チタン合金中のパラジウムの吸光光度定量法

沢田 敏男, 加藤 栄*

チタン合金中の微量および少量のパラジウムを定量するために, 1-(2-ピリジルアゾ)-2-ナフトール (PAN) を用いる抽出吸光光度法の適用をくわしく検討して分析方法を確立し, 良好な結果を得た。

試料を塩酸とクエン酸およびフッ化水素酸で分解後硝酸とホウ酸を加えて溶解する。EDTA 溶液と PAN 試薬を加え, pH=3.0~3.5 に調節して, 湯浴で加温する。冷却後クロロホルムを用いて抽出し, 波長 675 m μ で吸光度を測定してパラジウムを定量する。

チタン合金中に含まれる範囲の諸元素は全く影響を与えない。

この方法を用いてチタン合金中の 0.001% の微量および 0.01~0.50% の少量のパラジウムを標準偏差率 9.5% および 1.8% 以下で迅速に定量することができた。

1 緒 言

チタンにパラジウム, 白金, ロジウムなどの周期律表第 VIII 族に属する貴金属が少量合金されると, 塩酸および硫酸を含む非酸化性溶液に対する耐食性が著しく改善されることが報告されている¹⁾。

この研究に関する一部として試作されたチタン-パラジウム合金中の微量および少量のパラジウムを定量するために, 吸光光度法の検討を試みた。

パラジウムの吸光光度法にはニトロソフェニルアミノ法をはじめ各種の方法がある^{2,3)}。最近, 道野, 中川, 林ら⁴⁾によって 1-(2-ピリジルアゾ)-2-ナフトールを用いる抽出吸光光度法と, 芦沢⁵⁾によってジチゾンクロマトグラフ法による微量パラジウムの分析方法が発表され, また, Ayres ら^{6)~8)}によって Pd-Sn-Cl または Pd-Sn-PO₄ 機構による方法⁶⁾, キノキサリン-2,3-ジチオールによる方法⁷⁾, および 5-(*p*-ジメチルアミノベンジリデン) ローダニンによる方法⁹⁾ などパラジウムの吸光光度法に関する一連の研究結果が発表されている。

しかし, これら方法の応用的分野における検討はじゅうぶんでなく, またチタン合金中のパラジウムの定量方法に関する文献も今のところ発表されていないように思われる。

著者らは, これらの方法のうち最も応用の期待される 1-(2-ピリジルアゾ)-2-ナフトールによる抽出吸光光度法⁴⁾をえらび, これをもととしてさらに諸条件をくわしく検討した。

実験の結果, ホウフッ酸を用いて試料を分解し簡易迅

速に定量できる分析方法を確立した。この方法によって, チタン合金中の微量および少量のパラジウムを定量し, 良好な結果を得たので報告する。

2 主な試薬と装置

2.1 試 薬

パラジウム標準溶液: 高純度金属パラジウム 0.5000 g を塩酸と硝酸に溶解し蒸発乾固後, 塩酸を加えて加熱濃縮した。この操作をさらに 2 回くり返して硝酸を除去したのち, 1 l にうすめ 0.1*N* 塩酸溶液とした。この溶液を分取してうすめ, 1 ml 中にパラジウム 20 μ g を含む標準溶液を調製した。

クエン酸溶液 (2*M*)

EDTA 溶液 (0.25*M*)

1-(2-ピリジルアゾ)-2-ナフトール溶液: 1-(2-ピリジルアゾ)-2-ナフトール 0.20 g をメチルアルコール 100 ml に溶解して 0.20% 溶液を調製した。以下, PAN 溶液と略す。

クロロホルム: 特級品。

その他の試薬は, すべて特級または同等品を用いた。

2.2 装 置

日立分光光度計 EPU-2 型 10mm セル

島津ガラス電極 pH メーター GU-1 型

イワキ KM 式シェーカー

3 実験経過

3.1 実験方法と錯塩の吸収曲線

パラジウム標準溶液の各種液量をビーカーに分取し, クエン酸溶液 (2*M*) 10 ml を加えたのち水で約 50 ml にうすめる。つぎにフッ化水素酸 4 ml とホウ酸 2 g および硝酸 5 ml を加える。EDTA 溶液 (0.25*M*) 5 ml と

* 住友軽金属工業株式会社: 名古屋市港区千代口ノ割

PAN 溶液 0.5 ml を加えたのち, アンモニア水と塩酸で $\text{pH}=3.0\sim 3.5$ に調節する. 湯浴で約 10 分間加温したのち, 20°C 以下に冷却する. 溶液を分液ロートに移し, クロロホルムを正しく 10 ml 加えて抽出する. 再びクロロホルムを正しく 10 ml 加えて抽出したのち, 分離したクロロホルム相を前のものと合わせる. クロロホルム相の一部を光度計のセルにとり, 新しいクロロホルムを対照液に用いて吸光度を測定する.

