

ノ ー ト

塩化物イオンと共存するパラジウム(II)の金めっき白金電極を用いた電位差滴定

江 藤 元 則*

(1985 年 7 月 29 日受理)

1 緒 言

パラジウムのヨウ化カリウムによる滴定法についてはこれまでに多くの報告がある^{1)~8)}。著者は先に硫酸溶液中での金電極を用いる電位差滴定法について報告した⁴⁾。この方法では、共存する塩化物イオンが滴定に影響を及ぼすため、硫酸を加えた後硫酸の白煙を発生させて塩化物イオンを完全に除去する必要がある。そこで、著者はより簡便な方法として、塩化物イオン共存下で滴定できる電位差滴定法について検討した。

塩化物イオン共存下でのヨウ化カリウムによる電位差滴定法については、これまでに幾つかの応用例が報告されている^{5)~8)}。Barabas らは白金パラジウム合金を王水で溶解し、蒸発乾固した後水で可溶性塩類を溶解して、白金電極を用いる電位差滴定法によってパラジウムを定量している⁵⁾。しかし、この方法では共存する塩化物イオンの影響により電位変化が乱れ、十分な精度を得ることができなかった。そこで、著者は白金上に金をめっきした電極を用いて滴定を行ったところ、安定な電位変化が得られ、かつ十分な精度が得られたので報告する。

2 実 験

2.1 試 薬

パラジウム標準溶液：金属パラジウム (99.9%) 0.4 g を王水 (1+1) 20 ml に溶解し、水で 1 l とする。このパラジウム濃度は 0.4 mg/ml である。

ヨウ化カリウム標準溶液：ヨウ化カリウム 3.23 g を水に溶解して 1 l とし、パラジウム標準溶液を用いて電位差滴定法で標定したものを用いた。

その他の試薬はすべて市販特級試薬をそのまま使用した。

2.2 装 置

電位差滴定装置：平沼製作所製レポーティングタイト

レータ COMTITE-7 を使用した。

指示電極：白金電極上に金をめっきした電極を使用した。電極上への金めっきは、著者の事業所で製造している酸性純金めっき液 N-40 を用いて液温 65°C、電流密度 0.5 A/dm² で 3 分間行った。この金めっき層の厚みは 0.4 μm であった。

参照電極：平沼製作所製飽和硫酸水銀(I) 電極 (MS-44) を使用した。

2.3 滴定操作

容量 200 ml のビーカーに試料溶液（パラジウムとして約 10 mg 程度）を採取し、水浴上で蒸発乾固し、硫酸 (1+4) 1 ml と水 10 ml を加え水浴上で加熱溶解する。冷却後、水で液量を約 150 ml に希釈し、0.02 M ヨウ化カリウム標準溶液で滴定する。

3 結 果

3.1 電極の比較

硫酸溶液中での電位差滴定法で使用した金電極、白金電極及び白金上に金をめっきした電極の電位差滴定曲線を Fig. 1 に示した。金電極及び白金電極の場合には、共存する塩化物イオンの影響で電位変化が乱れ、再現性の良い結果が得られなかった。これに対し、白金上に金をめっきした電極では、非常に安定な電位変化が得られ再現性も良好であった。このめっき電極により安定な電位変化が得られる原因については明らかではないが、電極

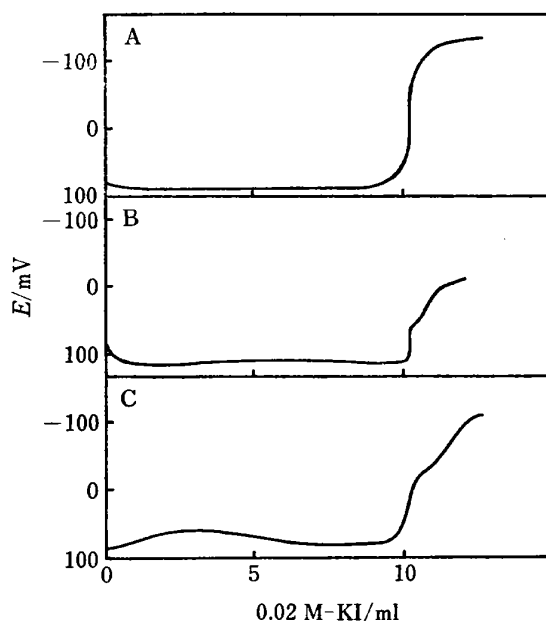


Fig. 1 Potentiometric titration curve for palladium

A : gold-plated platinum electrode, B : platinum electrode, C : gold electrode; Solution : 150 ml, containing 10 mg of palladium

