

ノート

キレート滴定法によるクロム共存下のニッケルの定量

関 川 義 明 , 天 満 照 郎*

1 緒 言

税関の日常分析において、ニッケル合金中のニッケルの定量分析を行うことは非常に多く、またニッケルは税表分類上非常に重要な金属元素の一つであるので迅速かつ正確な定量分析法が望まれる。ニッケル合金中の各成分の分離定量についてはすでに「関税中央分析所所定分析法¹⁾」に定められている。

合金成分の分離については、イオン交換樹脂分離法が最も良く利用されている²⁾。しかし、ニッケル合金にはクロムを含有している場合が多くあり、強塩基性陰イオン交換樹脂に対する各金属イオンの各塩酸濃度における分配係数との関係を示した Kraus³⁾ らによれば、ニッケルの分離の際にクロムも同一溶出液(9N HCl)で溶出されてしまい、完全にニッケル(), クロム() を分離することはできない。従来、ニッケルとクロムの混合溶液からニッケルだけを分離するために、ジメチルグリオキシムでニッケルを沈殿させる方法が広く用いられている⁴⁾。

今回は、ニッケルのキレート滴定法におけるクロムの影響について検討を行い、さらに、クロムを分離することなく適当なマスキング剤を利用してニッケルを定量する方法を検討した。その結果良好な定量結果を得ることができたので報告する。

2 実 験

2・1 試薬及び器具

EDTA : 0.01M 標準溶液

強塩基性陰イオン交換樹脂 : ダイヤイオン SA # 100

金属指示薬 : 希釈ムレキサイド (MX) 粉末, Cu - PAN

0.1%メタノール溶液, 希釈 BT 粉末

金属イオンの標準溶液 : それぞれ純金属を酸に溶解してつくる

その他の試薬 : 市販特級品

マイクロビュレット : 10ml 容 (0.02ml 刻みのもの)

pH メーター

透過式滴定台

2・2 金属指示薬 MX を用いる直接滴定法によるニッケルの定量

関税中央分析所所定分析法 No.3 「ニッケル合金及びコバルト合金の分析法」 4・2 に従った。

2・3 金属指示薬 Cu - PAN を用いる直接滴定法によるニッケルの定量

クロム及びニッケル溶出液を砂ざら上で塩酸を揮散させたのち、蒸留水を加えて液量を約 70ml とし、50%酢酸及び酢酸ナトリウム飽和水溶液を用いて pH3.5 に調整する。次に Cu - PAN 指示薬を約 0.5ml 加え、沸騰するまで加熱し、EDTA 標準溶液で滴定する。EDTA 標準溶液を加えて加熱して 30 秒間黄色を保つ点を終点とした⁵⁾。

2・4 今回設定したマスキング剤を用いる逆滴定法によるニッケルの定量

クロム及びニッケル溶出液を砂ざら上で塩酸を揮散させたのち、蒸留水を加えて液量を約 70ml とし、マスキング剤 () 50%くえん酸溶液約 1ml, () 50%酒石酸溶液 1ml, () アスコルビン酸粉末約 0.5g) を加えて約 15 分間加熱する。室温まで冷却したのち、一定過剰の EDTA の 0.01M 標準溶液を添加し、さらに、濃アンモニア水約 10ml 及び 1M 塩化アンモニウム溶液約 3ml を加え、BT 指示薬を用いて 0.01M 亜鉛標準溶液で逆滴定する。終点の変色は深青色から紫色になる。

3 実験結果

実験 2・2 及び 2・3 の結果をそれぞれ Table 1, 2 に示す。すなわち、従来の直接滴定法では MX の場合、クロムが 5mg 以上共存すると水酸化物の沈殿を顕著に生じてくるので、MX の変色の判定が困難になる。Cu - PAN の場合は、プロッキング現象をおこすので、滴定が不可能である。このようにクロムが共存した場合のニッ

