

## 論 文

硝酸-ふつ化水素酸-鉄イオン自動分析装置の  
開発

© 1984 ISIJ

高張友夫\*・松井 清\*<sup>2</sup>・有金 宏\*<sup>2</sup>・小坂正剛\*<sup>2</sup>Development of an Automated Analyzer for Nitric Acid, Hydrofluoric  
Acid and Ferric Ion in the Pickling Solution of Stainless Steels

Tomoo TAKAHARI, Kiyoshi MATSUI, Hiroshi ARIGANE and Masayoshi KOSAKA

## Synopsis:

A new analyzer has been developed for automatic sampling and analyzing the acid and ferric ion of the pickling solution of stainless steels.

HNO<sub>3</sub> and uncomplexed HF concentrations are determined with the ion selective electrodes after separating metallic ions from solution with the diffusion dialysis utilizing an anion exchange membrane. Fe<sup>3+</sup> concentration is determined by the spectrophotometric method after decomposing ferricfluoride ions by Al-(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> solution.

The influence of ions in the pickling solution on the dialysis coefficients of HNO<sub>3</sub> and HF through the anion exchange membrane is investigated. The apparent effect of higher concentration level of HNO<sub>3</sub> is corrected by using a calibration curve made by running the standard solution which has the similar concentration to that of the sample solution.

The correcting method of the coexisting ferric ions for the determination of hydrofluoric acid is developed.

The analytical accuracy ( $\bar{d}$ ) obtained by the new analyzer is 2.7 g/l, 0.4 g/l and -2.1 g/l for HNO<sub>3</sub> (31—55 g/l), HF (13.1—37.6 g/l) and Fe<sup>3+</sup> (11.3—35.3 g/l) respectively.

## 1. 緒 言

ステンレス鋼の硝酸とふつ化水素酸酸洗浴管理用分析装置として、T. ERIKSSON ら<sup>1)2)</sup>が開発し、Leco 社<sup>3)</sup>で市販されているものがある。これは水素イオン濃度を測定するための特殊なカチオン膜をもつた電極と市販のふつ素イオン電極で硝酸とふつ化水素酸を、比重測定により金属イオンを測定する装置であるが、金属イオンの分析精度が悪い。また、猪熊ら<sup>4)</sup>は 0.05 N 硝酸で希釈した酸洗液を、市販の強酸性陽イオン交換膜を用いて試作した水素イオン電極と市販のふつ素イオン電極で測定して、硝酸、ふつ化水素酸酸洗液の管理を上記より精度良くできる方法を報告している。しかし両者共試作したイオン電極を用いており、容易に入手できないという問題があつた。

このため、あらためて市販の硝酸およびふつ素イオン電極による分析方法を検討し、さらに、分析作業の省力化のため、酸洗液の採取から報告までを自動的に行う分析装置の開発を行つた。

硝酸とふつ化水素酸酸洗液中には、不安定なふつ化鉄イオンが共存している<sup>5)</sup>。このため正確なふつ化水素酸濃度を求めるには、ふつ化鉄イオンをあらかじめ分離しておく必要がある。このため陰イオン交換膜を用いて酸を拡散透析し、その拡散液をイオン電極で測定する方法と、酸洗浴管理に必要な鉄イオン濃度を吸光光度法で分析する方法を検討し、それらを組み込んだ自動分析装置を試作した。

## 2. 実 験 方 法

## 2.1 装 置

拡散透析槽: Fig. 1 参照。膜は徳山曹達(株)製の陰イオン交換膜を使用

イオン選択性電極: オリオン社製の硝酸イオン電極(93-07型)、ふつ素イオン電極(94-09型)とダブルジャンクション型参照電極(90-02型)を用いた。

オリオン社製電位差測定装置

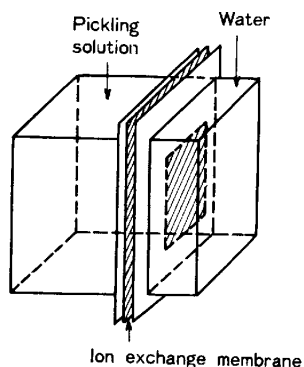
日立吸光光度計 100-10 型

昭和 57 年 9 月本会講演大会にて発表 Trans. ISIJ, 23 (1983) 2 に掲載

昭和 58 年 6 月 2 日受付 (Received June 2, 1983)

\* 新日本製鉄(株)光技術研究部 工博 (Hikari Technical Laboratories, Nippon Steel Corp., 3434 Shimada Hikari 743)

\*<sup>2</sup> 新日本製鉄(株)光製鉄所 (Hikari Works, Nippon Steel Corp.)



Type	Volume (ml)		Area of membrane(cm <sup>2</sup> )
	Left	Right	
A	400	20	38
B	200	20	50

Type B is the cell for developed analyzer.

Fig. 1. Acid dialysis cell.

