

テトラデシルジメチルベンジルアンモニウム-ヨード錯体の イオン対抽出を用いる金、白金の誘導結合プラズマ発光分析

熊丸尚宏[®]，新田陽子，松尾 博，原 茂樹*

(1985 年 6 月 13 日受理)

金(III)，白金(IV)のヨード錯陰イオンは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)イオンとイオン対を形成し、クロロホルムに定量的に抽出されるので、この抽出系を利用して金(III)，白金(IV)の誘導結合プラズマ発光分析法について検討した。本法によれば、金(III)，白金(IV)ともに抽出時の水相の pH 依存性は少なく、水相/有機相の容積比 (V_a/V_o) が $25\text{ cm}^3/5\text{ cm}^3$ で、かつ水相中の金(III)，白金(IV)の濃度が $0.40\text{ }\mu\text{g cm}^{-3}$ の場合、各々二つの分析線を用いて得られた検出限界 (3σ) はそれぞれ 2.7 ng cm^{-3} (Au I 267.595 nm)， 4.3 ng cm^{-3} (Au I 242.795 nm)， 5.8 ng cm^{-3} (Pt II 214.423 nm)， 11 ng cm^{-3} (Pt I 265.945 nm) であり、相対標準偏差 ($n=10$) はいずれも 1~2% であった。本法を、金銀ビード合金試料中の金、白金の定量に適用し、満足な結果を得た。

1 緒 言

原子吸光及び原子発光分析における目的成分の濃縮と干渉成分からの分離には溶媒抽出法が有効に用いられている¹⁾²⁾。金(III)，白金(IV)についても、金属錯体酸の抽出^{3)~6)}やキサントゲン酸塩⁷⁾⁸⁾あるいはジチゾン⁹⁾とのキレート抽出する方法などが原子吸光法と組み合わせて用いられている。一方、最近、誘導結合プラズマ発光分析法(ICPAES)が注目されているが、金、白金について溶媒抽出法を併用した報告は見当たらない。そこで著者らは、第4級アンモニウムの一つであり、溶媒抽出性の極めて優れた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)の陽イオンを用いて、ヨード金(III)酸イオン又はヨード白金(IV)酸イオンを対イオンとしてクロロホルム中に抽出し、抽出液を ICP 発光分析装置に供試して、金(III)と白金(IV)の定量する方法について検討した。その結果、金(III)，白金(IV)の定量感度、共存イオンの干渉の点についても、この抽出系を用いる比色法よりはるかに優れており、又黒鉛炉原子吸光法に比べて定量感度は金(III)では劣るものの白金(IV)では優れており、ダイナミックレンジが広く、精度が良い方法を確認することができた。本法により、金銀ビード合金試料中の金と白金の定量を行い、このよ

うな実試料の分析に十分適用できることを認めたので報告する。

2 実 験

2.1 装 置

誘導結合プラズマ発光分析装置は京都光研製 UOP-1S 型にオートチューニングシステムを装着したものを使用した。この装置は、エッセル分光器を内蔵し、二次導関数測光方式によってバックグラウンド補償を行うものである。ネブライザーには、ガラス製同軸型ネブライザーを使用した。pH メーターは日立堀場製 F-7II 型ガラス電極 pH メーターを使用した。振り混ぜ器は大洋製 SR-II_w 型を使用した。

2.2 試 薬

ゼフィラミン溶液 ($5.0 \times 10^{-2}\text{ mol dm}^{-3}$)：ゼフィラミン(和光純薬工業製、試薬特級) 1.84 g を水に溶かして 100 cm^3 とした。

ヨウ化カリウム (2.0 mol dm^{-3})：ヨウ化カリウム(半井化学薬品製、試薬特級) 33.2 g を水に溶かして 100 cm^3 とした。

金(III)標準溶液 ($1000\text{ }\mu\text{g cm}^{-3}$)：金粉末(レアメタリック製、純度 99.99%) 0.250 g を王水 5 cm^3 で加熱溶解し、蒸発乾固した後、塩酸 40 cm^3 を加え、水で 250 cm^3 にした。使用に際しては、これを 0.1 mol dm^{-3} 塩酸で適宜希釈して用いた。

白金(IV)標準溶液 ($1000\text{ }\mu\text{g cm}^{-3}$)：白金線(レアメタリック製、純度 99.99%) 0.250 g を王水 5 cm^3 で加熱溶解し、蒸発乾固した後、塩酸 40 cm^3 を加え、水で 250 cm^3 にした。使用に際しては、これを 0.1 mol dm^{-3}

