ゼフィラミンとのイオン対抽出を用いる黒鉛炉原子吸光法 による金(III)、白金(IV)の同時定量

原 茂 樹, 松 尾 博, 熊 丸 尚 宏^{®*}

(1986 年 1 月 18 日受理)

金, 白金をクロロ錯イオンとした試料溶液にヨウ化カリウム溶液並びにテトラデシルジメチルベンジルアンモニウム(ゼフィラミン)溶液を加えると, 金(III), 白金(IV)はそれぞれヨード錯イオンとしてゼフィラミンとイオン対を形成し, クロロホルムによって定量的に抽出される. この溶媒抽出系を利用する金, 白金の同時黒鉛炉原子吸光定量法について検討した. 水相/有機相の体積比(V_w/V_o)が 15 ml/2 ml の場合, 水相中のヨウ化カリウム濃度を 0.06~0.25 M, 又, ゼフィラミン濃度を $5 \times 10^{-4} \sim 4 \times 10^{-3}$ M に保てば, 金(III)又は白金(IV)は 4 M 塩酸酸性から pH 11 付近までの検討範囲において定量的に抽出される. 検量線は水相中の金(III)の濃度が 1.0 $\mu\text{g}/15$ ml (67 ng/ml), 白金(IV)の濃度が 20 $\mu\text{g}/15$ ml (1.3 $\mu\text{g}/\text{ml}$) までの簡囲で直線性を示し, 1% 吸収感度は金について 0.21 ng/ml, 白金については 7.9 ng/ml であった. 金(III)を 0.25 μg , 白金(IV)を 10 μg 含む水相について 10 回の繰り返し実験によって求めた相対標準偏差は金について 2.3%, 白金については 2.4% であった. 金(III)に対する銅(II)の干渉は抽出時に水相中に 1, 10-フェナントロリンを添加することにより, 又, 白金(IV)に対するクロム(VI), マンガン(VII), ヨウ素酸, 過ヨウ素酸の各イオンの干渉はヒドロキシルアンモニウムの添加により, それぞれ除去することができた. 本法を銀-白金-金合金試料中の金, 白金の定量に応用し, 満足な結果を得た.

1 緒 言

金, 白金の原子吸光分析において溶媒抽出を併用する方法は分離と濃縮が比較的迅速に行えることから, フレーム原子吸光法に適用された例が幾つか報告されている. すなわち, 金についてはクロロ金(III)酸をメチルイソブチルケトン(MIBK)¹⁾²⁾で, 又, プロモ金(III)酸を酢酸アミルで抽出する方法³⁾とか, キサントゲン酸カリウムを用いるキレート抽出法⁴⁾などが見られる. 一方, 白金については, 白金(II, IV)をキサントゲン酸⁵⁾又は白金(IV)をジチゾン⁶⁾とのキレート化合物として MIBK に抽出する方法などが報告されている.

著者らは微量の金属イオンを適当な錯化剤により錯陰イオンに変え, オニウム化合物を用いてイオン対抽出した後, 比色法もしくは黒鉛炉原子吸光法によって定量する方法を系統的に検討してきた⁷⁾. 白金(IV)については, 過剰のチオシアン酸イオンの存在下で, 日光照射に

よる光還元で生じる黄色のチオシアナト白金(II)酸イオンを, ゼフィラミン(テトラデシルジメチルベンジルアンモニウム)陽イオンとのイオン対としてクロロホルムに抽出して比色定量する方法を報告した⁸⁾. その後, 原子吸光法によって調べたところ, 金(III)と白金(IV)は, いずれも, それらの錯イオンの溶液にヨウ化物イオンを加えてヨード錯陰イオンに配位子置換することによって, ゼフィラミン陽イオンとともにクロロホルムによく抽出されることが確認された. ここでは, このような抽出系によって金(III)と白金(IV)を共抽出した後, 2チャンネル型の黒鉛炉原子吸光分析装置に供試して, 両者を同時定量する方法について検討した結果を報告する.

