sity, Chiyoda-ku, Tokyo; ** Department of Industrial Chemistry, College of Industrial Technology, Nihon University, Narashino-shi, Chiba-ken)

To obtain a convenient method for determining *o*-, *m*- and *p*-cresols in their mixture, the NMR technique was investigated. The mixtures of cresol isomers in methanol and water were found to give NMR spectra including three methyl peaks sufficiently resolved for the determination of each component. The best resolution of these peaks was obtained in the

mixture of 11 mole% cresols, 22 mole% methanol and 67 mole % water, and they were in the order of *p*-, *m*- and *o*-cresols from intense field. The heights of three peaks were proportional to the amounts of respective cresols, and the standard deviation was smaller than 2.4%. The method was applied satisfactorily to the determination of *o*-, *m*-, and *p*-cresols in metacresylic acid.

(Received Sept. 9, 1967)

共沈-浮遊法による極微量銀の分離

福田 克顕, 水池 敦*

気ほうを用いて水溶液中の ppb レベルまたはそれ以下の極微量銀を迅速に捕集分離することを試みた。すなわち *p*-ジメチルアミノベンジリデンローダニエタノール硝酸溶液を試料溶液に加えて少量の沈殿を生成させ、さらに *n*-ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム溶液を添加したのち半融ガラスを通して空気を溶液中に導入し、生ずる気ほうとともに銀を含む沈殿を液面へ浮上させた。Ag-110m によるトレーサー実験の結果、0.1~1M 硝酸溶液 100~500 ml (一部の実験では銅 0.5 g 共存) から銀 0.02~1 μ g が 5 分以内にほぼ完全に回収できることがわかった。銀の銅についての濃縮係数は約 10^3 であった。本法は普通の *p*-ジメチルアミノベンジリデンローダニエ共沈法に比較し試薬使用量が少ない、酸性度に関し適用範囲が広い、分離所要時間が短いなどの利点を持つ。本法により高純度銅中の銀を分離したのち比色定量を行ない満足すべき結果を得た。

1 緒 言

気ほうを用いて液相中に存在する目的金属成分を捕集分離する方法^{1,2)}は古くから浮遊選鉱法として実用化されており、最近では放射性廃液の処理^{3,4)}、希薄水溶液や海水中の金属の捕集⁵⁾などへ応用されつつある。この方法は大量溶液中の微量成分の迅速分離に適するといわれているが、分析化学への応用はいまだなされていないようである。

極微量成分分析では主成分から極微量目的元素を分離濃縮する方法の一つとして共沈法がしばしば用いられている。この場合担体沈殿を溶液から分離する必要があるが、普通用いられる過や遠心分離の方法はろ過にくい沈殿や大量溶液の迅速処理に適さない。このような場合気ほうを用いて沈殿を溶液から迅速に分離できる可能性があると考えられる。

そこで著者らは大量溶液中の極微量金属 (例として ppb レベルまたはそれ以下の銀) を *p*-ジメチルアミノ

ベンジリデンローダニエ共沈法 (従来法⁶⁾を改良) で捕集したのち、界面活性剤溶液と空気からなる気ほうにより溶液から迅速に分離することを試みた。さらに本法を高純度銅中の銀の分離定量に応用して満足すべき結果を得たので、これらについて報告する。

2 装置と試薬

シンチレーションカウンター: 神戸工業製 (井戸型, EA-870W, スケーラー SA-250)。

光電光度計: 平間理化製 (微量試料用 V 型, 5cm ミクロセル使用)。

放射性標準銀溶液: 1M 硝酸に Ag-110m (比放射能 0.82 mc/mg, ~0.1M 硝酸溶液, The Radiochemical Centre 製) を添加して調製 (0.02 μ g Ag/ml)。

界面活性剤溶液: *n*-ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (以下 DBS と略記, 東京化成から購入) をエタノールから再結晶して精製したのち水に溶解して調製し (0.2 mg DBS/ml), 5 時間以内に使用した。

ローダニエタノール硝酸溶液: *p*-ジメチルアミノベンジリデンローダニエ (以下ローダニエと略記) 100 mg をエタノール約 0.1 ml で湿潤させ、濃硝酸を加えて溶

* 名古屋大学工学部: 名古屋市千種区不老町 1 丁目

解し全容を正確に 10 ml とした (10 mg ローダニン/ml). この溶液は調製後約 10 秒以内に赤かっ色を呈するから, 調製後ただちに使用する. 約 10 秒以上放置するとこの溶液は激しく発煙して使用不能となる.

