

# 迅速分析方法の開発研究

有泉直子・上條幹人

## Studies on the Rapid Analysis Method of Platinum in Platinum Alloy

Naoko ARIIZUMI and Mikito KAMIJO

### 要 約

貴金属業界における品質管理への応用を目的として、白金-パラジウム合金中の白金を、迅速かつ簡易に分析する方法を試みた。白金は貴金属のため、分解が容易ではないが、テフロン密閉容器及び家庭用電子レンジの使用により、少ない酸量(2 ml)で短時間(3 min, 500W)に、損失なく分解できた。定量法は、比較的安価なフレイム原子吸光分析法(以後、単にAASと略す)を用い、パラジウム共存下で、白金を直接分析した。この測定値を高周波プラズマ発光分析(以後ICPと略す)での値と比較したところ、4試料中1試料を除いて誤差2%以内で白金含有量を求めることができた。

### 1. はじめに

自社内で、専門技術者をおかずに、品質管理を行うためには、迅速且つ簡便な分析法が望まれる。

白金の代表的な定量法である重量法(塩化アンモニウム沈澱法)<sup>1)2)</sup>は、原則論では最も正確度の高い定量法とされる。しかし、沈澱の不完全な生成及び再溶解による損失、他元素の共沈による増量などから生じる誤差が大きいことが少なからずあるため、常に必ずしも正確度が高いとはいえない<sup>3)</sup>。また、試料分解時に硝酸が残存すると沈澱生成が不完全になる<sup>1)</sup>ことから脱硝操作が必要となり、さらに沈澱の生成、焼成などの一連の操作には時間がかかる。このような長時間と熟練を要する湿式分析と比べて、機器分析では一般に簡便な操作により定量値が得られる。しかし、パラジウムが妨害するような定量法<sup>4)5)</sup>では、パラジウムの分離除去が不可欠となる。パラジウムの分離には、沈澱分離<sup>6)7)8)</sup>、溶媒抽出<sup>9)10)</sup>、イオン交換分離<sup>11)12)13)</sup>などがあるが、白金とパラジウム両錯塩が、分離操作中に配位子、酸化数の変化を起こし完全な分離が困難なことが多い<sup>6)</sup>。また、溶媒抽出に用いる有機溶媒は作業者にとって概して有害であり、これの廃棄も問題となる。

よって、本研究では、普及しやすい安価な機器を用い且つ、パラジウムを分離せずに、王水分解試料から即、白金を直接定量できる方法の開発を

試みた。この主旨に沿って当初、最も安価な吸光光度法を用い、パラジウムの影響を最小限にするような条件で定量を試みたが、定量値の誤差を改善できなかった。そこで今回は、ICPや蛍光X線分析などに比べて、比較的普及しやすいAASを用いてパラジウム共存下で白金の直接定量を試みた。定量に先立ち、白金合金試料を迅速に分解するため、テフロン容器及び家庭用電子レンジを用い<sup>14)</sup>、分解条件について検討した。

### 2. 実験方法

#### 2-1 試料及び試薬

- ・白金(板状, 99.9%, 井島貴金属製)
  - ・白金標準液: 上記の白金を3-1-1および3-1-2で決定した条件で分解しこれを適宜水で希釈調製して用いた。
  - ・パラジウム(板状, 99.9%, 井島貴金属製)
  - ・実試料1(プラチナ900, A社製)
  - ・実試料2(プラチナ900, B社製)
- なお、実験に使用した試薬はすべて市販の特級である。

#### 2-2 分解装置

- ・テフロンPFA容器(内容量7 ml, 三愛科学製)
- ・テフロン容器(内容量23 ml, 三愛科学製)
- ・ポリプロピレン製外筒(三愛科学製)

- ・家庭用電子レンジ (三洋電機製, EMP-R51F, 500・350・200・50W可変)

2-3 分析機器

- ・原子吸光度計 (セイコー電子工業製, SAS7500)
- ・高周波プラズマ発光分光分析装置 (島津製作所製, ICPS-1000II)

3. 結果及び考察

3-1 試料の迅速分解

3-1-1 試料の採取方法

白金族元素を含む試料の溶解度を支配する因子の一つは粒度である<sup>10)</sup>。できるだけ微細な試料を簡単に、且つ鉄などの不純物の混入を避けて得る方法を検討した。その結果、試料をアルコールで洗浄したナイフで削り、1mg以下の細片を調製することにより、後述のような短時間での分解が可能となった。

以下の実験には、この細片をさらに塩酸(1+1)で煮沸し、水洗後エタノール洗浄し、乾燥後放冷したものを供した。

3-1-2 試料の分解条件

3-1-1の方法で調製した白金(99.9%)の細片40mgを、テフロンPFA容器に秤り取り、ここに王水(HCl:HNO<sub>3</sub>=4:1)<sup>10)</sup> 2mlを加え、封をした。これを10%NaOH溶液2mlを含むテフロン容器に納め、さらに、これをポリプロピレン製外筒に入れ、200kg・f・cmで密閉した。これをファスナー付きポリエチレン袋に入れ、電子レンジのターンテーブル上におき、水100mlを入れたビーカー(100ml容)2個とともに加熱分解した。電子レンジの出力を変化させて、3分間加熱し、この分解液中の白金含有量をICPで測定し、秤り取り量(40mg)に対する回収率を求めた結果を表1に示した。

