

技術論文

リン化白金中のリン及び白金定量のための濃硫酸又は
熔融二硫酸ナトリウム中加熱/塩酸-硝酸の混酸による溶解高田九二雄^{®1}, 故 佐藤 多作

リン化白金（2種類の無機化合物 PtP_2 及び Pt_5P_2 から成る試料，金属様光沢を有す）は耐酸性であり，王水を含む酸類には溶解しなかった。しかし，濃硫酸又は熔融二硫酸ナトリウム中で十分加熱した後，塩酸-硝酸の混酸で容易に溶解した。その溶解は次のように2段階で進むことが分かった。まず，リン化白金を濃硫酸又は熔融二硫酸ナトリウム中で加熱することによってリンの大部分が試料から選択的に溶出する。一方，白金は大部分が試料形状を保った状態で溶解せずに残る。したがって，白金だけになった試料は塩酸-硝酸の混酸によって容易に溶解する。つまり，二元系無機化合物であるリン化白金から一方の元素（リン）だけが選択的に溶解する現象が見られた。溶解によって得られた溶液中のリン及び白金を誘導結合プラズマ発光分光分析法で分析した結果，これら元素は試料溶解時に損失することなく定量できた。

1 はじめに

金属，合金及び無機化合物などの組成元素を化学分析法によって定量する場合，これら試料を酸やアルカリ溶液によって溶解し，又は融解によって水溶液に溶ける塩に変化させた後，酸などに溶解し溶液にする必要がある。リン化物を化学分析する場合も同様である。リン化物^{1)~5)}は約40の金属元素について知られている。これらは，水や酸と反応して分解するものから，酸に溶解するもの，又はアルカリ融剤を用いた融解でなければ分解しないものまで，リン化物の種類によってその溶解特性が異なる。貴金属元素である白金のリン化物は，二リン化一白金 (PtP_2)¹⁾⁶⁾，一リン化二白金 (Pt_2P)¹⁾ 及び七リン化二十白金 (Pt_{20}P_7)¹⁾⁶⁾ などが知られている。 PtP_2 ¹⁾ は灰色の塊で，塩酸や他の酸に不溶であるが，王水に溶解し，水酸化アルカリ融解で分解する。 Pt_2P ¹⁾ は灰色の粉末であり，王水に微溶で，炭酸ナトリウム融解で分解する。

本報告の分析試料であるリン化白金 (Pt-P) は外観が純白金に似て金属様光沢を示し，薄片状（厚さ約 0.5 mm）である。これは，X線回折像の解析の結果，二リン化一白金 (PtP_2) 及び二リン化五白金 (Pt_5P_2) から成るものであった。このリン化白金は水及び王水を含めた酸に溶解しないが，アルカリ融解で分解し，その後で酸を加えることで溶液になった。しかし，融解に用いるニッケルるつぽやジルコニウムるつぽからニッケル及びジルコニウムの汚染が

大きいことから，アルカリ融解は用いないほうがよい。ところが，このリン化白金は，濃硫酸又は熔融二硫酸ナトリウム中で十分加熱した後，塩酸と硝酸の混酸を加えて加熱することで溶解することを見いだした。濃硫酸又は二硫酸ナトリウム中で十分加熱した後の試料の外観は加熱前とほとんど変化していないが，表面にわずかに細かい皺^{しわ}が認められた。加熱後の試料はX線プローブマイクロアナリシス (EPMA) による分析の結果，白金のシグナルのみが検出され，加熱前に検出されたリンは検出されなかった。それと符合するように，試料の加熱に使用した後の濃硫酸や二硫酸ナトリウム溶液中から，試料に含まれているリンのほとんどが定量された。しかし，白金はほとんど検出されなかった。つまり，無機化合物であるリン化白金から一方の成分であるリンだけが選択的に溶出したことを示している。

本報告では，リン化白金の溶解法と誘導結合プラズマ (ICP) 発光分光分析法によるリン及び白金の定量について述べる。比較のために，白金，パラジウム，ニッケルから成るリン化白金・パラジウム・ニッケル (Pt-Pd-Ni-P) (X線回折像は得られず，アモルファスであると判断) について溶解し，試料を構成する4元素を定量した結果を併せて報告する。