上記の操作にしたがって抽出した錯塩の波長 $500\sim 760\text{ m}\mu$ における吸光度を測定して作成した吸収曲線を Fig. 1 に示した.

Fig. 1 Absorption spectra of reagent and its palladium complex in chloroform

Curve 1: Complex from 100 μg Pd extracted with 20 ml of CHCl_3 ; obtained against reagent blank (2)
Curve 2: $2\times 10^{-4}M$ 1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol in CHCl_3 ; obtained against pure CHCl_3

錯塩は 625 および 675 $\text{m}\mu$ 付近に二つの極大吸収を示すが, 675 $\text{m}\mu$ の方が感度がよいので, 以後は 675 $\text{m}\mu$ を測定主波長に用いた.

なお, 試薬にもとづく吸収は 600 $\text{m}\mu$ 付近より長波長域では全く認められず, また, 対照液にはクロロホルムまたは水のいずれを用いてもよいことがわかった.

3.2 錯塩の抽出時の pH

錯塩の生成, 抽出時の pH の影響を検討した結果を Fig. 2 に示した.

3.1 の操作によった場合には, 錯塩は $\text{pH}=2.8\sim 4.0$ において完全に生成し, この範囲からクロロホルムによってほぼ 100% の抽出率で抽出できた.

しかし, チタン 1 g をはかりとり, 水 20 ml とクエン酸溶液 (2M) 10 ml およびフッ化水素酸 4 ml を加えて

Fig. 2 Effect of pH on extraction of palladium-PAN complex by chloroform

Curve 1: from 100 μg Pd solution
Curve 2: from 1 g Ti+100 μg Pd solution
Curve 3: from 1 g Ti+10 ml of HCl +100 μg Pd solution
Each solution contained 10 ml of 2M citric acid, 4 ml of HF, 2 g of H_3BO_3 , 5 ml of HNO_3 , 5 ml of 0.25M EDTA, and 0.5 ml of 0.2% PAN per 100 ml

分解したのち, 硝酸 5 ml とホウ酸 2 g を加えて溶解した溶液に, パラジウム標準溶液の一定量を添加して調整した合成試料溶液を用い, 3.1 の操作の EDTA 溶液の添加以後の操作を行なってパラジウムを抽出した結果, 錯塩の生成, 抽出が著しく妨害されて定量的な条件を得ることができなかった. 種々検討を試みた結果, Table I に示したように上記の操作のチタンの溶解時または溶解後の溶液に塩酸 5~10 ml を添加したのち, pH を調節して操作することによってその妨害を除去できることがわかった. この場合, 塩化アンモニウムとしての添加は, 好結果が得られなかった.

この結果から, 上記の操作の試料溶解時に塩酸 10 ml を加えて操作して, チタン溶液における錯塩の生成, 抽出

Table I Effect of hydrochloric acid on elimination of interference of titanium

Concentration of titanium (g/100ml)	Palladium added (μg)	Acid added (ml/100ml)	Absorbance (675 $\text{m}\mu$)	Palladium found (μg)
0	100		0	99.9
1.0	100		0	12.3
1.0	100		1	54.0
1.0	100		3	85.0
1.0	100	HCl	5	99.0
1.0	100		7	100.0
1.0	100		10	99.4
1.0	100		13	99.0
0	100		5	99.9
1.0	100	HNO_3	5	30.0
1.0	100		10	26.0

