

ノート

クロム及びニッケルの連続キレート滴定

天 満 照 郎*

1 緒 言

クロムとニッケルを含む合金又は無機工業薬品の種類は多く、関税率表の分類上分析試験の対象となるものが少ない。ジェットエンジン用合金、合金鋼、歯科合金などのほか、触媒、顔料等があげられる。今回、これらのうち、クロム・ニッケル系合金の分析に一応絞って、両元素の同時定量を可能にするための基礎的実験を行った。クロム・ニッケル系合金には、夾雑物として又は合金構成要素として多くの元素、たとえば鉄、銅、コバルト、マンガン、亜鉛などが含まれるのが常である。これらの他成分の分離には Kraus¹⁾のイオン交換分離法が実用的な良法である。すなわち、合金試料を塩酸に溶かし、強塩基形陰イオン交換樹脂に流してクロムとニッケルだけを溶出させる方法である。この方法ではクロムとニッケルを分離することはできないので、ニッケルをジメチルグリオキシムで沈澱させて分離する方法がよく用いられる。分離した沈澱を塩酸に溶かしたのち、キレート滴定法でニッケルを定量²⁾し、ろ液に残るクロムをアルカリ性で酸化したのち、間接滴定法³⁾又は逆滴定法⁴⁾で定量する。クロム共存下のニッケルの定量法には Pribil,⁵⁾ 関川ら⁴⁾の方法があり、実用化されているが、ニッケル共存下のクロムの定量には良い方法は見当らない。筆者はクロムとニッケルを分離することなく連続的に定量する方法として、次の操作法を考案した。すなわち、クロムイオンを還元したのち、クロム(Ⅱ)EDTA生成の反応速度が極めて遅いことを利用し、逆滴定法で先ずニッケルのみを定量し、ついで加熱してクロムとEDTAを結合させたのち、逆滴定法でクロムを定量する。

2 実 験

基礎実験に用いるクロム及びニッケルの標準溶液は純金属クロム及び純金属ニッケルを酸に溶かして調製した。夾雑物の影響をしらべるため添加する薬品は、鉄、銅、コバルト、マンガン及び亜鉛の塩化物又は酸化物(試薬

特級)を溶かして調製した。その他の試薬はすべて市販特級品を使用した。

イオン交換樹脂はダイヤイオン SA-10-AS(60ないし80メッシュのもの)を用い、カラムは内径20mm、長さ500mmの硬質硝子製を用い、樹脂柱の高さは250ないし300mmとした。

マイクロピュレットは10ml容で0.02ml刻みのものを用いた。

その他、pHメーター(東亜電波製 H5 A 形)、明視式適定スタンドを使用した。

2・2 検討実験

操作法を確定するための基礎的な検討実験を行った。

2・2・1 マスキング剤の選定とニッケルの定量

クロム共存下におけるニッケルの定量の際に用いるマスキング剤としては、アスコルビン酸、くえん酸、酒石酸、トリエタノールアミンなどがある。Pribil⁵⁾はアスコルビン酸を、関川ら⁴⁾はくえん酸を推奨しているが、筆者はアスコルビン酸とくえん酸の混合溶液がよいと考えている。今回の実験は、ニッケルを定量したのち、クロムを連続滴定して定量するのが目的であるから、錯形成能の強いくえん酸を避け、アスコルビン酸のみを使用することにした。アスコルビン酸のマスキング能は先に関川らによって詳細に検討され、約3mgのニッケルの定量に約15倍のクロムの共存は許されることが明らかにされている(Table1)。

Table1 Back titration of Ni ion in the coexistence of Cr ion (Ni:2.74mg)

Cr taken, mg	Ni found, mg	difference, mg
5	2.69	-0.05
9	2.72	-0.02
20	2.74	0
25	2.76	+0.02
30	2.77	+0.03
35	2.77	+0.03
40	2.78	+0.04
45	2.82	+0.08
50	2.86	+0.12
55	2.88	+0.14
60	2.91	+0.17