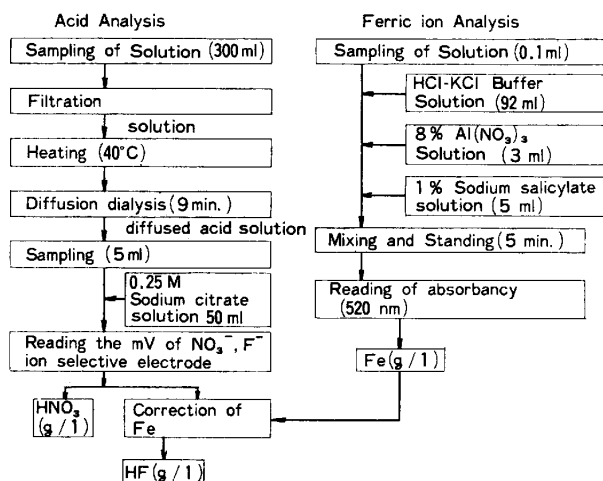


Fig. 2. Schematic diagram of analytical procedure of HNO<sub>3</sub>, HF and Fe.

### 2.2 試薬および試料溶液

硝酸、ふつ化水素酸および鉄イオン混合溶液: 硝酸第二鉄 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O を水に溶解し、上記の酸を加えて1夜放置後使用した。

クエン酸ナトリウム溶液: (0.5 M)

硝酸アルミニウム溶液: Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O として 8% を用いた。

サリチル酸ナトリウム溶液: 水で溶解して 1% とした。

塩酸-塩化カリウム緩衝溶液: 0.2 M 塩酸 6.7 ml と 0.2 M 塩化カリウム溶液 50 ml に水を加えて 200 ml とした。

試薬はすべて特級を用いた。

### 3. 確立した分析方法

分析方法の手順を Fig. 2 に示す。

### 3.1 硝酸およびふつ化水素酸分析方法

標準溶液または酸洗液 300 ml をとり、酸洗液中の沈澱 (FeF<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O 等) をろ過する。拡散透析条件を一定にするため加温し、陰イオン交換膜で 9 min 酸のみを拡散透析する。透析液を 5 ml 計量し、緩衝溶液としてクエン酸ナトリウム溶液 50 ml を加え、硝酸イオンとふつ素イオン選択性電極で酸濃度を測定する。ふつ化水素酸は共存鉄イオン濃度により拡散透析率 (酸回収率) が変わるため、鉄の補正を行う。

### 3.2 鉄イオン分析方法

標準溶液または酸洗液を 0.1 ml 計量し、塩酸、塩化カリウム緩衝溶液 92 ml を加えて pH 2.0~2.8 とする。FeF<sup>2+</sup> イオン等を分解するため 8% 硝酸アルミニウム溶液 3 ml を添加し、1% サリチル酸ナトリウム溶液 5 ml を加えて発色させ、520 nm の吸光度を測定し、別につくった検量線を用いて鉄イオン濃度を求める。

## 4. 分析方法検討結果

### 4.1 ふつ化水素酸および硝酸分析法検討結果

#### 4.1.1 酸拡散透析条件の検討

##### (1) 陰イオン交換膜の選択

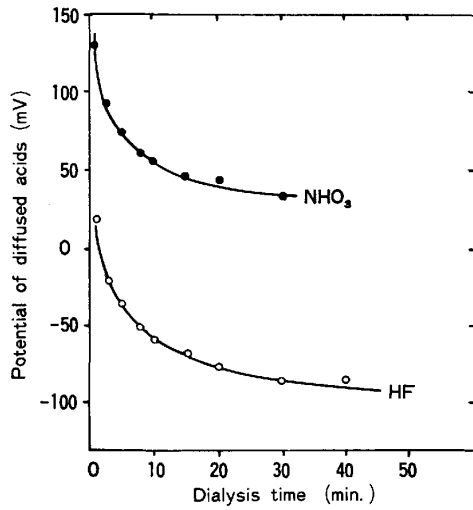
従来、硝酸とふつ化水素酸の混酸に耐えるイオン交換膜はないとされていた。そこで耐酸性の優れていると考えられた徳山曹達製の陰イオン交換膜 AFN と ACH を 50°C に加温した硝酸 120 g/l、ふつ化水素酸 40 g/l に鉄、クロム等を含んだ酸洗液に 5 カ月間浸漬し、劣化状況をしらべた。その結果 AFN が、抵抗、輸率、含水率、交換容量等の膜物性の変化がなく、すぐれた性能を持っていることを確認した。ただし AFN の透析係数は 4.5 mol/M·m<sup>2</sup> M/l から 4 カ月後に 5 mol/M·m<sup>2</sup> M/l となり、その後徐々に増加し、劣化する傾向を示した。このため、イオン交換膜は 3 カ月ごとに交換する必要がある。

##### (2) 拡散透析時間

陰イオン交換膜を用いて酸を拡散透析する場合、透析時間が短いと分析値が変動するおそれがある。このため Fig. 1 の槽を用いて最適透析時間をきめる実験を行い、Fig. 3 の結果を得た。このとき槽内にテフロン・ブロックを入れ槽容積を 141~400 ml と変えたが、いずれも拡散液濃度の変化の割合は 10 min 以上で、かなりゆるやかになった。これから透析時間は 10 min 以上とすることにした。

