Residual counting rate after the preparation and the measurement of high level tritium ($\sim 10^6$ T. U.), *i. e.* memory effect, is usually within 1% of initial counting rate, but is reduced to less than 0.01% by the change of catalyzer and repeated flushing of counting gas in the counter. Using a counter of 1 l volume with shield-

ing by anticoincidence counter, the proportional counting of ethane gas gives good and stable counting characteristics with 1 cpm for 92 T. U. under the filling of 1 atm. C_2H_6 .

(Received Dec. 19, 1966)

原子吸光分析法による鉱石中の金の定量

豊口 徹郎， 清水 博司*

鉱石中の金の分析はほとんど世界的に審判分析法として乾式法のみ採用されていたが，原子吸光分析法によっても定量できることがわかった。すなわち，鉱石を王水に溶解し，ケイ酸を分離する。この溶液中の金をテルルにより共沈させ，他の元素より分離する。沈殿は王水に溶解し，原子吸光法により定量する。

妨害元素について種々検討した結果，金のテルル共沈分離だけで，分離濃縮およびマトリックスの除去に非常に有効であった。また，エタノールを添加することにより，原子吸光感度を上昇させることができ，低品位の金の分析に利用している。本法の分析精度は標準偏差で金の $0.2\sim 0.6$ g/t である。

1 緒 言

従来，鉱石中の金の分析には，ほとんど乾式法のみ用いられ，JIS M 8111 にも制定されている。しかし，この方法は大きな設備と熟練を必要とする。

最近，利用度の高まった原子吸光分析法を適用したところ，適当な前処理さえ行なえば定量可能だとわかった。すなわち，酢酸エチルによる溶媒抽出法¹⁾およびテルル共沈法²⁾について他元素との分離濃縮について検討した結果，テルル共沈法による金の分離が有効であり，乾式法とほとんど同じ精度で定量するができたので，ここに報告する。

2 装置および試薬

2.1 装 置

日立分光光電光度計 EPU-2A 形。

日立原子吸光付属装置。

空気-アセチレン炎，金ホローカソードランプ，魚尾型バーナー，遠心分離器，100 ml 沈殿管，4000 rpm。

2.2 試 薬

金標準溶液：電気金 (99.99%) 0.5 g を水および王水 50 ml で溶解し，1 mg/ml の溶液とする。これを原液

* 同和鉱業株式会社秋田鉱業所：秋田県鹿角郡小坂町

とし，希釈または乾固して使用する。

テルル溶液：金属テルル (99.99%) 0.2 g を王水に溶解し乾固する。濃塩酸 10 ml で溶解し 200 ml とする。本液 1 ml は 1 mg のテルルに相当する。

塩化第一スズ溶液：特級塩化第一スズ 200 g を 2N 塩酸溶液に溶解して，1 l とする。

王水：使用のつど調製する。

その他酸類は 1 級品を使用する。

3 定量条件の検討

3.1 試料分解法

一般にわが国に産する金鉱石はいずれも第 3 紀に属し，金はほとんど微細であり，ときには粗大な遊離金として存在する³⁾。その他特殊な場合としてせん亜鉛鉱，方鉛鉱，黄鉄鉱，磁硫鉄鉱などの硫化鉱物中にうろこ状に包蔵されている。そのため，ケイ酸をフッ化水素酸により分解する必要がないと考え，試料を約 100 メッシュ以下とし王水乾固法によった⁴⁾。なお，分離したケイ酸をフッ化水素酸により分解し，金の有無を試験したが，まったく検出されなかった。

3.2 分離法

3.2.1 ケイ酸の分離 一般鉱石中の主成分はケイ酸であり，金は微量であるため，王水乾固した試料を塩酸浸出し，ケイ酸を遠心分離後，涙過分離した。金を水溶

液として処理する場合、金はビーカーの壁、濾紙、ケイ酸などに付着しやすい。そのため、じゅうぶんに洗浄しなければならない。H. W. Lakin らによれば、0.0025～0.05 ppm の金を試料残留物から分離する際、水または臭化水素酸ではじゅうぶんであり、エーテル抽出で完全であると述べているが、当試験では認めることができなかった。

