微量白金のジチゾンクロマトグラフ分析法*

芦 沢 峻**

2 価の白金は微酸性溶液からジチゾン四塩化炭素溶液によって抽出される。この白金ジチゾン錯塩はクロロホルムを溶離剤に用いて、アルミナクロマトグラフ法を行なうと、ニッケル程度の吸着力を示し、定量的に白金錯塩のみが溶離される。金属ジチゾン錯塩中でもっとも長波長側の吸収極大である 720 m μ を用いて吸光度を測定する。白金を抽出するに適当な条件は、1N 塩酸溶液 50 ml に 10% 塩化第一スズ溶液 1 ml を加えジチゾン四塩化炭素溶液 ($2 \times 10^{-4}M$) で抽出する。クロマトグラフ分離は内径 0.8 cm の吸着管に 100~300 メッシュの含水量 10% のアルミナを 5 cm の高さにつめ、クロロホルム 3 ml を用いて溶離し、溶離液をクロロホルムで 5 ml に希釈して吸光度を測定する。

1 緒 言

ジチゾンによる白金の定量法に関する研究はほとんどなく、わずかに Young¹⁾ が塩化第一スズを含む塩酸溶液からかっ色の白金ジチゾン錯塩が四塩化炭素に抽出されることを用いて、抽出滴定を行なっている程度である。しかしこの白金錯塩の生成に対して Sandell²⁾ は疑問を持っている。

ジチゾンの分解生成物がかっ色を示し、またジチゾンは塩化第一スズにより還元され無色の化合物に変化するため、直接白金を抽出し比色定量することは不可能である。第1報³⁾、2報⁴⁾に報告したように塩化第一スズの共存でジチゾンと白金が反応して生成した化合物は、アルミナクロマトグラフ法で比較的強く吸着しジチゾンのかっ色生成物から容易に分離され、また溶離液は 430, 490, 720 m μ に吸収極大をあたえ、もっとも吸光係数の大きな 720 m μ は、金属ジチゾン錯塩中ではもっとも長波長側の吸収極大である。白金濃度に比例して 720 m μ の吸光度は増加するので、これらを考慮すると白金錯塩と結論される。クロマトグラフ法を用いて白金錯塩のみ分離して 720 m μ で吸光度を測定し、白金を定量する方法が考えられるので白金のジチゾン四塩化炭素溶液による抽出法を検討した結果を報告する。

2 試薬および装置

2.1 試 薬

クロロホルム、四塩化炭素、ジチゾン溶液は第3報⁵⁾に

* 微量金属のジチゾンクロマトグラフ分析法(第5報)

** 東京工業大学分析化学教室：東京都目黒区大岡山
現在 原子燃料公社：茨城県那珂郡東海村

記載したものを使用した。

アルミナ：メルクブロックマン吸着分析用アルミナ(100~300 メッシュ) 100 g を 200~400°C に 2 時間乾燥後、水 10 ml を加えはげしくふりまぜたのち、数時間以上放置して使用した。

塩化第一スズ溶液：結晶塩化第一スズ 10 g を濃塩酸 50 ml に溶解したのち、水で 100 ml に希釈した。

白金標準溶液：金属白金を王水に溶解したのち、塩酸蒸発乾固を行ない塩化物に変えたのち、1 ml 中 100 μ g の白金を含む溶液を調製した。使用時塩酸 (0.1N) で希釈し 1 ml 中 10 μ g 白金の溶液を調製した。

