

ノ ー ト

水溶液よりのパラジウム及び白金の金属析出分離

桜井 宏紀*, 広川吉之助®*

Precipitation behavior of metallic palladium and platinum in aqueous solutions

Hiroki SAKURAI and Kichinosuke HIROKAWA*

*Institute for Material Research, Tohoku University, 2-1-1, Katahira, Aoba-ku, Sendai-shi, Miyagi 980-77

(Received 9 February 1996, Accepted 5 March 1996)

Palladium and platinum were reduced and precipitated in aqueous solutions by sodium tetrahydroborate, sodium phosphinate and ascorbic acid. Palladium was reduced by sodium tetrahydroborate, sodium phosphinate and ascorbic acid, and Pt by sodium tetrahydroborate. However Pt and Pd could not be individually separated by the active hydrogen which was generated during the reduction of Pd.

Keywords : palladium; platinum; reduction; precipitation; separation.

1 緒 言

パラジウムと白金をアルミナに担持した触媒は一酸化炭素と炭化水素の両方を酸化するために 2-way 触媒と呼ばれ、一般的によく用いられている¹⁾。しかし、この触媒を含む製品とともにこれら貴金属は廃棄される一方、その供給数は限られているため回収分離が必要となってくる。その回収分離であるが、パラジウムと白金は全率固溶体を形成するため、化学分離が一般的である。パラジウムと白金の分離法として、塩化アンモニウム塩を利用した方法²⁾が知られている。この分離方法はパラジウムが塩化アンモニウムと錯体を形成するのに対して、白金はヘキサクロロ白金酸アンモニウムの形で沈殿する性質を利用したものである。しかしパラジウム、白金を金属として還元分離する方法は報告されていない。そこで様々な還元剤を用いてパラジウムと白金を金属として回収、分離する条件を探索した。

2 実験方法

2.1 実験装置

パラジウムと白金の定量には、日立 P-5200 dual monochromatic ICP 発光分光器 (以下 ICP) を用いた。試料の溶解及び回収にはコニカルビーカー (容量 200 ml) を、汙過にはメンブランフィルター (ニュークリポア・ポリカーボネート, ポアサイズ 0.2 μm , コスター製) を用いた。

2.2 試 薬

パラジウムの標準溶液 (2 mg/ml) は次の手順で作製した: 1.00 g の金属パラジウム (99.95%+, 板状, ニラコ製) を 14 M の硝酸 20 ml, 18 M の硫酸 40 ml で溶解, 白煙処理し水で 500 ml に定容とした。

白金の標準溶液 (2 mg/ml) は次の手順で作製した: 1.00 g の金属白金を塩酸:硝酸=1:1 の混酸 20 ml で溶解, 18 M の硫酸 40 ml で白煙処理し, 水で 500 ml に定容とした。

* 東北大学金属材料研究所: 980-77 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1

2.3 実験方法

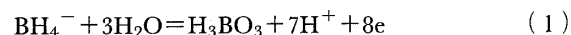
パラジウムもしくは白金の標準溶液 (2 mg/ml) 5 ml をコニカルビーカーに入れ、0~3 M の硫酸 90 ml もしくは 0~12 M の塩酸 60 ml を加えた後、反応完成のために必要と予想される量の約 3 倍の還元剤を加え、室温で 4 時間もしくは 1 日放置した。沈殿をメンブランフィルターで濾過後、塩酸：硝酸=1：1 の混酸 10 ml で加熱板上で溶解し、水で 50 ml に希釈した後 ICP で定量した。

3 結果と考察

3.1 パラジウムと白金の回収における還元剤と硫酸濃度との関係

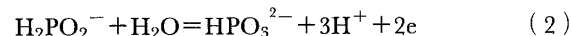
還元剤にテトラヒドロホウ酸ナトリウムあるいはホスフィン酸ナトリウムを用いて、パラジウムと白金の回収率の硫酸濃度依存性を調べ、パラジウム、白金が完全に分離する条件を探索した。なお、還元の際の放置時間は 4 時間とした。

3.1.1 テトラヒドロホウ酸ナトリウムを用いた場合
テトラヒドロホウ酸ナトリウムによる還元反応を式(1)



に示し、実験結果を Fig. 1 に示す。Fig. 1 より硫酸濃度 0~3 M においてパラジウム、白金ともに定量的に回収されることが分かった。

3.1.2 ホスフィン酸ナトリウムを用いた場合
ホスフィン酸ナトリウムによる還元反応を式(2)に示し、



実験結果を Fig. 2 に示す。Fig. 2 よりパラジウムは硫酸濃度 0~3 M において定量的に回収され、白金は全く回収されないことが分かった。3.1.1, 3.1.2 よりパラジウムと白金の分離方法として、パラジウムと白金の溶液にホスフィン酸ナトリウムを加え、まずパラジウムのみを回収し、沈殿を濾過後、濾液にテトラヒドロホウ酸ナトリウムを加えて白金を回収することが考えられる。そこで分離実験を行った。実験方法を以下に示す：パラジウム及び白金の標準溶液 (2 mg/ml) 5 ml をそれぞれコニカルビーカーに入れ、水を 90 ml、ホスフィン酸ナトリウムを反応完成のために必要と予想される量の約 3 倍加え、4 時間放置し、まずパラジウムを沈殿させた。この沈殿を濾過し、水で数回洗浄した後、塩酸：硝酸=1：1 の混酸 10 ml で溶解し、水で 50 ml に希釈した。次に、濾液に含まれる白金を、テトラヒドロホウ酸ナトリウムを加え 4 時間放置して沈殿させた。この沈

