く形波ポーラログラフ法によるニッケル中の微量銅の定量*

大河内 春乃，須藤 恵美子**

(1970 年 11 月 4 日受理)

微量銅の EDTA マスキング-共沈分離法の研究を行なった。銅(II) をアスコルビン酸で銅(I) に還元し、主成分元素、妨害元素などを EDTA でマスキングし、鉄(II) を共沈剤として用いることにより、銅が 100% 捕集されることを見いだした。

本分離法にく形波ポーラログラフ法を用いることにより、ニッケル中の微量銅の定量が可能である。試料 0.5 g を用いると定量下限は銅の重量重量百分率で 0.002% である。アンチモン、ビスマスが妨害する。

1 緒 言

すでにスズ、クロム、アンチモン、チタンについて EDTA マスキング-共沈分離法の研究を行ない、く形波ポーラログラフ法を併用することによって、金属中のこれら微量元素の定量が迅速容易に行なえることを示してきた^{10)~13)}。

銅(II) はアスコルビン酸またはヒドロキシルアミンを用いて還元すると銅(I) となり、後者は前者に比較し、キレート生成定数が非常に小さい。この原理はキレート滴定にも用いられており、銅の酸化還元いんぺい法となっている¹⁾。この原理に従えば、銅の EDTA マスキング-共沈分離法が可能であると考え検討を行なった。すなわち、銅(II) をアスコルビン酸で還元したのち、他元素を EDTA でマスキングし、微量の銅(I) を水酸化第一銅として共沈剤の水酸化第一鉄に共沈捕集する。その結果、良好な結果が得られた。

銅(I) は空気により容易に酸化されるため、キレート滴定の場合は空気をさえぎって滴定している¹⁾。共沈分離法の場合も還元性ふんい気が必要となり、そのためには共沈剤として鉄(II) を用いることにより解決することができた。非結晶性沈殿などによる微量元素の吸着、共沈についての基礎的検討はまだほとんどされておらず¹⁴⁾、本法の共沈機構については明らかではない。

銅の共沈に関する研究には、坂本らのビスマスオキシ

ン塩による共沈²⁾、氏平のジチゾン共沈法³⁾、ジチオ-β-イソインジゴ共沈法⁴⁾、米窪の水酸化アルミニウムによる共沈⁵⁾、その他いくつかみられる^{6)~9)}が、多くは同時に数種の元素について共沈現象を調べたものであり、銅のみの共沈の研究^{25)~7)}は少ない。実用分析に用いているのは坂本らの研究²⁾のみである。

本分離法に 1N 塩酸を支持塩とするく形波ポーラログラフ法を併用することにより、ニッケル中の微量銅の定量を容易に迅速に行なうことができる。試料採取量を 500 mg で検討を進めたが、200 ml の遠沈管で 1.5 g まで試料処理ができ、その場合はさらに定量下限を下げる事が可能である。

2 試薬および装置

標準銅溶液 (1 mg/ml) : 金属銅はく (Johnson Matthey 製, 99.999%) 1.00 g を水と硝酸 10 ml に加熱溶解し、冷却後水を加え 1 l とする。この溶液を 10.0 μg Cu/ml の 0.1N 硫酸溶液に希釈して使用した。

鉄(II) 溶液 (35 mg/ml) : 電解鉄 (99.9%) 7.00 g を 3N 硫酸 95 ml に溶解し、水を加え 200 ml とする。

ニッケル溶液 (50 mg/ml) : ニッケルスポンジ (Johnson Matthey 製, 99.99%) 10.00 g を水と硝酸 45 ml に加熱溶解し、過塩素酸 50 ml を加え白煙を生ずるまで加熱する。冷却後水に溶解し 200 ml とする。

EDTA 溶液 : 二水塩二ナトリウム塩の 10% 溶液とする。

使用した装置は前報と同じである。

ポーラログラフ測定条件は、く形波電圧 20 mV, 増幅器感度 1/10, 記録計感度 0.060 μA/mm, 時定数 12, ゲート 2~7 で除酸素することなく、室温で測定した。電極特性は $m=2.42 \text{ mg/sec}$ (開回路), $t=3.50 \text{ sec}$ (閉回路, $-0.25 \text{ V vs. Hg pool}$)。

* EDTA マスキング-共沈分離法による微量分析の研究 (第 5 報)。前報は大河内春乃, 須藤恵美子: 本誌, 19, 659 (1970)