* 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

塩酸で適宜希釈して用いた。

クロロホルム：半井化学薬品製，精密分析用を使用した。

その他の試薬類：市販の特級品をそのまま使用した。又，水は蒸留水をオルガノ製 ミニクリア DC-610 型高純水製造装置により精製して用いた。

2.3 標準操作

金(III) 又は白金(IV) 標準溶液の一定量を 50 cm³ の分液漏斗に採取し，ヨウ化カリウム溶液 2 cm³，ゼフィラミン溶液 1 cm³ を加え，水で全容を 25 cm³ とする。次にクロロホルム 5 cm³ を加え，振り混ぜ器にかけて約 10 分間振り混ぜた後，約 15 分間静置する。有機相を分離した後，ICP に導入し，Table 1 の条件に従って金又は白金の発光強度を測定する。

3 結果と考察

3.1 測定条件の検討

ICP 発光分析の装置条件では，主としてネブライザーガス流量，観測高さ及び高周波電力の三つのパラメーターが発光強度に大きな影響を及ぼす。従って，これらのパラメーターの最適値を設定するために，ネブライザーガス流量は 0.025 dm³ min⁻¹，観測高さは 1 mm，高周波電力は約 0.3 kW ずつそれぞれ変化させて，金，白金について実用されるそれぞれ 2 種類の分析

Table 1 Recommended operating conditions

ICP atomic emission spectrometer Model UOP-1S	
R. F. power	
Incident :	2.0 kW
Reflected :	~0 W
Argon gas flow rates	
Plasma gas :	12 dm ³ min ⁻¹
Auxiliary gas :	1.0 dm ³ min ⁻¹
Nebulizer gas :	0.325 dm ³ min ⁻¹
Observation height :	
Au	11 mm above load coil
Pt	13 mm above load coil
Slit widths and heights	
Entrance :	200 μm-500 μm
Exit :	500 μm-2000 μm
Signal measurement :	
Modulation intervals :	
Au	0.033 nm (267.595 nm)
	0.030 nm (242.795 nm)
Pt	0.027 nm (214.423 nm)
	0.033 nm (265.945 nm)
Applied voltage :	
Gain :	3~5
Response (time constant) :	
Integration time :	
Analytical lines :	
Au I	267.595 nm
Au I	242.795 nm
Pt II	214.423 nm
Pt I	265.945 nm

線 (Table 1) において発光強度を測定した。それらの結果のうち，金については Au I 267.595 nm，白金については Pt II 214.423 nm で測定した場合を例に Fig. 1 と Fig. 2 に示す。