時の pH の影響を検討した。実験の結果、 $\text{pH}=2.5\sim 3.5$ の範囲から錯塩をほぼ 100% の抽出率で抽出できた。

塩酸を添加しない上記の操作条件でも、試料の溶解は完全であり、懸念されるパラジウムイオンの金属パラジウムの還元は無視できるはずである。この場合、チタンが共存するとパラジウムが定量的に抽出されないのは、特に $\text{pH}\approx 4$ 以下の溶液でチタンと PAN が黄色の錯イオンを形成して試薬を消費するためか、チタンまたはパラジウムの溶存状態がパラジウム-PAN 錯塩の形成を妨害する原因と考えられる。

3.3 錯塩の組成と PAN 試薬の添加量

連続変化法によってクロロホルム溶媒に抽出される錯塩の組成を確かめた結果を Fig. 3 に示した。錯塩は、パラジウム : PAN, 1 : 1 のモル組成よりなることを確認した。

Fig. 3 Result of continuous variation method

パラジウムの操作範囲を $150\text{ }\mu\text{g}$ 以下とすると、PAN 溶液の添加量は 0.2 ml でじゅうぶんであるが、操作の確実さを高めるために 0.5 ml とした。なお、チタン溶液を除いて、過剰の PAN 試薬はクロロホルムに抽出されるが、 1 ml の添加量まではパラジウム-PAN 錯塩および空試験の吸光度に与える影響は認めなかった。

3.4 錯塩の生成におよぼす液温の影響

錯塩の生成におよぼす液温の影響を検討した結果を Table II に示した。

室温 (20°C) では約 1 時間を要したが、 100°C の湯浴で加温するときには約 5 分間で錯塩の生成が完了し、ひきつづきこの温度に約 30 分間保持しても錯塩の分解の傾向は認められなかった。

Table II Effect of temperature on the formation of Pd-PAN complex

Conditions of complex formation		Palladium added (μg)	
Temperature	Standing or heating (min)	50	100
		Palladium found (μg)	
At room temperature	10	39.0	73.0
	30	45.0	85.0
	60	49.0	98.0
At 100°C in a boiling water bath	5	49.5	98.0
	10	50.0	99.5
	20	49.5	100.0
	30	49.5	99.5

以上の結果から、 100°C の湯浴を用いる 10 分間の加温操作を決定した。

3.5 抽出率と呈色の安定性

錯塩の抽出率を求めた結果を Table III に示した。実験範囲の錯塩はクロロホルム 10 ml を用いる 1 回の抽出によってほとんど抽出できるが、錯塩の抽出が分配の法則に支配されることから、クロロホルム 10 ml ずつを用いて 2 回抽出することにした。この場合パラジウム $150\text{ }\mu\text{g}$ までを、ほぼ 100% の抽出率で定量できた。なお、振りまぜ時間は約 1 分間でよいことがわかった。

Table III Percent extraction of Pd-PAN complex by chloroform

Palladium added (μg)	Solvent used for extraction (ml)		Palladium extracted (%)		
	1st	2nd	1st extraction	2nd extraction	Total
10	10		75.0		75.0
10	10	10	75.0	24.0	99.0
50	10		94.0		94.0
50	10	10	92.5	8.0	100.5
100	10		94.0		94.0
100	10	10	95.6	5.0	100.6
150	10		94.3		94.3
150	10	10	93.0	6.5	99.5

抽出した錯塩は、 $5\sim 20^\circ\text{C}$ の液温で一定した吸光度を与え、少なくとも 24 時間は安定であった。

抽出溶媒については道野ら⁴⁾によって検討されている。著者も若干の検討を試みてパラジウムが最もよく抽出される $\text{pH}=3$ でパラジウムの分配比を概算したところ、クロロホルムの場合 3.7×10^2 、四塩化炭素の場合 2.1×10^{-1} 、イソアミルアルコールの場合 1.1×10 であってクロロホルムが最も適切であることを確認した。

3.6 パラジウム溶液

パラジウムの物理化学的性質は、同族の白金およびニ

ッケルなどと類似している。パラジウム(II)には種々の塩および錯塩の形成が知られていて、各種錯イオンのうちには $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ の存在さえ考えられていることから⁹⁾、これらの水溶液は比較的安定なことが予想される。

パラジウム溶液の pH を 0~8 の各種に調節して放置し、しかるのちに 3・1 の操作にしたがってパラジウムを抽出定量した。結果を Table IV に示した。パラジウム溶液は非常に安定であって、完全な溶液として保持できることがわかった。