* 大蔵省関税中央分析所 271 千葉県松戸市岩瀬 531

Table1 において,アスコルビン酸の添加量は0.5g であり,2 倍量添加しても変化はなかった。滴定の指示薬として BT 希釈粉末を用い,逆滴定には亜鉛標準溶液を用いた。

2・2・2 クロムの酸化と定量

クロムイオンの化学種と pH 酸化還元電位との関係を Fig.1 に示す。この図は錯形成剤を含まない水溶液系における関係図であるが,錯形成剤が存在すればそれぞれの化学種におけるクロムの錯イオンが生成し,電位は負側へシフトする。個々の錯形成剤についての定量的な考察は未だ十分にはなされておらず,上に述べた定性的な推測に止まらざるを得ない。図のタテの線の左右への変化は迅速であるが,横の線の上下の変化は非常に遅い。たとえば,強アルカリ性で酸化されると $\text{Cr}(\text{O})_2$ になり,化学種は $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ である。酸性にすると $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ に変化し,溶液の色は青緑から黄橙に変わる。しかし,酸性になっても $\text{Cr}(\text{O})_2$ に還元されることはない。強アルカリ性でアスコルビン酸のような還元剤を添加すると, $\text{Cr}(\text{O})_2$ に還元され $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ となる。弱アルカリ性であれば $\text{Cr}(\text{OH})_3$ の沈殿が生成するので注意が必要である。弱アルカリ性であっても,くえん酸のような錯形成剤が存在すれば沈殿の生成は妨げられる。一方,酸化反応は酸性において著しく遅く,アルカリ性において速い。

強アルカリ性において,還元剤の存在下でクロムイオンは EDTA と 1 : 1 の錯体を形成するが,その反応速度

は極めて遅いので加熱する必要がある。加熱によりクロムイオンは一部酸化されるが,その場合もクロムイオンは EDTA と 1 : 1 錯体を形成する。指示薬に BT を用いる場合,還元剤の存在は必須条件であるから,室温に冷却後還元剤(アスコルビン酸)を添加する。

クロムイオンを含む溶液をアンモニア水で強アルカリ性にしたのち,EDTA 標準溶液を過剰に加え,温浴中で約 10 分間加熱する。室温に冷却したのち,アスコルビン酸 0.5g を加え,BT 指示薬を加え,亜鉛標準溶液で滴定する。この実験結果を Table2 に示す。

Table 2 Back titration of Cr ion

Cr taken, mg	Cr found, mg	difference, mg
0.50	0.51	+0.01
1.60	1.60	0
2.60	2.61	+0.01
5.20	5.19	-0.01
10.40	10.42	+0.02

すなわち,クロムイオン単独の場合,逆滴定法は正確であり,間接滴定法³⁾に比べて遜色はない。

2・2・3 クロム,ニッケルの連続滴定

クロム及びニッケルのイオンを含む溶液を弱酸性にし,アスコルビン酸を 0.5g 添加し温浴上で数分間あたたため,室温に冷却したのちニッケル量に対して過剰に EDTA 標準溶液を加えアンモニア水 10ml,塩化アンモニウムの飽和溶液 3ml を加えて強アルカリ性とする。金属指示薬として BT 希釈粉末を加え,亜鉛標準溶液で滴定し,先ずニッケルを定量する。引きつづき EDTA 標準溶液をクロム量に対して過剰に加え,温浴中で約 10 分間あたためる。室温に冷却したのち,アンモニア水 3ml を追加し,BT 希釈粉末を加え,亜鉛標準溶液で滴定し,クロムを定量する。この実験結果を Table3 に示す。

Table 3 Continuous back titration of Ni and Cr ions

Cr, mg			Ni, mg		
taken	found	difference	taken	found	difference
0.50	0.50	0	5.10	5.08	-0.02
1.60	1.61	+0.01	5.10	5.09	-0.01
2.60	2.62	+0.02	5.10	5.10	0
5.20	5.20	0	5.10	5.10	0
10.40	10.43	+0.03	5.10	5.10	0