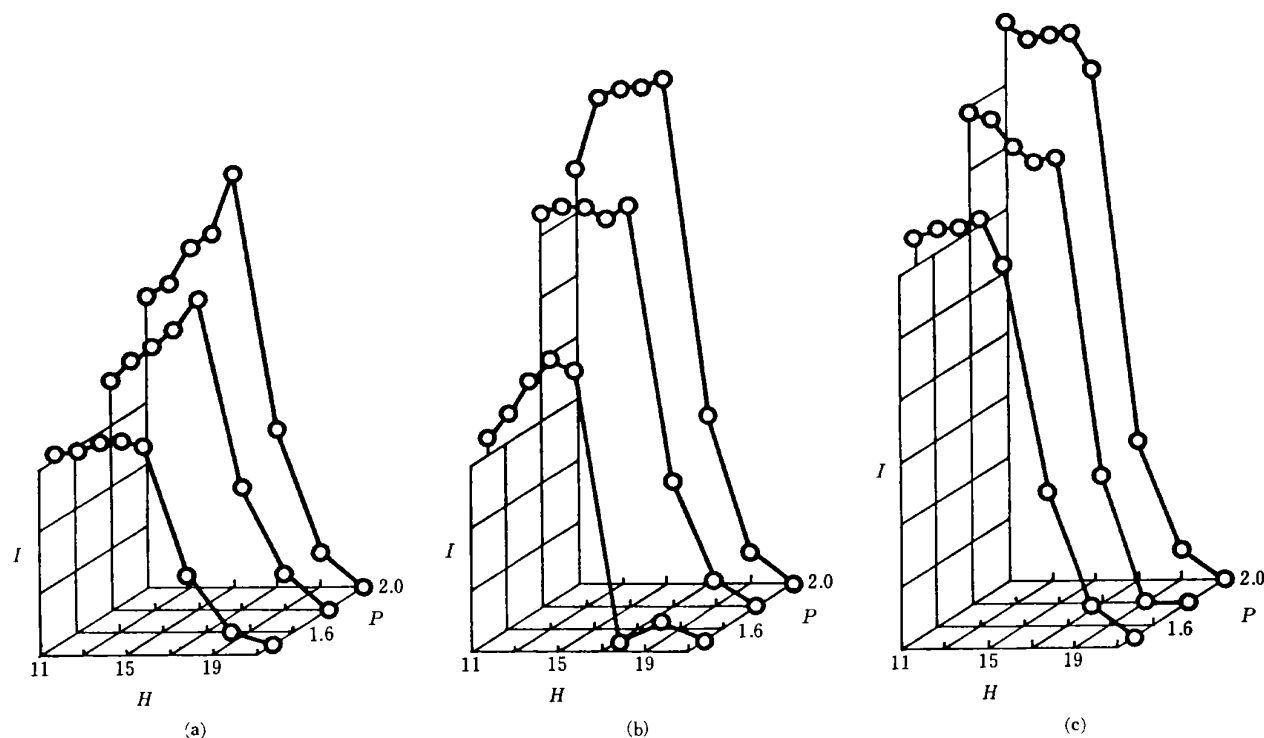


Fig. 1 Three dimensional profile for gold emission signals

Nebulizer gas flow rate/dm³ min⁻¹ : (a) 0.375, (b) 0.350, (c) 0.325; Analytical line : Au I 267.595 nm;
 I : relative emission intensity; H : observation height/mm; P : R. F. power/kW; $V_a/V_o = 25 \text{ cm}^3/5 \text{ cm}^3$;
 Au(III) : 25 μg

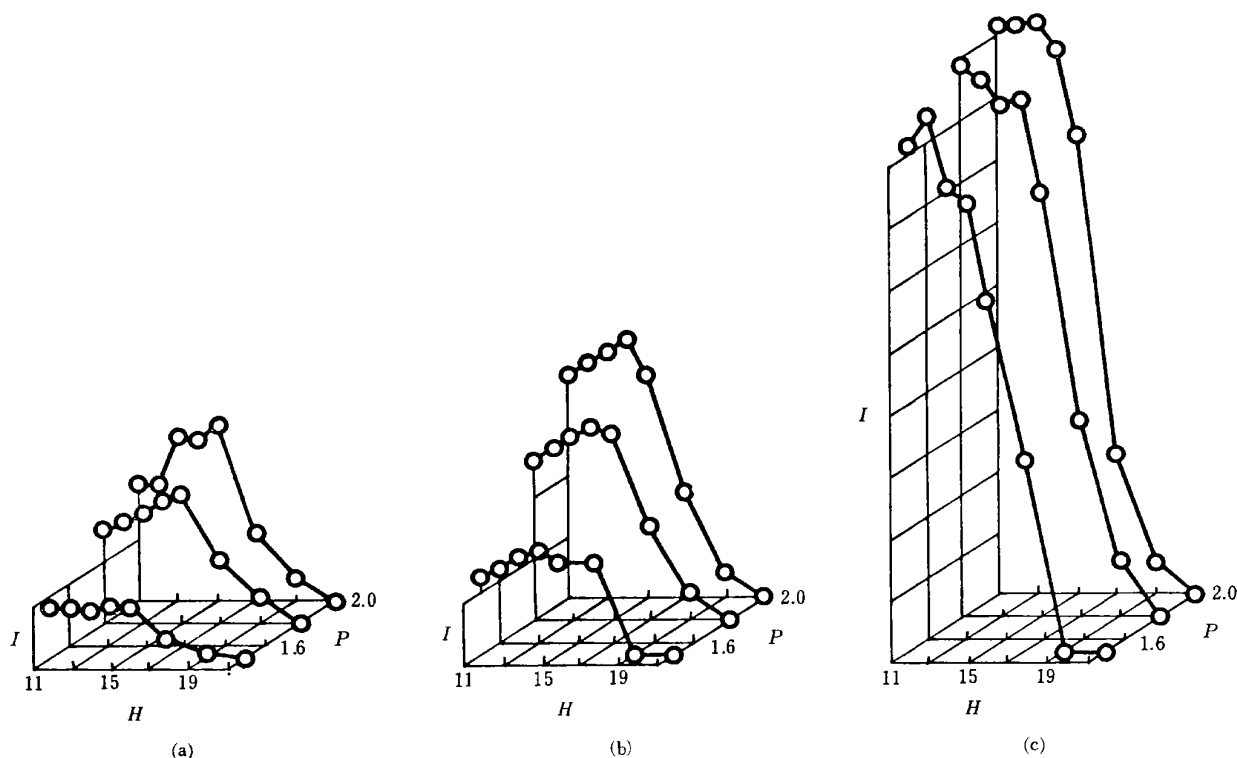


Fig. 2 Three dimensional profile for platinum emission signals

Nebulizer gas flow rate/dm³ min⁻¹: (a) 0.375, (b) 0.350, (c) 0.325; Analytical line: Pt II 214.423 nm;
 I: relative emission intensity; H: observation height/mm; P: R. F. power/kW; $V_a/V_o=25$ cm³/5 cm³;
 Pt(IV): 25 µg

