

ポ - ラログラフ法によるロジウムメッキの確認

達 家 清 明

装飾品等の表面メッキ層少量を削り取り、少量の重硫酸カリと混じて約300℃に加熱融解、冷却後1規定塩酸に溶解し、飽和甘こう電極を対極としてポ - ラログラムを記録する。ロジウムメッキの場合はほぼ-1.0V対S.C.E.より触媒水素波が現われる。この場合メッキ下地金属が多少混入するが殆ど妨害とならない。共存物の影響については、重硫酸カリ、銅、鉄、ニッケル、亜鉛、錫、クロム及び銀について検討した。尚鑑別に要する時間は約20分である。

1 緒 言

関税率表分類のため、貴金属メッキをほどこした身辺用装飾品は卑金属メッキのものと区別する必要があるが、貴金属メッキのうちでもロジウムメッキはその確認が困難なもの1つである。ロジウムメッキは表面反射率が高く、美しく、かつメッキ層が硬く耐薬品性もいいので高級な宝石細工類にしばしば用いられる。メッキは普通銀下地かニッケル下地の上になされ、その厚さは 2×10^{-5} cm程度といわれている。¹⁾

白金属の分析法としてはいくつかの総説^{2~4)}があり、発光分光分析及びX線蛍光分析も有力な手段であるといわれている。またポ - ラログラフ法では、強酸性溶液よりの水素の還元析離において溶液中に微量の白金属元素が共存すると、水素波の一部が正側に移行することが認められており、白金では 10^{-7} モル程度の微量検出が可能とされている。^{5~6)}

筆者はロジウムメッキの鑑別にこの触媒水素波を利用し、比較的短時間にその確認ができるを見出したので報告する。

2 実 験

2.1 装 置

柳本ポ - ラロ用加電圧装置AP - 1型、柳本ポ - ラロコ - ダ - PR - 2型及びポ - ラログラフ用恒温そう(25±0.5℃)を使用した。電解びんは白金線の密封されていないものを特に製作し使用した。

滴下水銀電極は電極特性が開回路で電極水銀の毎秒流出量 m = 0.76 mg/sec、滴下時間 t = 4.79sec のも

のを用いた。

2.2 試料及び試薬

ロジウムメッキ標準試料として真鍮板上にニッケルメッキをなし、更にその上にロジウムメッキをしたものと銀メッキをなし更にその上にロジウムメッキをしたものを使い、また製品試料としてロジウムメッキと称するカフスボタン(輸入品)を使用した。

定濃度ロジウム溶液の調製にはロジウム金属粉(99.9%)を用いた。

塩酸は試薬特級、重硫酸カリ及び鉄、ニッケル、クロム等の金属は試薬一級を使用した。

2.3 定濃度ロジウム溶液の調製

乾燥した金属ロジウム粉を重硫酸カリと約300℃に加熱融解し [Rh₂(SO₄)₃ + 3K₂SO₄生成]⁴⁾ 冷却後1規定塩酸で溶出し定濃度液を作製した。

2.4 共存妨害検定用金属液の調製

金属ニッケル、クロム、鉄、銅、亜鉛、錫及び銀を重硫酸カリと混じて約300℃に加熱融解、冷却後1規定塩酸に溶解し 1×10^{-2} モル溶液とした。銀は塩化銀として沈殿し、錫も多量の白沈を生じたが上澄液をそのまま用了いた。クロムも緑色沈殿を生じたのでその上澄液を使用すると共に、別に金属クロムを塩酸に溶解し、 $10^{-2} \sim 10^{-4}$ モル溶液を作つた。

2.5 そ の 他

被検溶液の脱酸素は洗じよう窒素ガスを約10分間通じて行った。

3 実験結果及び考察

3.1 ロジウムメッキ試料による触媒波

ロジウムメッキ標準試料及びカフスボタンについて、そのメッキ表面を約 1 mm^2 削り取り(地金は出来るだけ少なくなるように)、重硫酸カリ約20mgと混じるつぼに移し約300℃に加熱融解する。冷却後1規定塩酸5mlに溶解しポーラログラムを記録した。何れの試料も同様な触媒波を示した。なお比較のため真鍮ベースについても同じ方法で処理して測定した(Fig.1)。これら試料についてはメッキ下地金属の種類に関係なく、顕著な触媒水素波によりロジウムメッキが検出できることが判った。

