

フレイム原子吸光法による白金触媒中の白金の定量

王鳳英，徐毓麗，劉志軍，林鉄錚^{®*}

(1985年11月18日受理)

フレイム原子吸光法を用いる白金触媒中の白金の定量はアルミナなどのキャリアーの干渉が大きく、その干渉は複雑である。これらのキャリアーと結合し得る周期律 II 族元素と周知のランタンとの白金を放出する性能を比較検討した。そのうちカルシウムは最も優れた性能を有し、マトリックスの分離がいらず、簡単な検量線法でも白金を定量できる。異なるキャリアー（アルミナ、シリカゲル、分子ふるい）に対して 11 種の白金触媒（0.07~15%）に硝酸カルシウムを放出剤として使用し良好な結果を得た。検量線法と標準添加法の両者によって得られた結果はよく一致し、その相対標準偏差は 3% 以下で回収率は 95~105% であった。

1 緒言

白金は触媒成分として名高く、石油化学工業など多くの工業に広く用いられている。白金触媒の製造や性能の検討には白金含有量の測定が必要である。

白金の定量には重量法、比色法、X線法、中性子放射法、原子吸光法などがある。そのうち、原子吸光法は迅速で高感度な方法として知られているが、触媒中の白金の定量に応用した報告は少ない。Potter ら¹⁾²⁾はフレイム原子吸光法を用いて自動車排気ガス浄化用白金触媒中の白金を定量したが、マトリックスの干渉が大きくあらかじめそのマトリックスを分離する必要があった。彼らは又、黒鉛炉原子吸光法を用いてマトリックス分離の必要をなくしたが白金の定量範囲は狭く、又マトリックスの種類制限を受けた。

著者らはマトリックスの干渉を詳しく調べ、その干渉を抑制し得る各種の放出剤 (releasing agent) の性能を比較検討して高性能の放出剤を選び出し、これを用いて満足すべきフレイム原子吸光法を確立した。この方法はあらかじめマトリックスを分離する必要がなく、又白金の形態と含有量やキャリアーの種類制限を受けない。

2 装置及び試薬

2.1 装置

島津製 AA-610S 型原子吸光光度計を用いた。光源は浜松テレビ製中空陰極ランプを使用した。

2.2 試薬

5% のアルミニウム、カルシウムとランタンの各溶液

は、それぞれ塩化アルミニウム六水和物、硝酸カルシウム四水和物、硝酸ランタン(III)六水和物を 10% 硝酸又は塩酸に溶かして調製した。白金標準溶液はヘキサクロロ白金(IV)酸六水和物を濃硝酸に溶かして 1000 µg/ml 溶液を調製し、使用の都度適宜希釈して用いた。

3 実験

3.1 試料の前処理

白金触媒は α -アルミナ、 γ -アルミナ、 η -アルミナ、シリカゲル、分子ふるい、二酸化チタンなどをキャリアーとしており、付着した白金の形態は触媒の製造条件によって異なる。それゆえ白金の形態とキャリアーの種類によって適当な前処理をしなければならない。

3.1.1 白金の各化学形態 触媒中の白金の形態には金属白金、一酸化白金、二酸化白金及び白金錯体があり、試料の溶解には白金の形態を考慮する必要がある。金属白金、一酸化白金及び白金錯体は直接王水に溶けるので問題はないが、二酸化白金は王水に溶けない。そこで試料をまず王水に溶かし、未溶解の二酸化白金を定量濾紙で濾過し、沈殿と濾紙をるつぼに入れ、乾燥後 900°C で強熱して二酸化白金を金属白金又は一酸化白金に変える。王水を加えて加熱溶解後、前の濾液と合わせて加熱蒸発し、水を加えて一定容積とする。

3.1.2 各種類のキャリアー キャリアーが α -アルミナや二酸化チタンのとき、この両者は王水に溶けず、一方白金は溶解してくるので白金の定量には干渉がなく、通常検量線法が適用できる。 γ -アルミナ、 η -アルミナ、分子ふるいがキャリアーのときには、これらは王水に溶解するので、溶液中には多量の Al^{3+} 、 Si^{4+} などのイオンが共存し白金の定量に干渉を与える。それゆえ