2 実 験

2.1 試 薬

金(III)標準溶液(1000 $\mu\text{g}/\text{ml}$): 金線(レアメタリック製, 純度 99.99%) 0.25 g を王水 5 ml で加熱溶解し, 蒸発乾固した後, 塩酸 40 ml を加え, 水で 250 ml に

* 広島大学総合科学部: 730 広島県広島市中区東千田町 1-1-89

した。

白金(IV)標準溶液 (1000 µg/ml) : 白金線 (レアメタリック製, 純度 99.99%) 0.25 g を王水 5 ml で加熱溶解し, 蒸発乾固した後, 塩酸 40 ml を加え, 水で 250 ml にした。

ヨウ化カリウム溶液 (3 M) : ヨウ化カリウム (片山化学製, 試薬特級) 249 g を水に溶かして 500 ml にした。

ゼフィラミン溶液 (3.0×10^{-2} M) : ゼフィラミン (同仁化学研究所製) 5.52 g を水に溶かして 500 ml にした。

クロロホルム : 片山化学製精密分析用を用いた。

なお, 塩酸, 硝酸は片山化学製精密分析用試薬を用いたが, その他の試薬はすべて特級品を用いた。又, 水はイオン交換水を蒸留したものを用いた。

2.2 装置

原子吸光分析装置は日本ジャーレル・アッシュ製 2 チャンネル原子吸光/炎光共用分析装置 AA-8200 型に, 同社製フレームレスアトマイザー FLA-100 型を装着したものを使用した。光源は浜松ホトニクス製金及び白金中空陰極ランプを用いた。原子吸光のピークシグナルの測定には東京科学製サンプリングモモリー TM-703 型と理化電機製多ペンレーダー B-381L 型を併用した。黒鉛炉への試料溶液の注入にはギルソン製デジタル容量可変型マイクロピペット, ピペットマン P-20 型を用いた。pH メーターは東亜電波製 5A 型を使用した。微量化学はかりはザルトリウス製精密微量天秤 1801 型を使用した。

2.3 標準操作

2.3.1 抽出操作 試料溶液あるいは標準溶液の一定量 {13 ml 以下で, これに金(III)として 0.75 µg 以下, 白金(IV)として 2 µg 以下を含む} を 30 ml の分液漏斗に採り, これにヨウ化カリウム (3 M) 1 ml とゼフィラミン溶液 (3.0×10^{-2} M) 1 ml を加えた後, 水で液量を 15 ml にする。次いでクロロホルム 2 ml を加え, 5 分間振り混ぜる。約 15 分間静置した後, 有機相を分離して原子吸光の測定に供する。

2.3.2 原子吸光測定操作 有機相の 20 µl をマイクロピペットで黒鉛炉に注入し, アルゴンを 3.5 l/min の流量で通気しながら, 乾燥 [20 A-30 秒 (200°C)], 灰化 [65 A-60 秒 (1000°C)], 原子化 [290 A-10 秒 (2950°C)] の原子化条件で金と白金を原子化し, 原子吸光シグナルを記録する。金, 白金の分析線はそれぞれ 242.8 nm と 265.95 nm を用いる。なお, 原子吸光シグナルはすべて試薬から試験値を差し引いて求める。

3 結果と考察

3.1 測定条件の検討

クロロホルム抽出液 20 µl を黒鉛炉に注入し, 20 A-

30 秒 (200°C) で溶媒を徐々に蒸発させた後, 灰化及び原子化条件について調べた。灰化電流 (温度) は金の場合で 40 A (600°C) から 65 A (1000°C), 白金では 50 A (750°C) から 80 A (1200°C) の範囲で, それぞれ最大かつ一定の原子吸光ピーク値が得られた。又, 原子化時間を 10 秒として, 原子化温度を変化させた場合の吸光ピーク値は温度とともに増大し, 金では 260 A (2850°C) から, 又, 白金では 280 A (2900°C) から 300 A (3000°C) の範囲で最大かつ一定の値を示した。そこで, この実験では金, 白金について, いずれも灰化を 65 A-60 秒 (1000°C), 原子化を 290 A-10 秒 (2950°C) の条件で行うことにした。