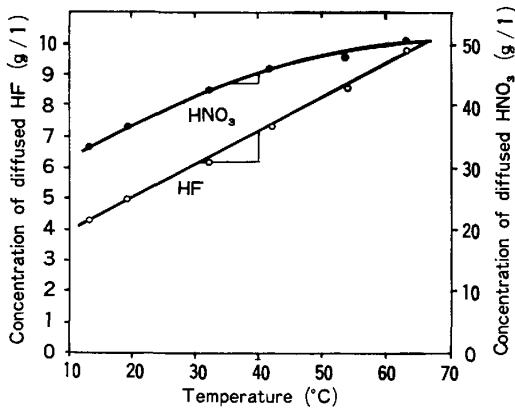
##### (3) 液温の影響

面積 S(cm<sup>2</sup>) の膜面をとおつて単位時間 (s) に移動する物質の量 ΔQ (mol/s) は、両側の液の濃度 C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>



Solution : HNO<sub>3</sub> 96.3g/l+HF 31.3g/l  
Dialysis cell : A type  
Temp. of solution : R.T.

Fig. 3. Effect of dialysis time on NO<sub>3</sub><sup>-</sup> and F<sup>-</sup> ion selective electrode potentials.



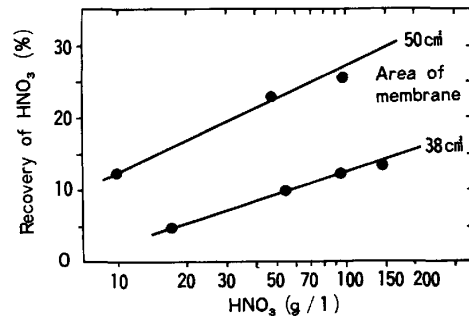
Solution : HNO<sub>3</sub> 63.4g/l+HF 17.0g/l  
Dialysis cell : A type  
Dialysis time : 30min

Fig. 4. Effect of temperature on acid dialysis.

(mol/cm<sup>3</sup>) のとき、 $\Delta Q = KS(C_1 - C_2)$  であらわされる<sup>9)</sup>。

$K$  は拡散係数であり液温によつて変わる。このため、硝酸、ふつ化水素酸の透析率も拡散透析する溶液の温度によつて変わる可能性がある。そこで硝酸 63.4 g/l、ふつ化水素酸 17.0 g/l の合成溶液を Fig. 1 の槽に入れ、この槽全体を恒温槽に入れて、透析時間 30 min 後の酸濃度をしらべた。液温との相関を Fig. 4 に示す。温度の影響が大きいことから、液温を一定にする必要がある。

分析値の変動を  $\pm 0.5$  g/l 以内に抑えたときの液温の許容範囲は Fig. 4 に示したように、ふつ化水素酸では 9°C 以内、硝酸では 40°C 付近で 5°C 以内であることがわかった。これから全体として設定温度の  $\pm 2.5^\circ\text{C}$



- (1) Solution : HNO<sub>3</sub>  
Dialysis cell : A type and B type  
Dialysis time : 10min  
Temp. of solution : R.T.
- (2) Recovery(%)

$$= \frac{\text{Concn. of diffused acid}}{\text{Concn. of acid in sample solution}} \times 100$$

Fig. 5. Effect of concentration of HNO<sub>3</sub> on the recovery of HNO<sub>3</sub>.

以内に抑えることにした。設定温度は、硝酸では高温側が変動が小さく有利であるが、イオン交換膜の劣化が懸念されたので 40°C とした。

(4) 酸濃度の影響

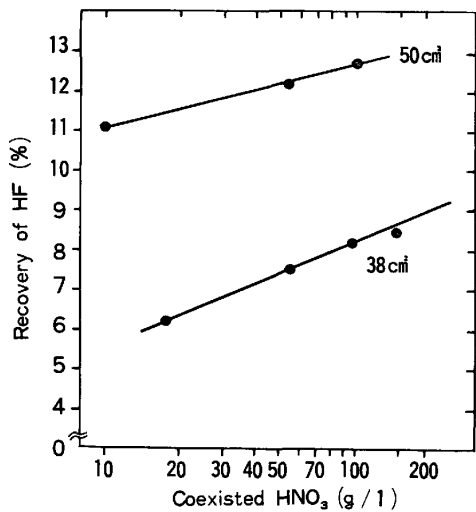
陰イオン交換膜で拡散透析される硝酸とふつ化水素酸の回収率を各々の酸について調べた。その結果、ふつ化水素酸の回収率は、膜面積 50 cm<sup>2</sup> のとき、酸濃度に関係なく 12% と一定の値であつた。一方硝酸は Fig. 5 に示すように高濃度になるほど回収率も大きくなることがわかつた。回収率は膜面積の広いほど大きい。

(5) 共存酸濃度の影響

酸洗液には硝酸とふつ化水素酸が共存しているため、各々の酸を拡散透析する場合の共存酸の影響を、片方を一定濃度とした硝酸とふつ化水素酸混合溶液を用いてしらべた。その結果、ふつ化水素酸は 40 g/l まで共存させたが、硝酸回収率には影響がなかつた。しかし、Fig. 6 に示したように、ふつ化水素酸回収率は共存硝酸濃度が高くなるほど大きくなつた。