* 中国科学院大連化学物理研究所：中国大連市 129 街

適当な放出剤を添加して干渉を抑制する必要がある。シリカゲルをキャリアーとすると、シリカゲルは弱酸性溶液中で白金を吸着するおそれがあるので、まずフッ化水素酸と硝酸でシリカを揮散除去した後、王水に溶解する。

3.2 試料の分析

3.2.1 検量線法 25 ml のメスフラスコに 適量の試料とカルシウム放出剤 10 ml を加え、水で標線までうすめ原子吸光測定を行う。吸収値をあらかじめ作成した検量線と対照して白金含有量を求める。検量線の作成にはそれぞれ 0, 20, 40, 60, 80 及び 100 $\mu\text{g/ml}$ 白金溶液、カルシウム溶液 10 ml, アルミニウム溶液 10 ml を含んだ溶液を水でうすめて 25 ml (各 20 mg/ml のカルシウムとアルミニウムを含む) にし、原子吸光測定を行って検量線を作成する。

3.2.2 標準添加法 10 ml メスフラスコに 適量の試料を取り、放出剤 4 ml と適量の白金標準溶液を加え、標線まで水でうすめて標準添加法で原子吸光測定を行う。

3.3 原子吸光測定条件

Table 1 に示す条件に定めた。

Table 1 Operating conditions

Analytical line	265.9 nm
Slit width	1.9 Å
Lamp current	10 mA
Observation height	2 cm
Air flow rate	10 l/min
Air gauge pressure	1.5 kg/m ³
Acetylene flow rate	2.5 l/min
Acetylene gauge pressure	1.8 kg/m ³
Aspiration rate	7 ml/min

4 結果及び考察

4.1 酸の影響

各種酸を用いて定量感度に及ぼす影響を調べたところ、それぞれの影響は異なっていた。従って試料溶液と検量線作成用溶液は同じ酸を用いる必要がある。

4.2 マトリックスの干渉の検討

触媒中の白金含有量の範囲は 0.01~20% で常用のものでは 0.1~3% である。この範囲でアルミニウムの白金に対する干渉を調べた。

アルミニウムの白金定量に対する負干渉はアルミニウ

ムが白金と難溶性化合物を形成して³⁾白金の原子化を妨げるためと思われる。アルミニウムの共存量が増せばこの種の化合物の生成量が増し、従って干渉も増すはずである。しかし事実はこの推定の反対で Fig. 1 が示すようにアルミニウムのある濃度範囲では干渉が一定だが、それを超すと干渉がしだいに減少してゆく。アルミニウムの異なった共存量が白金定量の検量線に及ぼす影響を調べた結果 (Fig. 2) もアルミニウムの共存量が増大するとともにその干渉が減少することを示している。Willis ら⁴⁾、寺島⁵⁾のアルミニウムのカルシウムなどに対する干渉の観察も同様な結果を報告している。

これらの事実から見ればかかる特異な現象はアルミニウムの干渉にある程度共通した性質のようであり、その原因はいまだ明らかでない。アルミニウムの共存量があ

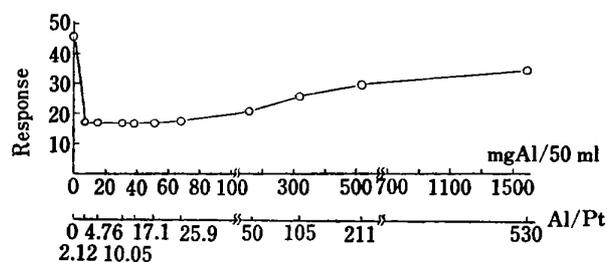


Fig. 1 Interference of different amounts of aluminium and aluminium/platinum ratios on the determination of platinum (60 $\mu\text{g/ml}$)
The response of 60 $\mu\text{gPt/ml}$: 46