2.2 装 置

クロマトグラフ吸着管：前報までに用いたものと同じものである。内径 0.8 cm、長さ 15 cm の吸着管にアルミナを約 5 cm の高さにつめた。

分光光度計：日立 EPU-2 型。

ふりまぜ機：イワキ TS 式シェーカー、振幅 5 cm、300~400 回/分。

3 抽出率の検討

3.1 塩化第一スズの影響

ジチゾンは 4 価の白金とは反応せず 2 価の白金と反応するので、還元剤として塩化第一スズ、ヒドロキシラミン、硫酸第一鉄、アスコルビン酸、亜硫酸などについて検討したが、酸性溶液中で 2 価に還元し、ジチゾン四塩化炭素溶液で抽出するために用いられるのは塩化第一スズのみであった。白金の抽出率におよぼす塩化第一スズの濃度を検討するために、抽出率に相互に影響する溶液の酸度、ふりまぜ時間を一定にして次の条件で実験を行った。白金 2 μ g を含む塩酸溶液 (1N) 50 ml に塩化第一スズ溶液の種々の量を加え、10 ml のジチゾン四塩化炭素溶液 ($2 \times 10^{-4}M$) を加え、10 分間ふりまぜ抽

出したのち、クロマトグラフ法により白金ジチゾン錯塩を分離し、クロロホルムで 5 ml に希釈し、1 cm のセルを用い 720 m μ で吸光度を測定した。その結果を Fig. 1 に示した。

この結果から塩化第一スズの量が多い方が抽出率が良いことがわかるが、しかし塩化第一スズの量が多いと緑色のジチゾンが還元し、おそらくジフェニルチオカルバジドを生成するために無色になる。ジチゾンが還元されたのちに白金ジチゾン錯塩も分解する。

Fig. 1 Effect of stannous chloride concentration on extraction of platinum with 10 ml of dithizone ($2 \times 10^{-4}M$) in CCl_4 from 50 ml of 1N HCl soln. (Dithizone was reduced to a colorless compound in broken line range.)

3.2 塩酸濃度の影響

塩化第一スズの量およびふりまぜ時間を一定にして次のような条件で、塩酸濃度の抽出率におよぼす影響を検討した。白金 20 μg を含む種々な塩酸濃度の溶液 50 ml に塩化第一スズ溶液 1 ml を加え、10 ml のジチゾン四

Fig. 2 Effect of hydrochloric acid concentration on extraction of platinum with 10 ml of dithizone ($2 \times 10^{-4}M$) in CCl_4 from 50 ml of HCl soln. containing 1 ml of $SnCl_2$ (10%) soln. (Below 0.1N, dithizone reacts with tin.)

塩化炭素溶液 ($2 \times 10^{-4}M$) で 10 分間ふりまぜ抽出したのち、クロマトグラフ法で白金ジチゾン錯塩のみを分離し、5 ml に希釈して吸光度を測定した。その結果を Fig. 2 に示した。

この結果から、塩酸濃度は低いほど白金の抽出率はよいことがわかるが、この実験の条件で、塩酸濃度が 1N より低いと約 5 分間のふりまぜでもジチゾンの還元が相当行なわれるので、この条件では塩酸濃度はジチゾンがわずかに還元される 1N が適当している。塩酸濃度が 0.1 以下であるとジチゾンとスズが反応し赤色錯塩を生成するので、酸度の低い際はスズの量を減少させねばならないが、ジチゾンによって共存金属が抽出されやすくなるので塩酸濃度は 1N が適当と考えられる。

3.3 放置時間の影響

塩化第一スズによる 4 価の白金の 2 価への還元速度に抽出率が支配されているかもしれないと考えられたので、次のような条件で塩化第一スズを添加したのち、抽出するまでの時間を変化させて放置時間の影響を検討した。

白金 10 μg を含む 50 ml の塩酸溶液 (1N) に塩化第一スズ溶液 1 ml または 5 ml を加え、種々の時間放置後、10 ml のジチゾン四塩化炭素溶液 ($2 \times 10^{-4}M$) を加え、5 分間ふりまぜ抽出し、クロマトグラフ分離をおこなって吸光度を測定した。その結果を Fig. 3 に示した。

この結果から放置時間は関係なく、1N 塩酸溶液では還元速度はきわめて速いことがわかる。塩化第一スズ 5 ml の場合、10 分間ふりまぜると、ジチゾンはほとんど還元されて無色となる。

Fig. 3 Effect of aging interval before extraction on extraction of platinum with dithizone from 50 ml of 1N HCl soln.; $SnCl_2$ (10%) added, A, 5 ml, B, 1 ml