その他: 水は蒸留およびイオン交換により精製した. 試薬はすべて特級を用いた.

3 実験操作

3.1 分離操作

試料溶液 100 ml を Fig. 1A に示すような分離用セルにとる. これに調製直後のローダニンエタノール硝酸溶液 0.02~0.2 ml を加え, ガラス棒で 1~3 分間激しくかき混ぜる. 界面活性剤溶液 0.25~3.5 ml を添加し約 5 秒間かき混ぜたのち, コックを開き半融ガラス (約 300 メッシュ) を通して溶液中に空気を約 3 秒間導入する. コックを閉じ溶液を数秒間静置すると黄かっ色の微細コロイド状沈殿が浮上し, 液面にスカム (ローダニン沈殿と界面活性剤溶液からなる皮膜) が形成される. コックを開き処理液をかるく吸引しながら除去する. スカムを少量の冷水 (試料溶液の温度が 20~25°C のとき約 10°C 以下) で洗いコックを閉じたのち硝酸約 5 ml を加えてスカムを溶解する.

Fig. 1 Apparatus

a: Scum, b: Bubble, c: Sintered disk, d: Air, e: Cock, f: Suction

3.2 銀回収率の測定 (トレーサー実験)

トレーサー実験のときは上の操作で得た溶液を 25 ml メスフラスコに移し少量の硝酸でセル内部を洗い, 洗液をメスフラスコの溶液と合わせ水で標線まで希釈する. この溶液 1 ml をポリエチレン試験管にとりシンチレーションカウンターで放射能を測定し, 放射性標準銀溶液を希釈した溶液の放射能と比較して銀の回収率を求め

る. 放射能の統計的変動に基づく銀回収率測定値の標準偏差は $\pm 2\%$ 以内であった.

4 実験結果と考察

4.1 予備実験

3 の操作に従って予備実験を行なった. 放射性標準銀溶液 (必要に応じて Ag-110m と担体銀を追加添加した) を含む 0.1M 硝酸溶液 100 ml から, ローダニン溶液約 0.1 ml および DBS 溶液約 2.5 ml を用いて 1 μ g の銀をほぼ完全に回収することができた. このとき銅 0.5 g の共存は銀の捕集をまったく妨害しなかった. 分離後の銅残存量 (重量法とボーラロググラフ法で測定) は約 0.5 mg であり, したがって銀の銅についての濃縮係数は約 10^3 であった. 別に以上と同一条件の試料溶液へローダニン溶液約 0.1 ml を加え 1~3 分間ガラス棒でかき混ぜ, 生じた沈殿をただちに東洋ろ紙 No. 5C を用いてろ別し銀の回収率を求めたが, この場合常に 90% 以下の値しか得られず残りの銀 (10% 以上) はろ液へ流出した. このことからろ紙によってろ別できないような微細な含銀ローダニン沈殿も気ほうによって捕集できることがわかった. またこのようにして得られたローダニン沈殿は気ほうとともに非常に迅速に浮上するが, 従来のローダニン共沈法⁶⁾によって生成した沈殿 (ローダニアセトンまたはエタノール溶液を試料溶液に加えて 30 分ないし数時間熟成) はきわめて浮上しにくいことがわかった. なお分離後得られた溶液について湿式灰化 (カセロール中で硫酸および 10% 過硫酸アンモニウム溶液各 1 ml を加えて乾固) を行なったが, 銀の損失は認められなかった.

4.2 ローダニン添加量と銀回収率の関係

ローダニン添加量と銀回収率の関係を調べ Fig. 2 に示すような結果を得た. ローダニン添加量が液量 100 ml につき 0.5 mg 以上* のとき 1 μ g の銀がほぼ完全に回収された.