Table IV Influence of pH of original palladous solution

pH of original palladous solution†	[NaCl] = 0.1		[NH ₄ Cl] = 0.1	
	Standing hours (hr)			
	1	24	1	24
	Absorbance (675m μ)			
0	0.717	0.721	0.728	0.721
1	0.728	0.733	0.728	0.721
2	0.728	0.735	0.735	0.721
3	0.735	0.740	0.735	0.726
4	0.735	0.735	0.723	0.735
5	0.737	0.740	0.723	0.726
6	0.737	0.730	0.735	0.735
7	0.733	0.730	0.735	0.723
8	0.737	0.735	0.723	0.721

† Contained 100μg palladium

3・7 各種酸と塩および錯化剤

操作条件における各種酸と塩および錯化剤の影響を検討した。

実験の結果溶液 100 ml 中フッ化水素酸 6 ml, ホウ酸 3 g, 硝酸 15 ml, 塩酸 15 ml, および硫酸 5 ml までの各酸とそのおのおのに相当する量のアンモニウム塩は許容できることがわかった。

クエン酸は 2M 溶液 15 ml, 酒石酸は 2M 溶液 7 ml, および EDTA は 0.25M 溶液 20 ml まで許容できた。なお, EDTA 溶液の添加量が 5 ml 以上のときには EDTA が析出したが、錯塩の抽出には影響を与えなかった。しかし、酒石酸は上記の濃度を越えると妨害する。

PAN 試薬の溶媒としてのメチルアルコールは 10 ml まで許容できた。

過酸化水素は PAN 試薬を分解するので許容できなかった。

3・8 諸元素の影響

諸元素の共存による影響を検討した結果を Table V

に示した。

コバルト, クロム(III), 銅, 鉄(III) およびニッケルは pH=3~3.5 において PAN と錯塩を形成し、クロロホルムに抽出されてコバルトは緑色を他は赤色を呈して多量のときには吸光して妨害するが、微量のときにはコバルト以外の錯塩の吸光は 650 mμ 付近より長波長域では無視できる。しかし、コバルトを除いて EDTA によってマスキングされるので、なんらの障害も認めなかった。

コバルトは EDTA の存在においても、一部が PAN と錯塩を形成して抽出されるが、1 mg までは許容できた。

鉄(II), スズ(II) はパラジウムを金属状態に還元して妨害するが、操作条件では硝酸によって酸化されるので、これらによる妨害は効果的に防止できた。

銀は塩化銀の沈殿を生成するが、パラジウム-PAN 錯塩の生成、抽出には影響を与えなかった。

その他の元素の許容量は、いずれもチタン合金中の不純物の含有量以上であり、パラジウムの定量を妨害しなかった。

Table V Permissible amounts of diverse elements

Element	Added as	Amounts without interference (mg/100 ml)
Aluminum	AlCl ₃	100
Cadmium	CdCl ₂	5
Cobalt	CoCl ₂	1(maximum limit permissible)
Chromium	CrCl ₃	100
Copper	Cu(NO ₃) ₂	10
Gold	AuCl ₃	1
Iron	FeCl ₃	10
Manganese	MnCl ₂	10
Molybdenum	Na ₂ MoO ₄	50
Nickel	NiCl ₂	10
Phosphorus	(NH ₄) ₂ HPO ₄	5
Platinum	PtCl ₄	1
Silicon	Ti-Si alloy	10
Silver	AgNO ₃	5
Tin	SnCl ₄	50
Titanium	Metal	1000
Tungsten	Na ₂ WO ₄	5
Vanadium	Na ₄ V ₂ O ₇	50
Zirconium	Metal	1000

3・9 検量線

パラジウム標準溶液の各種液量を分取して調製した溶液と金属チタン 1 g にパラジウム標準溶液の各種液量を添加して調製した合成試料を用い、「4 分析方法」にしたがって操作して作成した検量線を Fig. 4 に示した。

Fig. 4 Calibration curve for palladium

どちらの溶液を用いてもよく一致した。

測定範囲は波長 675 $m\mu$, 10mm セルを用いて $\leq 150 \mu\text{g Pd}/20\text{ml CHCl}_3$ である。この範囲ではよくベールの法則にしたがった。

