チタン合金中の白金の吸光光度定量法*

沢田 敏 男** 加 藤 栄**

Toshio Sawada and Sakae Kato: Spectrophotometric Determination of Platinum in Titanium Alloys.

A spectrophotometric method for the determination of platinum in titanium alloys has been developed by the use of platinum-tin chloride system. The color reaction of platinum (IV) with tin (II) in hydrochloric acid is very selective but not simple. The character of absorption spectra of platinum-tin chloride complexes along with the color intensities showed markedly varying dependence upon the concentrations of hydrochloric acid, although the changes became essentially far less notable in 1 to 6.3 N hydrochloric acid solution. But it was found that the system can be successfully applied to the spectrophotometric determination of platinum in titanium alloys by closely controlling the concentrations of platinum (IV), tin (II) and hydrochloric acid. Procedure: Dissolve 0.25 g of sample in 28 mL of 6 N hydrochloric, 2.5 mL of 2 M citric and 1 mL of 23 N hydrofluoric acids. When the reaction subsides, add 1 mL of nitric acid and heat the solution gently until dissolution is complete. Add 0.5 g of boric acid and 2 g of urea, and dissolve completely. Cool the solution to 10°~30°C and transfer to a 50 mL calibrated flask. Add 2.5 mL of 1 M stannous chloride solution in 6 N hydrochloric acid, dilute to the mark with water and mix well. Let stand 5 min and obtain the absorbance of the solution at 404 $m\mu$ within an hour. Under the conditions, the system obeyed at the concentrations of 1 to 25 ppm platinum the experimental equation: $a = K_E Y + b$ where a is the absorbance, K_E is the apparent extinction coefficient given by 0.0414, Y is the concentration of platinum in ppm and b is the empirical constant on absorbance given by 0.025, with very good reproducibility through the whole range. Palladium (II) and gold (III) give color, and molybdenum (VI) bleach the color of platinum complexes. But many other elements normally found in titanium alloys cause no interference. The relative error by the developed procedure was less than ± 1.5 percent at 0.05~5 percent platinum level. This method is also useful for the determination of platinum in zirconium-base alloys.

(Received November 8, 1962)

I. 緒 言

白金、パラジウム、ロジウムなど週期律表第Ⅷ族に属する貴金属を少量合金したチタン合金は、塩酸および硫酸を含む非酸化性溶液において優れた耐食性を示すことが報告されている⁽¹⁾。

本研究はチタンの耐食性改善に関する研究の一部であり、そのため試作されたチタン-白金合金中、少量の白金を定量するための分析方法を確立するために行なつた。

白金の定量方法には、重量法⁽²⁾および各種の吸光光度法^{(3)~(5)}が発表されている。そのうち Pt-Sn²⁺-Cl 機構による吸光光度法は、Sandell⁽³⁾の成書にみられるごとく、Ayres et al.^{(6)~(8)} Milner et al.⁽⁹⁾ Payne⁽¹⁰⁾ らによつてすでに一連の研究結果が報告されている。

しかし、チタン合金中の白金の定量方法に関する文献

は、いまのところ発表されていないように思われる。そこで、比較的に広い白金含有率範囲の試料に適用できること、反応が選択的であること、操作が簡単であることおよび少量の試料を用いて定量できることなどを考慮して、Pt-Sn²⁺-Cl 機構による直接および抽出吸光光度法を選び、この方法の適用を試みた。著者らは適用対象から特にホウフツ酸-塩酸-硝酸溶液を用いて操作するために、これらの文献をもととしてさらにくわしく諸条件の検討を試みた。

実験の結果簡易迅速に定量できる分析方法を確立し、チタン-白金合金中の少量の白金の定量に適用して良好な結果を得た。成果の一部として直接吸光光度法について報告する。

II. 実 験 方 法

1. 主な装置と試薬

日立分光光度計 EPU-2 型 10-mm セル

** 住友軽金属工業株式会社研究部 (Research Laboratory of the Sumitomo Light Metal Industry, Ltd., Nagoya)

* 1962 年 10 月本会広島大会に発表

- (1) ALLUMINIO Vol. XXIX, 7-8 (1960), 368; M. Stern, H. Wissenberg: J. Electrochem. Soc., **106** (1959), 759.
- (2) F. P. Treadwell, W. T. Hall: *Analytical Chemistry*, Vol. II 9th Ed. (1955).
- (3) E. B. Sandell: *Colorimetric Determination of Traces of Metals*, Interscience Publishers Inc., New York, (1959).