3.2 抽出条件の検討

金, 白金の溶解処理に際しては, 一般に王水が用いられるが, その場合, 金, 白金はいずれもクロロ錯イオンとなる。しかし, これらの錯イオンはゼフィラミン存在下でクロロホルムに抽出されない。そこで水相に臭化カリウムもしくはヨウ化カリウムを添加して対応するブromo錯イオンかヨード錯イオンを生成させ, それらの抽出挙動を調べた。その結果, 金(III) はヨード錯イオンのみが抽出され, 白金(IV) はブromo錯イオン, ヨード錯イオンのいずれもよく抽出されることが分かった。従って, この実験では両者の同時抽出ができるように, ゼフィラミン陽イオンの対イオンとして, いずれもヨード錯陰イオンを用いることにした。

3.2.1 pH の影響 2.3 の標準操作において抽出時の水相の pH を種々変化させ, 抽出に及ぼす pH の影響について検討した。水相/有機相の体積比 (V_w/V_o) を 15 ml/2 ml とし, 水相の pH の調節には塩酸, 酢酸-酢酸ナトリウム緩衝溶液及び水酸化ナトリウム溶液を併用した。その結果を Fig. 1 に示す。金(III), 白金(IV) いずれの場合についても, 検討した 4 M 塩酸性から pH 11 あたりまでの広い範囲において, 定量的に抽出されることが分かった。このことは通常, 緩衝溶液を用いなくても金(III), 白金(IV) の抽出を行うことができることを示すもので, 実用上極めて好都合である。

3.2.2 ヨウ化カリウム濃度の影響 2.3 の標準操作においてヨウ化カリウム濃度だけを変化させて抽出を行い, 金と白金の原子吸光度を測定した。その結果は Fig. 2 に示すように, 水相を 15 ml とした場合, ヨウ化カリウムを金(III) に対して 3×10^{-2} M 以上, 又白金(IV) に対して 6×10^{-2} M 以上の濃度になるように加えれば, 金(III), 白金(IV) をそれぞれ定量的に抽出で

Fig. 1 Effect of acidity

V_w/V_o : 15 ml/2 ml; Zephiramine: 2.0×10^{-3} M; KI: 2.0×10^{-1} M; ●: Au(III) 0.25 μ g; ○: Pt(IV) 10 μ g

Fig. 2 Effect of potassium iodide concentration

V_w/V_o : 15 ml/2 ml; Zephiramine: 2.0×10^{-3} M; ●: Au(III) 0.25 μ g; ○: Pt(IV) 10 μ g

きることが分かった。従って、この実験では水相中のヨウ化カリウムの濃度が十分過剰となる 2.0×10^{-1} M に保つことにした。このような濃度のヨウ化カリウムは塩析効果が効いて分相にも好都合であった。

3.2.3 ゼフィラミン濃度の影響 2.3 の標準操作において、ゼフィラミンの濃度のみを変えて抽出を行い、金と白金の原子吸光値を測定した。その結果は Fig. 3 に示すように、水相が 15 ml のとき、金(III)、白金(IV)に対してゼフィラミン濃度をそれぞれ 1.5×10^{-4} M 以上及び 4.2×10^{-4} M 以上に保てば、最大一定の原子吸光度が得られることが分かった。従って、この実験では水相のゼフィラミン濃度を 2.0×10^{-3} M に保つことにした。

Fig. 3 Effect of Zephiramine concentration

V_w/V_o : 15 ml/2 ml; KI: 2.0×10^{-1} M; ●: Au(III) 0.25 μ g; ○: Pt(IV) 10 μ g

3.3 検量線

金(III)又は白金(IV)の濃度を種々変えた標準溶液を用い、2.3 の標準操作に従って検量線を作成した。水相中の金(III)、白金(IV)の量がそれぞれ 1.0 μ g, 20 μ g までの範囲で検量線は良好な直線性を示した。1% 吸収感度は水相 15 ml 中の金(III)、白金(IV)の濃度に換算して、それぞれ 0.21 ng/ml, 7.9 ng/ml であった。金(III) 0.25 μ g 及び白金(IV) 10 μ g を含む水相について、10 回の繰り返し実験で求めた相対標準偏差は金について 2.3%, 白金については 2.4% であった。抽出種の安定性を調べるため、有機相を水相から分離するまで約 2 時間放置したが、逆抽出されるなどの変化は認められなかった。又、有機相を分離後、密栓し、室温で 1 週間放置しても原子吸光値に実質上の差異はみられなかった。