3.4 ふりまぜ時間の影響

白金はニッケルと週期律上同族なので、後報で述べるニッケルのように抽出率はふりまぜ時間に大きく影響されるかもしれないと考えられたので、次の条件でふりまぜ時間の影響を検討した。白金 $20\text{ }\mu\text{g}$ を含む 50 ml の塩酸溶液(1*N*)に 1 ml の塩化第一スズ溶液を加え、 10 ml のジチゾン四塩化炭素溶液($2\times 10^{-4}M$)で種々の時間ふりまぜ抽出したのち、クロマトグラフ法で分離して吸光度を測定した。その結果を Fig. 4 に示した。

この結果からふりまぜ時間は 10 分間でよいことがわかる。長時間ふりまぜるとジチゾンは還元されて脱色してくる。

Fig. 4 Effect of shaking interval on extraction of platinum; 10 ml of dithizone ($2\times 10^{-4}M$), 50 ml of HCl (1*N*), 1 ml of SnCl_2 (10%). (Dithizone was reduced by shaking in part.)

3.5 ジチゾン濃度の影響

多くの金属の抽出率はジチゾン濃度に影響されるので、次の条件で検討した。白金 $10\text{ }\mu\text{g}$ を含む 50 ml の塩酸溶液(1*N*)に塩化第一スズ溶液 1 ml を加え、 10 ml の種々の濃度のジチゾン四塩化炭素溶液で 10 分間ふりまぜ抽出し、クロマトグラフ法で分離し、吸光度を測定した。同じような条件で白金 $20\text{ }\mu\text{g}$ を用い塩化第一スズ溶液 0.2 ml を加えた場合について同様に実験を行なった。これらの結果を Fig. 5 に示した。

この結果からジチゾン濃度は抽出率に影響しないことがわかる。塩化第一スズの量が少ないと抽出率が悪い結果を示している。

4 検 量 線

50 ml の塩酸溶液(1*N*)に種々の量の白金 $2\sim 20\text{ }\mu\text{g}$ を加え塩化第一スズ溶液(10%) 1 ml または 0.2 ml を加え、ジチゾン四塩化炭素溶液($2\times 10^{-4}M$) 5 ml ずつで 2 回抽出し、内径 0.8 cm の吸着管に高さ 5 cm にアルミナを充てんし、抽出液をろ過したのち、クロロホルム

Fig. 5 Effect of dithizone concentration on extraction of platinum with dithizone; 10 ml of dithizone in CCl_4 , 50 ml of HCl (1*N*), 10 minutes shaking, SnCl_2 (10%) added, (A) 0.2 ml , (B) 1 ml

Fig. 6 Determination of platinum by dithizone photometry after chromatographed on alumina column; The absorbance was measured at $720\text{ m}\mu$, 1 cm -cell, against a water blank.

The chromatography was carried out by the following conditions; beds $0.7\times 5\text{ cm}$, alumina, $-100+325$ mesh, 10% water cont. eluant, CHCl_3

ムで溶離し、 5 ml にクロロホルムで希釈し、 1 cm のセルを用いて $720\text{ m}\mu$ で吸光度を測定した。塩化第一スズの量によって検量線は変化するので常に新調溶液の一定量を使用する必要がある。検量線を Fig. 6 に示した。

5 妨害元素

塩化第一スズによって還元される元素は妨害となる。酸性でジチゾンと反応する金属は、数 mg 以下の場合にはジチゾンクロロホルム溶液で妨害金属を除去したのち、塩化第一スズを加えて白金は抽出可能である。

6 結 言

白金を塩化第一スズで還元しジチゾン四塩化炭素溶液で抽出しアルミナクロマトグラフ法で、クロロホルムを

溶離剤として白金ジチゾン錯塩を分離し 720 m μ で吸光度を測定して白金の定量が可能である。

おわりに、本研究を行なうにあたり、種々御指導を戴いた東京工業大学岩崎岩次、田中 実両教授、原子燃料公社森本良雄主任研究員に感謝の意を表します。実験の一部は原子燃料公社で行なった。なお、この研究の一部は昭和 26 年度文部省科学研究費によって行なった。