(4) 宮本: 分析化学, **9** (1960), 925.

(5) 芦沢: 分析化学, **10** (1961), 555.

(6) G. H. Ayres, A. S. Meyer, Jr.: Anal. Chem., **23** (1951), 299.

(7) G. H. Ayres: Anal. Chem., **25** (1953), 1626.

(8) A. S. Meyer, Jr., G. H. Ayres: J. Am. Chem. Soc., **77** (1955), 2671.

(9) O. I. Milner, G. F. Shipman: Anal. Chem., **27** (1955), 1476.

(10) S. T. Payne: Analyst, **85** (1960), 698.

白金標準溶液：金属白金 1.0000 g をビーカーにはかりとり、王水を加えて加熱溶解し蒸発乾固したのち、塩酸 20 mL 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 1 N 塩酸溶液とした。この溶液を分取してうすめ、1 mL 中白金 100 μ g を含む標準溶液を調製して実験に用いた。

フッ化水素酸 (46.5%)、塩酸 (1+1)、硝酸

クエン酸溶液 (2 M)

ホウ酸 (固体)、尿素 (固体)

塩化第一スズ溶液：塩化第一スズ $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 226 g をはかりとり、塩酸 (1+1) に溶解したのち塩酸 (1+1) を用いて 1 L にうすめ、1 M 塩化第一スズ 6 M 塩酸溶液を調製して実験に用いた。この溶液は空気酸化を防止するために炭酸ガス雰囲気中に保存した。

その他、試薬はすべて特級または同等品を用いた。

2. 実験方法

予備実験の結果立案したつぎの操作にしたがい諸条件を検討した。

白金標準溶液をポリエチレンビーカーに分取し、塩酸 (1+1) 26 mL とフッ化水素酸 1 mL および硝酸 1 mL を加えたのち、ホウ酸 0.5 g と尿素 2 g を加えて溶解する。また合成試料溶液では、チタン 0.25 g をポリエチレンビーカーにはかりとり、白金標準溶液の一定量を添加し、塩酸 (1+1) 26 mL とフッ化水素酸 1 mL を加えて加熱分解したのち硝酸 1 mL を加えて加熱溶解する。つぎにホウ酸 0.5 g と尿素 2 g を加えて溶解する。室温に冷却後 50 mL メスフラスコに移し、塩化第一スズ溶液 5 mL を加えたのち水で標線までうすめ、よくふりまぜて発色させる。5 分後に波長 404 μ m で吸光度を測定する。

III. 実験経過ならびに考察

1. 塩酸濃度と錯イオンの発色経過および吸収曲線

白金標準溶液の一定量を分取し、最終溶液の全塩酸濃度が 0.57, 1.0, 1.5, 3.5 および 6.3 N になるように塩酸の添加量を変えて操作して、錯イオンの発色経過をしらべた結果を Fig. 1 に示した。

錯イオンは 0.57 N 塩酸溶液中で最も高い吸光度を与えたが、発色 90 分後まで吸光度は増加して一定しなかつた。これに対して 1~6.3 N 塩酸溶液では、ほぼ瞬間に完全発色し以後約 3 時間一定した吸光度を与えた。しかし、吸光度は塩酸濃度に比例して高くなったので、定量的な結果を得るためには塩酸濃度を一定にして操作する必要が認められた。なお、空試験溶液の吸光度は、0.57 N 塩酸溶液を除いて、非常に小さく一定しており時間の経過による変化も認められなかつたことから無視できるものと考えられる。

つぎに前と同じ各塩酸濃度の白金および空試験溶液を調製して発色させ、0.57 N 塩酸溶液では発色 90 分後また

1~6.3 N 溶液では発色 5 分後の安定した条件を選んで、波長 320~600 μ m における錯イオンの透光率を測定して吸

Fig. 1 On the developments of platinum-tin chloride complexes as a function of the concentrations of hydrochloric acid at 20°C.

Mark	Concentrations of HCl (N)	Absorbance of blank solution at each stand time (min)			
		5	30	60	120
○	0.57	0.015	0.015	0.017	0.017
●	1.0	0.005	0.007	0.004	0.005
△	1.5	0.005	0.004	0.005	0.005
▲	3.5	0.005	0.005	0.004	0.003
×	6.3	0.005	0.004	0.004	0.005

Fig. 2 Absorption curves of platinum-tin chloride complexes as a function of the concentrations of hydrochloric acid.