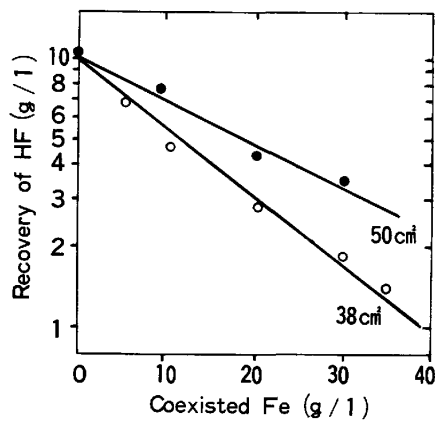
(6) 共存金属イオン濃度の影響

酸洗液中に主として含まれている鉄クロムの共存の影響について調べた。硝酸回収率は、鉄イオン濃度に関係なく一定であつた。一方ふつ化水素酸は、Fig. 7 に示したように、共存する鉄イオン濃度が大きくなるほど回収率は小さくなつた。酸洗液中に含まれているクロムイオンは、10 g/l までの共存量について調べたが、酸回収率におよぼす影響は、ふつ化水素酸については 33.8% に対し 3.8% 小さくなる程度であり、硝酸は 50.0% に対し  $\pm 1.3\%$  程度の変動でほとんど無視できる量であつた。これは膜面積 200 cm<sup>2</sup>、透析時間 30 min の結果である。



Solution : HNO<sub>3</sub> (10~150g/l) + HF 20g/l  
Conditions : same as Fig. 5

Fig. 6. Effect of coexisted HNO<sub>3</sub> on the recovery of HF.



Solution : HF (20g/l) + Fe (0~35g/l)  
Conditions : same as Fig. 5

Fig. 7. Effect of coexisted Fe ion on the recovery of HF.

#### 4.1.2 酸分析条件の検討

イオン選択性電極の電極電位は、試料溶液の pH とイオン強度によつてかわる。このため、硝酸とふつ素イオン電極の両方に共通してつかえるクエン酸ナトリウムを緩衝溶液として用いることにした。クエン酸は価数が 3 と大きいいため少量加えてもイオン強度が大きくなること、ナトリウム塩はアルカリ性であるため拡散透析液を加えるとほぼ中性となり、安定した電極電位が得られること等の理由により適当と考えた。添加濃度をきめるため、硝酸 31.5 g/l、ふつ化水素酸 10 g/l の合成溶液を 10 min 透析した液を 5 ml 分取して、0.06 M から 1.0 M の濃度のクエン酸ナトリウム溶液 50 ml を添加し、各濃度における硝酸イオンとふつ素イオンの電極電位を測定した。この結果、両者とも電位は指数関数的に減少するが、0.25 M 以下で変化が約 1/5 に小さくなつたの

で、0.25 M の溶液を正確に添加することにした。このように低濃度にしたのは、高濃度では溶液の粘性が大きくなり、電極に気泡が付着し、分析値が変動する可能性があつたためである。これにより試料溶液の pH は 6~7、イオン強度はクエン酸ナトリウムのみで 2.3 となる。

#### 4.2 鉄イオン分析法の検討結果

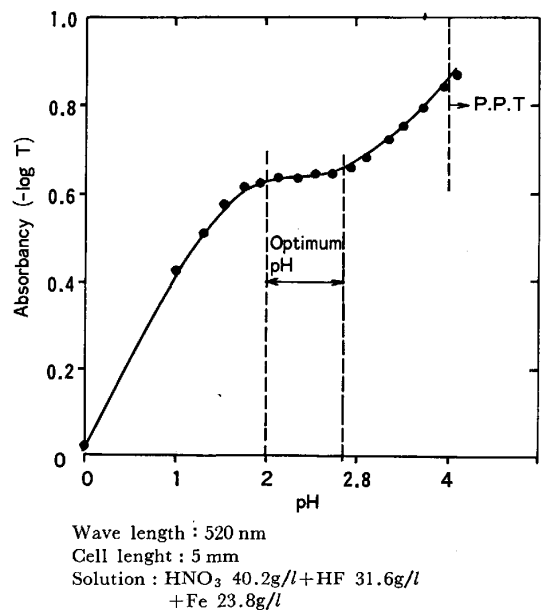
硝酸-ふつ化水素酸洗液中の鉄イオンは、最大 50 g/l くらいの濃度になることがある。このような濃度の分析には通常容量分析法が用いられているが、極微量を正確に計量する装置が市販されているため、0.1 ml サンプルングして吸光光度法で測定することとし、装置の簡略化をはかつた。しかし、発色試薬としては、感度をできるだけ低いものを選ぶ必要があつたのでサリチル酸ナトリウムを用いることにした。

##### 4.2.1 発色におよぼす pH の影響

サリチル酸で鉄(III)イオンを発色させるときの最適 pH 範囲は Fig. 8 に示したように、pH 2.0~2.8 とかなり狭い。このため、緩衝溶液として Clark-Lus 緩衝溶液<sup>7)</sup>(塩酸-塩化カリウム溶液)で希釈することにした。その組成は 0.2 N 塩酸 33.5 ml + 0.2 N 塩化カリウム溶液 250 ml + 水 716.5 ml (pH 2.14) である。しかし、この溶液の緩衝能力は小さいため、緩衝溶液の中へ 0.1 ml の酸洗液および硝酸アルミニウム溶液とサリチル酸ナトリウム溶液を添加することにした。

