

One of the present authors reported that the patterns of absorption spectra of heavier rare earth-chlorophosphonazo III chelates changed from α - to β -type and that of the lighter rare earth chelates did not change with an increase of the mole ratio of each rare earth to the chelating agent. Since the mole ratio of rare earth to the chelating agent in the α -type chelate was known to be 1:1, the mole ratio method was applied to estimate the purity of the chelating agent by using of the standard solutions of lighter rare earths (La^{3+} , Nd^{3+} , and Gd^{3+}) and magnesium. The results show that the purity is about 76%. The result of the determination of phosphorus in the chelating agent used shows 85% as the purity. The continuous variation plots were carried out on the assumption that the purity was 65, 76, and 85%. The maximum peak of the absorbance, in the case of 76%, is observed at mole fraction $[\text{La}^{3+}]/([\text{La}^{3+}]+[\text{chelating agent}])$ of 0.5. The purity of the chelating agent was estimated by determining phosphorus in the precipitate because the solutions of the heavier rare earth (Tm^{3+} , Yb^{3+} , and Lu^{3+}) chelates gave the β -type spectrum and the chelating agent was completely precipitated from the solutions in the presence of an excess amount of rare earths. The result shows the purity of about 76% and this value agrees well with that of the mole ratio and continuous variation methods.

(Received Aug. 23, 1975)

Keywords

Chlorophosphonazo III purity
Rare earth element chelateformation
Spectrophotometry

ジエチルアミノエチルセルロースを用いる歯科用合金中の銅、金、パラジウムの陰イオン交換分離と吸光光度定量

河淵 計明*

(1975年9月11日受理)

1 緒 言

先に、塩酸溶液系への酢酸の添加が弱塩基性陰イオン交換体 ジエチルアミノエチルセルロース (以下 DEAE と略記) の金(III) に対する陰イオンの交換吸着性を改

* 愛媛大学教育学部理科教育研究室：愛媛県松山市文京町3

善することを報告した¹⁾。すなわち、酢酸-0.5M 塩酸 (9:1) の混合溶媒系で金(III) の分布係数は約 500 に達し、このことを利用すれば金を選択的に分離できることを示した。同溶媒系でパラジウムは DEAE に強く吸着捕そくされ、金(III) がこれに次ぎ、銅(II) はほとんど吸着されない。これらの挙動を利用すれば、3元素のクロマトグラフ的な相互分離が可能である。本報告では、そのことの金、パラジウム、銅などを含む歯科用合金の成分分析への適用を試みた。従来、この種の合金の分析では、確立された方法として、灰吹法²⁾³⁾による金、銀の定量、ジメチルグリオキシム法⁴⁾によるパラジウムの定量、銅を硫化物として分離後、電解法⁵⁾で定量するなど、主として重量分析法が応用されているが、ここでは3成分を DEAE でイオン交換クロマトグラフ的に分離後、各成分を吸光光度定量する方法について報告する。

2 実 験

2.1 試 薬

Cl 形 DEAE : 約 15g の DEAE (Brown 社製) に、500 ml の 1M 塩酸を加えて数時間放置後濾過し、洗液がブロムクレゾールグリーン指示薬に対して青色を呈するまで水洗した。次に、0.1M 水酸化ナトリウム溶液 500 ml に懸濁させて数時間放置後濾過し、十分水洗する。DEAE に再び 1M 塩酸 500 ml を加えて数時間放置後濾過し、上記の要領で水洗後、できるだけ吸引脱水して濾紙上に移し、約 40°C で 20 時間乾燥後、飽和臭化カリウムの入ったデシケーター中に保存した。

金(III) : 塩化金酸を 1M 塩酸に溶解した。重量法⁶⁾で標定した結果、0.800mg Au/ml であった。必要時は原液を 1M 塩酸で希釈して用いた。

パラジウム(II) : 塩化パラジウムを 0.1M 塩酸に溶解する。キレート法⁷⁾で標定した結果、1.76mg Pd/ml であった。必要時は 0.1M 塩酸で希釈して用いた。