* 大蔵省関税中央分析所 千葉県松戸市岩瀬 531

Table 1 Recovery of nickel (1)
Direct titration method

Indicator:MX, Taken Ni:2.84mg

No.	Taken, Cr (mg)	Found, Ni (mg)	Difference (mg)
1	0.05	2.83	-0.01
2	0.1	2.83	-0.01
3	0.3	2.82	-0.02
4	0.7	2.83	-0.01
5	1.0	2.82	-0.02
6	1.5	2.82	-0.02
7	2.0	2.82	-0.02
8	2.5	2.83	-0.01
9	3.0	2.83	-0.01
10	4.0	2.85	+0.01
11	5.0	2.95	+0.11
12	6.0	2.97	+0.13
13	7.0	3.17	+0.33
14	9.0	3.88	+0.54

Table 2 Recovery of nickel (2)
Direct titration method
Indicator:Cu-PAN,Taken Ni:2.84mg

No.	Taken, Cr (mg)	Found, Ni (mg)	Difference (mg)
1	0.05	2.89	+0.05
2	0.1	2.92	+0.08
3	0.3	2.94	+0.10
4	0.7	2.95	+0.11
5	1.0	2.94	+0.10
6	1.5	2.95	+0.11
7	2.0	2.95	+0.11
8	3.0	impossible	

Table 3 Recovery of nickel (3)
Back titration method with masking agent
(Citric acid)
Indicator:BT Taken Ni:2.74mg

No.	Taken, Cr (mg)	Found, Ni (mg)	Difference (mg)
1	5	2.74	0
2	10	2.75	+0.01
3	20	2.74	0
4	30	2.75	+0.01
5	40	2.72	-0.02
6	45	2.72	-0.02
7	50	2.71	-0.03
8	55	2.72	-0.02
9	57	2.71	-0.03
10	60	2.66	-0.08
11	65	2.64	-0.10

ケルの定量には限度があり,また,かなりの誤差を与えることがわかった。実験2・4の結果を Table 3~5 に

Table 4 Recovery of nickel (4)
Back titration method with masking agent
(Tartaric acid)

Indicator:BT, Taken Ni:2.74mg

No.	Taken, Cr (mg)	Found, Ni (mg)	Difference (mg)
1	5	2.73	-0.01
2	7	2.73	-0.01
3	10	2.74	0
4	15	2.72	-0.02
5	18	2.72	-0.02
6	20	2.71	-0.03
7	25	2.71	-0.03
8	30	2.71	-0.03
9	40	2.67	-0.07
10	50	2.64	-0.10
11	60	2.62	-0.12

Table 5 Recovery of nickel(5)
Back titration method with masking agent
(Ascorbic acid)
Indicator:BT,Taken Ni:2.74mg

No.	Taken, Cr (mg)	Found, Ni (mg)	Difference (mg)
1	5	2.69	-0.05
2	9	2.72	-0.02
3	20	2.74	0
4	25	2.76	+0.02
5	30	2.77	+0.03
6	35	2.77	+0.03
7	40	2.78	+0.04
8	45	2.82	+0.08
9	50	2.86	+0.12
10	55	2.88	+0.14
11	60	2.91	+0.17

示す。また Fig1 は,実験2・4でマスク剤として,くえん酸,酒石酸及びアスコルビン酸を用いた場合の理論値と実験値の差を表わしたものである。これらから,マスク剤としてくえん酸を用いた場合が最も良いことがわかった。

直接滴定法では,クロムの共存量が5mg 以上であるとかなりの誤差をあたえるが,くえん酸をマスク剤とした逆滴定法によればクロムの共存量が約60mg であっても,正確に定量することができることが明らかとなった。