##### 4.2.2 硝酸アルミニウム添加量の検討

硝酸-ふつ化水素酸洗液中の鉄イオンは、FeF<sub>2</sub><sup>+</sup> や FeF<sub>2</sub><sup>+</sup> となつており、サリチル酸を添加しても鉄イオン



Wave length : 520 nm  
Cell length : 5 mm  
Solution : HNO<sub>3</sub> 40.2g/l + HF 31.6g/l  
+ Fe 23.8g/l

Fig. 8. Relation between pH and absorbancy of the sample solution.

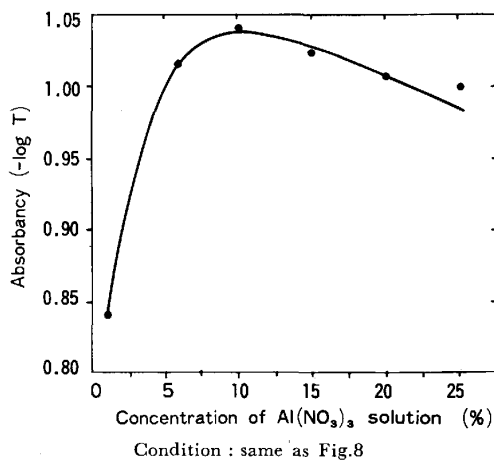


Fig. 9. Effect of concentration of Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> on decomposition of ferric fluoride ion.

は完全には発色しない。このふつ化鉄イオンを分解するために、硝酸アルミニウム溶液を添加した。この最適濃度範囲を求めるために、硝酸第二鉄溶液(鉄として 23.8 g/l) とふつ化水素酸 31.6 g/l と硝酸 40.2 g/l の合成溶液 5 ml をとり、これに 2~25% の硝酸アルミニウム溶液 3 ml と 1% サリチル酸ナトリウム溶液 5 ml を添加し、520 nm の吸光度を測定した。この結果を Fig. 9 に示す。これから硝酸アルミニウム溶液は 8% の濃度を 3 ml 添加することにした。

4.3 酸分析値の補正方法

4.3.1 硝酸の影響の補正

4.1.1 (4) と (5) にのべた硝酸の影響を補正するため、酸洗液中の硝酸とふつ化水素酸濃度を内挿する硝酸およびふつ化水素酸混合標準溶液を拡散透析させ、その透析液でつくった検量線で分析することにした。これにより、検量線自身に硝酸の影響が含まれるため、酸回収率は自動的に補正されることになる。

イオン選択性電極は、電極電位の安定性が比較的に悪いために、分析のたびに検量線をつくる必要がある。そこで、この検量線を補正に兼用することにした。

標準溶液としては、硝酸 120 g/l とふつ化水素酸 40 g/l のもの (Std. 1) と硝酸 31.5 g/l とふつ化水素酸 10 g/l の溶液 (Std. 2) を用いることにした。

4.3.2 共存鉄イオンの影響の補正

鉄イオンの影響を補正した真のふつ化水素酸濃度  $C_{Fx}$  は、次の式(1)と(2)から求める。みかけのふつ化水素酸濃度を  $C_{Fx(app.)}$ 、電極電位を  $E_{Fx(app.)}$  とすると、

$$E_{Fx(app.)} - E_{FSI} = a_F \log_{10} (C_{FSI} - C_{Fx(app.)}) \dots (1)$$

$$C_{Fx} = C_{Fx(app.)} \times 1/A \dots (2)$$

ここで  $C_{FSI}$ 、 $E_{FSI}$  は標準溶液 1 の濃度と電極電位を、 $a_F$  は標準溶液 1 と 2 とから求めた検量線の勾配を示す。

また、式(2)の  $A$  は任意の鉄イオン濃度におけるふつ化水素酸の回収率で、 $A = 10^{-\alpha[Fe] + \beta}$  すなわち、

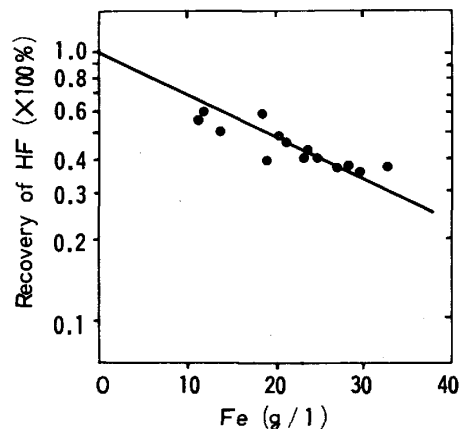
$$\log A = -\alpha [Fe] + \beta \dots (3)$$

から求める。式(3)の一例を Fig. 10 に示す。 $\alpha$  と  $\beta$  は、イオン交換膜面積やふつ素イオン電極の特性によって変わる数値である。この  $\alpha$  と  $\beta$  は、あらかじめ種々の濃度の鉄イオンを含むふつ化水素酸溶液を分析装置を用いて分析し、Fig. 10 に相当する図より求め、酸洗液を分析する前にコンピュータに入力しておくことにより式(2)が計算されるようにした。