3.4 共存イオンの影響

金、白金と共存しやすい元素、ヨード錯陰イオンを形成する金属イオン、更に通常の用水や排水に関係するものなど、種々のイオンについて、それらが金(III)、白金(IV)の溶媒抽出並びに原子吸光測定に及ぼす影響について調べた。ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、銅(II)、銀、亜鉛、カドミウム、水銀(II)、アルミニウム、スズ(II)、鉛、バナジウム(V)、アンチモン(III)、ビスマス、クロム(III, VI)、モリブデン(VI)、タングステン(VI)、マンガン(II, VII)、鉄(II, III)、コバルト(II)、ニッケル、ルテニウム(III)、ロジウム(II)、パラジウム(II)の各金属イオンのほか、ホウ酸、炭酸、硝酸、リン酸、硫酸、塩素酸、過塩素酸、ヨ

ウ素酸, 過ヨウ素酸, シアン化物, 塩化物, 臭化物の各イオンについて, それぞれ金(III), 白金(IV) に対して 1000 倍量まで共存させて検討した結果, 金(III) の定量においては, この系で抽出される銅(II) が大きな干渉を示したほかは妨害を認めなかった. なお, 銅(II) については抽出時に希アンモニア水で水相の pH を 5 程度に調節して, 1.0×10^{-3} M 1, 10-フェナントロリン溶液 1 ml を添加することにより, 1000 倍量 共存してもその影響をマスキングすることができた. 白金(III) の定量に際しては, 水銀(II), ビスマス(III), クロム(VI), マンガン(VII), 鉄(III), ロジウム(II), ヨウ素酸, 過ヨウ素酸の各イオンが干渉を示した. しかし, 鉄(III), 水銀(II), ビスマス(III), ロジウム(II) については水相中の試薬量を増すことにより, 又その他の妨害イオンについては水相中に 10% ヒドロキシルアンモニウム溶液 1 ml を添加することによって, それぞれ干渉を除くことがきた.

3.5 実試料への応用

この方法を実試料の分析に適用する試みとして, 銀がベースで白金, 金, 鉛を含む合金中の金と白金の同時定量を行った. これらは, いずれも類縁元素が共存する試料であり, 本法の実用性を見るには好適なものと考えられる.

3.5.1 試料溶液の調製 銀合金試料の一定量(この実験では約 1 mg) を微量化学はかりで正確にひょう取し, 30 ml のビーカーに移す. これに硝酸 (1+1) 5 ml を加えてシロップ状になるまで加熱濃縮する. 次いで, 塩酸 3 ml と硝酸 0.4 ml を加え, 再び水浴上で加温した後, 放冷し, 水で 25 ml にする. 塩化銀の沈殿が沈降した後, 上澄み液を試料溶液とする.

3.5.2 分析結果 3.5.1 の操作によって調製した試料溶液の適量を用い, 2.3 の標準操作に従って, 金と白

金を同時定量した. 又, ランタンを添加した水溶液を噴霧するフレイム原子吸光法⁹⁾ により定量し, 両者を比較した. その結果は Table 1 に示すように満足すべきものであり, 本法がこのような試料の分析に十分適用できることを示した. この方法はフレイム原子吸光法や ICP-AES に比べて, 用いる試料量が 10 分の 1 程度で足りるので, 少量試料による分析が要求される場合, 特に有用と考えられる.

終わりに, 本研究を行うに当たり, 実試料の提供と御教示をいただいた住友金属鉱山(株)別子事業所白川彰一氏に謝意を表します.

(1981 年 10 月, 日本化学会第 44 秋季年会において一部発表)

文 献

- 1) F. W. E. Strelow, E. C. Feast, P. M. Mathews, C. J. C. Bothma, C. R. Vanzyl: *Anal. Chem.*, **38**, 115 (1966).
- 2) 一瀬典夫: 分化, **20**, 660 (1971).
- 3) M. J. Haddon, D. A. Pantony: *Analyst* (London), **105**, 371 (1980).
- 4) 相原将人, 木ト光夫: 分化, **30**, 394 (1981).
- 5) 相原将人, 木ト光夫: 分化, **29**, 833 (1980).
- 6) A. Simonsen: *Anal. Chim. Acta*, **52**, 91 (1970).
- 7) 松尾 博, 熊丸尚宏, 原 茂樹: 分化, **29**, 801 (1980).
- 8) 原 茂樹, 松尾 博, 茶木正吉: 広島大学教養部紀要 III, 自然科学, **5**, 1 (1971).
- 9) A. E. Pitts, J. C. Van Loon, F. E. Beamish: *Anal. Chim. Acta*, **50**, 181 (1970).