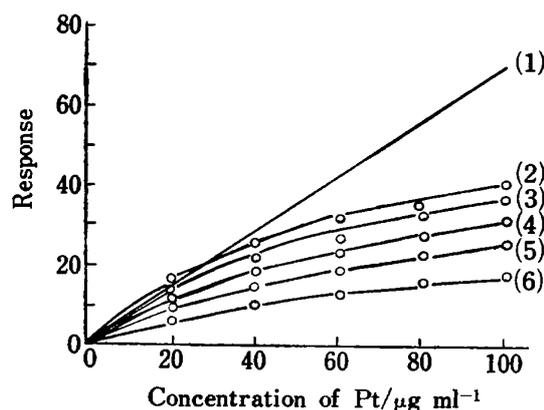


Fig. 2 Influence of different amounts of added aluminium on the calibration curve for platinum

(1) Pure Pt solution; (2) Pt solution, containing 2 mg/ml Al, Al/Pt=100~500; (3) Pt solution, containing 1.5 mg/ml Al, Al/Pt=75~375; (4) Pt solution, containing 1 mg/ml Al, Al/Pt=50~250; (5) Pt solution, containing 0.5 mg/ml Al, Al/Pt=25~125; (6) Pt solution, containing 0.2 mg/ml Al, Al/Pt=10~50

る程度以上になると, かえってアルミニウムと白金などの測定元素との化合物の生成を妨げることになるか, あるいはこの化合物の分子吸収が測定元素の共鳴線に存在するかとしか推定できない。

このように試料中に多量共存するマトリックスの干渉は大きく, 又その干渉の挙動は複雑である。そこで適当な放出剤を求めて干渉を抑制すること^{6)~8)}を考えた。

4.3 各種放出剤の考察及び性能の比較

良好な放出剤としては白金-アルミニウム化合物を破壊して原子化過程で白金を放出しなければならない。具体的に言えば試料中に含まれるマトリックス量に相当するマトリックスを含む白金の標準溶液に添加して検量線を作成したとき, 放出剤は次の三つの性能を持つべきである。

- 1) 検量線のこう配を高める, すなわち感度を高める。
- 2) 検量線は一定濃度範囲で直線性を持ち, 又座標原点を通る。
- 3) マトリックスを含む検量線と含まない検量線とが一致するか又はごく近い。

周期律 II 族元素はアルミニウムと結合して金属-アルミニウム化合物 M_mAl_n (例えば $CaAl_3$, Mg_4Al_3) を, 又アルミニウムと結合して安定な化合物 $M^{II}Al_2O_4$ (例えば $CaAl_2O_4$) を形成するので, 白金-アルミニウム錯体からアルミニウムを奪い白金を放出する可能性があ

る。そこでマグネシウム, カルシウム, ストロンチウム, バリウム, カドミウムと常用の放出剤であるランタンを検討した。実験方法としては各元素の 5% 溶液 10 ml と 5% アルミニウム溶液 (0, 1, 5, 10 ml) を含む白金標準溶液 (0, 20, 40, 60, 80, 100 $\mu\text{g/ml}$) を調製して検量線を作成した。これらの検液中のアルミニウム含有量はそれぞれ 0, 2, 10, 20 mg/ml であり, 又その Al/Pt 比は 10~500 の範囲で白金含量 0.1~5% の触媒中 Al/Pt の実際比に相当する。結果を Fig. 3~Fig. 6 に示す。