表1 電子レンジ出力変化における分解試料(白金40mg)の回収率

出力(W)	200	350	500
回収率(%)	89	100	100

その結果、200Wでは試料の分解は不完全(回収率89%)であったが、350W、500Wでは完全に分解できた。(回収率100%)そこでより確実な分解が期待できる条件として500Wを選び、実試料2種とパラジウム各40mgについて、同様に分解を行ったところいずれも完全分解できることが判った。なお、分解時に発生する酸性ガスはポリエチレン袋の外には漏れなかったため、この条件では電子レンジの腐食を防ぐことができると考えられた。

これに対し、ビーカーに試料と王水を入れ、ホットプレート上で加熱分解する従来の方法では、白金40mg(1mg以下の細片)を完全分解するために、王水20mlを用いても1時間以上を要する。しかもこの操作は、酸性ガスの排気可能なドラフト内で行う必要があり、さらに分解中は試料が飛沸、乾固しないように常時監視しなければならない。当然周りからの汚染等にも注意する必要がある。従って、今回新しく開発した分解法は、単に酸量や時間の節約になるだけでなく、上述の理由からも有利な分解法であるといえる。

以後の実験では、全ての試料について王水2mlで、500W、3min加熱を行うことにした。

3-2 白金の定量

3-2-1 原子吸光測定条件

分析線としては、最も感度のよい265.95nmの波長を選定した。フレイムは、感度のよい空気・アセチレンフレイムを使用した。ガス流量とバーナー高さについて検討した結果をそれぞれ図1、表2に示した。

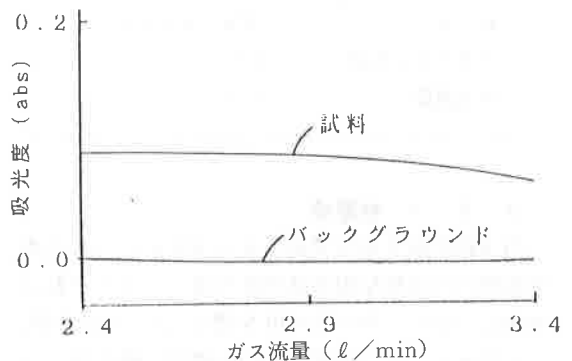


図1 アセチレンガス流量変化における試料(白金24μg/cm<sup>2</sup>)の吸光度変化(バーナー高さ6mm)

表2 バーナー高さ変化における  
白金 ( $24 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ ) の吸光度

バーナー高さ(mm)	吸光度
2	0.0582
4	0.0883
6	0.0895
8	0.0832
10	0.0773
12	0.0711

(アセチレンガス流量:  $2.4 \text{ l}/\text{min}$ )

図1より、バーナー高さ6mmのとき、アセチレンガス流量が $2.4 \sim 3.4 \text{ l}/\text{min}$ の範囲内では、ガス流量が少ないほど、白金の吸光度は高くなることが認められた。また、表2より、アセチレンガス流量 $2.4 \text{ l}/\text{min}$ に固定したとき白金の吸光度はバーナー高さ6mmで最も高くなることが認められた。よって、バーナー高さは6mm、アセチレンガス流量は $2.4 \text{ l}/\text{min}$ に設定した。

なお、測定波長におけるバックグラウンド吸光は重水素ランプにより補正した。他の測定条件は表3のように定めた。

表3 原子吸光測定条件

波長	265.95nm
ランプ電流値	10mA
スリット幅	0.50nm
バーナー高さ	6mm
フレーム	空気-アセチレン
アセチレン流量	$2.4 \text{ l}/\text{min}$
空気流量	$17.0 \text{ l}/\text{min}$

### 3-2-2 検量線

白金標準液を水で希釈し $0 \sim 360 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ の濃度範囲の白金検量線溶液列を作成し、それぞれの溶液について白金の吸光度を測定した。その結果、 $0 \sim 90 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ の範囲で、白金濃度と吸光度の間に原点を通るよい直線関係 ( $r = 0.999$ ) が得られた (図2)。

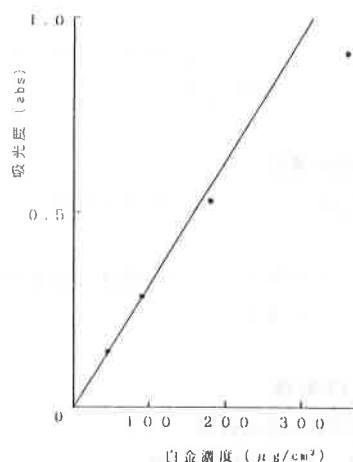


図2 白金濃度と吸光度の関係

### 3-3-3 定量結果

試料40mgを3-1-1及び3-1-2の条件で分解した溶液を $24 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ となるように水で希釈して、吸光度を測定し、3-2-2で作成した検量線から白金含有量を求めた。(これを以下検量線法とよぶ。)