☆

Simultaneous determination of gold(III) and platinum(IV) by graphite furnace atomic absorption spectrometry after ion-pair extraction with Zephiramine. Shigeki HARA, Hiroshi MATSUO and Takahiro KUMAMARU (The Division of Interdisciplinary Studies of Natural Sciences, Faculty of Integrated Arts and Sciences, Hiroshima University, 1-1-89, Higashisenda-machi, Naka-ku, Hiroshima-shi, Hiroshima 730)

A solvent extraction of gold and platinum was investigated by Zephiramine (tetradecyldimethylbenzylammonium)-iodoaurate(III) or iodoplatinate(IV)-chloroform systems, which was for a pretreatment in the simultaneous atomic absorption spectrometric determination of gold and platinum. A 2-channel atomic absorption spectrometer equipped with a graphite furnace atomizer unit was utilized. When the volume ratio of the aqueous/organic phase was 15 ml/2 ml, gold(III) and platinum(IV) were co-extracted quantitatively into chloroform over the tested range of 4 M HCl to pH 11, provided that the concentrations of Zephiramine and potassium iodide in the aqueous phase were kept at more than 5×10^{-4} M and 6×10^{-2} M, respectively. Atomic absorption was measured as follows: the organic extract (20 μ l) was injected into a graphite furnace and then dried (200°C-

Table 1 Simultaneous determination of platinum and gold in silver alloy samples

Sample No.	Pt found, % ^{a)}		Au found, % ^{a)}	
	Proposed method	AAS ^{b)}	Proposed method	AAS ^{b)}
1	0.93 $\pm$ 0.04	0.85 $\pm$ 0.02	0.22 $\pm$ 0.01	0.21 $\pm$ 0.01
2	2.07 $\pm$ 0.07	2.10 $\pm$ 0.05	0.22 $\pm$ 0.01	0.21 $\pm$ 0.01
3	3.69 $\pm$ 0.13	3.81 $\pm$ 0.10	0.39 $\pm$ 0.02	0.40 $\pm$ 0.01
4	10.2 $\pm$ 0.4	10.8 $\pm$ 0.3	1.00 $\pm$ 0.03	0.99 $\pm$ 0.02
5	9.07 $\pm$ 0.34	9.20 $\pm$ 0.23	2.13 $\pm$ 0.07	2.28 $\pm$ 0.06

a) Mean $\pm$ ave. dev., 2 results; b) Flame atomic-absorption spectrometry by direct aspiration of aqueous sample solution (4000 ppm La added)

30 s), ashed (1000°C-60 s) and atomized (2950°C-10 s) with an argon flow rate of 3.5 l/min. The linearities of the absorbance *vs.* the concentration in the aqueous phase were confirmed up to 67 ng/ml for gold (242.8 nm) and 1.3 µg/ml for platinum (265.95 nm). The sensitivities for 1% absorption were estimated to be 0.21 ng Au/ml and 7.9 ng Pt/ml. The standard deviations in 10 measurements were 2.3% for 16.7 ng Au/ml and 2.4% for 0.67 µgPt/ml. Numerous cations and anions gave no interfering effect even when present in 1000-fold amounts (by weight) over gold(III) and platinum(IV). The interference of copper(II) with gold(III) determination could be masked by adding 1,10-phenanthroline into the aqueous phase. As to platinum

(IV), several ions such as chromium(VI), manganese(VII), iodate and periodate interfered with the determination. However, the addition of hydroxylammonium into the aqueous phase served to remove their interferences. This method was applied to the analysis of silver base alloys.

(Received January 18, 1986)

Keyword phrases

graphite furnace AAS; simultaneous determination of gold and platinum; ion-pair extraction; Zephiramine; iodoaurate(III) and iodoplatinate(IV).