

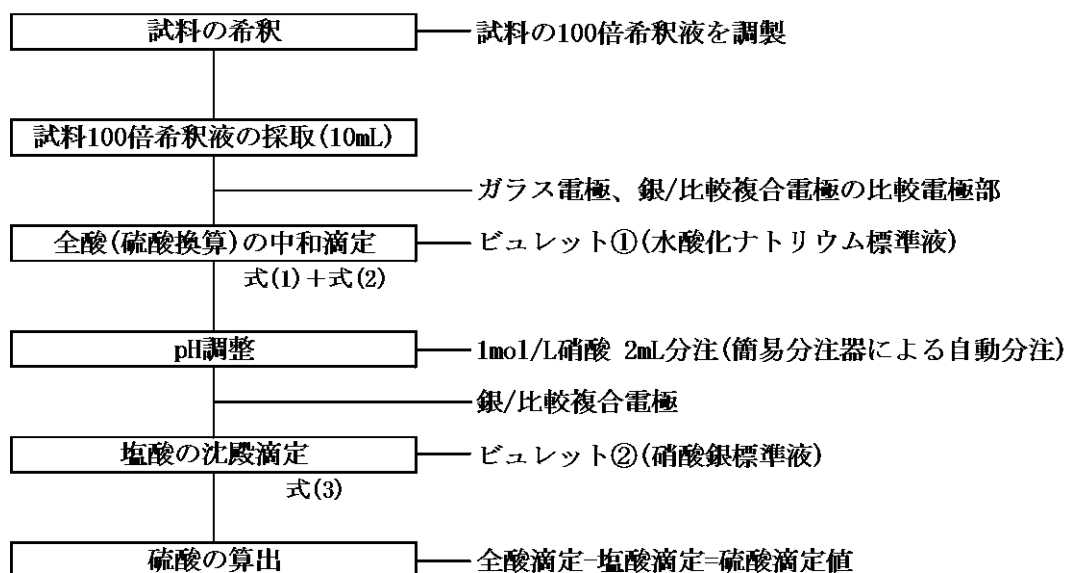
無機酸・混酸

塩酸と硫酸の分別定量

1. 測定概要

塩酸と硫酸の混合溶液は、強酸としての作用の他、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。塩酸および硫酸は、いずれも強酸であることから中和滴定による分別定量は困難となります。

本稿では、塩酸と硫酸の混合溶液を、はじめに中和滴定によって塩酸と硫酸の全酸を測定します。引き続き被滴定液に硝酸溶液を加えて pH 調整したのち、塩酸成分を沈殿滴定によって測定し塩酸濃度を求め、全酸の濃度から塩酸の濃度を減算して硫酸濃度を求めます。この硫酸と塩酸を分別する測定を、オプションのビュレットと簡易分注器を増設して実施した測定例についてご紹介します。



2. 装置構成および試薬

(1) 装置構成

本体	:	平沼自動滴定装置	COMシリーズ
オプション	:	ビュレット、簡易分注器	各1台
電極	:	ガラス電極	GR-501B 全酸測定用、IE-1へ接続
	:	銀/比較複合電極	AGR-811 塩酸測定用、IE-2およびRE-2へ接続 (ダブルジャンクション形)

(2) 試薬

滴定液 : 0.1mol/L 水酸化ナトリウム標準液(全酸測定用)
0.1mol/L 硝酸銀標準液(塩酸測定用)
添加液 : 1mol/L 硝酸溶液 2mL(pH 調整用)

3. 測定手順

- ① 試料 1mL をホールピペットで採取し、純水 30mL を入れたメスフラスコ 100mL に加え、室温まで冷却した後、純水を加えて 100mL とします。
- ② ①の試料希釈液 10mL をホールピペットで採取し、100mL ビーカに加える。
- ③ 純水を約 40mL 加えます。
- ④ 電極を浸漬し、0.1mol/L 水酸化ナトリウム標準液で滴定を行ないます。
- ⑤ ③の滴定終了後、1mol/L 硝酸溶液 2mL を自動分注します(オプションの簡易分注器)。
- ⑥ 0.1mol/L 硝酸銀標準液で滴定を行ないます(オプションのビュレット)。

4. 測定条件例および測定結果

滴定条件例

① 水酸化ナトリウム標準液による全酸(硫酸換算)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	10.0000 mL	山越タイム	0 秒
ビュレットNo.	1	B:ブランクmL	0.0000 mL	滴加係数	9
アンプNo.	1	M:滴定液濃度	0.1000 mol/L	滴加感度	0 mV
表示単位	pH	F:ファクタ	1.0040	待ち時間	2 秒
スタートタイム	5 秒	K:係数1	0.500	待ち感度	3 mV
連続滴加 pH	0 pH	L:係数2	0.010	ビュレット速度	2
反応タイム	0 秒	結果単位	mol/L	最小滴加量	40
検出開始 pH	0 pH	計算式			0.05 mL
検出感度	1000	(D-B)*K*M/(S*L)			
過滴加 mL	0 mL	小数点以下桁数	3		
最大滴加mL	20 mL	自動入力先パラメータ	無し		