2 実 験

2.1 装置及び器具

リン及び白金などの定量に日立デュアルモノクロ ICP 発光分光分析装置 P-5200 型を用いた。定量は内標準法で

¹ 東北大学金属材料研究所：980-8577 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1

Table 1 Instrument and operating conditions of ICP-OES

Instrument	Hitachi Dual Monochro ICP optical emission spectrometer P-5200
RF frequency	27.12 MHz
RF power	1 kW
Plasma gas (Ar)	12 L min ⁻¹
Nebulizer gas (Ar)	0.5 L min ⁻¹
Auxiliary gas (Ar)	0.5 L min ⁻¹
Slit width	30 μm
Slit height	10 mm
Observation height	15 mm (over r.f. coil)
Photomultiplier voltage	550 V (for analytical line) 500 V (for internal line)
Integration time	3 s × 3 times
Spectral line	Pt I 213.620 nm Pt II 214.423 nm Ni II 231.604 nm Pd I 340.458 nm Y II 371.029 nm (Internal line)

行い、測定波長及び内標準波長の発光強度は同時に測定した。測定条件を Table 1 に示す。

熔融二硫酸ナトリウムによる試料加熱は Fig. 1 に示す自作の石英製二重蓋るつば⁷⁻¹⁰⁾中で行った。アルカリ融剤による試料融解はニッケルるつば中で行った。融解の熱源として都市ガス炎を用いた。

2.2 試薬

塩酸、硝酸、硫酸はそれぞれ 1 級の試薬を使用した。

混酸：塩酸 2 容と硝酸 1 容の割合で混合したもの。

熔融二硫酸ナトリウム加熱処理のために特級の硫酸水素ナトリウム一水和物 (NaHSO₄・H₂O) を用いた。アルカリ融剤として、1 級の過酸化ナトリウム (Na₂O₂)、及び特級の水酸化ナトリウム (NaOH) を使用した。

白金及びパラジウム標準溶液 (1.00 mg Pt/mL 及び 1.00 mg Pd/mL)：白金 (99.9%) 及びパラジウム (99.9%) のそれぞれ 250 mg を正確にはかり取り、それぞれに王水 15 mL を加え加熱溶解し、放冷後蒸留水で正確に 250 mL とした。

ニッケル標準溶液 (1.00 mg Ni/mL)：ニッケル (99.95%) 250 mg を正確にはかり取り、硝酸 (1 + 1) 10 mL で加熱溶解し、放冷後蒸留水で正確に 250 mL とした。

リン標準溶液 (1.00 mg P/mL)：110℃ で乾燥した後、デシケーター中で常温まで放冷したリン酸二水素カリウム (KH₂PO₄, 99.0% 以上) 1.0984 g を正確にはかり取り、蒸留水に溶解し正確に 250 mL とした。

イットリウム溶液 (1 mg Y/mL)：酸化イットリウム (III) (Y₂O₃, 99.99%) 1.270 g をはかり取り、硝酸 (1 + 1) 20 mL で加熱溶解し、放冷後蒸留水で正確に 1000 mL とした。

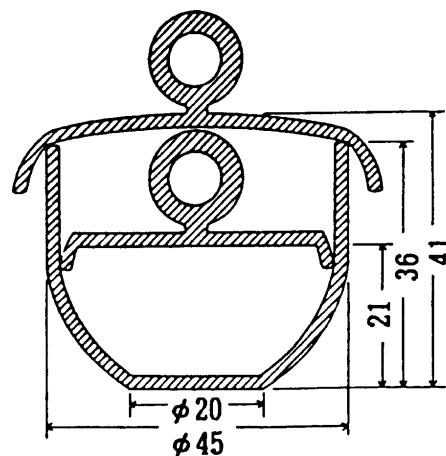


Fig. 1 Fused silica crucible with double lids⁷⁻¹⁰⁾
(dimension : mm)