銅(II) : 硝酸塩を水に溶解する。キレート法⁸⁾で標定した結果、220.0mg Cu/ml であった。必要時は 0.1M 硝酸で希釈して用いた。

その他の試薬 : カラム操作や各金属イオンの吸光光度定量に用いる試薬類は、いずれも市販特級品を使用した。

2.2 装 置

イオン交換カラム : DEAE 1g を水でスラリーとして、先端にガラスウールを詰めた内径 1cm のクロマト用ガラス管に流し込み、DEAE が沈降し、水分が流出するのを待つ。試料溶液を添加する前に酢酸-0.05M 塩酸 (95:5) 混合溶液 30 ml でカラムを洗う。カラムの高さは約 6cm となる。

分光光度計 : 日立製 124 型ダブルビーム分光光度計を使用した。吸収セルは光路長 10 mm のガラス製のものを使用した。

2.3 分離, 定量操作

歯科用合金試料の約 50mg をひょう取して 1:1 硝酸 5 ml を加え, ホットプレート上で約 20 分間加熱する. 次に塩酸 (3~4)ml を加え, 5 分間加熱して試料を完全に溶解後, 水を加えて約 20 ml にし, 析出する塩化銀を汙別する. 沈でんを少量の 0.1M 塩酸で洗浄し, 汙液に洗液を合わせて蒸発乾固する. 残留物に希王水 (塩酸:硝酸:水=4:1:1) 4 ml を加え, 再び蒸発乾固する. 残留物を 1 ml の希王水に溶解後, 約 20 ml の水を加え, 3 分間煮沸して放冷する. このとき, もし沈でん物が析出するならばそれを汙別する. 溶液又は汙液を 50 ml 容量のメスフラスコに移し, 水で標線までうすめて試料溶液とする.

上の操作で得た試料溶液 1.0 ml と酢酸 19 ml を混合して DEAE カラムに通す. 次いで, 酢酸-0.05M 塩酸 (95:5) 混合溶液 20 ml でカラムを洗浄し, 流出液は捨てる. 次に, 酢酸-0.5M 塩酸 (9:1) 混合溶液 60 ml を流入して, 流出液の初めの 10 ml は捨て, 続く 50 ml を捕集して銅の定量に供する. 次いで溶離液を酢酸-2M 塩酸 (9:1) 混合溶液に切り替え, 流出液の初めから 50 ml を捕集して金の定量に供する. 最後に, アセトン-6M 塩酸 (9:1) 混合溶液 50 ml をカラムを通して流出液を捕集しパラジウムの定量に供する.

金属イオンを含む各フラクションから当該イオンの定量最適濃度範囲となるように試料液を分取し, 銅は, ジエチルジチオカルバミン酸法⁹⁾, 金はローダミン B 法¹⁰⁾, パラジウムは *p*-ニトロソジフェニルアミン法¹¹⁾ でそれぞれ吸光光度量を定量する.

3 結果と考察

先に報告した¹⁾ように, 酢酸-塩酸混合溶媒系における DEAE に対する金(III) の分布係数は, 混合溶媒中の酢酸量が一定のときは塩酸濃度が低いほど大きく, 一方, 一定の塩酸濃度では酢酸含有率が大きいほど大きくなる. 酢酸-0.5M 塩酸 (9:1) 混合溶液で金(III) の分布係数は約 500 に達し, これはカラム分離において金を吸着捕そくするに十分な値である. 金(III) は純塩酸溶液系からも DEAE に吸着捕そくされるが¹²⁾, この場合, 分布係数 500 を与える塩酸濃度は約 0.01M である. このように酢酸の添加は金(III) の被吸着性の改善に役立つ.

従来, 強塩基性陰イオン交換樹脂に吸着捕そくされた金の溶離剤としては, アセトン-水-硝酸 (90:5:5)¹³⁾, アセトン-1M 塩酸 (2.5:1)¹⁴⁾, 0.1M 塩酸に溶解した 0.3M チオ尿素溶液 (50°C)¹⁵⁾ などが報告されているが, これらの方法はいずれも銅を含むベースメタルから

の金の分離を目的として検討されたものである. イオン交換体として DEAE を用いる場合も, アセトン-塩酸混合溶媒系でアセトン含有率が (50~90)%, 塩酸濃度が (0.14~1.45)M の範囲において, いずれの場合も金(III) は事実上 DEAE に吸着されない¹⁾. 従って, DEAE に吸着捕そくされた金は, アセトン-塩酸混合溶媒系で容易に溶離できるが, この場合はパラジウムも同時に溶離されるので, 両者の分離ができなくなる.