Curves for complexes were obtained against respective blank solution as reference. Curves for blank solutions were obtained against water as reference.

Mark	Concentrations of HCl (N)
○	0.57
●	1.0
△	1.5
▲	3.5
×	6.3

収曲線を作成した。これを Fig. 2 に示した。また、II. 2 の条件 (全塩酸濃度 3.5 N) で白金濃度の函数として発色さ

せ、測定して作成した錯イオンの吸収曲線を Fig. 3 に示した。

Fig. 3 Absorption curves of platinum-tin chloride complexes in 3.5N hydrochloric acid solution. Curve 1, 2 and 3 are the complexes from 1100, 700 and 300 μg Platinum per 50 mL obtained against blank solution 4 as reference.

Curve 4 is blank solution obtained against water as reference.

錯イオンの極大吸収波長は、塩酸濃度が 0.57 N の溶液では 390~395 $\text{m}\mu$ 、1.0 N では 400 $\text{m}\mu$ 、1.5 N では 400~402 $\text{m}\mu$ 、3.5 N では 402~404 $\text{m}\mu$ および 6.3 N では 404 $\text{m}\mu$ 付近に認められた。とくに 0.57 N 塩酸溶液で生成した錯イオンは、1~6.3 N 塩酸溶液で生成した錯イオンに比較して全く異なった組成、構造を有するものと考えられ、吸光度もほぼ 2 倍に近い。また、1~6.3 N 塩酸溶液においても錯イオンの極大吸収波長が塩酸濃度に比例し、長波長域へ変りそして吸光度も高くなったことから、塩酸濃度が錯イオンの溶存状態に影響するものと考えられる。

以上の結果から、最終溶液の全塩酸濃度を 3.5 N とし、測定主波長を 404 $\text{m}\mu$ とした。この条件における空試験液の吸光は無視することができた。なお、0.57~6.3 N 塩酸溶液では、硝酸-尿素が溶存しても錯イオンの吸収曲線に全く影響しないことを確認した。

2. 各種酸とその濃度の影響

(1) 塩酸濃度

Fig. 3 に示した吸収曲線から作図した白金量と波長 404 $\text{m}\mu$ における吸光度の関係は、Beer の法則に適合しない。これらの 3 点を通る直線に対して近似的に $a = K_E Y + b$ 、 a : 吸光度、 K_E : 吸光係数、 Y : 白金濃度 ppm、 b : 吸光度に関する定数で 3.5N 塩酸溶液で近似的に 0.025、なる実験式が成立する。そこで、この定数 b の大きさは主に塩酸濃度の影響によるものと考えて、白金 100 および 700 μg の溶液を調製し最終溶液の全塩酸濃度を 1~8 N に変化して検討した。

実験結果から吸光係数 K_E' と、さきの実験式の成立を仮

定して、作図法により定数 b を求めて Table 1 に示した。

白金 100 μg の溶液から求めた吸光係数は、白金 700 μg

Table 1 Effect of concentrations of hydrochloric acid on the color strength of platinum-tin chloride complexes.

Concentration of hydrochloric acid (N)	Concentration of platinum ($\mu\text{g}/50 \text{ mL}$)				Constant on absorbance (b)
	100	700	Absorbance (404 $\text{m}\mu$)	Extinction coefficient (K_E)	
1.25	0.089	0.0445	0.569	0.0406	0.010
2.25	0.097	0.0485	0.585	0.0418	0.020
3.25	0.107	0.0535	0.602	0.0430	0.025
4.25	0.120	0.0600	0.607	0.0434	0.040
5.25	0.130	0.0650	0.609	0.0435	0.050
6.25	0.138	0.0690	0.620	0.0443	0.060
7.25	0.148	0.0740	0.631	0.0451	0.070
8.00	0.154	0.0770	0.638	0.0456	0.077