2.3 試料溶解操作

2.3.1 濃硫酸加熱-混酸溶解 リン化白金の 50～100 mg を石英ビーカー (100 mL) にはかり取り、濃硫酸 10 mL を加え、石英製時計皿をかぶせ、ガスバーナーの加熱によって 90 分間沸騰状態にした。放冷後、混酸 15 mL を攪拌しながら加え、加熱によって未溶解の試料を溶解させた。放冷し、溶液を蒸留水で正確に 100 mL とした。

2.3.2 熔融二硫酸ナトリウム加熱-混酸溶解 リン化白金の 50～100 mg を石英製二重蓋るつばにはかり取り、硫酸水素ナトリウム一水和物 2 g 及び硫酸 15 滴 (約 0.3 mL) を加え、はじめはガスバーナーで静かに加熱し、熔融塩から水蒸気の泡が出なくなるまで水分を蒸発させて硫酸水素ナトリウムを二硫酸ナトリウムに変化させた (予備加熱)。次に、Fig. 1 に示すように、るつばに二重に蓋をし、徐々に火力を強くする。るつばの底部が赤熱する程度に加熱し、約 15 分加熱を続ける。予備加熱で二硫酸ナトリウムに変化し切れなかった硫酸水素ナトリウムの熱分解で発生する水分は二重蓋の中蓋及び外蓋を通して揮散するが、一部は中蓋及び外蓋部分で還流され、るつば内に戻った。二硫酸ナトリウムの熱分解で発生する無水硫酸 (SO₃) の大部分は水蒸気とともに中蓋及び外蓋部分で還流され、るつば内に戻った。これら還流が起こることで熔融時間を長く保つことができた。加熱を止めた後は熔融塩が固化する前にあらかじめ外蓋、次いで中蓋を順次取り外した。これは、蓋に付着した熔融塩の固化によって蓋がるつばから取り外せなくなることを防ぐためである。放冷後、るつばに蒸留水を加え、静かに加熱し塩を溶解した。これを、未分解で残っている試料とともにビーカーに移した。外蓋及び中蓋に付着した塩は試料の入っているビーカーに蒸留水で洗い落とし、混酸 15 mL を加え加熱によって未分解試料を溶解させた。放冷し、溶液を蒸留水で正確に 100 mL とした。

Table 2 Property on dissolution or fusion of platinum phosphide

Dissolution or fusion reagent	Property	Vessel for dissolution or fusion
HCl	× (Insoluble)	Beaker
HNO ₃	× (Insoluble)	Beaker
Aqua regia	× (Insoluble)	Beaker
H ₂ SO ₄	× (Insoluble)	Fused silica beaker
A mixture of HCl and HNO ₃ after heating in conc. H ₂ SO ₄	○ (Soluble)	Fused silica beaker
Fusion with Na ₂ S ₂ O ₇	× (Infusible)	Fused silica crucible with double lids
A mixture of HCl and HNO ₃ after heating in melted Na ₂ S ₂ O ₇	○ (Soluble)	Fused silica crucible with double lids, and beaker
Fusion with Na ₂ O ₂ only or a mixture of Na ₂ O ₂ and NaOH	○ (Fusible)	Nickel crucible
A mixture of HCl and HNO ₃ after fusion with Na ₂ O ₂ only or a mixture of Na ₂ O ₂ and NaOH	○ (Soluble)	Nickel crucible, and fused silica beaker

2・3・3 アルカリ融解-混酸溶解 リン化白金の 50～100 mg をニッケルるつぽにはかり取り、融剤として過酸化ナトリウム 2 g を、又は過酸化ナトリウム 1 g と水酸化ナトリウム 1 g の混合融剤を加え、ガスバーナーで初めは静かに加熱し融剤の水分を蒸発除去した。ニッケル製の蓋をし、徐々に温度を上げ、るつぽの底部が暗赤色になる程度に加熱し溶解を約 15 分続けた。加熱を止め、放冷した後、るつぽに蒸留水を加えて塩を溶解し、石英製ビーカーに移した。混酸 15 mL を加え、加熱することによってるつぽから剥離し混入するニッケルを溶解させた。放冷し、溶液を蒸留水で正確に 100 mL にした。