** 金属材料技術研究所: 東京都目黒区中目黒 2 丁目

3 分析操作

試料 0.1~0.5 g をコニカルベーカー (100 ml) に採取し、硝酸 10 ml と水を加え加熱溶解し、60% 過塩素酸 3 ml を加え白煙を生ずるまで加熱する。冷却後、少量の水に溶解し、容量 200 ml の遠沈管に移す。アスコルビン酸を葉さじの小さじ山盛り 1 杯 (ca. 400 mg) を加え、鉄(II) 溶液 2 ml および EDTA 溶液を試料採取量に応じ 6.5~32 ml を加え、さらに水を加え約 100 ml とする。4M 水酸化ナトリウム溶液を滴加し、沈殿生成時より約 2 ml 過剰に加える。沈殿は約 2700 rpm で 5 分間遠心分離を行ない、上澄み液を捨て、水約 100 ml を加え、よくかき混ぜて沈殿を洗浄し、5 分間遠心分離を行なう。上澄み液を捨て、沈殿を 1N 塩酸溶液に溶解し、アスコルビン酸を約 400 mg 加え、25 ml メスフラスコ中に定容とする。溶液の一部を電解セルに移し、室温で -0.10V から -0.40V vs. Hg pool までポーログラムを記録する。検量線も同時に測定する。検量線の作成には、水に標準銅溶液と 60% 過塩素酸約 3 ml 加えた溶液に関し、EDTA を加えず全操作を通して行なう。

4 理論的考察

4.1 主成分のマスキング

銅の EDTA マスキング-共沈分離法においては共沈剤に鉄(II) を使用している。鉄(II) のキレート生成定数は $10^{14.33}$ でかなり大きな値を持つ。そのため試料元素のキレート生成定数と鉄(II) のキレート生成定数の差が小さい場合は、EDTA の一部が鉄(II) をマスキングし、試料元素の一部が脱マスキングされることになる。そこで、本条件において、試料元素の脱マスキングと共沈剤の鉄(II) のマスキングの程度について計算を行なった。その結果を Fig. 1 に示す。計算式は次式のとおりである。

EDTA と 1 対 1 の錯塩を生成する場合、

$$\frac{[\text{MEDTA}]}{[\text{M}][\text{EDTA}]} = K_M \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$\frac{[\text{FeEDTA}]}{[\text{Fe}][\text{EDTA}]} = K_{\text{Fe}} \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$[\text{MEDTA}] + [\text{M}] = a \quad \dots\dots\dots (3)$$

$$[\text{FeEDTA}] + [\text{Fe}] = b \quad \dots\dots\dots (4)$$

ただし、M: 試料金属イオン、 K_M , K_{Fe} : 試料金属および鉄(II) の EDTA キレート生成定数、a: 試料採取量、b: 鉄(II) 量

Fig. 1 Demasking of sample elements

— [Ni]; ---- [Fe]; a: $10^{-2}M$; b: $10^{-3}M$

$[\text{M}]/[\text{Fe}] = r$ とおくと、(1)~(4) 式より、

$$[\text{M}] = \frac{b \cdot r \cdot \frac{K_M}{K_{\text{Fe}}} - a}{\frac{K_M}{K_{\text{Fe}}} - 1} \quad \dots\dots\dots (5)$$

$$[\text{Fe}] = \frac{b \cdot r \cdot \frac{K_M}{K_{\text{Fe}}} - a}{r \left(\frac{K_M}{K_{\text{Fe}}} - 1 \right)} \quad \dots\dots\dots (6)$$

EDTA は試料採取量と当量よりやや過剰 ($\sim 10^{-4}M$) 加えるので、

$$[\text{FeEDTA}] + [\text{MEDTA}] + [\text{EDTA}] = a + 10^{-4} \quad \dots\dots\dots (7)$$

キレート生成定数がいずれも大きいので $[\text{EDTA}] \div 0$ と考えられる。ゆえに、

$$r = \frac{1}{2b \cdot \frac{K_M}{K_{\text{Fe}}}} \left\{ \left(a - b - 10^{-4} \frac{K_M}{K_{\text{Fe}}} + 10^{-4} \right) \pm \sqrt{\left(a - b - 10^{-4} \frac{K_M}{K_{\text{Fe}}} + 10^{-4} \right)^2 + 4a \cdot b \cdot \frac{K_M}{K_{\text{Fe}}}} \right\} \quad \dots\dots\dots (8)$$

以上の結果より K_M/K_{Fe} が 10^4 程度以上が望ましいことがわかる。それ以下の場合でも定量条件を検討することにより定量は可能と思われる。以上の結果より、試料元素としてニッケル ($K_{\text{Ni}}/K_{\text{Fe}} = 10^{4.3}$) を選択し検討を進めた。