の溶液から求めた吸光係数に比較して塩酸濃度による変化がとくに著しく認められた。また、 b は塩酸濃度に比例して大きくなり、これらの塩酸濃度の溶液では消去することができないように思われる。または、さきの実験式を 1~8 N 塩酸溶液に適用したことに問題があるとすれば、白金量と吸光度の関係線は塩酸濃度が高くなるほどその彎曲度を増すはずである。したがって、いづれにしてもあまり高い塩酸濃度の溶液で操作することは好ましくない。しかし、3.5 N 塩酸溶液で操作するときは、 $\pm 0.3 \text{ N}$ の塩酸濃度誤差は許容できて、少なくとも白金 100~1100 μg で直線関係が成立し再現性も良好であつた。以上の結果から最終溶液の全塩酸濃度を 3.5 N に決定して実験を進めた。

(2) ホウフツ酸および硫酸濃度

ホウフツ酸濃度の影響を検討した。ただし、ホウフツ酸は $[\text{HF}]:[\text{H}_3\text{BO}_3]$, 3:1 の組成とした。実験の結果フッ化水素酸 (46.5%) 5 mL + ホウ酸 2.5 g の濃度まで影響を認めなかった。また、硫酸の影響について検討した結果、硫酸は 3.6 N まで許容できた。以上の結果からフッ化水素酸を用いて試料を迅速に分解できることがわかった。

(3) 硝酸の影響と尿素の添加効果

白金の溶解とチタン (III価) 溶液の酸化を目的として硝酸の影響を検討したが、硝酸 1~5 mL の添加は錯イオンの発色が著しく妨害されて操作できなかった。そこで、この妨害は硝酸の添加によつて生成する塩化ニトロシルが第一スズイオンを酸化することによるためと考えて、尿素の添加効果を検討した。実験結果の一例を Table 2 に示した。硝酸 1 mL に対して尿素 1 g 以上を添加して操作することによつて妨害を除去できた。また硝酸 1 mL に対して尿素 2 g の割合で加えて操作することにより、硝酸は 3 mL まで許容できることがわかった。

(4) 加熱操作

試料溶解時の加熱操作にもとづく塩酸の損失による影響を検討した。とくにガラス製ビーカーを用い、II-2 の操作

でホウ酸添加後の液量を 35 mL に調節し熱板上で おだやかに煮沸して検討した。ただし、加熱時はつねに液量を約

Table 2 Effect of urea for the elimination of interference of nitric acid under the conditions of the developments of platinum-tin chloride complexes.

Concentration of platinum ($\mu\text{g}/50\text{mL}$)	Nitric acid added ($\text{mL}/50\text{ mL}$)	Urea added ($\text{g}/50\text{ mL}$)	Stand time (min)		
			5-10	30	120
			Absorbance		
700	0	0	0.604	0.602	0.602
700	1	2.5	0.602	0.602	0.600
700	2	2.0	0.604	0.604	0.602
700	3	1.5	0.594	0.284	0.013
700	4	1.0	0.328	0.027	
700	5	0.5	0.235	0.009	
700	1	2	0.604	0.604	0.602
700	2	4	0.604	0.602	0.602
700	3	6	0.606	0.602	0.602
0	3	6	0.002	0.002	0.002

35 mL に保った。

実験の結果 30 分間までの加熱操作は影響を認めなかった。なお、白金 5% を含むチタン合金試料を用いて溶解実験した結果、II・2 の操作にしたがつて湯浴を用いて加熱分解後硝酸を加え、引き続き約 5 分間加熱することによって完全に溶解することができた。

3. 塩化第一スズ溶液の添加量

硝酸および尿素を添加せずに、全操作をアルゴン気流中で行なつて、白金濃度と塩化第一スズ濃度の関係を連続変化法によって検討した。実験の結果、化学量論的な反応量は確認することができなかつたが、3.5 N 塩酸溶液において $[\text{Pt}^{4+}]:[\text{Sn}^{2+}]$, 1:10 で吸光度は最大になった。

II・2 の操作条件では、塩化第一スズ溶液 (1 M) の添加量が 1~10 mL で一定した吸光度を与え、白金 1100 μg まで完全に発色させることができた。この場合最終溶液の全塩酸濃度は正しく 3.5 N に調節して行なつた。

4. 錯化剤の共存による影響

錯イオンの発色が特殊であることから、クエン酸、酒石酸および EDTA などの錯化剤が共存しても影響を与えないものと考えられる。確認のために検討を試みた結果、クエン酸溶液 (2 M) は 10 mL、酒石酸溶液 (2 M) は 15 mL および EDTA 溶液 (0.25 M) は 5 mL まで影響を認めなかった。