3.2 ロジウムによる触媒波



Fig.1 Polarogram of hydrogen catalytic wave by rhodium plated on brass in N - HCl.
 (1) N - HCl only.
 (2) Ground metal(brass)fused with KHSO₄
 (3) Rhodium plated surface with KHSO₄
 (4) KHSO₄

3.2.1 塩酸濃度の影響

溶液中のロジウム濃度を一定(7×10^{-6} モル Rh₂(SO₄)₃)とし塩酸濃度を6, 4, 2, 1, 0.5及び0.1規定としポーラログラムを記録した結果、6及び4規定では典型的な触媒波はみられず、2規定では波高が稀低く、0.1規定ではわずかに触媒波がみられる程度であり、結局0.5~1規定の塩酸濃度が測定に最適であることがわかった。

3.2.2 ロジウム濃度と触媒波

1規定塩酸中のロジウム濃度をそれぞれ 1×10^{-6} , 2×10^{-6} , 3×10^{-6} , 4×10^{-6} , 5×10^{-6} , 6×10^{-6} , 7×10^{-6} , 8×10^{-6} , 9×10^{-6} , 1×10^{-5} , 5×10^{-5} , 1×10^{-4} , 5×10^{-4} , 及び 1×10^{-3} モルと変えてポーラログラムを記録し、触媒波の現われる電位、波形及び波高を調べた(Fig.2-(1), Fig.2-(2), Fig.2-(3))。

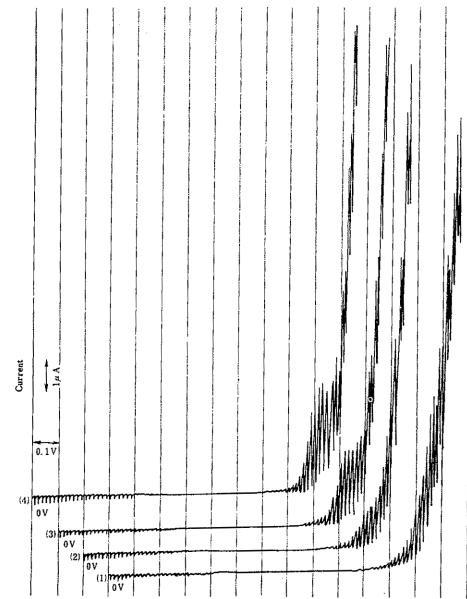


Fig.2 - (1) Polarogram of hydrogen catalytic wave by Rh₂(SO₄)₃ in N - HCl.
 (1) N - HCl only.
 (2) 4×10^{-6} M.
 (3) 5×10^{-6} M.
 (4) 6×10^{-6} M.

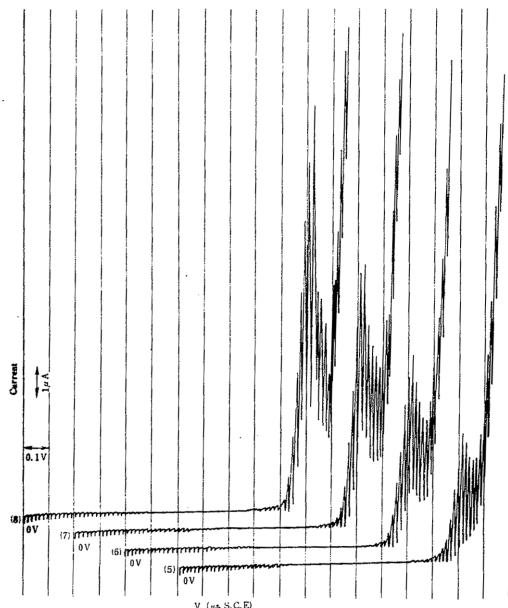


Fig.2 - (2) Polarogram of hydrogen catalytic wave by $\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3$ in N - HCl.

- (5) 7×10^{-6} M.
- (6) 8×10^{-6} M.
- (7) 9×10^{-6} M.
- (8) 1×10^{-5} M.

