルミニウム用エッチング液には、酸性成分として、硝酸、りん酸および酢酸が含まれます。エッチング液の組成は、エッチング液の性能や特性に影響を与えます。そのため、含有成分の濃度管理は重要とされています。

このアプリケーションでは、非水溶媒中での中和滴定によって、硝酸、りん酸、酢酸を分別定量した例を紹介します。本法は、水中では酸の強さが区別できない場合であっても、有機溶媒中では酸の強さに差が現れる現象を利用しています。この滴定では3か所の終点が得られます。それぞれの終点は以下に対応しています。

硝酸	$\text{HNO}_3 + \text{KOH} \rightarrow \text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	第1終点までに要した滴定量
りん酸 1 段階目	$\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{KOH} \rightarrow \text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	第1終点～第2終点までに要した滴定量
酢酸	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{KOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOK} + \text{H}_2\text{O}$	第2終点～第3終点までに要した滴定量

#### 2. 測定上の注意点

- 1) 滴定液の0.1mol/L 水酸化カリウム溶液(エタノール溶媒)は、「JIS K8001 試験方法通則」およびISO 6531-1に従いアミド硫酸を用いて事前にファクタを求めておきます。
- 2) 滴定液の0.1mol/L水酸化カリウム溶液(エタノール溶媒)は、ゼオライト筒など用いて空気中の炭酸ガスの侵入を抑制した樹脂製の容器に保管してください。

#### 3. 分析終了後の処置

電極は純水で洗浄した後、液絡部が乾燥しないように純水につけて保管してください。

#### 4. 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 (比較電極内部液: 1mol/L 塩化リチウム/エタノール溶媒)

#### 5. 試薬

滴定液	: 0.1mol/L 水酸化カリウム(エタノール溶液)
滴定溶媒	: プロピレングリコールとエタノールを同体積混合したもの

## 6. 分析手順

—測定—

- 1) 試料約0.5gを200mLビーカーに精秤します。
- 2) 滴定溶媒を約100mL加え、試料を溶解させます。
- 3) 0.1mol/L 水酸化カリウム(エタノール溶液)で滴定します。

## 7. 計算式

$$\text{硝酸 (wt\%)} = (EP1 - BL1) \times TF1 \times C1 \times K1 / S$$

$$\text{りん酸(wt\%)} = (EP2 - EP1 - BL1) \times TF1 \times C2 \times K1 / S$$

$$\text{酢酸 (wt\%)} = (EP3 - EP2 - BL1) \times TF1 \times C3 \times K1 / S$$

- EP1 : 第1終点までに要した滴定量( mL )  
EP2 : 第2終点までに要した滴定量( mL )  
EP3 : 第3終点までに要した滴定量( mL )  
BL1 : 空試験に要した滴定量( 0.000mL )  
TF1 : 滴定液のファクタ(1.0340)  
C1 : 濃度換算係数(6.300 mg/mL )  
( 0.1mol/L KOH 1mL に相当する硝酸の質量(mg) )  
C2 : 濃度換算係数( 9.800 mg/mL )  
( 0.1mol/L KOH 1mL に相当するりん酸の質量(mg) )  
C3 : 濃度換算係数( 6.005 mg/mL )  
( 0.1mol/L KOH 1mL に相当する酢酸の質量(mg) )  
K1 : 単位換算係数(0.1 )  
S : 試料採取量(g)

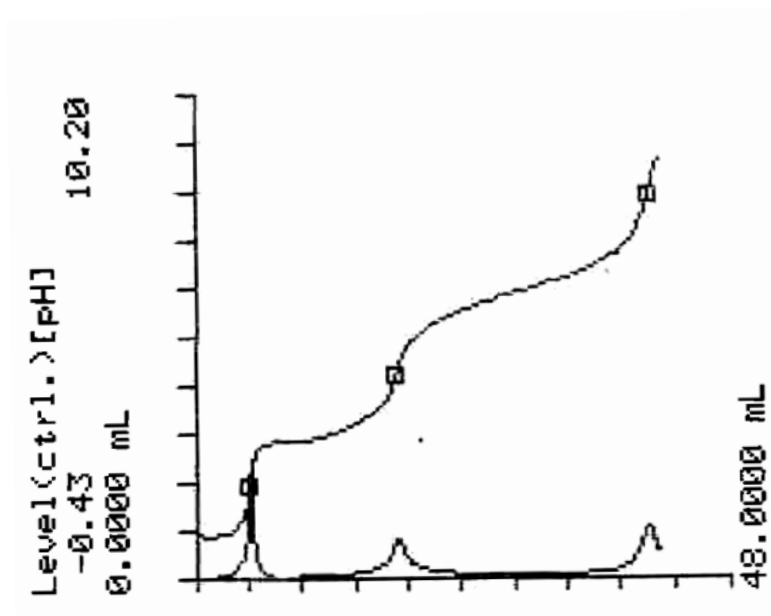
## 8. 測定例

### -滴定パラメータ-

<u>&lt;滴定モード&gt;</u>	: 自動間欠	<u>&lt;制御パラメータ&gt;</u>	
<u>&lt;滴定様式&gt;</u>	: 自動終点停止	終点検出数	: 3
<u>&lt;滴定パラメータ&gt;</u>		終点判断方法	: 設定する
ビュレット No.	: 1	電位差	: 20dE
最大滴定量	: 80 (mL)	微分値差	: 30dE/dmL
検出方法 (制御用)	: Ch1, pH	ゲイン	: 1
検出方法 (参照用)	: Off	スターラスピード	: 4
pH 入力電位	: 標準	データ採取条件	: 標準
滴定の種類	: チェックしない	制御速度モード	: 標準
終点検出方向	: 自動	その他の制御	: 標準
滴定前の待ち時間	: 3 (s)	自動間欠モード	: 標準
定量注入モード	: しない		