5. チタン濃度の影響

金属チタンの各種量をはかりとり、各々に白金標準溶液の一定量を添加して調製した合成試料と、金属チタン試料を用い、フッ化水素酸の添加量をチタン 0.1~0.25 g では 1 mL、0.5 g では 2 mL、1 g では 3 mL とし、またホウ酸をフッ化水素酸 1 mL に対して 0.5 g の割合で加えた他は、すべて II・2 の操作にしたがつて操作してチタン濃度の影響を検討した。

実験結果の一例を Fig. 4 に示した。チタン 0.1 g までは

許容できたが、0.25 g 以上の濃度では錯イオンの発色が不完全になり、また Ti^{4+} の一部が Ti^{3+} に還元されて吸収し

Fig. 4 Influence of concentrations of titanium in 3.5 N hydrochloric acid and 0.1M stannous chloride solution.

Mark	Concentrations of Ti ($\text{g}/50\text{mL}$)
○	0.10
●	0.25
△	0.50
▲	1.00

て妨害した。そこでこの妨害は主に Ti^{3+} の生成に原因するものと考えて、

なる酸化電位より推察されるつぎの事項を検討した。すなわち、3.5 N 塩酸溶液において Ti^{3+} の生成に関して考えられる Sn^{2+} - Sn^{4+} 系の酸化電位は $\log [\text{Sn}^{4+}]/[\text{Sn}^{2+}]$ に比例し、また Ti^{4+} - Ti^{3+} 系の還元電位は $\log [\text{Ti}^{3+}]/[\text{Ti}^{4+}]$ に比例する。したがって Sn^{4+} と Ti^{4+} を錯イオン化してそれぞれの電位を減少させれば、 Ti^{3+} の生成をある程度防げるはずである。または、可変因子としての Sn^{2+} を白金錯イオンの発色に影響することなく $[\text{Sn}^{2+}] \approx 0$ となる条件に保つことができればよいはずである。

錯化剤の添加: 試料の溶解時にチタン 1 g についてクエン酸溶液 (2 M) 10 mL の割合で加えて 前と同様に操作して検討した。実験の結果クエン酸の添加による効果は認めることができなかつた。しかし試料溶解時にクエン酸を添加するとき、一部のチタンの加水分解を防止できるので、以後はチタン 1 g についてクエン酸溶液 (2 M) 10 mL の割合で加える。

塩化第一スズ溶液の添加量: 金属チタン試料 1 g をはかりとり、塩化第一スズ溶液 (1 M) の添加量を 1~5 mL にして検討した結果、第一スズ溶液の添加量が多いほど Ti^{3+} の生成量も多くなることがわかつた。この結果、操作の確実さを考慮して塩化第一スズ溶液 (1M) の添加量を 2.5 mL として検討した。実験結果を Fig. 5 に示した。白金錯イオンの発色に影響することなくチタンの許容量を 0.25 g まで拡大できた。以上の結果からチタンの操作量を 0.25 g 以下とし、また塩化第一スズ溶液 (1 M) の添加量は 2.5 mL とした。

6. 液温の影響と呈色の安定性

白金標準溶液を分取して調製した溶液と金属チタン0.25

Fig. 5 Influence of concentrations of titanium in 3.5N hydrochloric acid and 0.05M stannous chloride solution.

Mark	Concentrations of Ti (g/50 mL)
○	0.10
●	0.25
△	0.50
▲	1.00

gをはかりとり白金標準溶液を添加して調製した合成試料および空試験試料を用い、塩化第一スズ溶液の添加時より測定完了時までの液温を10~50℃に変化して、錯イオンの発色におよぼす液温の影響と呈色の安定性を検討した。

実験結果の一例をFig. 6に示した。チタンを含まない溶液では、錯イオンは10~50℃で完全に発色し吸光度は一定していて、発色後より少なくとも2時間安定であった。空試験液の吸光度は0.005以下であった。チタン溶液では錯イオンは10~50℃で完全に発色して一定した吸光度を与え、10~30℃で発色後より少なくとも2時間安定であった。しかし呈色は、40℃では発色約50分後にまた50℃では25分後に急速に消色した。空試験液の吸光度は10~

Fig. 6 Effect of temperature on the development and the stability of platinum-tin chloride complexes in solution containing 0.25 g titanium per 50 mL.