本法による検出限界は他の金属イオンの共存しないときは 5×10^{-6} モル程度であり、 $5 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-5}$ モルの濃度範囲では波高はほぼその濃度に比例することが明らかとなった。 $1 \times 10^{-6} \sim 4 \times 10^{-6}$ では典型的な触媒波は現われないが 1 規定塩酸のみの場合と比較すると末端上昇は約 0.05 ~ 0.1V 程度正側にずれる。触媒波の現われる電位は 5×10^{-5} モル程度まではほぼ -1.0V 対 S.C.E., 5×10^{-4} モルでほぼ -0.85V 対 S.C.E. 10^{-3} モルではほぼ -0.75V S.C.E. と濃度が大となると正側に移る。

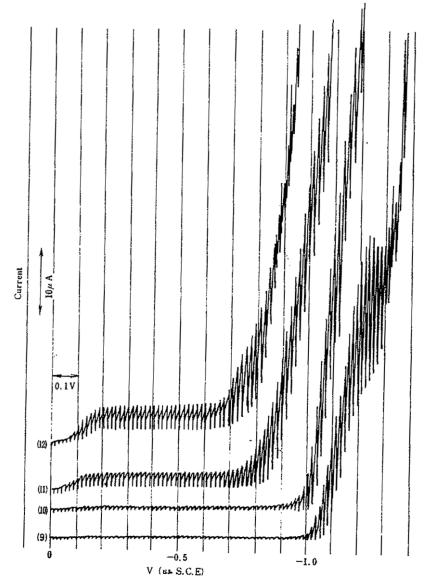


Fig.2 - (3) Polarogram of hydrogen catalytic wave by $\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3$ in N - HCl.

- (9) 5×10^{-5} M.
- (10) 1×10^{-4} M.
- (11) 5×10^{-4} M.
- (12) 1×10^{-3} M.

3.3 ロジウム触媒波への共存物質の影響

3.3.1 重硫酸カリの共存

金属ロジウムの融解に比較的多量の重硫酸カリを用いた場合の波高に及ぼす影響を調べた。その結果多量の重硫酸カリ(電解液 10ml 中 1 ~ 4g)が共存すると触媒波高が高くなる傾向がみられる。しかしロジウムの検出限界濃度は殆ど変らない。従って、多量の重硫酸カリを融解に用いてもその検出には妨害とならない。

3.3.2 金属イオンの共存

メッキ層を削り取った場合多少の下地金属が混入してくるので、供試液のロジウム濃度を 8×10^{-6} モルとし、重硫酸カリ融解した銀、鉄、銅、ニッケル、亜鉛、錫及びクロムについて共存の影響を調べた。

(1) 銀 塩酸々性溶液中では微量しか共存しないので影響は現われない。

(2) 銅、鉄、ニッケル 10^{-2} モル共存下でも触媒

波は明瞭にみとめられる (Fig.3, Fig.4, Fig.5)

(3) 亜鉛 亜鉛の還元波につづいて触媒波がみられ、亜鉛のみの場合にみられる後定常電流部分が殆どみられないようになる (Fig.6) 従って多量の共存は妨害となる。ただし真鍮中に含まれる亜鉛はメッキ層と共に削り取っても、その量が少ないので妨害とならない (3.1)

(4) 錫 共存下では触媒波はみられない。これは Sn^{+2} により Rh^{+3} が金属 Rh に還元されるためと推定される。従って錫の共存は妨害となる。

(5) クロム 重硫酸カリ融解後 1 規定塩酸に溶解した上澄液及び金属クロムを塩酸に溶解した溶液 ($\text{Cr}^{+2} 1 \times 10^{-4}$ モル) としてクロムが共存すると、触媒波高が顕著に高くなると共に、溶液中のロジウム濃度が 1.5×10^{-6} モル程度でも検出可能となる。

ロジウム濃度を 1×10^{-6} , 1.5×10^{-6} , 2×10^{-6} モルとしそれぞれ 1×10^{-4} モルの Cr^{+2} を共存させた場合のポーラログラムを Fig.7 に示す。図より明らかのように Rh^{+3} と Cr^{+2} が共存すると -0.65V 対 S.C.E.