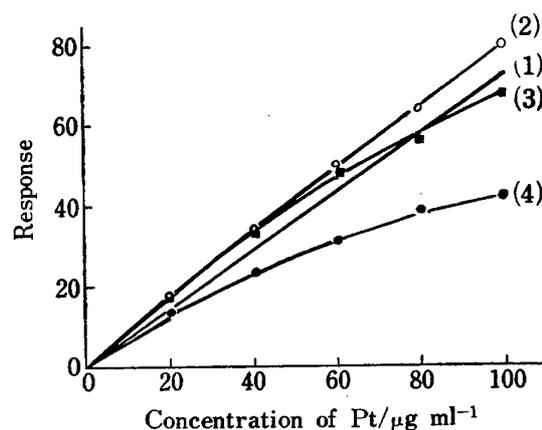


Fig. 4 Releasing performance of magnesium and strontium

(1) Pure Pt solution; (2) Pt solution, containing 20 mg/ml Mg; (3) Pt solution, containing 20 mg/ml Mg and 10 mg/ml Al; (4) Pt solution, containing 20 mg/ml Sr and 10 mg/ml Al

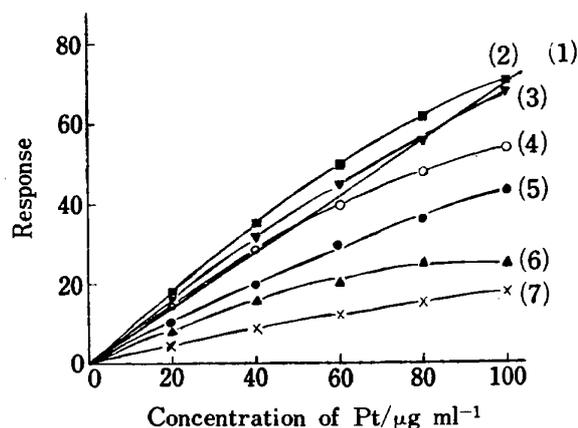


Fig. 3 Releasing performance of barium and cadmium

(1) Pure Pt solution 5%; (2) Pt solution, containing 20 mg/ml Ba and 2 mg/ml Al; (3) Pt solution, containing 20 mg/ml Ba and 10 mg/ml Al; (4) Pt solution, containing 20 mg/ml Ba and 20 mg/ml Al; (5) Pt solution, containing 20 mg/ml Ba; (6) Pt solution, containing 20 mg/ml Cd and 10 mg/ml Al; (7) Pt solution, containing 20 mg/ml Cd

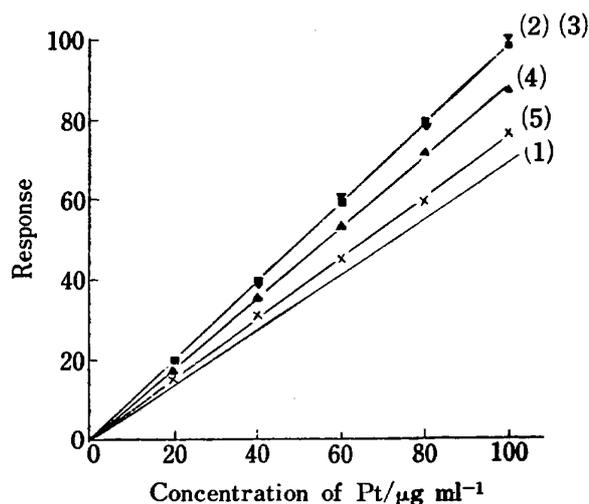


Fig. 5 Releasing performance of lanthanum

(1) Pure Pt solution; (2) Pt solution, containing 20 mg/ml La; (3) Pt solution, containing 20 mg/ml La and 2 mg/ml Al; (4) Pt solution, containing 20 mg/ml La and 10 mg/ml Al; (5) Pt solution, containing 20 mg/ml La and 20 mg/ml Al