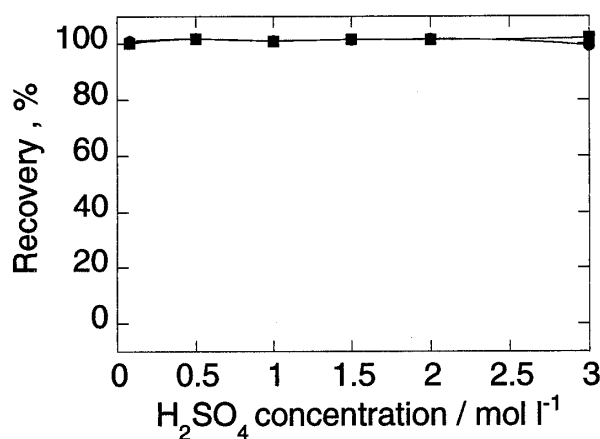


Fig. 1 Reduction of Pd and Pt in H_2SO_4 with NaBH_4 at room temperature.

■: Pd; ●: Pt

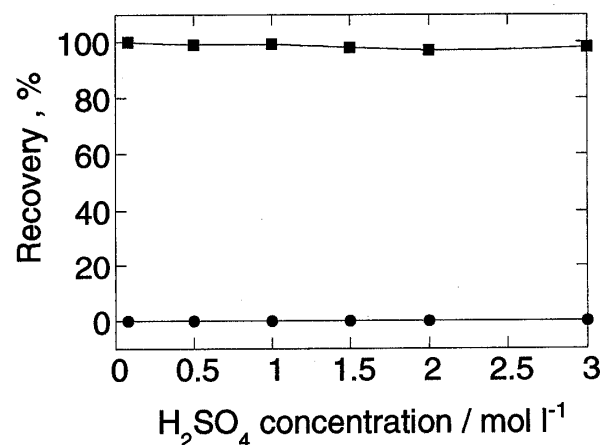


Fig. 2 Reduction of Pd and Pt in H_2SO_4 with NaH_2PO_2 at room temperature.

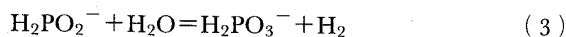
■: Pd; ●: Pt

Table 1 Separation of Pd and Pt with sodium phosphinate and tetrahydroborate

Pd and Pt added	Pd recovered and Pt in Pd recovered (NaH_2PO_2)	Pt recovered and Pd in Pt recovered (NaBH_4)
Pd 9.36 mg	Pd 9.48 mg (101.3%)	Pt < 22 µg
Pt 10.21 mg	Pt 1.01 mg (9.85%)	Pd < 8 µg

殿を濾過し、水で数回洗浄した後、塩酸：硝酸=1：1 の混酸 10 ml で溶解し、水で 50 ml に希釈した。定量はすべて ICP で行った。実験結果を Table 1 に示す。

パラジウムは定量的に回収されているが、パラジウム中に白金が 1.01 mg (9.85%) 含まれてしまう。これはホスフィン酸ナトリウムがパラジウムを還元する際の併発反応〔式(3)〕によって発生した水素が、パラジウムに



吸蔵されて活性化し、この活性水素が白金も還元してしまうためではないかと考えられる。又、汙液にテトラヒドロホウ酸ナトリウムを加えても、白金は回収されなかった。この原因として白金がホスフィン酸と安定な錯体を作っていることが考えられる。

3・2 パラジウムと白金の回収における還元剤と塩酸濃度との関係

還元剤にテトラヒドロホウ酸ナトリウムあるいはアスコルビン酸を用いて、パラジウムと白金の回収率の塩酸濃度依存性を調べ、パラジウム、白金が完全に分離する条件を探索した。なおパラジウム、白金は塩酸に対してそれぞれ安定な錯体 $[\text{PdCl}_4]^{2-}$, $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ を形成し還元速度が遅くなることが考えられるため、還元の際の放置時間は 1 日とした。

3・2・1 テトラヒドロホウ酸ナトリウムを用いた場合 実験結果を Fig. 3 に示す。パラジウムは塩酸濃度に関係なく、定量的に回収された。一方、白金は塩酸濃度が 8 M までは定量的に回収されるが、8 M を超えると急激に回収率が下がり、塩酸濃度 10 M 以上では回収されなくなった。これは、塩酸濃度が高くなるにつれて白金は非常に安定な錯体 $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ を形成するためだと考えられる。但し、パラジウムと白金の混合溶液からパラジウムを塩酸濃度 9 M 以上で回収し、塩酸濃度を 4 M とし白金の回収を試みたが、式(4)に示すように水素発生により全白金がパラジウムと共沈して分離不可能であった。