この結果から求めた錯塩の分子吸光係数は 1.56×10^4 であった。

4 分析方法

試料 1g* をポリエチレンビーカーにはかりとり、塩酸 (1+1) 20ml とクエン酸溶液 (2M) 10ml を加えたのち、フッ化水素酸 4ml を加えて加温溶解する。つぎに硝酸 5ml とホウ酸 2g を加え、ひきつづき加温して試料を完全に溶解する。

室温に冷却したのち、少量の水を用いてビーカーに移す**。

EDTA 溶液 (0.25M) 5ml と PAN 溶液 (0.20%) 0.5ml を加えたのち、アンモニア水と塩酸で pH=3.0 ~ 3.5 に調節する。

100°C の湯浴で約 10 分間加温したのち、20°C 以下に冷却し、溶液を分液ロート (容量 150 ml) に移す。溶液を移したのちのビーカーにクロロホルムを正しく 10ml 加えて内壁の付着物を溶解したのち、少量の水を用いて分液ロートに移す。

約 1 分間はげしく振りまぜたのち静置し、分離したク

* パラジウム量が 150 μg 以下になるようにはかりとる。または、** の操作を適用し、分取して操作してもよい。

** パラジウム含有量の高い試料を 1g はかりとって溶解したときには、溶液を適切な容量のメスフラスコに移し定容とする。これよりパラジウム量が 150 μg 以下になるように分取して塩酸 (1+1) 10ml を加えたのち、本文操作にしたがってパラジウムを定量する。

ロロホルム相を乾燥した試験管に分液する。

分液ロートに新しいクロロホルムを正しく 10ml 加えて前と同様に抽出し、分離したクロロホルム相を前のものと合わせる。

クロロホルム相の一部を光度計のセルにとり、波長 675 $m\mu$ で吸光度を測定し、同様に操作して得た空試験値を差引いたのち、あらかじめ作成した検量線から試料のパラジウム含有率を求める。

5 応用実験

合成試料およびチタン合金中の微量～少量のパラジウムを定量した。結果の一例を Table VI に示した。

チタン合金中の 0.001~1% のパラジウムを約 3 時間で正確に定量することができた。

本法はジルコニウム合金中のパラジウムの定量にも用いることができて良好な結果が得られた。

Table VI Determination of palladium in titanium alloys

Sample	Palladium added (%)	Palladium found (av.) (%)	Coefficient of variation (%)	Number of determination
Titanium	0.0010	0.0009	7.7	5
Titanium	0.0025	0.0024	4.7	5
Titanium	0.0050	0.0050	3.0	5
Titanium	0.0100	0.0099	1.9	5
Titanium	0.0150	0.0148	1.7	5
Ti-Pd alloy		0.0009	9.5	5
Ti-Pd alloy		0.0082	1.8	5
Ti-Pd alloy		0.0988	0.8	5
Ti-Pd alloy		0.490	1.5	5
Ti-Pd alloy		1.004	1.7	5

(昭和36年10月、本会第10年会において一部発表)

文 献

- 1) "ALLUMINIO", Vol. XXIX, 7-8, 368 (1960). M. Stern, H. Wissenberg : *J. Electrochem. Soc.*, 106, No. 9, 759 (1959).
- 2) E. B. Sandell : "Colorimetric Determination of Traces of Metals", (1959), (Interscience Publishers Inc., New York).
- 3) S. T. Payne : *Analyst*, 85, 698 (1960).
- 4) 道野鶴松, 中川元吉, 林 誠 : 日化, 81, 1703 (1960).
- 5) 芦沢 峻 : 本誌, 10, 449 (1961).
- 6) G. H. Ayres, J. H. Alsop, III : *Anal. Chem.*, 31, 1135 (1959).
- 7) G. H. Ayres, H. F. Janota : *ibid.*, 31, 1985 (1959).
- 8) G. H. Ayres, B. D. Narany : *Anal. Chim. Acta*, 24, 241 (1961).
- 9) 小泉正夫訳 : "化学結合論", (1946), (共立出版).

☆

Spectrophotometric determination of palladium in titanium alloys. Toshio SAWADA and Sakae KATO (Sumitomo Light Metal Industries, Ltd.)

Spectrophotometric method for the determination of palladium in titanium alloys by the use of 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol (PAN) has been developed.