3・2・2 テルル共沈法による分離 共沈に用いるテルル量は定量する金量および操作上のテルル沈殿量の2点から検討した結果、4 mg が適当であったので、以後の操作はすべてこの量によった。テルルによる分離法は次のとおりである。すなわち、硝酸を除去した金の 150～1200 μ g を含む 2.5N 塩酸溶液 50～100 ml にテルル溶液 4 ml (4 mg 相当量、硝酸除去)、20% 塩化第一スズの 2N 塩酸溶液 20 ml を加え、溶液を煮沸してから約 90°C で 30 分熟成する。生成した沈殿を濾過して集め、1N 塩酸溶液で数回洗浄して鉄などを取り去る。本法によれば、少なくとも 1200 μ g の金は 100% 捕集可能であり、実際試料の金含有量ではじゅうぶん定量に用いることができる。

テルルは金以外に銀、白金、パラジウムを共沈捕集するが、その他の元素、銅、亜鉛、鉄、鉛、バリウム 200～1000 mg を共存する溶液からも金単味溶液と同じ効率で金を捕集することができた (Fig. 1)。また、生成した沈殿を希塩酸で洗浄することにより、これら付着元素とも分離することができた。

Fig. 1 Recovery of gold added to solution by tellurium coprecipitation

3・3 共存元素の影響

金をテルルにより共沈捕集したとき、共存する元素は少なく微量である。そのため、ほとんど妨害元素を考慮することができないが、テルル沈殿が汚染された場合を考え、元素別に影響を試験した。すなわち、金の一定量 (20 ppm) に各元素を濃度を変え添加し、その原子吸光度を測定し妨害を調べた (Table I)。ただし、それら元

素の相互作用については試験を行なわなかった。その結果、金の吸光度に顕著に影響を及ぼす元素は存在しなかった。しかし、このことはテルルによる金の共沈分離が不必要であることを意味するのではない。

Table I Effect of various ions on the atomic absorption of gold solution

Ion	Concentration (ppm)	Interference
Te	0~200	none
Sn	0~100	"
Ag	0~200	"
Pt	0~100	"
Pd	0~100	"
Cu	0~2,000	"
Zn	0~2,000	"
Fe	0~2,000	"
Pb	0~2,000	"
Co, Ni	0~100	"
Mn, Cd	0~100	"
Bi, Sb	0~100	"
Ca, Mg	0~100	"
Ba, Hg	0~100	"
Ga	0~100	"

3・4 原子吸光上の諸条件

3・4・1 王水濃度と吸光度の関係 王水濃度の増加とともに、わずかであるが吸光度の減少が認められた。沈殿量との関係から王水 5 ml/100 ml を選んだ (Fig. 2)。

Fig. 2 Influence of aqua regia on the absorption of gold solution

Table II Working condition for gold

The wavelength of gold	2428 Å
The current of the hollow cathode lamp	15mA
The slit width	0.5mm
Air pressure	1.5kg/cm ²
Acetylene pressure	0.5kg/cm ²

Table III Composition of ores used for calibration curve (%)

Sample	Constituent															
	Au	Ag	Cu	Zn	Fe	Pb	S	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	BaSO ₄	Bi	As	Sb	Sn
No. 1	0.00002	0.0242	0.58	1.53	14.93	0.18	17.68	58.36	1.12	1.23	0.16	0.04	tr	tr	tr	tr
No. 2	0.00003	0.0011	4.69	29.33	4.78	13.76	19.50	6.63	1.63	0.65	0.56	16.24	tr	tr	tr	tr

3.4.2 有機溶媒添加と吸光度の関係 原子吸光分析においては水溶液よりも有機溶媒によるほうが感度が高いことが知られている。同様に水とよく混和するエタノールを添加することにより、感度増大を計ることができた。エタノール 10 ml の添加は感度を約 1.3 倍にし、それ以上の添加では大きな変化が見られなかったため、以後の操作では 10 ml の添加に統一した (Fig. 3)。またアルコール添加により、新たに妨害元素が生ずるとか、金濃度により感度増大の比例性が失われるとかの問題はまったく生じなかったため、検量線も良好な直線性を示した。

Fig. 3 Influence of ethanol on the absorption sensitivity of gold solution

3.4.3 装置上の諸条件 ホローカソードランプ電流電圧値, ガス流量, スリット幅などはメーカーにより大部分規制されているため, むやみに変える必要がなかった。しかし, 一般的にスリット幅を狭くすれば, バックグラウンドも低く, 妨害も少ない。また, ホローカソードランプの電流値を低くすれば, 線強度は弱くなるが, ランプの寿命が長くなる。結論は出ていないようであるが, パーナーを冷却すればスペクトル線は安定するといわれている。特に金の場合, パーナーの冷却は有効であるとの説があるが⁶⁾, 本試験では認めることができなかった。