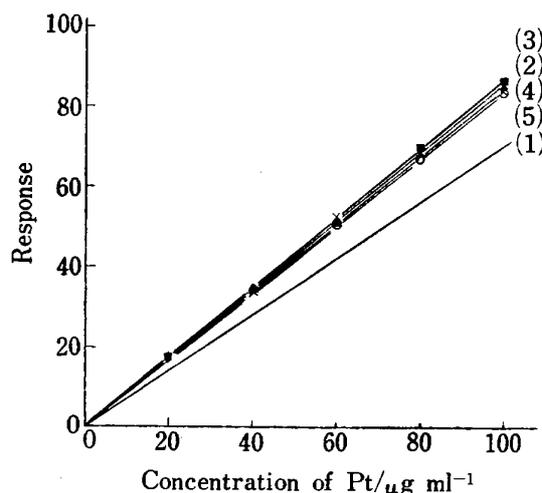


Fig. 6 Releasing performance of calcium

(1) Pure Pt solution; (2) Pt solution, containing 20 mg/ml Ca; (3) Pt solution, containing 20 mg/ml Ca and 2 mg/ml Al; (4) Pt solution, containing 20 mg/ml Ca and 10 mg/ml Al; (5) Pt solution, containing 20 mg/ml Ca and 20 mg/ml Al

Fig. 3~Fig. 6 に示すように、上記の三つの性能からこれらの放出剤を比較すれば、その優劣順序は次のとおりになる：カルシウム>ランタン>バリウム>マグネシウム>ストロンチウム>カドミウム。Fig. 6 から分かるようにカルシウムは上記の三つの性能を備えた最も優れた放出剤であって、これを添加すれば白金の定量に検量線法と標準添加法のいずれでも使える。Fig. 5 に示すようにランタンは上記の 1), 2) の性能を持つが 3) の性能に欠ける。それで検量線法は使えず、標準添加法によらなければならない。その他の四者は検量線を湾曲させるので放出剤としては使えない。

上記の比較検討により著者らはカルシウムを放出剤として選んだ。

4.4 カルシウム放出剤の使用条件の検討

4.4.1 酸の影響 カルシウムを放出剤として使用するとき、硝酸、塩酸及び水を放出剤の溶媒として選びその優劣を比較した。その結果、硝酸が最も高い感度を与えるので硝酸を溶剤にした。

4.4.2 カルシウム塩類の性能 カルシウムの 3 種類の塩類、すなわち酢酸塩、塩酸塩と硝酸の性能を比較したところ、硝酸カルシウムの性能が最も優れていたののでそれを採用することにした。

4.4.3 硝酸カルシウム用量の検討 5% 硝酸カルシウム溶液の最適用量を決めるために、その用量を検液量 25 ml に対し 2.5 ml から 15 ml (5~30 mg/ml Ca)

まで変えて結果を求めた。Fig. 7 に示すように最適用量は 10 ml (20 mg/ml Ca) であった。5 ml (10 mg/ml Ca) 以下ではアルミニウムを含む場合と含まない場合とでは両検量線の開きが大きくなり、2.5 ml (5 mg/ml Ca) では検量線が曲がった。又 10 ml 以上になると感度がやや下がる。塩類の増加とともに粘度が増し、吸引量が減少したためと思われる。以上の検討から 5% 硝酸カルシウムの 10% 硝酸溶液を放出剤として選び、その用量を 10 ml と定めた。

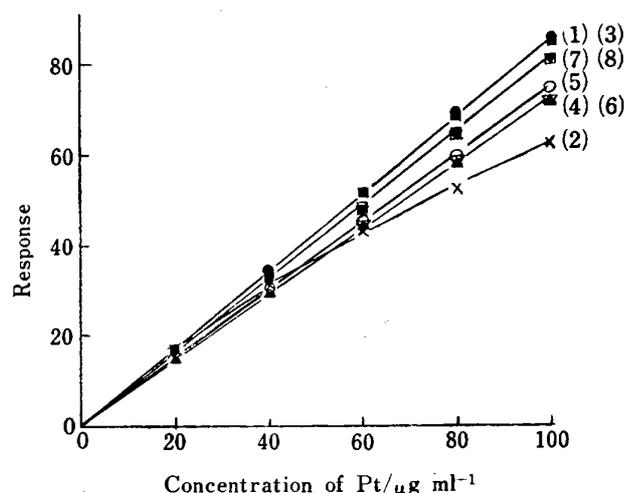


Fig. 7 Effect of the amount of 5% calcium nitrate solution

(1) Pt solution, containing 5 mg/ml Ca; (2) Pt solution, containing 5 mg/ml Ca and 10 mg/ml Al; (3) Pt solution, containing 10 mg/ml of Ca; (4) Pt solution, containing 10 mg/ml Ca and 10 mg/ml Al; (5) Pt solution, containing 30 mg/ml Ca; (6) Pt solution, containing 30 mg/ml Ca and 10 mg/ml Al; (7) Pt solution, containing 20 mg/ml Ca; (8) Pt solution, containing 20 mg/ml Ca and 10 mg/ml Al