Dissolve 1 g of sample in the mixture of 20 ml of 6*N* hydrochloric, 10 ml of 2*M* citric, and 4 ml of 23*N* hydrofluoric acids. When the reaction subsides, add 5 ml of 16*N* nitric acid, and heat the solution gently until dissolution is complete. Add 2 g of boric acid, and dissolve completely. After the addition of 5 ml of 0.25*M* EDTA and 0.5 ml of 0.2% PAN in methanol, adjust the pH to 3.0~3.5 with dilute ammonia and hydrochloric

acid, and then heat for about 10 min on a boiling water bath. Cool the solution to below 20°C, and transfer it to a separatory funnel. Extract the complex of palladium with PAN twice with 10 ml portions of chloroform totaling exactly 20 ml. Obtain the absorbance of the combined chloroform extract at 675 mμ.

The complex shows 1 to 1 mole ratio of palladium to PAN, and the molecular extinction coefficient at 675 mμ is 1.56×10^4 . All elements would be normally found in titanium alloys do not interfere under the conditions. The coefficient of variation is 9.5 and less than 1.8 percent respectively for the palladium levels of 0.001 and 0.01~0.5 percent.

(Received Nov. 13, 1961)

抽出法を利用したテトラエチルチウラムジスルフィドによるテルル(IV)の吸光光度定量法

吉 田 仁 志*

テルル(IV)は塩酸溶液中でテトラエチルチウラムジスルフィドと反応して黄色の沈殿を生ずる。この沈殿は四塩化炭素に抽出されて透明な黄色溶液を与える。この事実を利用するテルル(IV)の新しい抽出吸光光度定量法を確立した。すなわち、テルル(IV)を含む塩酸溶液(3*N*) 9 ml に0.5% テトラエチルチウラムジスルフィドのアルコール溶液 1 ml を加え、40°C で3分間加温し、冷却後10 ml の四塩化炭素を用いて抽出する。この溶液の吸光度を 380~440 mμ 間の適当な波長で測定し、テルル量を求める。テルル(IV)量 10~200 γ/10 ml の濃度範囲で検量線はベールの法則に従う。380 mμ および 390 mμ における分子吸光係数はそれぞれ 6350, 4250 である。銅(II)、セレン(IV)、水銀(II)および硝酸イオンの共存はテルルの定量に妨害となるが、15 倍量のビスマス、50 倍量のコバルト、100 倍量のニッケル、200 倍量の鉄(III)、その他多くの金属イオンが共存しても妨害とならない。なお、テルル(VI)はこの条件下では本試薬と反応しない。

1 緒 言

テルル(IV)の吸光光度定量法としては、ジエチルジチオカルバミン酸(DDTC)を用いる法^{1)~4)}、チオ尿素とチオシアン酸カリウムを用いる法⁵⁾などの抽出法およびアセトン-水系単一相中での DDTC 錯体の呈色を利用する法⁶⁾、チオ尿素法⁷⁾、塩酸法⁸⁾、ヨウ化カリウム法⁹⁾、ビス(2-ヒドロキシエチル)ジチオカルバミン酸亜鉛を用いる法¹⁰⁾などの水溶液中での直接吸光光度法、その他¹¹⁾など多くの方法が報告されている。これらの方法にはそれぞれ特色があり利点も多いが、また一方難点もある。すなわち、一般に酸に溶解された試料を吸光光度

定量のために、ある一定の pH 域に保つ操作は複雑なばかりでなく、沈殿の生成あるいは試料溶液の容積増大をもたらすなどの点から好ましくない。

著者はテルル(IV)の新しいすぐれた吸光光度定量試薬の探索を行なったところ、銅の吸光光度定量に用いられているテトラエチルチウラムジスルフィド^{12)~14)}(以下 TETDS と略記)が塩酸溶液中で銅以外の多くの重金属とは顕著な呈色反応を示さないのに反し、テルル(IV)を含む塩酸酸性溶液に TETDS のアルコール溶液を添加すると TETDS が水に不溶なために白濁を生ずるが、この白濁液を加温するか、あるいは放置すると黄濁に変わる。この黄濁生成物は、アルコール、四塩化炭素、クロロホルムなどの有機溶媒にとけて均一な黄色溶

* 北海道大学理学部化学教室：札幌市北10条西8丁目