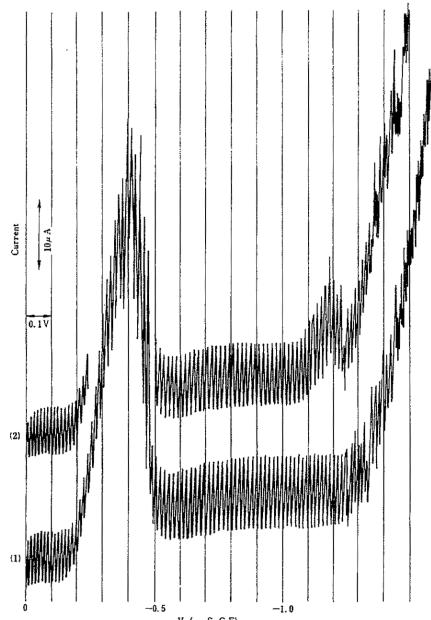


Fig.3 Effect of copper on hydrogen catalytic wave in N - HCl.
 (1) 1×10^{-2} M copper fused with KHSO_4
 (2) 8×10^{-6} M $\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3$ and 1×10^{-2} M copper fused with KHSO_4 .

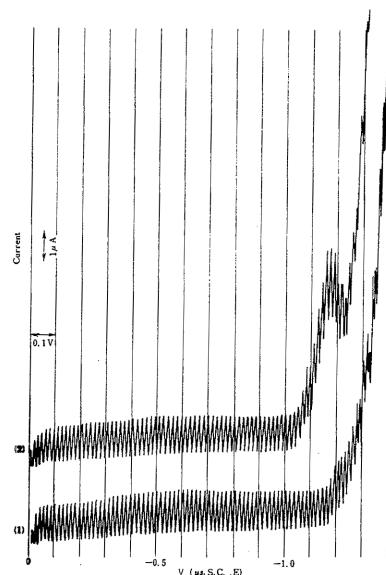


Fig.4 Effect of iron on hydrogen catalytic wave in N - HCl.

- (1) 1×10^{-2} M iron fused with KHSO_4 .
- (2) 8×10^{-6} M $\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3$ and 1×10^{-2} M iron fused with KHSO_4 .

E.付近より第 1 波が現われ、ほぼ -1.0V 対 S.C.E. より通常の触媒波が現われる。この第 1 波は塩酸に溶解したクロムが還元波を示す電位 (1×10^{-2} モル Cr^{+2} , 1 規定塩酸中で実測値 -0.65V 対 S.C.E.) である点よりロジウムイオンの共存がクロムイオンの還元に何等かの寄与をするのではないかとも考えられるが詳細は不明である。ともあれクロムの共存は触媒波高を高め、かつ検出限界濃度を 1.5×10^{-6} モル程度とするので好都合である。

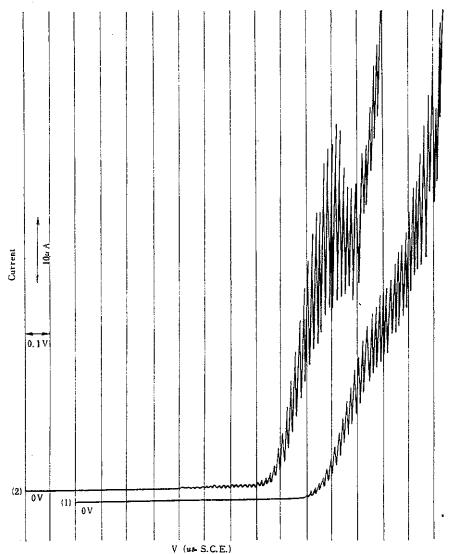


Fig. 5 Effect of nickel on hydrogen catalytic wave in N - HCl.

- (1) 1×10^{-2} M iron fused with KHSO_4 .
- (2) 8×10^{-6} M $\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3$ and 1×10^{-2} M iron fused with KHSO_4

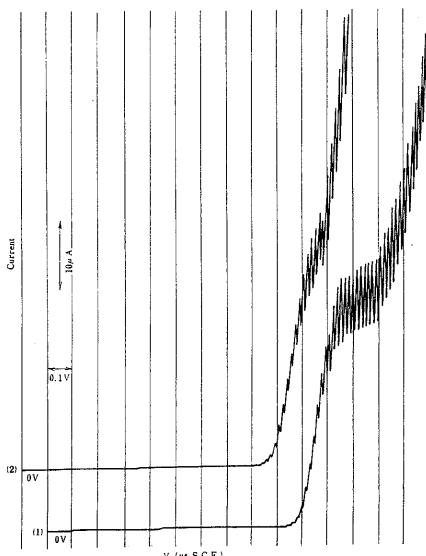


Fig. 6 Effect of zinc on hydrogen catalytic wave in N - HCl.