2・4 リン及び白金の ICP 発光分光分析

2・3・1 から 2・3・3 で得られた各溶液から適量を分取し、内標準用イットリウム溶液の一定量を正確に添加した。蒸留水で定容にし、これらについて ICP 発光分光分析装置を使い、Table 1 の条件によって操作し、リン及び白金などを定量した。検量線溶液は、リン及び白金の標準溶液からそれぞれの元素の濃度が段階的に変化するように分取し、4 個以上から 6 個以内を用意した。それらの溶液に、測定試料に含まれる酸や塩の種類と濃度を近似させるように添加し、更に、内標準用イットリウム溶液を試料溶液の場合と同じ濃度になるように正確に添加し、蒸留水で定容にして調製した。

3 結 果

3・1 リン化白金の溶解

リン化白金について、王水を含めた酸による溶解及び 2・3・1 から 2・3・3 までの方法に従った溶解法による溶解の可否を検討した。結果を Table 2 に示す。リン化白金は塩酸、硝酸、王水、熱濃硫酸で溶解しない。2・3・1 のように、濃硫酸で十分加熱した後、混酸を加え加熱することで試料は容易に溶解した。この方法はアルカリ融解法のような多量の塩が入らず、また、るつぽからの汚染がない溶解法である。2・3・2 のように、濃硫酸に代えて、溶融二硫酸ナトリウムで加熱した後の試料は混酸を添加することで溶解し

た。また、2・3・3 のように、試料はアルカリ融剤を用いた融解で分解した。しかし、アルカリ融解容器のニッケルるつぽは数 100 mg 単位で侵食され剥離し、試料を汚染する。このニッケルを混酸で溶解するためかなりの時間を要した。

3・2 リン化白金の定量

2・3・2 及び 2・3・3 に従って溶解したリン化白金溶液中のリンと白金を、2・4 に従い ICP 発光分光分析法で定量した。結果を Table 3 に示す。Table 3 から分かるように、溶融二硫酸ナトリウム加熱-混酸溶解並びにアルカリ融解-混酸溶解でリン及び白金は溶解中に損失することなく定量できた。濃硫酸加熱-混酸溶解による実験は、試料量が少なかった関係でできなかったが、3・3 の Table 4 の分析値から、リン及び白金とも定量的に分析できると考えている。

3・3 濃硫酸又は溶融二硫酸ナトリウム加熱-混酸によるリン化白金の分別溶解

リン化白金は、Table 2 に示すように、濃硫酸又は溶融二硫酸ナトリウムによる加熱によって溶解せず、試料がそのままの状態に残った。加熱処理後のリン化白金は混酸に溶解した。そこで、これらの加熱処理後の濃硫酸及び二硫酸ナトリウム中のリン及び白金、並びに加熱処理後に残るリン化白金を混酸で溶解し、リン及び白金を ICP 発光分光分析法によって定量した。結果を Table 4 に示す。Table 4 から分かるように、リン化白金中のリンの大部分は、濃硫酸又は溶融二硫酸ナトリウムで加熱している間にこれらの中へ溶出した。白金はほとんど溶出せずに残り、その後に添加する混酸によって溶解した。

このように、リン化白金は、濃硫酸又は溶融二硫酸ナトリウムとの加熱によって無機化合物を構成するリンだけが選択的に溶出する現象が認められた。これは、濃硫酸又は溶融二硫酸ナトリウムから発生する無水硫酸 (SO₃) によりリン化白金中のリンが酸化され、リン酸イオン (PO₄³⁻) などとして溶出することが考えられるが、明確ではない。