Mark	Temperature (°C)
○	10~30
△	40
×	50

30℃で0.015以下であった。以上の結果から操作時の液温を10~30℃とした。

7. 諸元素の影響

諸元素の影響について検討した結果をTable 3に示し

Table 3 Amounts of many elements not interfering with spectrophotometric determination of platinum.

Element	Added as	Amount that did not interfere (mg/50 mL)
Aluminium	AlCl ₃	100
Calcium	CaCl ₂	5
Cadmium	CdCl ₂	5
Cobalt	CoCl ₂	5
Chromium	CrCl ₃	3 (Permissible amount)
Copper	CuCl ₂	10
Gold	AuCl ₃	0.03 (Maximum permissible amount)
Iron	FeCl ₃	10
Lead	Pb(NO ₃) ₂	5
Magnesium	MgCl ₂	10
Manganese	MnCl ₂	10
Molybdenum	Na ₂ MoO ₄	0.04 (Maximum permissible amount)
Nickel	NiSO ₄	10 (Permissible amount)
Phosphorus	(NH ₄) ₂ HPO ₄	5
Palladium	PdCl ₂	0.03 (Maximum permissible amount)
Silicon	Ti-Si alloy	10
Silver	AgNO ₃	1
Tin	SnCl ₄	600
Titanium	Metal	250
Tungsten	Na ₂ WO ₄	5
Vanadium	Na ₄ V ₂ O ₇	3
Zinc	Zn(NO ₃) ₂	5
Zirconium	Metal	1000

た。主成分Ti⁴⁺は0.25 gまで、またZr⁴⁺は1 gまで許容できた。諸元素のうちCr³⁺およびNi²⁺が多量に溶存すると吸収して妨害するが、Cr³⁺は3 mg またNi²⁺は10 mgの各量まで許容できた。

Pd²⁺およびAu³⁺はそれぞれMn²⁺-Sn²⁺-Cl機構において反応し、Pd²⁺は緑色錯イオン⁽¹¹⁾をまたAu³⁺は赤カッ色の呈色を与えて吸収して妨害するが、Pd²⁺およびAu³⁺各々30 µgまで許容できた。

Mo⁶⁺は白金錯イオンの呈色を消色させる作用があり、微量でも著しく妨害する。しかし30 µgまでは発色後2時間影響を認めなかった。発色後60分以内に測定を完了するときには40 µgまで、また45分以内のときには50 µgまで許容できた。

これら諸元素の許容量は、空試験および白金のみの溶液で得られた吸光度に比較して、0.01の吸光度差を生じた濃度で示した。

8. 白金溶液について

白金標準溶液の安定性およびII・2の操作で、チタン-白金合金試料を溶解後白金を完全に溶存できることを確認するために検討を試みた。

白金溶液は白金3.5 mgを分取し[NaCl]≒1として塩酸-酢酸ナトリウム-水酸化ナトリウム溶液でpH=0~8に調節したのち、50 mLにうすめて調製した。室温で静置して

(11) 沢田, 加藤: 本誌, 26(1962), 190.

一定時間ごとに 10 mL を分取し発色させて測定した結果の一例を Table 4 に示した。

Table 4 On the stability of aqueous solution of platinum.

pH of original platinum solution*	Stand time of original platinum solution (hr)		
	1	5	20
	Platinum found (as absorbance)**		
0	0.602	0.600	0.599
1	0.606	0.600	0.602
3	0.606	0.607	0.600
5	0.602	0.599	0.602
7	0.607	0.600	0.604
8	0.607	0.607	0.604

* Each solution was containing 3.5 mg Pt in 50 mL of total volume and having ionic strength 1 in NaCl.

** Absorbances were obtained from 10 mL aliquot removed from respective original solution.

白金は中性またはアルカリ性溶液でも非常に安定であることを確認した。これは白金族の金属は陽イオンを形成する傾向が小さく、むしろ中性あるいは負にさえるろうとするが、この特性はその電気陰性度の値が 2.0~2.3⁽¹²⁾ であることから明らかである。したがって、これらの元素は水酸基などと共有結合による錯イオンを生成するのみならず、また塩素原子などとさえ、同様な錯イオンを生成することによるためと考えられる。

9. 検量線

白金標準溶液を各種液量分取して調製した溶液と、金属チタン 0.25 g をはかりとり、白金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、IV 分析方法にしたがって操作して白金量と吸光度との関係を作図して作成した検量線を Fig. 7 に示した。二つの溶液系で作成した検量線はよく一致した。

Fig. 7 Calibration curve for platinum.