4.2 第3元素のマスキング

試料中に微量含まれる元素のマスキングについて検討を行なった。

試料元素はほとんど 100% マスキングされ、残りの

EDTA ($\sim 10^{-4}M$) が鉄(II) と第3元素によりわからあうと考えると, 上式のMを第3元素イオン, (7) 式を次式とすることにより計算できる.

$$[\text{MEDTA}] + [\text{FeEDTA}] = 10^{-4} \quad \dots\dots\dots (9)$$

この場合, (8) 式は次のようになる.

$$r = \frac{1}{2b \cdot \frac{K_M}{K_{Fe}}} \left\{ \left(a \cdot \frac{K_M}{K_{Fe}} - b - 10^{-4} \frac{K_M}{K_{Fe}} + 10^{-4} \right) \pm \sqrt{\left(a \cdot \frac{K_M}{K_{Fe}} - b - 10^{-4} \frac{K_M}{K_{Fe}} + 10^{-4} \right)^2 + 4a \cdot b \cdot \frac{K_M}{K_{Fe}}} \right\} \quad \dots\dots\dots (10)$$

以上の結果を Fig. 2 に示す. 第3元素量が 10^{-6} , $10^{-7}M$ のときは K_M/K_{Fe} は 10^3 以上あれば 99% 以上マスキングされるが, $10^{-5}M$ 程度存在する場合は K_M/K_{Fe} が 10^4 以上あることが望ましいことがわかる. 高純度金属の場合は不純物元素は $10^{-6}M$ 以下と考えられ, く形波ポーラログラフを併用する場合, 元素によってはキレート生成定数が 10^2 程度の違いでもじゅうぶん妨害を除去できるものと考えられる.

Fig. 2 Masking of trace elements

— M: 10^{-6} , $10^{-7}M$; ---- M: $10^{-5}M$; a: $10^{-6}M$; b: $10^{-3}M$

5 検討実験

5.1 共沈条件

銅 (I) は空气中で容易に酸化されるため, 還元性ふんいが必要となる. しかし, EDTA が存在し, かつ沈殿時の溶液のアルカリ性は酸化促進条件となる. 種々検討の結果, 共沈剤として還元性の物質を用いると銅 (I) の EDTA マスキング-共沈分離法が可能となるこ

とを見いだした. すなわち, 鉄 (II) を共沈剤として使用した.

5.1.1 鉄(II) 量の影響 ニッケル 500 mg に銅 20 μg を添加し, アスコルビン酸とニッケルと当量よりやや過剰の EDTA 溶液 32 ml を加える. 共沈剤として鉄(II) を 10 mg から 100 mg まで変化して加えた場合の銅の共沈状態を検討した. 結果は Fig. 3 に示すように 40 mg 以上で一定値を示した. 一方, EDTA 溶液をさらに 2 ml 過剰に加えた場合は鉄(II) 70 mg 以上で一定値を示した. このことは, EDTA の過剰が銅(I) および鉄(II) の酸化促進および鉄(II) のマスキングによる共沈剤の減少などを起こすことを示している. 以上の結果より, EDTA はニッケルと当量よりやや過剰を加えることとし, 鉄(II) を 70 mg 使用することにした.

Fig. 3 Effect of iron(II) on the coprecipitation of copper

Ni: 500 mg; Cu: 20 μg ; 10% EDTA: —○— 32 ml, —×— 34 ml

5.1.2 EDTA 量の影響 前述のように, EDTA 量が共沈率に与える影響は大きい. そこで EDTA の許容量について検討した. ニッケル 500 mg に銅 20 μg を加え, 鉄(II) 70 mg を使用した場合は, Fig. 4 に示すように, EDTA 溶液を当量より約 2 ml 過剰に加えても影響を与えないが, それ以上では急激に共沈率は低下する. 鉄(II) 50 mg を使用した場合はニッケル量と当量よりやや過剰の 32 ml では共沈率の低下はみられないが, それ以上では共沈率は低下する.

一方, ニッケル 0 mg の場合, すなわち銅 20 μg を水で希釈した溶液については, 鉄(II) 70 mg 用いても

Fig. 4 Effect of EDTA on the coprecipitation of copper

Fe: —○— 70 mg, —×— 50 mg, —●— 70 mg; Ni: —○—, —×— 500 mg, —●— 0; Cu: 20 μ g

EDTA 量の影響は非常に多く、EDTA 溶液 1 ml 加えても共沈率は低下する。

以上の結果、ニッケル共存の場合は、鉄(II) 70 mg 用いれば EDTA 溶液 2 ml 過剰が許容され、これは実験操作上じゅうぶん取りうる精度と思われ問題はない。