5. 分析装置開発結果

5.1 装置の構成

装置の全体構成を Fig. 11 に示す。各ユニットは制御装置により制御されており、酸洗液の採取から分析、記録まで全自動で動作する。Fig. 12 には分析装置本体の配管系統を示す。ただし煩雑になるため電磁弁等は省略した。溶液の圧送には圧縮空気を用い、弁類および配



Solution : HNO<sub>3</sub> 30~60g/l+HF 10~40g/l+Fe 10~35g/l  
Conditions : same as Fig. 2

Fig. 10. Calibration curve of hydrofluoric acid with the developed analyzer.

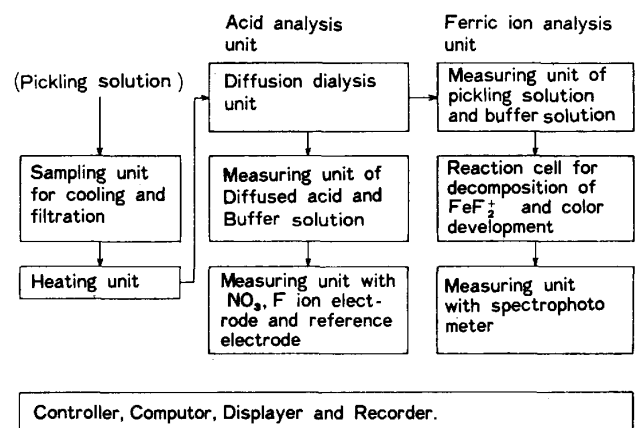
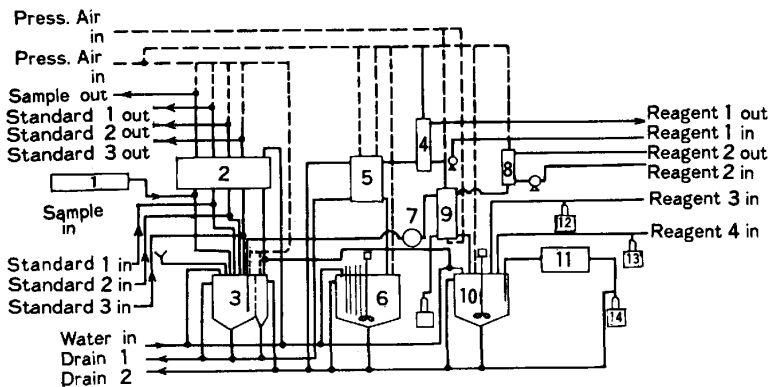


Fig. 11. Outline of the developed analyzer.



1. Sampling unit 2. Heating unit 3. Dialysis cell 4. Measuring unit of citrate solution 5. Measuring unit of diffused acid 6. Measuring unit of HCl-KCl buffer solution 9. Measuring unit of sample and std. solution 10. Reaction cell 11. Spectrophotometer 12, 13. Pumps of reagent 14. Pump for spectrophotometer Fig. 12. Flow diagram of the developed analyzer.

管は酸に強いテフロンを用いた。各機器はつぎの機能をもっている。

1. サンプル装置: 酸洗液のろ過と冷却を行う。
2. 恒温槽: 冷却された溶液を一定温度で拡散透析させるための加温装置。
3. 拡散透析槽: Fig. 1 の B タイプの装置。ただし、液の注入排出時に膜が変形しないように、装置形状、配管の仕方および電磁弁の開閉のタイミングをくふうした。
4. クエン酸ナトリウム溶液計量装置: 緩衝溶液 50 ml を計量するためのもので、オーバーフロー方式とした。
5. 透析液計量装置: 拡散透析液 5.0 ml を計量する装置で、緩衝溶液はこの装置を経由して測定槽に流入するようにし、分析精度の向上をはかった。
6. 測定槽: これには硝酸イオン選択電極とふつ素イオン選択電極およびそれぞれに対応する参照電極と攪拌機がついている。
7. フィルター: 酸洗液を拡散透析槽よりサンプリングして鉄イオン濃度を測定する場合、微量の不純物は邪魔になるためろ過をする装置。
8. 緩衝溶液計量装置: 発色を安定化させるための塩酸-塩化カリウム緩衝溶液 92 ml を計量する装置。
9. 酸洗液微量計量装置: 酸洗液 0.1 ml を計量する装置。
10. 反応槽: ふつ化鉄錯体を分解し、鉄イオンを発色するための槽。
11. 吸光度測定装置: 発色したサリチル酸鉄の赤紫色の吸光度を 520 nm の波長で測定する装置。

