

Application Bulletin

関連:

金属、電気業界

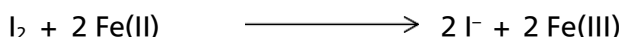
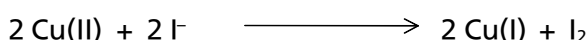
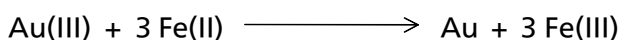
A 10

電位差滴定法による電気めっき浴および合金中の 金と銅の同時測定

概要

このApplication Bulletinでは、Fe(II) 溶液を滴定液として使用し、電位差滴定法で金と銅を同時に測定する方法について説明します。Fe(II) は Au(III) を直接還元して遊離金属にしますが、Cu(II) は反応しません。フッ化物イオンを加えると、Fe(III) は錯体を形成し、酸化還元電位がシフトします。その後、ヨウ化カリウムを加えて Cu(II) を Cu(I) に還元し、遊離ヨウ素を Pt ティトロードを使用して、Fe(II) 溶液で再度滴定します。

化学反応式：



装置とアクセサリ

- 702 SET/MET Titrino, 716 DMS Titrino, 736 GP Titrino, 751 GPD Titrino、785 DMP Titrino、726 Titroprocessor with 685 Dosimat、700 Dosino
- 2.728.0040 Magnetic Stirrer
- 6.3014.213 Exchange Unit 10 mL (with flat PCTFE/PTFE stopcock)
- 6.0431.100 Pt Titrode with 6.2104.020 electrode cable
- プリンターとプリンターケーブル

試薬

- 滴定液：Fe(II) 溶液、 $c(\text{Fe}^{2+}) = 0.1 \text{ mol/L}$ ：
500 mLのメスフラスコに、 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ を20gと、濃塩酸5 mLを加え、蒸留水に溶かして標線まで蒸留水でマークまで満たします。
滴定濃度の測定には、以下に示すCu(II) 溶液を使用します。
- Cu(II)溶液、 $c(\text{Cu}^{2+}) = 0.05 \text{ mol/L}$ ：
500 mLのメスフラスコに、6.242 gの $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ を入れ、蒸留水に溶かし2.5 mLの濃 H_2SO_4 を加えて蒸留水でマークまで満たします。
- 酢酸緩衝液 $\text{pH} = 4.64$ ：
酢酸ナトリウム50 gと濃酢酸3 mLを蒸留水に溶かし、250 mLにします。
- フッ化カリウム溶液：
フッ化カリウム100 gを蒸留水に溶かして500 mLにします。溶液はプラスチック容器に保存します。
- ヨウ化カリウム溶液：
ヨウ化カリウム3.32 gを蒸留水に溶かし、100 mLにします。溶液は暗色の瓶に保存します。
- 濃塩酸と濃硝酸

サンプル準備

100 mL のガラスビーカーに、10 mL のめっき浴サンプルと 10 mL の濃塩酸を慎重に混ぜ、加熱します (注意! HCN の煙が漏れるので、ドラフトを使用してください)。その後、沸騰させて約半分が蒸発するまで待ち、次に濃硝酸を一滴ずつ (最大 0.5 mL) 加え、沈殿した金がすべて溶解するまで待ちます。再度沸騰させて半分の量まで蒸発させ、冷ましてから、50 mL のメスフラスコに移し、蒸留水をマークまで入れます。