キレート滴定法によるクロム共存下のニッケルの定量

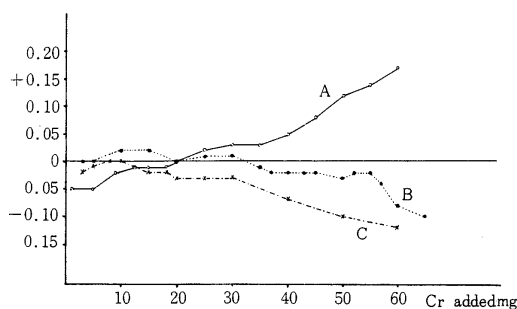


Fig.1 Difference between the theoretical value and obtained values

Nickel: 2.74mg

Masking agent

A: Ascorbic acid

B: Citric acid

C: Tartaric acid

以上の実験結果から、以下の実験はすべてくえん酸を用いて行うことにした。それらの実験結果を Table 6 ~ 8 に示す。これらの結果から、くえん酸をマスティング剤とする逆滴定法によって正確にニッケルを定量することができることがわかった。

Table 6 Repeatability of back titration method

Taken Ni : 2.74mg, Cr : 35mg,

masking agent : Citric acid

No.	Found, Ni (mg)	Difference (mg)
1	2.75	+0.01
2	2.75	+0.01
3	2.76	+0.02
4	2.74	0
5	2.75	+0.01
6	2.74	0
7	2.74	0
8	2.75	+0.01
9	2.75	+0.01
10	2.75	+0.01

Table 7 Recovery of nickel (6)

Cr : 35mg

No.	Taken, Ni (mg)	Found, Ni (mg)	Difference (mg)
1	0.51	0.53	+0.02
2	1.37	1.40	+0.03
3	2.74	2.73	-0.01
4	5.10	5.08	-0.02
5	6.47	6.44	-0.03
6	7.84	7.83	-0.01

$$t(4,0.05) = 2.776 > t_a = 0.048, t_b = 0.042$$

$$F(1,4;0.05) = 7.71 > F = 0.185$$

Table 8 Analytical results

No.	Taken (mg)		Found (mg)	Difference (mg)
	Ni	Cr		
1	0.51	30	0.53	+0.02
2	1.37	25	1.38	+0.01
3	2.74	40	2.72	-0.02
4	5.10	5	5.08	-0.02
5	5.48	15	5.43	-0.05
6	7.84	35	7.83	-0.01
7	10.20	50	10.19	-0.01

4 考察及び結論

強塩基性陰イオン交換樹脂による金属クロロ錯体の吸着の強さは塩酸濃度と関係があり、Kraus³⁾は縦軸に分配係数の対数値を、横軸に塩酸濃度をとって図示した。Fig.2 に示すように、ニッケル()、クロム()は同

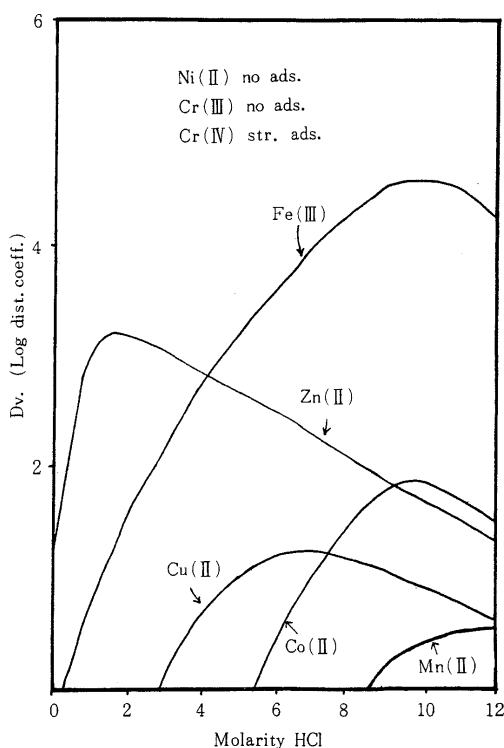


Fig.2 Adsorption of elements by an anion exchanger from HCl solutions

no ads.: no adsorption from

HCl concentrations < 12M

str.ads.: strong adsorption (> 1)