4.3 界面活性剤添加量と銀回収率の関係

界面活性剤添加量と銀回収率の関係について調べた結果を Fig. 3 に示す. 試料溶液 100 ml (0.1M 硝酸酸性) へローダニン溶液 0.05 ml を添加したとき, DBS 添加量 0.2 mg 以上で 1 μ g の銀がほぼ完全に回収され

* 添加量 2 mg (ローダニン溶液 0.2 ml に相当) のときはローダニン添加後の試料溶液が ~0.1M 硝酸酸性となるようあらかじめ試料溶液の液性を調整した.

Fig. 2 Effect of quantity of rhodanine on recovery of silver

Solution volume 100 ml, $\sim 0.1 M$ HNO_3 , Ag 1 μg , DBS 0.2 mg

Fig. 3 Effect of quantity of DBS on recovery of silver

Solution volume 100 ml, 0.1M HNO_3 , Ag 1 μg , Rhodanine 0.5 mg

た。なお界面活性剤がミセルを形成するとローダニンは浮上しにくくなるので、これを避けるため DBS 溶液はなるべく新鮮なものを用いるべきである。

4.4 酸性度と銀回収率の関係

溶液の酸性度と銀回収率の関係について調べた結果を Table I に示す。ローダニン溶液 0.05 ml, DBS 溶液 1 ml をそれぞれ添加したとき、0.1~1M 硝酸溶液 100

ml から 1 μg の銀がほぼ完全に回収された。このことから本法は普通のローダニン共沈法 (pH 2 付近以下では沈殿生成に長時間を要する) に比べて比較的広い範囲の酸性度において用いことがわかった。

Table I Effect of acidity on recovery of silver

Acidity (HNO_3) (N)	Ag recovered (%)
0.1	98
0.5	98
1.0	97
5.0	42

Solution volume 100 ml, Ag 1 μg , Rhodanine 0.5 mg, DBS 0.2 mg

4.5 沈殿放置時間と銀回収率の関係

共沈法では一般に目的元素の捕集効果を高め、かつ沈殿を溶液から分離しやすくするために一定時間の沈殿熟成を必要とすることが多い。本法においてローダニン沈殿の放置時間 (ローダニン溶液を添加してから界面活性剤溶液を添加するまでの時間) と銀回収率の関係について検討した結果を Table II に示す。放置時間 5 分までは 1 μg の銀がほぼ完全に回収されたが、30 分以上放置すると銀回収率は低下した。これはローダニン沈殿形状が時間とともに変化し (赤かっ色微細→黄かっ色微細→黄かっ色粗大→黄色粗大)、これにともなって沈殿が浮上しにくくなるという現象に基づくものと考えられる。

Table II Effect of standing time of precipitate on recovery of silver

Standing time (min)	Ag recovered (%)
1	98
5	96
30	82
60	45

Solution volume 100 ml, 0.1M HNO_3 , Ag 1 μg , Rhodanine 0.5 mg, DBS 0.2 mg

4.6 大量溶液への適用

本法を用いて大量溶液から極微量銀を迅速に捕集することを試みた。すなわち、Fig. 1 B に示すようなセルに 0.02 μg の銀を含む 0.1M 硝酸溶液 500 ml をとり、これにローダニン溶液 1 ml を加え約 20 秒ガラス棒で激しくかき混ぜたのち、DBS 溶液 50 ml を加えて約 30 秒通気した。生じた 10 ml 以下のスカムをガラス製スパチュラで 50 ml ピーカーにとり、硝酸で溶解したのち水で全容を正確に 25 ml としその 2 ml をポリエチレン試験管にとり放射能を測定して銀回収率を求めた。その