金とパラジウムの分離については, DEAE カラムを用いて, メタノール-1M 塩酸 (8:2) で金を溶離後, パラジウムを 1M 塩酸で溶離する方法¹²⁾ や, 酸化スズ(IV) を吸着剤に使用して, アセトン-水 (8:2) 混合溶媒系からパラジウムを吸着させて金と分離する方法¹⁶⁾ などが報告されている. 本法では, 酢酸-塩酸 (9:1) 混合溶媒系で塩酸濃度を高めると金(III) の分布係数が急速に減少することを利用して, 酢酸-2M 塩酸 (9:1)

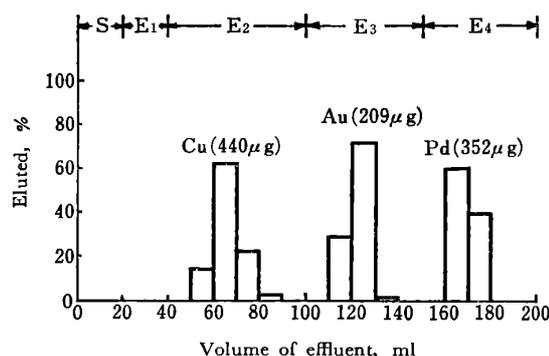


Fig. 1 Chromatographic separation of Cu(II), Au(III) and Pd(II)

S: Sample solution. A mixture was evaporated to dryness, taken up with 0.5 ml of aqua regia (HCl: HNO₃: H₂O=4:1:1) and diluted to 25 ml with deionized water. One ml aliquot was taken, mixed with 19 ml of acetic acid and loaded. E₁: Acetic acid-0.05M HCl (19:1); E₂: Acetic acid-0.5M HCl (9:1); E₃: Acetic acid-2M HCl (9:1); E₄: Acetone-6M HCl (9:1); Column: φ 1.0×6 cm (DEAE-cellulose 1 g contained)

Table 1 Chromatographic separation of copper, gold and palladium in modified solutions

Metal ion	Taken (mg)	Found (mg)	c. v. (%)	Recovery (%)
Cu(II)	0.440	0.465	av. 0.452	2.7
	0.440	0.441		
	0.440	0.451		
Au(III)	0.209	0.212	av. 0.212	0.5
	0.209	0.211		
	0.209	0.212		
Pd(II)	0.352	0.340	av. 0.347	1.7
	0.352	0.350		
	0.352	0.350		

c. v. = Coefficient of variation

Table 2 Determination of copper, gold and palladium in dental alloys

Sample	Taken (mg)	Aliquoted (mg)	Found (mg)			Content in original sample (%)		
			Cu	Au	Pd	Cu	Au	Pd
I	82.1	1.64	0.302	0.200	0.333	18.4}	12.2}	20.3}
	77.4	1.55	0.275	0.177	0.325	17.7} av. 18.1	11.4} av. 11.8	21.0} av. 20.7
II	59.4	1.19	0.000	0.056	0.238	0.0	4.7}	20.0}
	69.7	1.39	0.000	0.062	0.285	0.0	4.5} av. 4.6	20.5} av. 20.3
III	42.0	0.84	0.081	0.680	0.000	9.6}	80.9}	0.0
	53.2	1.06	0.107	0.850	0.000	10.1} av. 9.9	80.2} av. 80.6	0.0

Sample I: Microcrystalline palladium-gold-silver alloy for casting, Au=12%, Ag=47%, Pd=20%, Cu=18%, others=3%; II: Silver-palladium alloy (content: unknown); III: (18~20) karat gold (content: unknown)

