

## 白金族元素の高精確定量に向けたキレート滴定の定量性評価

Quantitative evaluation of chelatometric titration for accurate determination of precious metal elements.

佐藤 恒紀

指導教員 上本 道久

明星大学 理工学部 環境科学系

キーワード：白金族元素, パラジウム, キレート滴定, 信頼性, 指示薬

### 1. 緒言

白金族元素は現代社会において必要不可欠なものになっている。これらの元素群は融点が高く、耐熱性、耐蝕性に優れ、触媒活性をもつという性質から自動車用排ガス触媒、電子部品、医薬品(特に抗がん剤)など多様な分野で用いられる。しかし、白金族は一次供給源となる鉱山がごく限られた国の特定地域に偏っているため、循環利用は不可欠と言われている。また、希少金属で用途が広いことから、取引における価格が高く(約 4 千円~g)(2023/10/20 参照)。これらのことから高精確な有効数字の多い分析値が要求される。

このような背景から本研究では、白金族元素の一つであるパラジウムの高精確定量を目指した。数多いパラジウムの分析法の中で滴定分析は、同じ量の標準と当量的に反応する体積を測定する一次比率方法として高精確な定量値が期待できる。これに比べ、機器分析法で求められる分析値の有効数字は通常 1~2 桁である。これは光分析では光量を光電変換素子で電気信号に変換・増幅して測定するため、変換の定量性に原理的に多くの桁数が期待できないということ、相対分析のため不確かさが大きくなること、などが原因として挙げられる<sup>1)</sup>。

このようなことからキレート分析という手法を選択した。ただし、滴定分析は共存物質の影響を受

けやすいため、共存成分によって、滴定方法(直接滴定、間接滴定、逆滴定、置換滴定)や指示薬、pH を適切に選択する必要がある。現在のところ、白金族元素をキレート滴定で定量することは容易ではないとされる<sup>2)</sup>。そのため、初めにキレート滴定の定量性評価を行っている。

次に実験計画を記述する。まず  $\text{Cu}^{2+}$  で実験を行う。銅は高純度のものを用意できるため、既知の濃度の水溶液が作れるので、理論値と比較して評価することができる。そして、銅は広い pH 範囲で条件安定度定数が一定であるため、広範囲の pH 域での信頼性を評価できる。次に  $\text{Ni}^{2+}$  で実験を行う。ニッケルとパラジウムはどちらも 10 族元素であり、その化学的性質も似ている。さらに重量分析に至ってはどちらもジメチルグリオキシムを分析用試薬として用いられる。これらの理由から条件安定度定数が求められていて化学的性質も似ているニッケルを用いて実験を行う。次に  $\text{Pd}^{2+}$  を用いて実験を行い、最も高精確な定量ができる条件を見つける。最後に、実験試料を用いて実験を行う。試料としては代表的な硬ろう(高温での接合材)である銀ろうを用いて銀ろう中のパラジウムの定量を行う。

### 2. 実験

#### 2.1 試薬

試料用として  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (同仁化学)を用いた。

試料溶液調製には緩衝液(pH3, 4, 5, 8, 9, 10)を用いた。

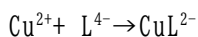
標準溶液としてはEDTA・2Na・2H<sub>2</sub>O(和光純薬, 特級)を用いた。指示薬にはPAN(同仁化学), PV(関東化学, 鹿特級)を用いた。

## 2.2 滴定

キレート滴定においては、キレート剤(EDTA)は多塩基酸のため、一般に金属イオンとの安定度はpHが高くなると増加する。一方、水溶液においてはpHが高くなると金属イオンはヒドロキソ錯体および水酸化物を生成する。よって、キレート滴定には最適なpHが金属イオンごとに存在することになる。それを記述する条件安定度定数については、本研究でターゲットとするパラジウムでは求められていない。よってまずはよく知られた二価イオンである銅イオンを用いて実験を行う。Cu<sup>2+</sup>は比較的広いpH範囲で条件安定度定数が一定であることから、pHによる影響を評価しやすい。

まず初めに今回のキレート滴定での化学反応式は下記の通りに表すことができる。

EDTAは4塩基酸でありH<sub>4</sub>Lと表記される。



ここでは、pHをこの範囲で変動させて滴定を行い、滴定値の繰返し性を評価する。さらに閾値を除いて5回程度行い、外れ値を棄却した後に平均値、平均値と調製濃度との差、標準偏差を求めて評価することにした。

また別の指示薬を用いて、色調の違いが信頼性に与える影響についても検討する。ビュレットは25mlのものを用いて常温で行った。

## 3. 実験結果と考察

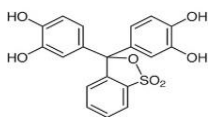


図1 PV(ピロカテコールバイオレット)の構造式

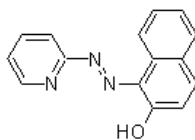
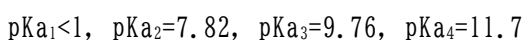
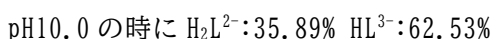
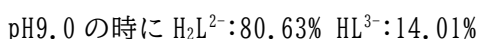


図2 PAN(ピロアゾナフトール)の構造式

図1からわかる通り、PVは多段階解離をとる。その具体的な数値を下に示す。



それぞれのpHに対する存在率を計算すると、



であった。このことからそれぞれ存在種が異なり、滴定体積の差が出たと考えられる。

図2にはPANの構造式を示した。

PANの解離定数は下記のようにになっており、影響は少ないと考える。

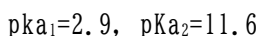


表1. 各pHでの滴定結果

EDTA溶液の体積 /ml	pH	指示薬	回数(回)	滴定体積 /ml
10	3.9	PAN	5	10.17
20	4.9	PAN	5	20.12
10	5.9	PAN	5	10.13
10	9.0	PV	5	9.85
10	10.0	PV	5	10.15

SD (%)	RSD (%)	Cu <sup>2+</sup> 濃度 /mmol L <sup>-1</sup>	調製濃度*との差 /mmol L <sup>-1</sup>
0.040	0.39	10.17	0.072
0.049	0.24	10.06	-0.039
0.049	0.49	10.13	0.028
0.064	0.65	9.85	-0.250
0.023	0.23	10.15	0.048

\*調製したCu<sup>2+</sup>の濃度: 10.10 mmol L<sup>-1</sup>

## 4. 参考文献

- 1) 上本道久: “分析化学実技シリーズ応用分析編 6 環境分析”, (2012), (共立).
- 2) 上野景平: “キレート滴定”, (1989), (南円堂).