4.5 共存イオンの影響

硝酸カルシウムと硝酸ランタンを放出剤として用いたときの共存イオンの影響を調べた。

Table 2 に示したように硝酸カルシウムを放出剤としたとき、干渉が比較的大きいのは、ヒ素、ロジウム、アンチモン、ルテニウム、ビスマス、水銀、マンガン、セレンである。硝酸ランタンのときはルテニウム、ロジウム、ヒ素、ビスマス、セレンの干渉が大きい。しかしこれらの元素が触媒中に存在する量が上記の許容量を超す可能性は極めて少ない。

Table 2 Maximal permissible concentration of coexisting ions (ion/Pt ratio)

Ion	Permissible ratio		Ion	Permissible ratio	
	Ca	La		Ca	La
As	<0.1	1	Mn	1	>5
Au	>5	>5	Mo	>5	>5
Ba	>5	>5	Na	>5	3.3
Bi	1	1	Ni	>5	>5
Ca	>5	>5	Pb	>5	>5
Cd	>5	>5	Pd	3.3	3.3
Co	3.3	>5	Rh	0.5	0.5
Cr	>5	>5	Rn	0.25	<0.25
Cu	>3.3	>3.3	Sb	0.25	0.25
Fe	>5	>5	Se	1	1
Ga	>5	>5	Sn	>5	>5
Hg	1	>5	Sr	>5	2
K	>5	3.3	Zn	>5	>5
Mg	>5	>5			

4.6 実際試料の測定結果

検量線法と標準添加法の両方を用いて 11 種類の白金含有量とキャリアーの異なった触媒中白金の定量結果を Table 3 に示す。

Table 3 Analytical results obtained by the use of the calibration method and the standard addition method, using calcium nitrate as a releasing agent

Sample No.	Found, %		n	Carrier
	St. add. ^{a)}	Calib. ^{b)}		
9-4	0.074	0.078	3	γ ^{c)}
8-W	0.16	0.19	3	γ
9-1	0.43	0.43	6	γ
6-7	0.96	1.00	8	γ
9-234	1.93	2.00	3	γ
6-3	3.04	3.16	8	γ
6-12	4.69	5.26	4	Sg ^{d)}
6-5	5.46	5.68	8	Ms ^{e)}
6-8	9.81	9.41	6	γ
9-9	11.06	12.03	4	Ms
9-64	15.59	15.90	4	γ

a) standard addition method; b) calibration curve method; c) γ -Al₂O₃; d) silica gel; e) molecular sieve

Table 3 から分かるように硝酸カルシウムを放出剤に使う場合, 検量線法と標準添加法の両者によって得られた結果は白金含有量とキャリアーの種類を問わず基本的に同じであった。これは硝酸カルシウムがアルミナの干渉を完全に抑制するばかりでなくシリカゲルや分子ふ

るいの干渉をも抑制し得ることを物語っている。又測定値の相対標準偏差は 3% 以下であり (Table 4), 回収率は 95~105% を示した。

Table 4 Precisions of analytical results

Sample No.	Carrier	Found, Pt%
(Standard addition method)		
6-7	γ -Al ₂ O ₃	1.02, 1.01, 0.98 1.03, 0.97, 1.04 1.01, 0.97 av. 1.00% σ 0.027 R.S.D. 2.67
(Calibration curve method)		
6-5	Molecular sieve	5.41, 5.36, 5.65 5.33, 5.76, 5.47 5.40, 5.32 av. 5.46% σ 0.159 R.S.D. 2.91%