Photo. 1 には分析装置本体の正面を示した。上部につけているのが制御及び表示用コンピュータ (容量 ROM 16 KB, RAM 1 KB) である。

### 5.2 装置の機能

分析装置の制御部には以下の機能をもたせた。

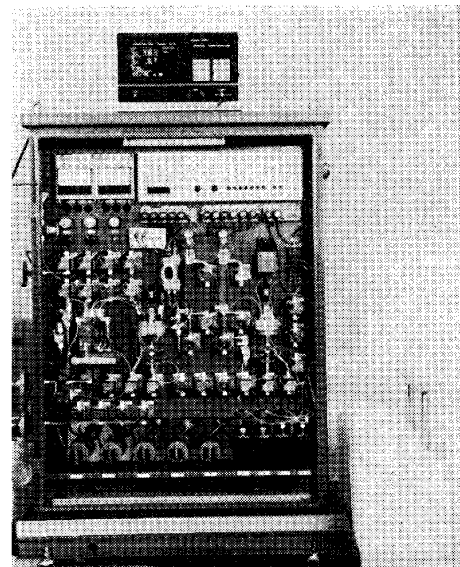


Photo. 1. View of the developed analyzer.

- 1) 酸洗液、標準溶液のサンプリング、分析、および洗浄を、決められたプログラムにより実行する機能。操作は手動と自動があり、自動の場合には連続して分析する機能と定められた時刻に自動的にサンプリング、分析する機能とを持っている。
- 2) 分析の結果、得られたイオン選択性電極の電位ならびに吸光度から酸濃度と鉄イオン濃度を算出し、補正する演算機能
- 3) プリセット値、装置の動作状況および分析結果を表示する表示機能
- 4) 標準溶液の濃度や制御方法の種類などを設定する設定機能

標準溶液または試料溶液の単位分析操作を Fig. 13 に、標準溶液から試料溶液まで通して分析する全分析操作を Fig. 14 に示す。ここで標準溶液 1 と 2 は酸分析用検量線をつくるためのもので、標準溶液 3 は鉄分析用検量線をつくるためのものである。全分析には 72 min を要するが、酸洗液の組成変化は緩慢であるため、実用

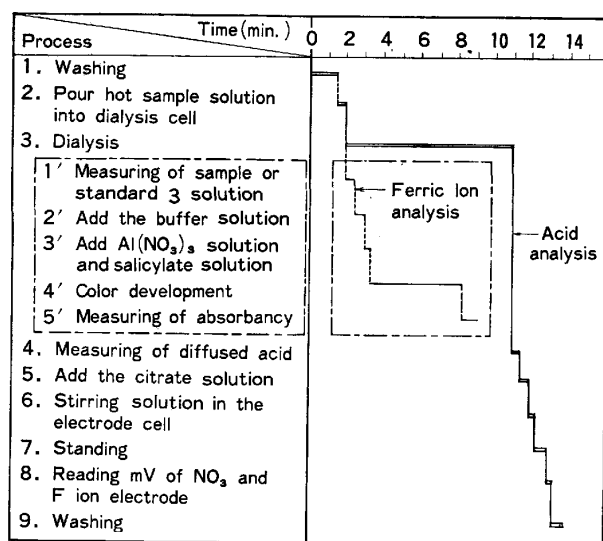


Fig. 13. Process for unit analysis.

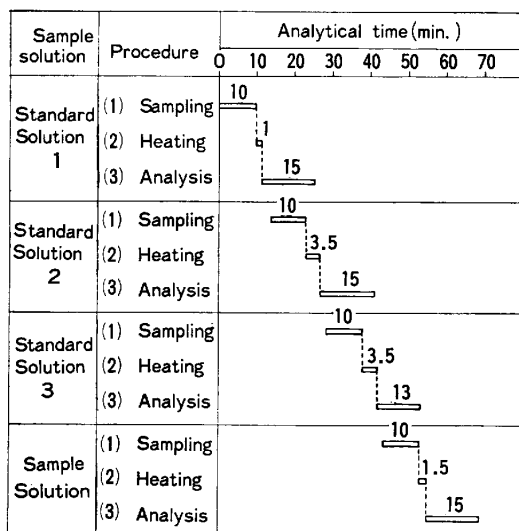


Fig. 14. Full process of analysis.

上さしつかえない。建浴時のように急いで分析する必要があるときには、標準溶液の分析を省略し、読み込まれている検量線を用いて分析することにより約 15 min で分析可能である。

## 6. 分析精度

### 6.1 同一酸洗液による繰り返し分析結果

現場の酸洗槽より採取した酸洗液を角ろ紙でろ過後、ポリエチレン製容器に入れ、Fig. 14 の SAMPLE IN からポンプで圧送して、実験室で繰り返し分析を行った。その結果を Table 1 に示す。

### 6.2 現場酸洗液の分析値の正確さ

分析装置を現場に設置したのち、試運転をかねて分析値の正確度を調査した。結果を Table 2 に示す。基準分析法 5 で分析する酸洗液は同じタイミングで分析用の

Table 1. Analytical results of pickling solution. (Reproducibility) (g/l)

No.	HNO <sub>3</sub>	H F	Fe
1	—	42.8	32.7
2	85.7	42.9	32.5
3	84.6	45.6	33.2
4	83.7	48.3	32.7
5	87.3	47.3	33.0
6	85.2	48.3	32.8
7	82.1	43.9	33.1
8	81.0	45.0	33.0
9	81.8	44.6	33.4
10	86.4	43.6	33.4
11	80.4	42.8	—
$\bar{X}$	83.8	45.0	33.0
$\sigma$	2.4	2.1	0.3
C, V	2.9	4.7	0.9
R	6.9	5.5	0.9
std. value*	80.1	45.0	34.4