結果 95% 以上の銀が数分以内に回収され、これより本法が大量溶液の迅速処理に有効であることがわかった。

5 高純度銅中の銀の分離定量

以上の実験結果に基づき、次のようにして高純度銅中の銀の分離定量を行なった。

高純度銅 2 g を正確にはかりとり 硝酸 (1+1) 20 ml に加熱溶解したのち水を加えて 100 ml とする。これから 25 ml を分取して調製した試料溶液約 100 ml (約 0.1~0.5M 硝酸酸性, 銅 0.50 g 含有) を用い 3・1 の操作に従って銀の分離を行なう。ただしローダニン溶液 0.05 ml, 界面活性剤溶液 1 ml を用いる。得られた溶液を小型カセロールに移し少量の硝酸でセル内部を洗い, 洗液をカセロールの溶液と合わせる。この溶液に硫酸および 10% 過硫酸アンモニウム溶液各 1 ml を加え, 白煙を生じなくなるまで乾固する。冷後酢酸-酢酸アンモニウム溶液 (酢酸アンモニウム 8 g を氷酢酸 33 ml + 水 67 ml へ溶解) 3 ml および 0.01% ローダニン氷酢酸溶液 2 ml を正確に加えて発色させる。この溶液を 5cm ミクロセルに移し, 同量の酢酸-酢酸アンモニウム溶液, ローダニン氷酢酸溶液を対比液として 575 m μ の吸光度を測定し, あらかじめ作成した検量線により銀量を求める。

分析結果を Table III に示す。なお比色検量線は銀 0.5~10 μ g の範囲では原点を通る直線であり, 定量誤差は約 $\pm 0.2 \mu$ g 以内であった。また約 1 mg までの銅, 50 μ g までの鉄, 鉛の共存は銀の比色定量に妨害を与えない。

Table III Determination of silver in copper

Sample taken (g)	Ag added (μ g)	Ag found (μ g)	Ag in Cu (ppm)
0.50	—	2.9	5.8
0.50	—	3.0	6.0
0.50	2.0	5.0	6.0
		(Mean value)	5.9

Other method (amalgamation-photometric method²⁾) 5.7 ppm

本法は他試料の分析(たとえば高純度鉛中の銀の分離)へも応用可能と考えられる。

(昭和 41 年 10 月, 本会第 15 年会において講演)

文 献

- 1) 野田道宏: 化学工業, **1962**, No. 12, 52.
- 2) 日本化学会編: “実験化学講座”, 続 2 (分離と精製), p. 565 (1967), (丸善).
- 3) E. Schönfeld, *et al.*: U. S. AEC Report, NYO-9577 (1960).
- 4) 古屋伸芳男: *Radioisotopes* (Tokyo), **15**, 77 (1966).
- 5) F. Sebba: “Ion Flotation”, (1962), (Elsevier, Amsterdam, London, New York).
- 6) 平野四蔵, 水池 敦, 氏平祐輔: 本誌, **12**, 160 (1963).
- 7) 石井大道, 武内次夫: 同上, **11**, 174 (1962).
- 8) 平野四蔵, 水池 敦: 同上, **8**, 746 (1959).

☆

Separation of traces of silver by the coprecipitation-flotation method. Katsuki FUKUDA and Atsushi MIZUIKE (Faculty of Engineering, Nagoya University, Chikusa-ku, Nagoya-shi)

A new rapid method has been proposed for the concentration of microgram or submicrogram quantities of silver in acid solutions.

A solution of *p*-dimethylaminobenzilidenerhodanine in ethanolic nitric acid is added to a sample solution to give a small quantity of precipitate. The precipitate involving silver is then floated to the surface, by bubbling air into the solution through a disc of sintered glass after an addition of sodium *n*-dodecylbenzenesulfonate solutions. As little as 0.02~1 μ g of silver is concentrated, with yields greater than 95%, from 100~500 ml of 0.1~1 M nitric acid solution within 5 min. In case of 1 μ g of silver and 0.5 g of copper in a solution, the concentration factor of silver with respect to copper is approximately 10³. The method offers the following merits compared with the usual *p*-dimethylaminobenzilidenerhodanine coprecipitation method: rapidity, applicability to higher acidity, and a smaller quantity of the reagent required. It is successfully applied to the photometric determination of a few ppm of silver in high purity copper.

(Received Sept. 20, 1967)

☆

☆