主波長 404 m μ 10-mm セルを用いて溶液 50 mL 中白金 50~1300 μ g では実験式 $a = K_E Y + b$, a : 吸光度, Y : 白金

(12) 小泉訳: 化学結合論, 共立出版 (1946)。

濃度 ppm, $K_E = 0.0414$, $b = 0.025$ が適用できたが, 50 μ g 以下では彎曲した。しかし錯イオンの発色機構が特殊であるために影響する元素の存在が通常希であること, また空試験液の吸光度は常に 0.005 以下であること, そして再現性は良好であつたので実用上の支障は認めなかつた。

IV. 分 析 方 法

試料 0.25 g* をポリエチレンビーカーにはかりとり、塩酸 (1+1) 26 mL とクエン酸溶液 (2 M) 2.5 mL およびフッ化水素酸 1 mL を加えて湯浴を用いて加熱分解後硝酸 1 mL を加え、引き続き加熱して完全に溶解する。つぎにホウ酸 0.5 g と尿素 2 g を加えて溶解する。

室温に冷却後 50 mL メスフラスコに移し**, 塩化第一スズ溶液 (1 M) 2.5 mL を加えたのち水で標線までうすめよくふりまぜて発色させる。5 分後に溶液の一部を光度計のセルにとり、波長 404 m μ 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白金含有率を求める。

V. 応 用 実 験

合成試料およびチタン合金中の少量の白金を定量した。結果の一例を Table 5 に示した。チタン合金中の少量の白金を約 2 時間で正確に定量することができた。

Table 5 Spectrophotometric determination of platinum in titanium alloys.

(1) Platinum in synthetic titanium alloys.

Platinum added (μ g/0.25 g Ti)	50	100	300	500	700	900	1100
Platinum found (μ g)*	48 53 50	98 104 104	300 296 308	504 510 492	690 712 708	894 898 906	1090 1088 1108
Platinum found average (μ g)	50	102	301	502	703	899	1095

(2) Platinum in titanium alloys.

Sample	A	B	C	D	E	F
Platinum found (%)	0.061* 0.062* 0.059*	0.10 0.10 0.10	0.20 0.21 0.20	0.50 0.52 0.50	1.02 1.00 1.03	4.96 4.92 4.98
Platinum found average (%)	0.060 ₆	0.10	0.20 ₃	0.50 ₆	1.01 ₆	4.95 ₃

* These were found by calculating from absorbance using experimental equation: $a = K_E Y + b$ where, a is absorbance at 404 m μ , K_E is apparent extinction coefficient given by 0.0414, Y is concentrations of platinum in ppm and b is empirical constant on absorbance given by 0.025.

* 白金量が 1200 μ g 以下になるようにはかりとる。

** このときの液温は 10~30°C とする。

† 空試験値は吸光度で 0.02 以下でなければならない。

本法はジルコニウム合金中の白金の定量にも応用することができて良好な結果が得られた。

VI. 総 括

Pt-Sn²⁺-Cl 機構によるチタン合金中の白金の分光光度定量法をくわしく検討した。

Pt-Sn²⁺-Cl 機構による白金の呈色反応は、非常に選択的であるが複雑である。白金錯イオンの吸収曲線とその極大吸収波長および呈色強度は塩酸濃度によつて変化した。この変化は 1~6.3 N 塩酸溶液で小さい。

3.5 N 塩酸溶液における白金錯イオンの 404 mμ におけ

る吸光度と白金濃度の関係は、白金 1~25 ppm において実験式 $a = K_E Y + b$ によつて与えられた。しかし再現性は良好であつた。本機構は Pt⁴⁺, Sn²⁺, Cl⁻ の各反応イオン濃度を規定することによつて、吸光光度法として充分実用でることがわかつた。

この条件では Pd²⁺, Au³⁺ が反応し、Mo⁶⁺ が妨害したが、その他の諸元素、各種酸および錯化剤の許容量は大きかつた。なお Ti³⁺ の生成は Sn²⁺ 濃度を規制することによつて防止できて、溶液 50 mL 中 Ti⁴⁺ 0.25 g まで許容できた。

確立した分析方法を用いて、チタン合金中の 0.05~5 % の白金を相対誤差 ±1.5% 以下で迅速に定量できた。