- (1) 1×10^{-2} M zinc fused with KHSO_4 .
- (2) 8×10^{-6} M $\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3$ and 1×10^{-2} M zinc fused with KHSO_4 .

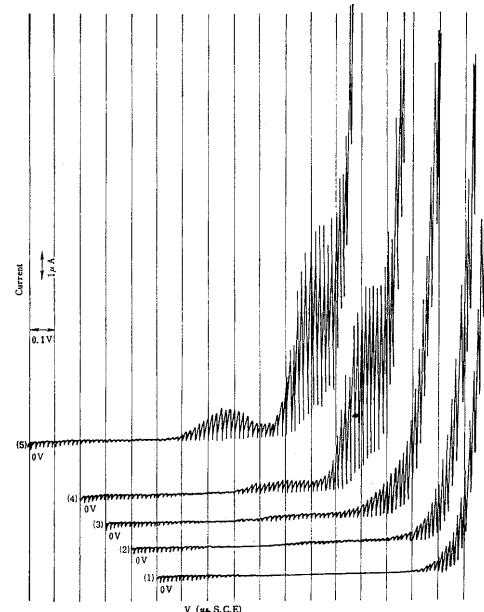


Fig. 7 Effect of chromium on hydrogen catalytic wave in N - HCl.

- (1) 2×10^{-6} M $\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3$
- (2) 1×10^{-4} M Cr^{3+}
- (3) 1×10^{-6} M $\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3$ and 1×10^{-4} M Cr^{3+}
- (4) 1.5×10^{-6} M $\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3$ and 1×10^{-4} M Cr^{3+}
- (5) 2×10^{-6} M $\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3$ and 1×10^{-4} M Cr^{3+}

4 結論

ロジウムメッキの疑いがもたれるような装飾品については、下地金属の混入が出来るだけ少なくなるように表面メッキ層を削り取るようすれば、それらの妨害をうけることなく触媒水素波によりロジウムメッキを確認することができる。下地が錫を含みその妨害が予想される場合には、削った試料をあらかじめ濃塩酸で処理し、遠沈分離し不溶分について測定すればよい。所要時間は約

20 分で税関分析に有効な手段と考えられる。尚白金製品は1規定塩酸に10数秒間浸すだけで顯著な触媒波を示すので容易に区別できる。またパラジウムは本法により

触媒波を示さないので区別できる。

本報の作製に当たり種々御助言をいただいた入江分析官、八丁、多田両副分析官にお礼申上げる。

文 献

- 1) C.A.Hampel, " Rare Metal Handbook " Reinhold publishing Corp., New York (1954)
p 291 - 328 .
- 2) F.Feigl, Eng., D.Sc., " Spot Tests in Inorganic Analysis " Elsevier Publishing Co.
(1958)p131 - 141.
- 3) F.E.Beamish, Talanta, 5, 1(1960).
- 4) 青山新一, 分析化学, 4, 658(1955)
- 5) 品川睦明, " ポ - ラログラフ分析法 "(共立全書 43), 共立出版 (1952).
- 6) 石橋雅義, 藤永太一郎, " ポ - ラログラフ分析法 " 丸善(1956).

Polalographic Detection of Rhodium Plating

KIYOAKI TATSUKA

(Osaka Customs Laboratory 4 - 55 Sanjo - dori, Minato - Ku, Osaka - city.)

The Present study was initiated to detect the rhodium plating of jewellery. The surface of rhodium plated jewellery is shaved off with a glass edge. The fine pieces are fused with potassium hydrogen sulfate in a crucible at about 300 . After cooling, the fused metals are dissolved in 5 ml N - HCl. The polarogram of the solution is recorded by using a saturated calomel electrode as reference. If the sample surface is coated with rhodium deposition, the hydrogen catalytic wave appears at about - 1.0V vs.S.C.E. In this case, a small portion of ground metals which was shaved with the rhodium surface did not interfere with the wave arising from rhodium. The effects of foreign materials, such as potassium hydrogen sulfate, copper, iron, nickel, zinc, tin, chromium and silver were studied. The time required for this method is about twenty minutes.

(Received Aug. 19, 1965)