った。ただ, 金の場合, 炎の下部で原子濃度が高かった。装置上の諸条件を Table II に示す。

4 分析方法および検量線

4.1 分析方法

試料 5~20 g をビーカーに採取し, 希王水 (1+1) 50~100 ml を加え静かに蒸発乾固する。乾固後, 濃塩酸 20~30 ml でしばらく煮沸して水を加え, 加温溶解する。ケイ酸を遠心分離器により沈降させ, 母液を分離する。母液の塩酸濃度が約 2.5 N となるよう水を加える。この溶液にテルル溶液 2~4 ml, 塩化第一スズ溶液 20~30 ml を添加し, 溶液を煮沸してから約 90°C で 30 分間, 沈殿を熟成する。沈殿は母液洗浄後, 規定量の王水で溶解し, 原子吸光度を測定する。金 1.0~3.0 g/t の試料については, エタノールを 10 vol% 添加し感度の増大を計るほうがよい。なお, 試料中の銀は大部分塩化銀として沈殿するため, 少しも妨害しない。

4.2 検量線

検量線は金 0~35 ppm の範囲で 3 種類作成したが, そのいずれもがよく一致した。すなわち, 金単味溶液について, 金テルル共沈溶液について, および鉱石試料 5 g に金を分析操作の最初から加えた添加法によるものである。添加検量線に用いた鉱石の分析表は Table III に, また検量線は Fig. 4 に示す。

5 分析結果

分析精度は同一試料 9 回のくりかえし測定による標準偏差より求め, 正確さは乾式試金法と $n=9$, $P=0.05$ の t 検定による比較分析により差のないことを確認した。標準偏差は Table IV に, 比較分析例は Table V

Table IV Standard deviation for gold ($n=9$)

Concentration of gold (g/t)	Atomic absorption		Fire assay	
	σ (g/t)	Cv(%)	σ (g/t)	Cv(%)
2.0	0.2	10	0.1	5
5.0	0.3	6	0.2	4
10.0	0.4	4	0.3	3
20~30	0.6	2~3	0.5	1~3

Table V Analysis of ores ($n=4$)

Sample	Atomic absorption			Fire assay
	Sample taken (g)	Absorbance	Gold found (g/t)	
Gold ore No. 1	20	0.0101	2.4†	2.4
" No. 2	"	0.0140	4.0	4.1
" No. 3	"	0.0177	4.3†	4.1
" No. 4	"	0.0186	5.5	5.9
" No. 5	"	0.0256	6.2†	6.0
" No. 6	"	0.0236	7.0	7.5
" No. 7	"	0.0301	7.3†	7.3
" No. 8	"	0.0348	10.3	10.5
" No. 9	"	0.0425	10.3†	10.5
" No. 10	10	0.0494	29.2	28.3
Zinc concentrate	10	0.0162	4.9	4.3
Copper concentrate	5	0.0098	5.7	5.5
Lead concentrate	5	0.0154	9.0	8.5
Rhodochrosite	10	0.0251	14.7	13.0
Zinc cinder concentrate	5	0.0382	88.5	83.0
Zinc cinder tailing	10	0.0100	5.8	5.5

N. B. (1) †: Ethanol added. (2) Dilution: 12.5ml, 25ml, or 50ml. (3) 1.0 g/t=1.0 ppm=0.00010%

Fig. 4 Calibration curve for the determination of gold

(1) Aqua regia: 5 vol%, (2) Aqua regia: 5 vol%, Ethanol: 10 vol%

に示す。

6 結 言

乾式試金法以外の方法として、原子吸光分析法による金の定量に成功した。この際、他成分との分離および濃縮にテルル共沈捕集法が有効であり、現在までに行なわれた試験範囲内ではすべての鉱種について適用可能であった。乾式試金法では試料の調合、溶解、灰吹き、分金およびひょう量に熟練と多量の物品、設備を要するが、本法によれば簡便にしかも安い費用で分析可能である。なお、今後の課題は鉱石中の銀についても同様に原子吸光分析を行なうことであるが、銀の原子吸光感度の鋭いことを考え合わせると、テルル共沈法により同様に定量

できるであろう。

最後に、試験遂行にあたって協力いただいた分析室各位に深く感謝します。

文 献

- 1) “溶媒抽出分析法”, p. 115 (1959), (丸善).
- 2) 日本分析化学会編: “分析化学便覧”, p. 386 (1961), (丸善).
- 3) “鉱業便覧”, p. 675 (1949), (丸善).
- 4) W. Slavin: “Atomic Absorption Newsletter”, Vol. 4, No. 4, April, (1965).
- 5) H. W. Lakin, H. M. Nakagawa: Simplified Spectrophotometric Determination for Gold (Engineering & Mining Journal, Vol. 166, No. 10).
- 6) 原子吸光分析討論会抄録 (昭和41年11月5日, 中国四国産業医学会集会).