* 日本エンゲルハルド(株)市川研究所 : 272 千葉県市川市中国分 3-19-3

上に金をめっきすることで電極表面が金属電極の場合に比べてより活性になることが一つの要因であると考えられる。又、パラジウム標準溶液を用いて5回分析し繰り返し精度を求めた結果、相対標準偏差で0.12%であった。

3.2 塩酸の影響

パラジウム標準溶液を用いて2.3の操作に従って調製した溶液（パラジウムとして10 mg 程度）に塩酸を0.05~1.0 ml 添加して、電位変化及び滴定量に及ぼす影響を調べた。その結果、この範囲内では安定な電位変化が得られ、Table 1 に示すように、滴定量にも変化はなかった。しかし、塩酸濃度の増加に伴い生成したヨウ化パラジウム沈殿の粒径が大きくなり、電極上への付着も著しくなった。これにより、電極の劣化が促進されるため、塩酸濃度は極力低いほうが良いと考えられる。

Table 1 Effect of hydrochloric acid

12 M HCl added/ml	Titration volume/ml	12 M HCl added/ml	Titration volume/ml
0	10.39	0.40	10.37
0.05	10.37	0.70	10.35
0.10	10.37	1.00	10.39

Number of analysis: 2; solution, 150 ml, containing 10 mg of palladium

3.3 共存イオンの影響

パラジウム 10 mg を含む溶液に各種のイオンを共存させて、パラジウムの定量に及ぼす影響について調べた結果を Table 2 に示した。銅(II)、ニッケル(II)、鉄

Table 2 Effect of foreign ions on palladium determination

Metal ion	Metal ion added/mg	Pd found/mg
None		10.06
Cu(II)	10	10.03
Ni(II)	10	10.04
Fe(III)	10	10.07
Pt(IV)	5	10.07
	10	10.03
Ir(III)	5	10.10
	10	10.09
Rh(III)	5	10.05
	10	10.05
Au(III)	10	10.03†
Ag(I)	5	10.10††

Pd: 10 mg. † Gold(III) ion was separated by solvent extraction with methylisobutylketone. †† Silver(I) ion was separated as silver chloride.

(III)、白金(IV)、イリジウム(III)、ロジウム(III)は、10 mg 共存しても滴定量に変化はなかった。ヨウ化カリウムによる電位差滴定では、銀(I)、金(III)が影響することが知られているが、金(III)は1 M 硝酸-1 M 塩酸混液からメチルイソブチルケトンで抽出除去し、水相を蒸発乾固した後2.3の操作に従って滴定することにより影響を除くことができた。又、銀(I)は塩化銀として分別することによって影響を除くことができた。

3.4 電極の再生方法

同一電極で200回程度滴定を行うと、電極表面上へのヨウ化パラジウム沈殿の付着などの原因により、正常な電位変化を示さなくなる。そこで、電極を初期の状態に復帰させるために、目の細かいサンドペーパーで電極を磨いて、ヨウ化パラジウム沈殿を完全に除去した後、再度白金上に金をめっきした。この電極を用いてパラジウム標準溶液を滴定したところ、安定な電位変化が得られ、5回の分析の繰り返し精度は相対標準偏差で0.10%と初期の状態とほぼ同じであり、かつ再生後200回程度の滴定が可能であった。このことから、この方法により劣化した電極を再生できることが分かった。

3.5 実試料の分析

本法をテトラクロロパラジウム酸ナトリウム溶液と先の報告⁴⁾で用いた0.5%パラジウムカーボン触媒の分析に適用した。

テトラクロロパラジウム酸ナトリウムの分析では、試料溶液を直接水で希釈して滴定を行った。又、パラジウムカーボン触媒の分析では、試料を電気炉中で灰化した後、パラジウムを王水で溶解し2.3の操作に従って滴定した。Table 3 にその分析結果を示したが、【本法による分析結果はヨウ化カリウム重量法⁹⁾の値とよく一致

Table 3 Analytical results

Sample name	This method, %	Other method†, %
Na ₂ PdCl ₄ solution		
83238	16.02	16.04
83242	16.02	16.01
83245	16.00	15.98
84004	16.00	15.99
Palladium carbon		
352	0.503	0.501
354	0.502	0.503
356	0.502	0.500
358	0.505	0.507

† Gravimetric method using potassium iodide. Number of analysis: 2

した。

4 結 語

金電極を用いる電位差滴定法では共存する塩化物イオンがパラジウムの定量に大きな影響を及ぼすため塩化物イオンを除去する必要があったが、本法では塩化物イオン共存下での滴定が可能である。