3・2・2 アスコルビン酸を用いた場合 実験結果を Fig. 4 に示す。パラジウムは塩酸濃度 0.1~0.3 M において定量的に回収され、塩酸濃度を大きくするにつれ回収率は減少し、塩酸濃度 0.8 M 以上では回収されなかった。一方白金は塩酸濃度 0.1 M 以上で回収されなかった。3・2・1, 3・2・2 より分離操作として、まず塩酸濃度を 0.2 M としパラジウムのみをアスコルビン酸で回収し、汙液にテトラヒドロホウ酸ナトリウムを加えて白金を回収する方法が考えられる。そこで分離実験を行った。実験方法を以下に示す：パラジウム及び白金の標準

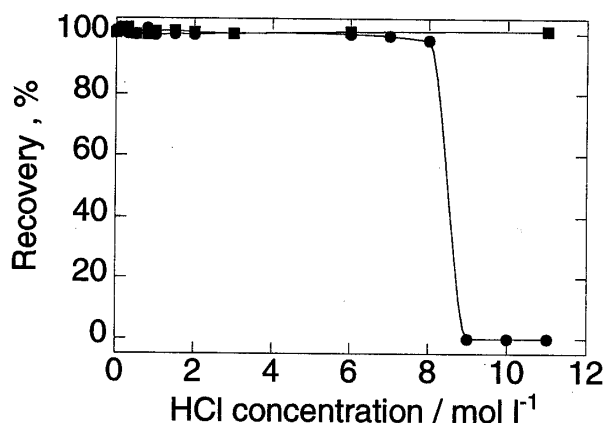


Fig. 3 Reduction of Pd and Pt in HCl with NaBH_4 at room temperature.

■: Pd; ●: Pt

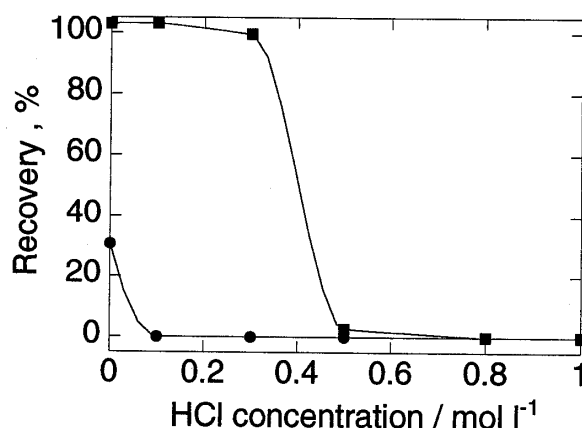


Fig. 4 Reduction of Pd and Pt in HCl with ascorbic acid at room temperature.

■: Pd; ●: Pt

溶液 (2 mg/ml) 5 ml をそれぞれコニカルビーカーに入れ、0.2 M の塩酸を 60 ml, アスコルビン酸を反応完成のために必要と予想される量の約 3 倍加え、1 日放置し、まずパラジウムのみを沈殿させた。この沈殿を汙過し、水で数回洗浄した後、塩酸：硝酸=1：1 の混酸 10 ml で溶解後、水で 50 ml に希釈した。次に汙液にテトラヒドロホウ酸ナトリウムを反応完成のために必要と予想される量の約 3 倍加えた。1 日放置して白金を沈殿させ、メンブランフィルターで汙過し、水で数回洗浄した後、塩酸：硝酸=1：1 の混酸 10 ml で溶解後水で 50 ml に希釈した。定量はすべて ICP で行った。実験結果を Table 2 に示す。Table 2 よりパラジウムはほぼ定量的に回収されるが、その中に白金が 10% 程度含まれるこ

Table 2 Separation of Pd and Pt with ascorbic acid and tetrahydroborate

Pd and Pt added	Pd recovered and Pt in Pd recovered (ascorbic acid)	Pt recovered and Pd in Pt recovered (NaBH ₄)
Pd 9.36 mg	Pd 9.39 mg (100.3%)	Pt 7.95 mg (77.9%)
Pt 10.21 mg	Pt 1.14 mg (11.1%)	Pd < 4.42 µg

とが分かる。3・1と同様にパラジウム還元時に活性水素が存在し白金も還元してしまうのではないかと考えられる。

パラジウムと白金を固体金属として水溶液より還元回収分離する方法を探索した。その結果、パラジウム、白金単独で金属としての回収は可能であったが、両元素が共存する場合には、パラジウムが水素を吸蔵、活性化する性質を持ち、パラジウム還元と同時にこの活性水素が白金も還元してしまうため、完全な分離を行うことはできなかった。

文 献

- 1) R. Gaita, S. J. Al-Bazi: *Talanta*, **42**, 249 (1995).
- 2) 千谷利三: “無機化学”, 下巻, p. 1204 (1949), (産業図書).