\* HNO<sub>3</sub>: electroconductometric titration<sup>(4)</sup>

HF: H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> titration method<sup>(7)</sup>

Fe: Atomic Absorption method

サンプリング装置より採取した。

いずれも満足できる分析精度が得られた。

## 7. 結 論

ステンレス鋼の硝酸、ふつ化水素酸酸洗液をあらかじめ、設定した時刻に自動的に採取し、上記の各酸と鉄イオンを自動的に分析し報告する装置を開発した。本装置の特徴は、(1) ふつ化水素酸を正確に分析するため、共存するふつ化鉄イオンを陰イオン交換膜を用いて分離したこと。(2) 陰イオン交換膜で上記の各酸を拡散透析する場合の酸回収率の補正を試料溶液濃度と近似した標準溶液で作成した検量線と分析した鉄イオン濃度を用いて行った。(3) 上記の各酸は拡散透析後、市販の硝酸イオンおよびふつ素イオン電極で各々分析し、また鉄イオンは吸光光度法で分析するため操作は簡単である。こと等である。

本分析装置はステンレス鋼板工場の酸洗ラインに設置したが、これにより次の効果があった。

### (1) 酸分析精度の向上

従来工場で使用していたアームコ法による手分析では、終点の判定が困難であるため、Table 2 に示した溶液の基準分析値との差は、硝酸では +1.5~−18.8 g/l (平均 −9.3 g/l)、ふつ化水素酸は −6.4~−22.2 g/l (平均 −14.9 g/l) であった。本装置により Table 2 に示した精度の分析値が得られるようになった。

### (2) 鉄イオン濃度管理の導入

従来行っていなかった酸洗浴の鉄濃度管理ができるようになった。

上記(1)と(2)とから正確な分析値にもとづいて操業ができるようになったため、酸洗コイルの品質向上に役立った。

Table 2. Analytical results of pickling solution. (Accuracy)

No.	HNO <sub>3</sub>			HF			Fe		
	Result	Std. value	diff.	Result	Std. value	diff.	Result	Std. value	diff.
1	45.7	42.2	3.5	33.3	32.1	1.2	21.1	21.6	-0.5
2	34.8	33.6	1.2	25.7	24.0	1.7	20.4	19.5	0.9
3	26.2	30.8	-4.6	15.2	13.1	2.1	11.6	11.3	0.3
4	35.6	36.0	-0.4	19.6	18.3	1.3	11.4	11.8	-0.4
5	37.9	36.7	1.2	26.1	25.7	0.4	13.9	18.4	-4.5
6	33.0	36.2	-3.2	18.5	21.8	-3.3	18.6	18.6	0
7	58.4	55.4	3.0	36.2	28.4	7.8	18.5	18.4	0.1
8	41.0	41.4	-0.4	26.0	27.3	-1.3	23.0	23.9	-0.9
9	49.4	42.9	6.5	30.5	30.3	0.2	23.7	27.2	-3.5
10	49.0	39.2	9.8	30.0	31.6	-1.6	27.6	29.0	-1.4
11	42.0	37.2	4.8	35.9	37.6	-1.7	24.2	32.6	-8.4
12	44.0	38.3	5.7	32.2	33.5	-1.3	29.5	35.3	-5.8
13	49.8	43.5	6.3	35.1	33.9	1.2	32.7	34.2	-1.5
14	42.3	38.6	3.7	31.4	32.3	-0.9	27.4	31.6	-4.2
$\bar{d}$			2.6 <sup>5</sup>			0.4 <sup>1</sup>			-2.1 <sup>3</sup>
$\sigma_d$			3.9 <sup>7</sup>			2.6 <sup>5</sup>			2.7 <sup>4</sup>

(3) 分析作業の無人化

従来手分析で 8h ごとに 1 回分析していたが、本装置により無人で分析できるようになったため、省力化に役立つ。

さらに、本装置は酸自動供給装置及び廃酸回収装置と結びつけることにより、酸使用量の削減、FeF<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O 等の沈澱除去のためのライン休止時間の短縮等の効果が期待できる。

文 献

- 1) T. ERIKSSON and G. JOHANSSON: Anal. Chim. Acta, 63 (1973), p. 445
- 2) T. ERIKSSON and S. E. LUNNER: J. Iron Steel Inst., 211 (1973), p. 581
- 3) Leco 社: 製品カタログ (AT-50 酸分析装置)
- 4) 猪熊康夫, 落合 崇, 遠藤 丈, 日色和夫: 日本化学会誌 (1980) 10, p. 1469
- 5) 高張友夫, 小坂正剛, 有金 宏: 鉄と鋼, 70 (1984), p. 1605
- 6) 小坂勇次郎, 清水 博: イオン交換膜 (1964), p. 139 [共立出版]
- 7) 化学便覧 (日本化学会編) (1958), p. 1095 [丸善]
- 8) 高張友夫, 小坂正剛: 分析化学, 25 (1976), p. 192