5.1.3 水酸化ナトリウム量の影響 EDTA が存在しアルカリが過剰になることは、銅(I)、鉄(II)の酸化を促進し共沈率を低下させることになる。そこでアルカリの影響について検討を行なった。アルカリとしては 4M 水酸化ナトリウム溶液を使用した。

ニッケル 500 mg に銅 20 μ g を加え、共沈剤の鉄(II)を 40, 50, 70 mg 加えた場合について検討した。その結果を Fig. 5 に示す。Fig. 5 に示すように鉄(II) 70 mg 使用した場合は沈殿生成時より過剰 10 ml 加えても共沈率の低下はみられないが、鉄(II) 50 mg の場合は過剰 8 ml で若干共沈率が低下している。鉄(II) 40 mg の場合はアルカリの影響が非常に大きく急激に共沈率は低下した。

以上の結果より、鉄(II) 70 mg を用いればアルカリの許容量も非常に大きく問題ないことがわかった。実際の分析においては沈殿生成時より過剰 1~2 ml 加えることにした。

5.1.4 沈殿時の温度の影響 溶液温度が銅(I)、鉄(II)の酸化に影響を与えることが考えられたので、その点について検討を行なった。結果は Table I に示すように室温から 100°C まで変化させてもなんら影響のないことがわかった。

Fig. 5 Effect of sodium hydroxide on the coprecipitation of copper

Fe(II): —○— 70 mg, —×— 50 mg, —●— 40 mg; Cu: 20 μ g

Table I Influencing factors

Factor	Range	Result
Precipitating temperature	24~100°C	Constant
Amount of ascorbic acid { grav. polaro.	100~800 mg 200~1000 "	" "
Elapsing time after addition of EDTA	0~60 min	"
Amount of sample taken	0~1500 mg	"

5.1.5 沈殿時のアスコルビン酸量の影響 銅(II)の還元を使用するアスコルビン酸量について検討を行なった。ニッケル 500 mg に銅 20 μ g を加え、アスコルビン酸を 100~800 mg まで変化して加えた。結果は Table I のとおり、検討範囲でなんら影響のないことがわかった。しかし、アスコルビン酸 100 mg の場合は、鉄(II)の操作中の酸化が他の場合に比較して多い。この点を考慮すると、200 mg 以上あることが望ましい。実際には薬さじの小さじ山盛り 1 杯 (ca. 400 mg) 入れることにした。

5.1.6 EDTA 添加後の放置時間の影響 銅(II)をアスコルビン酸で還元後、EDTA 溶液を加えて放置した場合、銅(I)の空気酸化が考えられたので、その点について検討を行なった。結果は Table I に示すように 0~60 分の検討範囲ではなんらの影響のないことがわかった。このことは EDTA 添加後の溶液の酸度が約 0.4 N 過塩素酸であり、この程度の酸量があれば、EDTA が存在しても鉄(II)、銅(I)の酸化はそれほど速くないことを示している。

5.1.7 試料採取量の影響 ニッケル 500 mg で検討を行ってきたので, 試料採取量を少なくした場合と多くした場合について検討を行なった. その結果, Table I に示すように, 0~1500 mg の検討範囲でなんらの影響もないことを示している. 使用した EDTA 量はいずれもニッケル量と当量よりやや過剰である.

5.2 ポーログラフ測定条件

5.2.1 アスコルビン酸量の影響 ポーログラフ測定時に, 共沈剤の鉄が共存する. 鉄は 2 価として加えるが操作の途中で一部が酸化されるので, ポーログラフ測定時にアスコルビン酸を加える. そこでアスコルビン酸を 200~1000 mg まで変化して加えたところ, Table I に示すとおり 検討範囲 において 影響がみられなかった. 実際の分析の場合は, 葉さじの小さじ山盛り 1 杯 (ca. 400 mg) を加えることにした.

5.2.2 溶液の安定性 ポーログラフ測定溶液はアスコルビン酸, 鉄(II) などを含み, これらが時間とともに空気酸化される. それと同時に銅(I) も酸化されるため波高に影響を与える. そこで放置日数による波高の影響を調べたところ, Fig. 6 に示す結果を得た. 銅のピークが減少するとともに複雑なポーログラムが得られる. 以上の結果より, 安定時間は 1 日以内であることがわかった.

Fig. 6 Effect of elapsing time on sample solution
Cu : 20 μ g

5.2.3 鉄量の影響 沈殿操作を行ない, 鉄を 0~100 mg まで変化させて加えた場合の影響を調べた. 操作途中一部の酸化された鉄はアスコルビン酸で還元を行なった. 結果は Fig. 7 に示す. 鉄量 0 mg の場合は他に比較し高値を与えているが, それ以外は一定値を示している. 実際の分析の場合は検量線の作成の場合にも試料の場合と同量の鉄を添加すれば問題はない.

