

# Application Bulletin

関連:

金属、電気業界

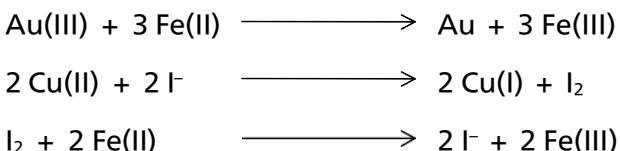
A 10

## 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 :



### 装置とアクセサリー

- 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、 $c(Fe^{2+}) = 0.1 \text{ mol/L}$ :  
500 mLのメスフラスコに、 $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6 H_2O$ 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、 $c(Cu^{2+}) = 0.05 \text{ mol/L}$  :  
500 mLのメスフラスコに、6.242 gの $CuSO_4 \cdot 5 H_2O$ 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  $pH = 4.64$  :  
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 のガラスピーカーに、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

ガラスピ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

1mL c(Fe<sup>2+</sup>) = 0.1 mol/Lは6.566 mgの金または6.355 mgの銅に相当します。

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

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

EP1 = 滴定量 (mL)

C00 = 2 (サンプル量 [mL])

C01 = 滴定液の力値

C02 = 6.566 (当量Au [mg/mL])

C03 = 6.355 (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<sub>3</sub> 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                         1
  meas.input:                   22.4 ° C
  temperature
>>stop conditions
  stop V:                      abs.
  stop V                         5 ml
  stop U stop                    OF mV
  EP                            F
  filling rate                  9 ml/min
>>statistic status:
>>evaluation EPC
  EPrecognition:               OF
  fix-EP1 at U
  pK/HNP:                      F
>>preselections
  req.ident: req.smpl          5
  size: greatest
  activate puls:               OFF
                                OFF
                                OFF
                                OFF
                                OFF
                                OFF
                                OFF
=====
```

*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

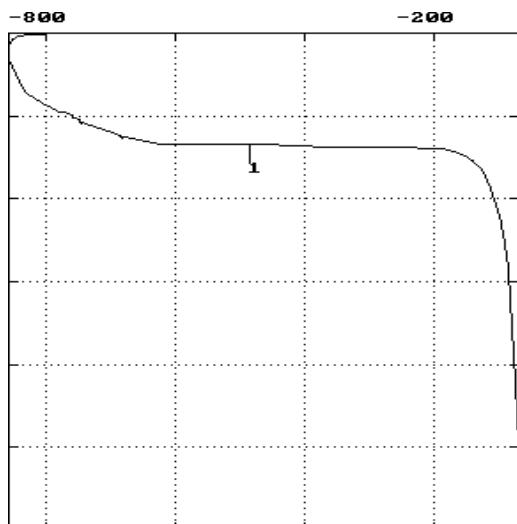


Fig. 2: Au測定の結果と滴定曲線。

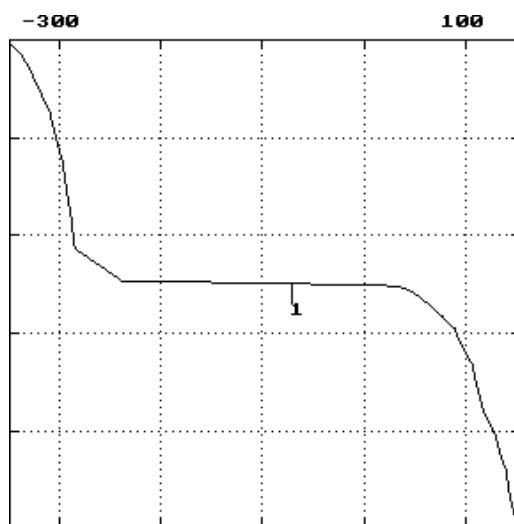


Fig. 3: Cu測定の結果と滴定曲線。

**筆者**

- C. Mahr, B. Seeger  
Titrationenverfahren 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.