また、検量線法と等量の試料 ( $24 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ ) を数系列作り、これに白金が異なった濃度として含まれるように白金標準液を添加して吸光度を測定し、この検量線から白金含有量を求める標準添加法も行った。

両方法での測定値をICPで求めた値と比較した結果を表4に示した。なお試料のうちNo.1とNo.2は実試料、No.3とNo.4は標準液の調整に用いた白金(99.9%)とパラジウム(99.9%)を各種濃度となるように(合計40mg)取り、実試料と同様に供したものである。

表4 AAS(検量線法・標準添加法)及びICPから求めた試料中の白金含有量の比較

試料 No.	白金含有量 (%)			誤差 (%)	
	AAS		ICP	AAS(検) -ICP	AAS(検) -ICP
	検	標			
1	95.4	89.1	87.9	+7.5	+1.2
2	100	97.1	90.9	+9.1	+6.2
3	89.1	85.4	83.7	+5.4	+1.7
4	104	100	98.0	+6.0	+2.0

(検: 検量線法, 標: 標準添加法)

表4より、全ての試料について標準添加法の方が検量線法に比べ、誤差の小さいことが認められた。また、No.2以外の試料では、ICP測定値に対して2%以内の誤差で白金含有量を求めることができた。

全試料における分析誤差が検量線法と比べて標準添加法で小さいという結果から、パラジウムの干渉作用が懸念されたが、その影響は、標準添加法によって減じることができる結果を得た。この点では、重量法、容量法、紫外可視吸光光度法（これらの方法ではパラジウムが直接定量値に影響することから、その分離が不可欠である）に比べて原子吸光法は有利といえる。しかし、貴金属の場合、分析値のわずかな差が、大きな金額の差として現れることから、誤差を小さくする必要がある。そこでより多くの試料について繰り返し実験を行った上で、全試料の誤差をさらに小さくできる手法について検討したい。

一方原子吸光光度法で正確さを得るために、繰り返し実験を何回も行った上で、異常値ののぞき、平均値を出す必要があるのでは、迅速分析法としては好ましくない。白金を他の元素から、確実に分離できさえすれば、定量法についても選択の幅が広がり、さらに誤差が小さくなることが期待できる。今後は分離法についても検討する予定である。

## 5. おわりに

白金-パラジウム合金中の白金の迅速且つ簡易な分析法について検討した結果、以下のことが明らかとなった。

(1) 試料の分解法としては、1 mg以下の細片に調整した上で、テフロン密閉容器及び電子レンジを使用すれば、従来の $\frac{1}{10}$ の酸量（王水 2 ml）及び $\frac{1}{20}$ 時間（3分間）で完全分解できることが判った。

(2) AAS及び標準添加法で、パラジウムを分

離することなく、白金を2%以内の誤差で定量することができた。但し一部の試料は誤差が大きいため、さらに多くの試料について繰り返し実験が必要である。

## 文 献

- 1) 尾崎萃他編：「貴金属元素の化学と応用」, p.39 (1989), 講談社
- 2) 日本化学会編：「第4版 実験化学講座 15分析」, p.287-288 (1991), 丸善
- 3) 高木誠司：「定量分析の実験と計算2」, p.3 (1997), 共立出版
- 4) 平野四蔵他編：「無機応用比色分析4」, p.312-313 (1975), 共立出版
- 5) 日本分析化学会編：「分析化学便覧」, p.367-369 (1961), 丸善
- 6) 尾崎萃他編：「貴金属元素の化学と応用」, p.37-39 (1989), 講談社
- 7) 日本化学会編：「第4版 実験化学講座 15分析」, p.281-283 (1991), 丸善
- 8) 日本化学会編：「実験化学講座10希有金属の製造」, p.351-355 (1957), 丸善
- 9) R. I. Edwards: *J. Metals*, 28(8), 4 (1975)
- 10) 妹尾学他編：「分離科学ハンドブック」, p.652-654 (1993), 共立出版
- 11) 本田雅健他：「イオン交換樹脂」, p.358-359 (1973), 廣川書店
- 12) Mac Nevin, W. M., Crummett, W. B.: *Anal. Chem.*, 25, 1628-30 (1953)
- 13) Stevenson, P. C., et al.: *J. A. C. S.*, 75, 4876 (1953)
- 14) 小島功：ぶんせき, 1, 14 (1992)
- 15) 尾崎萃他編：「貴金属元素の化学と応用」, p.33 (1989), 講談社
- 16) 田中貴金属工業(株)：「貴金属の科学 基礎編」, p.370 (1985), 田中貴金属工業(株)