濃硫酸又は溶融二硫酸ナトリウムによる加熱処理前後の

Table 3 Determination of phosphorus and platinum in platinum phosphide

Dissolution	Found ^{a)} , %		
	P	Pt	Total
A mixture of HCl and HNO ₃ ^{b)} after heating in melted Na ₂ S ₂ O ₇ (2 g)	11.2 ₄	88.1 ₂	99.3 ₆
	11.4 ₂	88.0 ₇	99.4 ₉
	11.4 ₀	88.1 ₉	99.5 ₉
	Average	11.3 ₅	88.1 ₃
	SD	± 0.10	± 0.12
A mixture of HCl and HNO ₃ ^{b)} after fusion with Na ₂ O ₂ (2 g)	RSD(%)	0.88	0.07
			0.12
A mixture of HCl and HNO ₃ ^{b)} after fusion with Na ₂ O ₂ (2 g)	11.8 ₃	87.4 ₈	99.3 ₁
A mixture of HCl and HNO ₃ ^{b)} after fusion with a mixture of Na ₂ O ₂ (1 g) and NaOH (1 g)	11.7 ₆	86.6 ₀	98.3 ₀
	11.6 ₇	88.7 ₉	100.4 ₆

a) Sample 50 ~ 100 mg ; b) Hydrochloric acid 10 mL + nitric acid 5 mL ; SD : Standard deviation ; RSD : Relative standard deviation

Table 4 Determination of P, Pt, Pd and Ni in H₂SO₄ or Na₂S₂O₇ and in phosphide after heating with H₂SO₄ or Na₂S₂O₇

Sample ^{a)}	Dissolution	Found, %								Total
		Component in H ₂ SO ₄ or Na ₂ S ₂ O ₇ after heating with H ₂ SO ₄ or Na ₂ S ₂ O ₇				Component in phosphide after heating with H ₂ SO ₄ or Na ₂ S ₂ O ₇				
		P	Pt	Pd	Ni	P	Pt	Pd	Ni	
Pt phosphide	A mixture of HCl and HNO ₃ after heating in conc. H ₂ SO ₄	11.9 ₉	7.58	—	—	<0.0 ₂	79.8 ₁	—	—	99.3 ₈
	A mixture of HCl and HNO ₃ after heating in melted Na ₂ S ₂ O ₇	11.0 ₄	0.79	—	—	0.12	88.0 ₈	—	—	99.3 ₉
Pt-Pd-Ni phosphide	A mixture of HCl and HNO ₃ after heating in conc. H ₂ SO ₄	3.6 ₈	0.06	0.62	3.86	1.9 ₅	85.4 ₇	0.88	2.76	99.2 ₈
	A mixture of HCl and HNO ₃ after heating in melted Na ₂ S ₂ O ₇	5.5 ₂	0.47	0.50	5.59	0.0 ₄	88.4 ₆	0.96	1.06	99.5 ₉

a) Sample 50 ~ 100 mg

リン化白金中のリンと白金の検出を、EPMA によって行った。その結果、加熱処理前には、リン及び白金のシグナルが検出 [P K_α (2.01 keV) 及び Pt L_α (9.44 keV) の測定] されたが、加熱後に残っている試料からは白金のシグナルだけが検出された。

リン化白金を濃硫酸又は溶融二硫酸ナトリウムとともに加熱することでリン化白金からリンが選択的に溶出する現象を、白金のほかパラジウムとニッケルを含むリン化白金-パラジウム-ニッケル (Pt-Pd-Ni-P) を用いて比較した。実験方法はリン化白金の場合と同様である。白金、リン、パラジウム、ニッケルの定量結果を Table 4 に示す。Table 4 から、リン化白金-パラジウム-ニッケルについてもリン化白金の場合と同様に、濃硫酸又は溶融二硫酸ナトリウムの加熱によってリンが選択的に試料から溶出することが分かった。白金はほとんど溶出しないが、パラジウムやニッケルは白金と異なり濃硫酸又は溶融二硫酸ナトリウム中に溶出する割合が多い。