次に硝酸カルシウムと硝酸ランタンの両者を放出剤としたとき, 検量線法と標準添加法によって得られた結果を Table 5 に示す。

Table 5 Comparison of the results obtained by the use of calcium nitrate and lanthanum(III) nitrate as releasing agents

Sample No.	Carrier	Ca releasing agent		La releasing agent	
		St. add. ^{a)}	Calib. ^{b)}	St. add.	Calib.
7-6	γ	0.61	0.65	0.52	0.63
7-7	γ	0.64	0.67	0.47	0.56
7-4	γ	0.70	0.76	0.79	0.91
7-2	Ms ^{d)}	1.15	1.24	1.45	1.63
7-3	γ	2.04	2.20	2.04	2.58
7-5	Sg ^{e)}	3.50	3.65	3.22	3.43
7-11	Sg	5.02	4.40	3.98	4.52
7-8	γ	6.55	6.95	7.10	8.60
7-9	γ	14.64	15.37	15.30	18.04

a) standard addition method; b) calibration curve method; c) γ -Al₂O₃; d) molecular sieve; e) silica gel

Table 5 から分かるように硝酸カルシウムを放出剤としたとき, 標準添加法と検量線法による測定値は互いに一致しているが, 硝酸ランタンの場合は一致性に欠ける。これは 4.3 の考察結果を裏書きするものと言えよう。

文 献

- 1) N. M. Potter, R. A. Walds : *Anal. Chim. Acta*, **110**, 29 (1979).
- 2) N. M. Potter : *Anal. Chem.*, **48**, 53 (1976).
- 3) A. E. Pitts, J. C. van Loon, F. E. Beamish : *Anal. Chim. Acta*, **50**, 181 (1970).
- 4) J. B. Willis, V. A. Fassel, J. A. Fiorino : *Spectrochim. Acta*, **24B**, 157 (1969).
- 5) 寺島 滋 : 分化, **14**, 1197 (1970).
- 6) C. H. Williams : *Anal. Chim. Acta*, **22**, 163 (1960).
- 7) J. C. van Loon : *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **246**, 122 (1969).
- 8) L. P. Corosoba, N. B. Novatsecaya, E. G. Binitscaya : *Factory Laboratory* (Russia), **42**, 508 (1976).

☆

Determination of platinum in the platinum-catalyst by flame atomic absorption spectrometry.

Fengying WANG, Yuri XU, Zhijun LIU and Tiezheng LIN (Dalian Institute of Chemical Physics, Academia Sinica, 129 Street, Dalian, China)

The interference effect of soluble alumina on the determination of Pt in the alumina supported Pt catalyst by FAAS was studied in details. Effect of alumina was severe and complicated. To suppress alumina effect, various possible releasing agents including La, Ba, Sr, Mg, Cd and Ca were examined. Among them, Ca agent was found to have the best performance for

releasing Pt from alumina and the other carriers such as silica gel and molecular sieve. Using this agent, moreover, Pt could be determined by both the calibration curve and standard addition method. La agent showed relatively better performance, the most effective method was the utilization of standard addition. The other four elements were not suitable as the releasing agent. The optimal operating conditions were decided: decompose the catalyst sample containing not larger than 2.5 mg Pt with about 10 ml aqua regia through heating. After cooling, add 10 ml of 5% Ca (NO₃)₂-10% HNO₃ solution, make it 25 ml with H₂O and measure the atomic absorption signal by FAAS. The effect of 27 foreign ions on the determination of Pt using Ca releasing agent was investigated and no remarkable interference was found. The eleven catalysts containing Pt in the range from 0.07 to 15% and γ -alumina, silica gel and molecular sieve as carrier were analyzed with both the calibration method and standard addition method. The results obtained by these two methods were identical within experimental error. The overall R. S. D. was less than 3% and the recoveries in the procedure were 95~105%.

(Received November 18, 1985)

Keyword phrases

determination of platinum in the platinum-catalyst; flame atomic absorption spectrometry; matrix effect; calcium releasing agent.