文 献

- 1) G. H. Ayres : *Anal. Chem.*, **25**, 1622 (1953).
- 2) R. H. Atkinson, R. N. Rhoda, R. G. Lomell : *Analyst* (London), **80**, 838 (1955).
- 3) R. N. Rhoda, R. H. Atkinson : *Anal. Chem.*, **28**, 535 (1956).
- 4) 江藤元則, 成松恭二, 長井貞男 : 分化, **34**, T113 (1985).
- 5) S. Barabas, J. Uinaric : *Anal. Chem.*, **36**, 2365 (1964).
- 6) E. Siska : *Hung. Sci. Instr.*, **33**, 13 (1975).
- 7) V. A. Kimstach, T. F. Uflyand, K. N. Bagdasarov : *Zavod. Lab.*, **50**, 6 (1984).
- 8) B. Schreiber : *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **278**, 343 (1976).
- 9) 日本化学会編 : “新実験化学講座” 第9巻, p. 361 (1976), (丸善).

☆

Potentiometric titration of palladium(II) in the presence of chloride ion using gold-plated platinum electrode. Motonori Ero (Ichikawa Laboratory, Nippon Engelhard L.T.D., 3-19-3, Nakakokubun, Ichikawa-shi, Chiba 272)

Determination of palladium in the presence of chloride ion was studied by the potentiometric titration method. A gold-plated platinum electrode was used as the indicator electrode. The recommended procedure is as follows : Place the sample solution into a 200 ml beaker. Evaporate it to dryness on a water bath. Add 1 ml of hydrochloric acid (1+4) and water, and then dissolve it on a water bath. After cooling, dilute it to about 150 ml with water and titrate it with 0.02 M potassium iodide solution. This method was applied to the determination of palladium in the sodium tetrachloropalladate solution and the palladium carbon as catalyst. The results are in good agreement with the values obtained by the gravimetric method using potassium iodide, and the relative standard deviation is less than 0.5%.

(Received July 29, 1985)

Keyword phrases

potentiometric titration of palladium(II) with potassium iodide; determination of palladium in catalyst and sodium tetrachloropalladate; gold-plated platinum electrode.

ジンコンを用いるガリウム(III)の 吸光光度定量法の改良

森 逸男^⑨, 藤田芳一, 藤田絹子,
川辺博司, 越山陽三, 田中 毅,
古川 綾, 中村智子*

(1985 年 9 月 17 日受理)

1 緒 言

ガリウムの吸光光度定量法には, ローダミン B^{1)~3)}, マラカイトグリーン⁴⁾, オキシシン⁵⁾, ピリジルアゾナフトール (PAN)⁶⁾, ガリオン⁷⁾⁸⁾ などが利用されているが, 大半は抽出操作を必要とし, 簡便迅速性に欠ける。Gomez ら⁹⁾ はホルマジル化合物であるジンコンを用いて pH 6 付近でのガリウムとの呈色を吸光光度定量しているが, 著者らは非イオン性界面活性剤を共存させることにより酸性域で呈色し, アルミニウムの妨害も少ないことを見いだした。

2 実 験

2.1 装置と試薬

吸収スペクトル, 吸光度の測定には島津 UV-240 型分光光度計を, pH の測定には日立堀場 F-7AD 型ガラス電極 pH メーターを使用した。ジンコン溶液 (1.0×10^{-3} M) はメルク製ジンコンよりメタノール溶液を調製した。ガリウム溶液 (5.0×10^{-4} M) は三津和化学製金属ガリウム (99.999%) を塩酸で加熱溶解し, 使用に先立ち水で希釈, 調製した。界面活性剤としては非イオン性の Tween 20 (日本油脂製 LT-221), Tween 40, 60, ポリビニルアルコール (PVA, $n=500$), ポリビニルピロリドン (PVP), ゼラチン, トリトン X-100 の各 1.0 % 水溶液, 又陽イオン性の 1.0×10^{-2} M 塩化セチルピリジニウム (CPC) の 20 % メタノール溶液, 陰イオン性のラウリル硫酸ナトリウム (SLS) の 1.0 % 水溶液をそれぞれ使用した。緩衝液には 2.0×10^{-2} M 塩酸-酢酸ナトリウム溶液を用いた。なお試薬はすべて試薬特級品又は精製した一級品を用いた。又, 水は脱イオン水を使用した。

* 大阪薬科大学 : 580 大阪府松原市河合 2-10-65