で金を溶離し、次いでアセトン-6M 塩酸 (9:1) でパラジウムを溶離した。

銅(II), 金(III), パラジウム(II) の各標準液の一定量を混合し、2・3 の操作に従って分離、定量した結果を Fig. 1 {文献 1} と重複する} 及び Table 1 にそれぞれ示す。3 元素とも完全に回収され、全分析操作を通しての定量値の再現性も良好である。

次に 3 種の実験試料について、金、銅、パラジウムの 3 成分を分離、定量した結果を Table 2 に示す。組成既知の試料-I について見ると、3 成分の定量値は品質表示値とよく一致し、試料処理の段階で析出する塩化銀の影響も見られない。なお、パラジウムを含む場合は、直接、王水で処理しても分解し難いが、2・3 に述べたようにあらかじめ硝酸で加熱処理すると、以後王水で容易に分解される。

終わりに、本研究を行うに当たり、御助言をいただいた千葉大学工学部黒田六郎教授に深謝します。

文 献

- 1) K. Kawabuchi, R. Kuroda: *J. Chromatogr.*, **114**, 143 (1975).
- 2) JIS M 8115 (1950).
- 3) 木村健二郎: “無機定量分析”, p. 408 (1956), (共立出版).
- 4) W. F. Hillebrand, G. E. F. Lundel: “*Applied Inorganic Analysis*”, p. 379 (1953), (John Wiley & Sons, New York).
- 5) 日本分析化学会編: “分析化学便覧”, p. 124 (1971), (丸善).
- 6) Ref. 4), p. 366.
- 7) 上野景平: “キレート滴定法”, p. 301 (1962), (南江堂).
- 8) *ibid.*, p. 254.
- 9) E. B. Sandell: “*Colorimetric Determination of Traces of Metals*”, 3rd Ed., p. 449 (1959), (Interscience Publishers Inc., New York).
- 10) *ibid.*, p. 502.
- 11) *ibid.*, p. 716.
- 12) R. Kuroda, N. Yoshikuni: *Mikrochim. Acta*, **1974**, 653.
- 13) A. Mizuike, Y. Iida, K. Yamada, S. Hirano: *Anal. Chim. Acta*, **32**, 428 (1965).

- 14) J. S. Fritz, W. G. Millen: *Talanta*, **10**, 323 (1971).
- 15) L. L. Kocheva, R. Gecheva: *ibid.*, **20**, 910 (1973).
- 16) N. Renault, N. Deschamps: *Anal. Abstr.*, **25**, 2953 (1973).

☆

Anion exchange separation by DEAE-cellulose and spectrophotometric determination of copper, gold and palladium in dental alloys. Kazuaki KAWABUCHI (Science Education Laboratory, Faculty of Education, Ehime University, 3, Bunkyo-cho, Matsuyama, Ehime)

A combined method of ion-exchange separation and spectrophotometry was described for determination of copper, gold and palladium in dental alloys. The sample of about 50 mg was taken and treated with a few ml of nitric acid and then aqua regia and diluted. The silver chloride precipitated was filtered off, and the filtrate was diluted to a definite volume to give ca. 0.2 M in hydrochloric acid. One ml aliquot was taken and mixed with 19 ml of acetic acid and transferred to a column (ϕ 1×6 cm) of one gram of weakly basic anion exchanger diethylaminoethyl cellulose in the chloride form.

Au(III) and Pd(II) were retained on the column, while Cu(II) was easily removed from the column with 60 ml of acetic acid-0.5 M hydrochloric acid (9:1). Subsequently, Au(III) was eluted from the column with 50 ml of acetic acid-2 M hydrochloric acid (9:1) and finally Pd(II) was recovered by elution with 50 ml of acetone-6 M hydrochloric acid (9:1). An aliquot of each effluent was taken and the metal ion was determined spectrophotometrically by use of diethyldithiocarbamate for copper, rhodamine B for gold and *p*-nitrosodiphenylamine for palladium, respectively.

The proposed method is reasonably simple and can be applied successfully to the determination of copper, gold and palladium in a variety of dental alloys.

(Received Sept. 11, 1975)

Keywords

Copper, gold and palladium in dental alloys

DEAE-cellulose

Ion-exchange separation

Spectrophotometric determination