4 ま と め

無機化合物であるリン化白金は、酸及び各種の混酸で溶解しなかった。しかし、濃硫酸又は溶融二硫酸ナトリウム中で加熱した場合、試料は変化しているようには見えないが、これに塩酸と硝酸の混酸を添加し加熱することで容易に溶解した。これは、リン化白金を濃硫酸又は溶融二硫酸ナトリウムで加熱することでリン化白金からリンが選択的に溶解し、白金だけが試料形状を保ったまま残るため、塩酸と硝酸の混酸を添加することで溶解することによる。この溶解法は、アルカリ融解法と異なりニッケルやジルコニウム製の融解用つぼを使用しないため、るつぼからの汚染がなかった。同様に、リン化白金-パラジウム-ニッケルについても濃硫酸又は溶融二硫酸ナトリウム中で加熱した場合、リンが選択的に溶解した。これらリン化白金及びリン化白金-パラジウム-ニッケルからリンが選択的に溶解するメカニズムは解明できていない。

分析試料の提供をいただいた本研究所助教授 蔡 安邦氏 (現 本学多元物質科学研究所教授) にお礼申し上げます。

(1994 年 10 月, 日本分析化学会第 43 年会において発表)

文 献

- 1) 近藤幸夫: “化学大辞典”, 9, 化学大辞典編集委員会編, p. 784 (1964), (共立出版).
- 2) 植田四郎, 佐々木義典: “新実験化学講座, 8, 無機化合物の合成 [I]”, 日本化学会編, p. 424 (1976), (丸善).
- 3) 植田四郎: “無機化学全書 IV — 6, リン P”, 柴田雄次, 木村健二郎監修, 大橋 茂編, p. 343 (1965), (丸善).
- 4) 熊代幸伸: “第 4 版 実験化学講座, 16, 無機化合物”, 日本化学会編, p. 289 (1993), (丸善).
- 5) 長倉三郎, 井口洋夫, 江沢 洋, 岩村 秀, 佐藤文隆, 久保亮五編集: “岩波理化学辞典 第 5 版”, p. 1476 (1998), (岩波書店).
- 6) M. Hansen: “*Constitution of Binary Alloys*”, p. 1085 (1958), (McGraw-Hill Book Company).
- 7) 高田九二雄: 東北大学金属材料研究所新素材開発施設共同利用研究報告書, 第 2 回, 129 (1991).
- 8) 芦野哲也, 高田九二雄: 東北大学金属材料研究所共通施設技術研究報告, 15, 25 (1993).
- 9) 高田九二雄, 佐藤多作: 日本学術振興会製鋼第 19 委員会製鋼計測化学研究会, 19 委-12021, 製鋼計測化学-III 32 (2003.1).
- 10) 高田九二雄: ふんせき (*Bunseki*), **2007**, 440.

Dissolution of Platinum Phosphide in a Mixture of Hydrochloric Acid and Nitric Acid after Heating in Concentrated Sulfuric Acid or Melted Sodium Disulfate for Determination of Platinum and Phosphorus

Kunio TAKADA¹ and the late Tasaku SATO

¹ Institute for Materials Research, Tohoku University, 2-1-1, Katahira, Aoba-ku, Sendai-shi, Miyagi 980-8577

(Received 30 July 2008, Accepted 6 October 2008)

A platinum phosphide sample was constituted of PtP₂ and Pt₅P₂ which were determined by X-ray diffraction. It had the shape of a thin plate (thickness of about 0.5 mm), and had a platinum-like color. It was not dissolved in aqua regia and other acids, because it was an acid-resistant substance. However, it could be dissolved in a mixture of hydrochloric and nitric acids, after it was heated sufficiently in concentrated sulfuric acid or melted sodium disulfate. Most of the phosphorus was first of all extracted from the phosphide by heat in concentrated sulfuric acid or melted sodium disulfate. On the other hand, most of the platinum remained in it, and the shape of the thin plate virtually remained the same. The platinum was dissolved in a mixture of hydrochloric and nitric acids. Platinum and phosphorus in the phosphide were determined by ICP optical emission spectrometry (ICP-OES) without their loss during dissolution.

Keywords : platinum phosphide (PtP₂ and Pt₅P₂); selective dissolution of phosphorus ; hot concentrated sulfuric acid ; melted sodium disulfate ; ICP optical emission spectrometry.