Fig. 7 Effect of iron(II) on the peak height of copper
Cu : 20 μ g

5.2.4 妨害元素の影響 沈殿分離操作により分離されず, かつピーク電位の点よりも妨害が考えられるアンチモン(III) とビスマスについて検討を行なった. 結果は Table II に示すとおり, 銅 20 μ g の場合, アンチモン 10 μ g, ビスマスは 50 μ g 以上で妨害している.

Table II Effect of antimony and bismuth
(Cu added: 20 μ g, 9.9 cm)

Ions	Added (μ g)	Peak height(cm)
Sb(III)	5	9.9
	10	10.1
	20	10.1
	30	10.2
Bi	20	9.9
	40	9.9
	50	9.7
	60	9.1

Table III Reproducibility
(for synthetic sample: Cu 0.0040%)

Ni taken (g)	Cu found (%)
0.500	0.0039
	0.0040
	0.0041
	0.0040
	0.0041
	0.0040
	0.0039
	0.0039
Average	0.0040
Standard deviation	0.00008 ₄
Coefficient of variation	2.1%

6 くりかえし精度

本法のくりかえし精度を求めるために、ニッケル 500 mg に銅 20 μ g を添加した 0.0040% の合成試料について 8 回のくりかえし精度を求めた。結果は Table III に示すように平均値 0.0040%, 変動係数 2.1% を得た。(1970 年 10 月 13 日, 本会第 19 年会において発表)

文 献

- 1) 上野景平: “キレート滴定”, p. 177 (1967), (南江堂).
- 2) 坂本武志, 中嶋俊夫, 福田克顕, 水池 敦: 本誌, **19**, 1218 (1970).
- 3) 氏平祐輔: 同上, **14**, 399 (1965).
- 4) 氏平祐輔, 仁木栄次: 日化, **87**, 620 (1966).
- 5) 米窪達雄: 同上, **84**, 502 (1963).
- 6) A. K. Babko, S. V. Radzikovskaya: *Zavodsk. Lab.*, **22**, 1271 (1956); *Chem. Abstr.*, **51**, 11164 (1957).
- 7) J. D. Hem, M. W. Skougstad: U. S. Geol. Survey, Water-Supply Paper, No. 1459-E, 95 (1960); *Chem. Abstr.*, **55**, 12710 (1961).
- 8) T. Tarantelli, G. Prantooni, G. Saini: *Chem. Abstr.*, **59**, 13379 (1963).
- 9) V. T. Chuiko, A. U. Mamenko: *ibid.*, **55**, 21220 (1961).
- 10) 須藤恵美子, 小川春乃: 金属誌, **28**, 421 (1964).
- 11) 須藤恵美子, 大河内春乃: 本誌, **18**, 501 (1969).
- 12) 大河内春乃, 須藤恵美子: 同上, **18**, 1376 (1969).
- 13) 大河内春乃, 須藤恵美子: 同上, **19**, 659 (1970).
- 14) 氏平祐輔: 同上, **16**, 3 (1967).

☆

Determination of microamounts of copper in nickel by square wave polarography. (Study of micro-analysis by EDTA masking-coprecipitation method. V.) Haruno OKOCHI and Emiko SUDO (National Research Institute for Metals, Meguro-ku, Tokyo)

Microamounts of copper were collected completely as hydroxide precipitate by reducing with ascorbic acid and by using reducing iron(II) as a coprecipitant. The recommended analytical procedure was as follows. Less than 0.5 g of a sample was dissolved in nitric acid and heated to fumes with about 3 ml of perchloric acid. It was taken up with water and about 400 mg of ascorbic acid and EDTA, which was slightly in excess of the equivalent to the sample taken, were added. After an addition of 70 mg of Fe(II), sodium hydroxide was added to complete precipitation. The precipitate was centrifuged in a 200 ml tube for 5 min with *ca.* 2700 rpm. It was washed once with water and dissolved in 1 N HCl. About 400 mg of ascorbic acid was added, and the volume was made up to 25 ml with 1 N HCl. The polarogram was recorded over the range from -0.10 V to -0.40 V *vs.* Hg pool. The working curve was prepared by carrying through the whole procedure without an addition of EDTA on the standard series of copper solution added with about 3 ml of perchloric acid. Antimony and bismuth interfered. The lower limit of determination was 0.0002%. The sensitivity of the method would be raised by increasing the amount of sample to more than 0.5 g.

(Received Nov. 4, 1970)

☆

☆