☆

Determination of gold in ores by atomic absorption spectroscopy. Tetsuo TOYOGUCHI and Hiroshi SHIMIZU (Analytical Division, Institute of Refinement, Dowa Mining Co., Ltd., Kosaka-machi, Akita-ken)

Although the fire assay method is widely accepted as the international umpire method for the determination of gold in ores, the author has presented a new method of its determination by the atomic absorption spectroscopy.

The ore sample was treated with aqua regia and filtered from silica. Gold in the filtrate was coprecipitated with tellurium and isolated from other ions. The precipitate containing gold was dissolved in aqua regia and determined by the atomic absorption spectroscopy.

From a study of interferences, it was proposed that the coprecipitation of gold with tellurium was a very effective means for its isolation and concentration, and

for the elimination of matrix elements. An addition of ethanol to the gold solution increased the sensitivity of the atomic absorption spectroscopy, and was applied to the determination of lean gold.

The standard deviation of the results by the proposed method was 0.2~0.6 g/t for ores with 2~30 g/t gold. (Received Dec. 23, 1966)

PAN 類似化合物と金属イオンとの反応

川 瀬 晃*

ピリジン，ニトロピリジン，メチルキノリン核を持つ PAN 類似化合物を合成し，これらの分析化学的性質を知るために，酸解離定数，金属イオンとの反応，キレート抽出，組成およびキレート生成定数につき検討を行なった．この結果これらの化合物のうち，4'-メチル- α -QAN と 5'-ニトロ- α -PAN は感度がすぐれ，たとえば亜鉛については約 8×10^4 のモル吸光係数を持ち，非常に高感度の試薬であることがわかった．また α -PAN は PAN によく似た性質を持っている．生成定数は PAN より対数で約 1 単位だけ低いが pK_{a2} は約 2 単位小さく，抽出はより酸性側でできるので完全抽出範囲が広くなり，抽出-比色試薬として好つごうである．

1 緒 言

PAN{1-(2-ピリジルアゾ)-2-ナフトール} は Cheng¹⁾ によりはじめて分析試薬として用いられ，金属指示薬，比色試薬として多く用いられている．またその有用性のために種々の類似化合物も合成され分析試薬としての性質が検討されている．

この種のアゾ化合物はフェノール性の OH のプロトンの易動性のために，アゾ型とヒドラゾン型の変異性の平衡混合物 (Ia, Ib) として存在することに注目して，2-ピリジルヒドラジンおよびその類似体を用いて PAN 類似体を合成した．たとえばキノンとして 1,2-ナフトキノン，ヒドラジンとして 2-ピリジルヒドラジンをういてカップリングさせた場合，2-(2-ピリジルアゾ)-1-ナフトール， α -PAN(I) が得られる．

この化合物は PAN と同様に種々の金属イオンと反応するが，PAN とは異なり，とう黄色から青ないしは緑色に変化する．したがって肉眼的にはその変化は明りょうであるので，金属指示薬として有用であり，比色試薬としても興味ある性質を示す．またこの類似体として 2-ヒドラジノ-5-ニトロピリジン，2-ヒドラジノ-4-メチルキノリンをカップリングさせて，5'-ニトロ- α -PAN (II) および 4'-メチル- α -QAN を合成した．

これら化合物は比色試薬として α -PAN より高感度であり，微量の金属の定量に有用である．

本報告ではこれら化合物の合成と金属イオンの抽出-吸光光度定量のために若干の性質を PAN と比較検討した結果を報告する．

2 装置，試薬

試薬：合成した試薬をジオキサンまたはアルコールに溶解して $10^{-3}M$ 溶液とする．特記しないかぎり試薬溶液とはこれを指す．

ホウ砂-酢酸ナトリウム溶液：ホウ砂 12 g，酢酸ナトリウム 3 水塩 34 g を水に溶解して 1 l とする．必要が

* 金属材料技術研究所：東京都目黒区中目黒 2 丁目