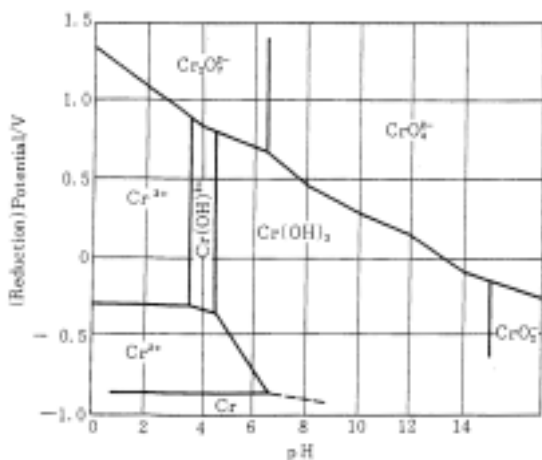


Fig.1 Relationship between chemical species of Cr, pH and reduction potential ; in aqueous solution system

2・3 実際試料の分析

実際試料として合金スクラップ5種、歯科合金2種を用いた。これらの試料は非常に硬いので、普通のドリルでは削孔することはできない。超硬合金工具のシェーパーで切削して検体とする。ひょう量したのち、塩酸で溶かす。硝酸を加えるとクロムは不動態化して溶けなくなる。完全に溶けたならば、砂皿上でゼリー状になるまで加熱し、冷却後9規定塩酸で定容とする。その一定量をイオン交換カラムへ注ぎ入れる。そのあと9規定塩酸を流

すとクロムとニッケルが溶離され、他の金属イオンは樹脂にとどまり分離される。溶離液を砂皿上で加熱して塩酸を揮散させたのち、室温に冷却し水で定容とする。その一定量を取り2・2・3の操作に従ってクロムとニッケルの連続滴定を行う。その結果をTable4に示す。

同一試料について繰返し精度(8回測定)の結果は、変動係数としてクロム0.8%、ニッケル0.4%であった。

3 考 察

クロムとニッケルの連続キレート滴定について基礎的実験を行い、ついで実際試料への応用を試みた。クロムのアスコルビン酸によるマスキングはその機構がまだ十分に解明されていないが、クロム(Ⅵ)とEDTAとの反応が非常に遅いことを理由にあげる説が有力である。⁶⁾クロムイオンと錯形成剤との反応についても未解明の部分が多く今後の研究がまたれる。

本法はイオン交換分離操作で同時に溶離されるクロムとニッケルを分離することなく、連続的に定量する方法で、正確さ精度ともに満足できるものであり、迅速かつ簡便な方法であるから利用価値があると思われる。

Table 4 Results of analysis

sample	Cr, %		Ni, %	
	present method	AA	present method	AA
a	45.5	45.8	26.8	26.7
b	20.8	20.5	38.7	38.7
c	51.6	50.9	19.8	19.6
d	50.3	50.0	21.4	21.3
e	53.2	52.9	26.5	26.6
f	33.3	33.0	14.4	14.3
g	40.4	40.1	18.9	19.0

sample a-e : scrap of alloys, f and g : dental alloys
AA : Atomic absorption spectrophotometric method

文 献

- 1) K. A. Kraus, et al, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 1460 (1953)
- 2) 小島益生, 井口 昭, 分化, **7**, 514 (1958).
- 3) 天満照郎, 関川義明, 本誌, **13**, 27 (1973).
- 4) 関川義明, 天満照郎, 本誌 **15**, 137 (1975).
- 5) R. Pribil, et al, *Talanta*, **8**, 565 (1961)
- 6) 上野景平, "キレート滴定法" p. 360 (1972), 南江堂.

Continuous Chelatometric Titration of Chromium and Nickel

Teruo TMMA*

* Central Customs Laboratory, Ministry of Finance
531, Iwase, Matsudo - shi, Chiba - ken,
271 Japan.

- Received Sep. 27, 1976 -