文 献

- 1) R. S. Young: *Analyst*, **76**, 49 (1951).
- 2) E. B. Sandell: "Colorimetric Determination of Traces of Metals", p. 143 (1959), (Interscience Publishers Inc., New York).
- 3) 芦沢 峻: 本誌, **10**, 350 (1961).
- 4) 芦沢 峻: 同上, **10**, 354 (1961).
- 5) 芦沢 峻: 同上, **10**, 443 (1961).

☆

Determination of trace platinum by dithizone chromatography. Takashi ASHIZAWA (Dept. of Analytical Chemistry, Tokyo Institute of Technology)

Platinum dithizonate was investigated spectrophotometrically by using alumina chromatographic techniques. The platinum dithizonate

showed absorption maxima at 490 m μ and 720 m μ . Beer's law was obeyed over a concentration range from 1 μ g to 20 μ g per 5 ml in chloroform. The extraction of platinum as dithizonate into carbontetrachloride was studied for seeking adequate concentrations of stannous chloride, dithizone and acids, and for shaking periods for the extraction. The results obtained were as follows: (1) The effect of the stannous chloride concentrations was relatively large. As dithizone was reduced to colorless compound with an excess amount of stannous chloride by an elongated shaking, care must be taken in this respect. (2) Low hydrochloric acidity of the solution was preferred for the extraction, but a part of tin dithizonate was extracted in too low acidity. (3) Long periods of shaking with stannous chloride must be avoided because of the reduction of reagent. A most appropriate extraction was performed from 50 ml of 1 N hydrochloric acid containing 1 ml of 10% stannous chloride with 1 minute shaking. Chromatographic conditions were 0.7 $\times$ 5 cm column of alumina of 100/325 mesh, 10% moisture content, and chloroform as an eluant.

(Received Sept. 29, 1960)

微量ニッケルのジチゾンクロマトグラフ分析法*

芦 沢 峻**

岩石中の微量のニッケル、コバルト、銅、亜鉛を約 0.1 g の試料を用いて同一試料からこれらの金属を定量する方法を見出すために、ジチゾンクロマトグラフ法を用いてニッケルを定量する方法を検討した。ニッケルのジチゾン四塩化炭素溶液による抽出率は pH およびジチゾン濃度に抽出速度が支配されるので複雑である。最適 pH は 8.3~8.8 であった。濃厚なジチゾン溶液 ($6 \times 10^{-3} M$) を使用し抽出ふりまぜ時間を長くすると pH 1 の溶液からニッケルを抽出することも可能である。クロマトグラフ分離は内径 0.8 cm, 高さ 5 cm につめたアルミナ柱を用い、クロロホルムを溶離剤として行なわれる。ニッケル 0.5~10 μ g が定量される。本法はニッケル、コバルトの含有量がきわめて微量な試料の分析に適当していると考えられる。分析所要時間は約 15 分間である。

1 緒 言

ニッケルの分析に対してはジメチルグリオキシムがきわめて優秀であるために、ジチゾンはニッケル分析に対しては用いられていない。高純度物質やケイ酸塩鉱物などで、少量の試料を用いて、ニッケル、コバルト、銅、

亜鉛などを定量しなければならない場合には、ジチゾンクロマトグラフ法は系統的に同一試料で分析可能と考えられたのでニッケルについて検討した。ニッケルのジチゾン四塩化炭素溶液による抽出率は、水層から有機層への抽出速度と逆の速度が異なるために、平衡の概念から取扱うことはできない。そのためジチゾン濃度、pH などと抽出率の関係を反応速度の概念から検討した。岩石のニッケルの定量結果を分析方法の検討結果とともに報告する。

* 微量金属のジチゾンクロマトグラフ分析法(第6報)

** 東京工業大学分析化学教室: 東京都目黒区大岡山
現在 原子燃料公社: 茨城県那珂郡東海村