From Kraus and Nelson³⁾

時に溶出される。また、クロム()は強く樹脂に吸着されると示されているが、酸化剤によるクロム()の酸化を種々試みたが良好な結果が得られなかった。今後検討すべき課題である。

そこで今回、マスキング剤を利用する逆滴定法を考えてみた。今回確立した実験法は、弱酸性溶液中におけるニッケル及びクロムとくえん酸との錯体形成反応の強さ、換言すれば、条件生成定数の大小の差を利用したものである。くえん酸とクロム()は強固な錯体を形成するので、溶液中において完全にマスキングすることができ、正確にニッケルを定量することができる。ニッケルとくえん酸の $\log M - pH$ curve を Fig.3 に示す。ニッケル()とくえん酸の生成定数は 2.9 (pH 5) である。一方、クロム()とくえん酸との生成定数に関する文献は見当らない。おそらくクロム()は citrate と hydroxide を含む複雑な複合錯体を形成し、それらの錯イオン種が明瞭に確認されていないために生成定数が求められないのであろう。一般に複合錯体は単純錯体に比べて生成定数が多い。また、価金属に比べて 価金属は、配位子との生成定数が大きくなる傾向をもつ。例えば、くえん酸と鉄(), アルミニウム(), 鉄() 及びマンガン() との pH 5 における生成定数はそれぞれ 12.0, 8.6, 2.6 及び 1.5 である⁶⁾。このことからニッケル()・くえん酸錯体の生成定数よりクロム()・くえん酸錯体の生成定数ははるかに大きいことが予想される。すなわち、 $K_{Ni(A)} \gg K_{Cr(A)}$ 。

従来の直接滴定法では、クロムの共存した場合のニッケルの定量には限度があることがわかり、今回設定した

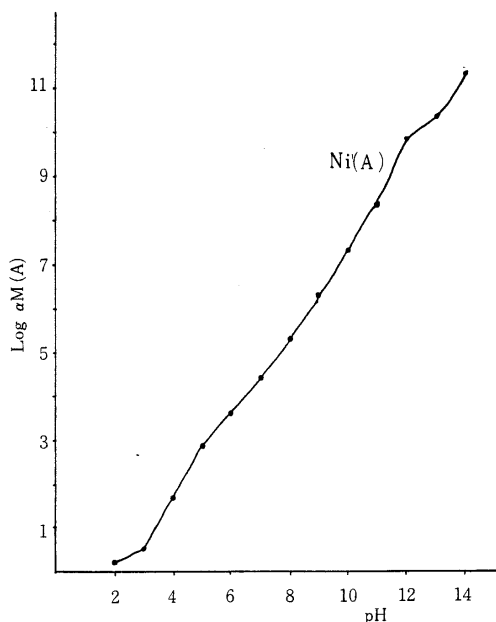


Fig.3 Relationship between $\log M(A)$ and pH
A: Citric acid

マスキング剤(くえん酸)を用いる逆滴定法によればかなりの量のクロムが共存していても正確にニッケルを定量することができることが明らかとなった。

(本研究は昭和 49 年 3 月, 第 10 回税関分析研究発表会で発表した。)

文 献

- 1) 関税中央分析所所定分析法, No.3, 「ニッケル合金及びコバルト合金の分析法」(1968)。
- 2) 小島益生, 井口昭: 分析化学, 7, 514(1958)。
- 3) K. A. Kraus, et al: J. Am. Chem. Soc., 75, 1460(1953)。
- 4) W. F. Harris, et al: Anal. Chem., 24, 1062(1952)。
- 5) 上野景平: “キレート滴定法” p.360, 南江堂(1972)。
- 6) A. Ringbom: “Complexation in Analytical Chemistry”, Appendix, Interscience(NY) (1963)。

Determination of Nickel in the Presence of Chromium by Chelatometric Titration

Yoshiaki SEKIKAWA, Teruo TEMMA

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

Received Sep., 14, 1974