② 1mol/L 硝酸溶液の分注

コンディションNo.	2
メソッド	分注
ビュレットNo.	3
スタートタイム	0 秒
分注量	2 mL

③ 硝酸銀標準液による塩酸の滴定

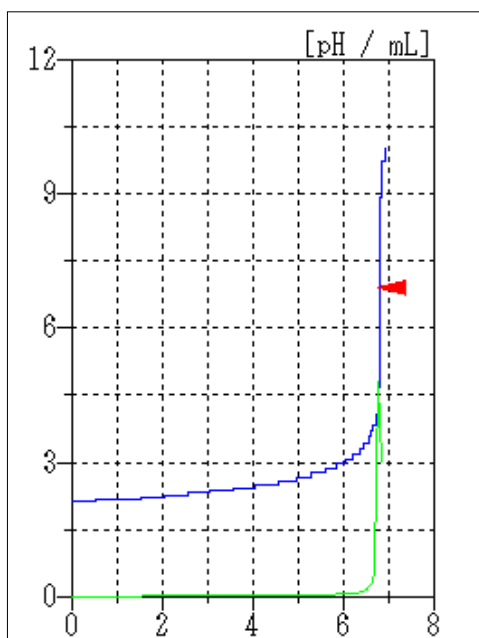
コンディションNo.	3	コンスタントNo.	3	制御モードNo.	6
メソッド	変曲点検出	S:試料量	10.0000 mL	山越タイム	0 秒
ビュレットNo.	2	B:ブランクmL	0.0000 mL	滴加係数	2
アンプNo.	2	M:滴定液濃度	0.1000 mol/L	滴加感度	0 mV
表示単位	mV	F:ファクタ	1.0050	待ち時間	3 秒
スタートタイム	5 秒	K:係数1	1.000	待ち感度	3 mV
連続滴加 mL	0 mL	L:係数2	0.010	ビュレット速度	2
反応タイム	0 秒	結果単位	mol/L	最小滴加量	40
検出開始 mL	0 mL	計算式			0.05 mL
検出感度	300	(D-B)*K*M/(S*L)			
過滴加 mL	0.2 mL	小数点以下桁数	4		
最大滴加mL	20 mL	自動入力先パラメータ	無し		

④ 硫酸の算出

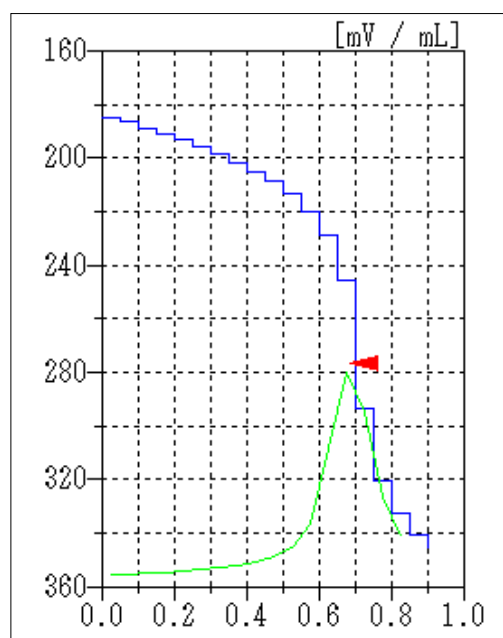
コンディションNo. メソッド	4 計算	コンスタントNo.	4
		S:試料量	10.0000 mL
		B:ブランクmL	0.0000 mL
		M:滴定液濃度	0.1000 mol/L
		F:ファクタ	1.0040
		K:係数1	0.500
		L:係数2	0.010
		結果単位	mol/L
		計算式	$(VA-VB)*K*F*M/(S*L)$
		小数点以下桁数	4
		自動入力先パラメータ	無し

測定結果

測定回数	試料希釈液 採取量 (mL)	試料 希釈率	水酸化ナトリウム 標準液滴定値 (mL)	全酸濃度 (硫酸換算) (mol/L)	硝酸銀 標準液滴定値 (mL)	塩酸濃度 (mol/L)	硫酸濃度 (mol/L)
1			6.777	3.4021	0.683	0.6864	3.0592
2	10	1/100	6.776	3.4016	0.680	0.6834	3.0602
3			6.779	3.4031	0.682	0.6854	3.0607
統計計算結果		平均値		3.402 mol/L		0.685 mol/L	3.060 mol/L
		標準偏差		0.001 mol/L		0.002 mol/L	0.001 mol/L
		変動係数		0.022 %		0.223 %	0.02 %



全酸の測定



塩酸の測定

滴定曲線例

※装置のオプション構成によっては、測定できない場合があります。

5. 摘要

(1) 塩酸と硫酸の分別滴定について

本法は、塩化物イオンの定量によって塩酸濃度を測定するため、塩酸由来以外の塩化物イオンを含む試料については適用できません。

(2) 滴定液の管理について

全酸の測定に用いる水酸化ナトリウム標準液は、空気中の炭酸ガスを吸収しやすいため、定期的に試薬瓶盖の炭酸ガス吸収剤（ソーダライム）を交換することを推奨します。

(3) 沈殿滴定について

沈殿滴定では、塩酸の濃度によって塩化銀の沈殿が多量に生成し、電極に付着して測定妨害となることが懸念されます。このような場合には、塩化銀沈殿凝集防止剤(パーツ No. E250223-A)を添加して滴定することで良好な結果が得られます。

キーワード：塩酸と硫酸の分別定量、中和滴定、沈殿滴定