分析

金の測定

ガラスビーカー内の調製したサンプル溶液10.0 mL (元のサンプルの2 mLに相当) に酢酸緩衝液30 mLを加え、Fe(II)溶液で滴定します。

銅の測定

Auの測定の直後に行います。サンプルに5 mLのフッ化カリウム溶液と10 mLのヨウ化カリウム溶液を加え、再度Fe(II)溶液で滴定します。

計算

1 mL $c(\text{Fe}^{2+}) = 0.1 \text{ mol/L}$ は 6.566 mg の金または 6.355 mg の銅に相当します。

$$\text{Au [g / L]} = \text{EP1} * \text{C01} * \text{C02} / \text{C00}$$

$$\text{Cu [g / L]} = \text{EP1} * \text{C01} * \text{C03} / \text{C00}$$

$$\text{EP1} = \text{滴定量 (mL)}$$

$$\text{C00} = 2 \text{ (サンプル量 [mL])}$$

$$\text{C01} = \text{滴定液の力価}$$

$$\text{C02} = 6.566 \text{ (当量 Au [mg/mL])}$$

$$\text{C03} = 6.355 \text{ (当量 Cu [mg/mL])}$$

備考

この方法は、事前分解後の合金中の 2 つの金属の測定にも適しています。

HNO_3 が完全に蒸発していることを確認してください。蒸発していないと、その後の測定に影響します。

測定例

```

'pa
716 DMS Titrino      OE2/239  716.0020
date99-04-28        time 09:47      14
                      *****

DET U
parameters
>titration parameters
  meas.pt.density      4
  min.incr.            10.0 µl
  titr.rate            max. ml/min
  signal drift         50 mV/min
  equilibr.time start  26 s
                      OFF
  V:                   0 s
  pause
  meas.input:          1
  temperature          22.4 ° C
>stop conditions
  stop V:              abs.
  stop V               5 ml
  stop U stop          OF mV
  EP                   F
  filling rate         9 ml/min
>statistic status:    max.
>evaluation EPC
  EPreognition:        OF
  fix-EP1 at U
  pK/HNP:              F
>preselections
                      mV
  req.ident: req.smpl  5
  size:               greatest
  activate puls:      OFF
                      OFF
                      OF
                      F
                      OF
                      F
                      OF
                      F
=====

```

Fig. 1: 716 DMS Titrinoのパラメータ設定.

```

'fr
716 DMS Titrino      OE2/239  716.0020
date 99-04-28        time 09:56  15
U(init)              -661 mV DET U *****
simpl size           2 ml
EP1                  1.359 ml      -486 mV
Au                   3.461 g/l
stop V reached
=====
  
```

```

'fr
716 DMS Titrino      OE2/239  716.0020
date 99-04-28        time 11:07  17
U(init)              -348 mV DET U *****
simpl size           2 ml
EP1                  2.495 ml      -70 mV
Cu                   5.336 g/l
stop V reached
=====
  
```

```

'cu
716 DMS Titrino      OE2/239  716.0020
date 99-04-28        time 09:56  15
start V              0.0000 ml DET U *****
1.0 ml/div           dU=200.0 mV/div
  
```

```

'cu
716 DMS Titrino      OE2/239  716.0020
date 99-04-28        time 11:07  17
start V              0.0000 ml DET U *****
1.0 ml/div           dU=100.0 mV/div
  
```

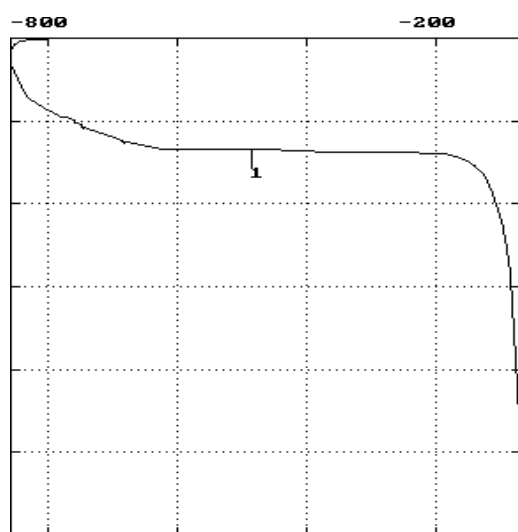


Fig. 2: Au測定の結果と滴定曲線.

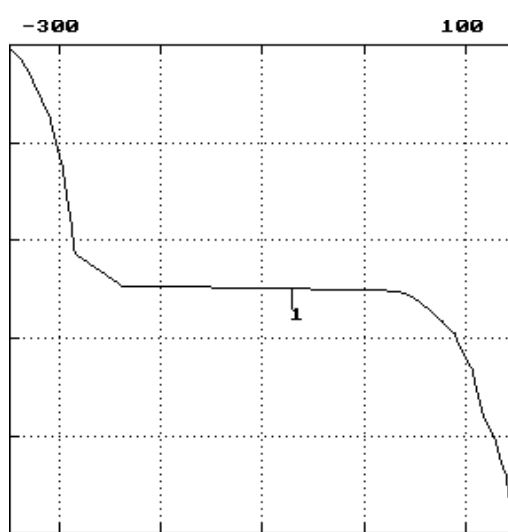


Fig. 3: Cu測定の結果と滴定曲線.

筆者

- C. Mahr, B. Seeger
Titrationsverfahren mittels Redoxverschiebung. I. Die massanalytische Kupfer- bestimmung mit Fe(II)sulfat
Fresenius Z. Anal. Chem. 171 (1959) 343–349.
- S. K. Cirkov, V. S. Romanova
Eine elektrometrische Methode ohne Kompensation zur Goldbestimmung mit Mohr'scher Salzlösung
Zh. Anal. Khim. 14 (1959) 198–201 (in Russian)
Ref.: Fresenius Z. Anal. Chem. 173 (1960) 233.
- S. Wolf
Die Bestimmung von Gold und Kupfer in galvanischen Bädern durch potentio- metrische Titration
Galvanotechnik 63 (1962) 302–304.