

(380) 硝酸-ふっ化水素酸-鉄イオン自動分析装置の開発

新日鐵(株) 光製鐵所 ○(工博) 高張友夫 松井清 有金宏 小坂正剛

1. 緒言

ステンレス鋼の酸洗に用いられる硝酸とふっ化水素酸の混合溶液を精度よく分析するには、共存する FeF^{2+} 等の錯イオンが妨害する。このため陰イオン交換膜で酸のみを分離し、酸および鉄イオン濃度を連続して自動的に分析する装置を開発した。

2. 試作分析装置の構成および機能

本装置は試料溶液採取から分析表示まで、自動的に行なうものである。図1で拡散透析槽は陰イオン交換膜で酸を拡散透析するためのものであり、その下の計量装置は透析した酸溶液と緩衝液を計量するためのものである。

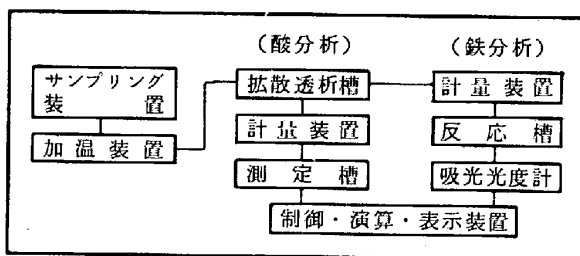


図1. 装置の構成

測定槽では、イオン選択性電極で酸濃度を測定する。

鉄イオン用の計量装置は、酸洗液を0.1ml計量するもので、反応槽内で FeF^{2+} 等を分解後発色させ、吸光光度計で濃度を測定する。液のサンプリング、圧送は制御用計算機を用いて行なった。

3. 分析方法

表1. 分析工程の概要

上記分析装置に用いた分析方法の概要を表1に示す。

| | |
|-------|---|
| (酸分析) | 酸洗液(300ml) → 濾過 → 加温 → 透析(9分間) → 計量(5ml) → クエン酸緩衝液(50ml) → F^- , NO_3^- 電位読取 → Fe補正 → 酸分析値(g/l) |
| (鉄分析) | 酸洗液計量(0.1ml) → 塩化カリ緩衝液(95ml) → 硝酸アルミ溶液とサリチル酸添加 → 吸光度読取(520nm) → 鉄分析値(g/l) |

4. 分析方法の主な検討結果

4.1 基準分析法の選定

硝酸は電導度滴定法で分析できる。ふっ化水素酸は、ふっ化鉄イオンの型態が文献¹⁾と一致することから、ほう酸滴定法²⁾を採用した(表2)。

表2. ほう酸滴定と電導度滴定値の比較

| 試料溶液 | 分析方法 | イオンの型態(測定) | 文献 |
|------------|----------------------------|------------|--------------------------|
| HNO_3-HF | H_3BO_3 滴定 ²⁾ | FeF^{2+} | FeF^{2+} ¹⁾ |
| -Fe合成溶液 | 電導度滴定 | FeF_2^+ | |

4.2 イオン膜による酸の拡散透析条件の確立

陰イオン交換膜で硝酸、ふっ化水素酸を透析したときの共存イオンの影響をしらべた(表3)。その結果、硝酸の測定値は、その濃度が大きくなると正誤差となるが、あらかじめその濃度付近の標準溶液でつくった検量線を用いることにより影響をのぞいた。ふっ化水素酸の透析には共存鉄イオンが大きく影響したので、その補正方法をつくった。

表3. 酸の拡散透析におよぼす酸洗液中の共存イオンの影響

| 対象酸 | 因子 | 測定対象酸自身 | 共存酸 | 共存Feイオン | 共存Crイオン |
|---------|----|--------------------|------|--------------|---------|
| HNO_3 | | HNO_3 濃度大 → 透析率大 | 影響ナシ | 影響ナシ | 影響ナシ |
| HF | | 影響ナシ | 影響ナシ | Fe濃度大 → 透析率小 | 影響ナシ |

5. 分析精度

上記分析装置を用い、工場の硝-ふっ酸酸洗液について分析精度をしらべた(表4, 表5)。

表4. 繰返し分析精度 (n=11)

| | \bar{X} (g/l) | σ | CV (%) | R (g/l) |
|---------|-----------------|----------|--------|---------|
| HNO_3 | 83.8 | 2.4 | 2.9 | 6.9 |
| HF | 45.0 | 2.1 | 4.7 | 5.5 |
| Fe | 33.0 | 0.3 | 0.9 | 0.9 |

表5. 正確さ (n=14)

| | 濃度範囲 (g/l) | \bar{d} (g/l) | σ_d |
|---------|-------------|-------------------|------------------|
| HNO_3 | 30.8 ~ 55.4 | 2.6 ⁵ | 3.9 ⁷ |
| HF | 13.1 ~ 37.6 | 0.4 ⁴ | 2.6 ⁵ |
| Fe | 11.3 ~ 35.3 | -2.1 ³ | 2.7 ⁴ |

1) T. Eriksson, G. Johanson; Anal. Chim. Acta 63(1973) 445

2) 高張友夫, 小坂正剛; 分化 25(1976) No.3 192