(上記測定パラメータおよび滴定曲線は一例です。)

### -滴定曲線および測定結果-



5 種類の試料(●,■,▲,○,△)を調製し、これらを滴定しました。測定結果を表 1 に示します。

表 1 各試料の測定結果

図中における 試料記号	硝酸			りん酸			酢酸		
	調製濃度 (%)	測定結果の 平均値(%)	絶対誤差 (%)	調製濃度 (%)	測定結果の 平均値(%)	絶対誤差 (%)	調製濃度 (%)	測定結果の 平均値(%)	絶対誤差 (%)
▲	6.65	6.69	-0.04	29.58	29.79	-0.21	30.28	30.91	-0.63
■	8.31	8.37	-0.06	15.10	15.47	-0.36	61.60	62.87	-1.28
●	11.67	11.78	-0.11	10.23	10.63	-0.40	4.14	4.20	-0.06
○	0.99	0.96	0.03	60.01	60.42	-0.42	14.31	14.57	-0.26
△	3.02	3.00	0.02	60.24	60.90	-0.66	1.04	1.08	-0.04
相関係数 R	1.0000		-	1.0000		-	1.0000		-

表 2 に各試料の詳細な測定結果を示します。

表 2 各試料の測定結果の詳細

図中における 試料記号	測定数および 統計計算結果	採取量 (g)	滴定液 ファクタ	第 1 終点の 滴定量(mL)	硝酸 (wt%)	第 2 終点の 滴定量(mL)	りん酸 (wt%)	第 3 終点の 滴定量(mL)	酢酸 (wt%)
▲	1	0.4527	1.0340	4.6493	6.69	17.9383	29.75	40.4771	30.91
	2	0.4210	1.0340	4.3138	6.67	16.6736	29.75	37.7722	31.12
	3	0.4206	1.0340	4.3215	6.69	16.7168	29.86	37.5139	30.70
	平均(wt%)	-	-	-	6.69	-	29.79	-	30.91
	標準偏差(wt%)	-	-	-	0.01	-	0.07	-	0.21
	RSD(%)	-	-	-	0.15	-	0.22	-	0.67
	MAX-MIN(wt%)	-	-	-	0.02	-	0.12	-	0.42
■	1	0.4370	1.0340	5.6033	8.35	12.2516	15.42	56.1940	62.44
	2	0.4174	1.0340	5.3682	8.38	11.7725	15.55	54.1236	63.00
	3	0.4153	1.0340	5.3460	8.39	11.6714	15.43	53.9290	63.18
	平均(wt%)	-	-	-	8.37	-	15.47	-	62.87
	標準偏差(wt%)	-	-	-	0.02	-	0.07	-	0.39
	RSD(%)	-	-	-	0.21	-	0.46	-	0.62
	MAX-MIN(wt%)	-	-	-	0.03	-	0.13	-	0.74
●	1	0.4456	1.0340	8.0615	11.79	12.7429	10.65	15.7251	4.16
	2	0.4671	1.0340	8.4363	11.77	13.3425	10.64	16.5074	4.21
	3	0.4863	1.0340	8.7997	11.79	13.8880	10.60	17.2069	4.24
	平均(wt%)	-	-	-	11.78	-	10.63	-	4.20
	標準偏差(wt%)	-	-	-	0.01	-	0.02	-	0.04
	RSD(%)	-	-	-	0.10	-	0.23	-	0.99
	MAX-MIN(wt%)	-	-	-	0.02	-	0.04	-	0.08
○	1	0.5196	0.9935	0.7974	0.96	33.1008	60.53	45.7143	14.48
	2	0.5237	0.9935	0.8049	0.96	33.3279	60.47	46.1954	14.66
	3	0.5197	0.9935	0.7940	0.96	32.9639	60.27	45.6523	14.57
	平均(wt%)	-	-	-	0.96	-	60.42	-	14.57
	標準偏差(wt%)	-	-	-	0.00	-	0.14	-	0.09
	RSD(%)	-	-	-	0.31	-	0.23	-	0.60
	MAX-MIN(wt%)	-	-	-	0.01	-	0.26	-	0.18
△	1	0.5371	0.9935	2.5577	2.98	36.1562	60.91	37.1457	1.10
	2	0.5458	0.9935	2.6202	3.00	36.7371	60.86	37.7501	1.11
	3	0.5286	0.9935	2.5370	3.00	35.6176	60.93	36.5301	1.03
	平均(wt%)	-	-	-	3.00	-	60.90	-	1.08
	標準偏差(wt%)	-	-	-	0.01	-	0.04	-	0.04
	RSD(%)	-	-	-	0.46	-	0.06	-	3.94
	MAX-MIN(wt%)	-	-	-	0.02	-	0.07	-	0.08

## 9. まとめ

硝酸の測定結果については、良好な精度が得られました。

りん酸および酢酸については、濃度が高いと滴定量の変動幅が大きくなる傾向がありました。そのため、硝酸よりも測定値のばらつきは大きいです。しかし、測定値の最大値と最小値の差は、最大で約0.7wt%となり、十分な精度が得られたと考えられます。

本法は煩雑な前処理等の必要がなく、簡便に各酸の濃度を知る手法として有効です。定量下限や精確さは、濃度によって異なります。測定可否については、検証が必要な場合がありますので、その際は弊社までご相談ください。