Fig. 1 及び Fig. 2 から, 金については, ネブライザーガス流量 0.325 dm³ min⁻¹, 観測高さ 11 mm, 高周波電力 2 kW, 又, 白金については, ネブライザーガス流量 0.325 dm³ min⁻¹, 観測高さ 13 mm, 高周波電力 2 kW でそれぞれ最大の発光強度を示すことが分かる. 又, Au I 242.795 nm と Pt I 265.945 nm の分析線についても, それぞれ Fig. 1, Fig. 2 に対応した結果を示すことを確認した. 従って, 2・3 の標準操作では, いずれもこれらの条件を用いることにした. なお, この最適条件下で比較した各分析線での感度の比は金については Au I 267.595 nm/Au I 242.795 nm=1.3, 白金については Pt II 214.423 nm/Pt I 265.945 nm=1.6 であった.

3・2 抽出条件の検討

3・2・1 抽出に及ぼす酸性度の影響 2・3 の操作において, 酢酸塩緩衝溶液及び塩酸あるいは水酸化ナトリウム溶液を用いて水相の酸性度を種々変化させて抽出し, それぞれ発光強度を測定した. その結果を Fig. 3 に示す. 金(III) の場合は 4 mol dm⁻³ の塩酸酸性から pH 13 までの検討した範囲で一様に最大一定の発光強度を示し, 白金(IV) では 4 mol dm⁻³ 塩酸酸性から pH 11

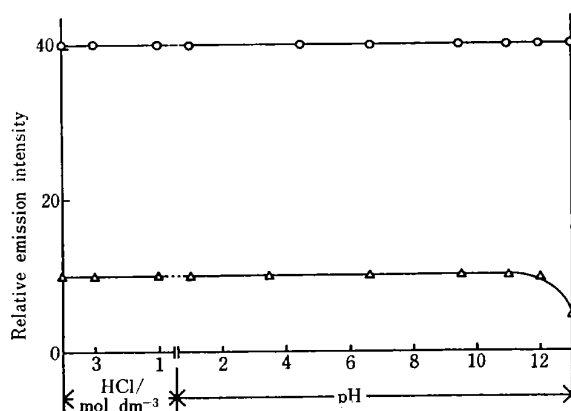


Fig. 3 Effect of acidity

○: Au; △: Pt; $V_a/V_o=25$ cm³/5 cm³; Au(III), Pt(IV): 10 µg; Analytical lines: Au I 267.595 nm, Pt II 214.423 nm; Gain: 4; Applied voltage: 800 V

以下で最大一定の値を示した. このように, 抽出時の酸性度の依存性が少ないことは実用上の大きな利点といえる.

3・2・2 試薬濃度の影響

(1) ヨウ化カリウム濃度の影響

金(III), 白金(IV) をヨード錯陰イオンに変えるに必

要かつ十分なヨウ化カリウムの水相濃度を知らるために、2.3 の操作でヨウ化カリウム溶液の添加量を変化させて、ヨウ化物イオン濃度の抽出に及ぼす影響について検討した。その結果を Fig. 4 に示す。

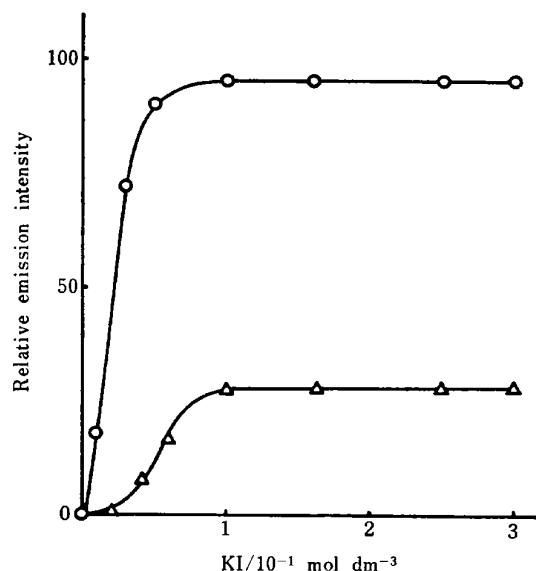


Fig. 4 Effect of potassium iodide concentration

○ : Au; △ : Pt; $V_a/V_o = 25 \text{ cm}^3/5 \text{ cm}^3$; Au(III), Pt(IV) : 1.5 mg; Analytical lines : Au I 267.595 nm, Pt II 214.423 nm; Gain : 1; Applied voltage : 500 V

水相/有機相の容積比 (V_a/V_o) が $25 \text{ cm}^3/5 \text{ cm}^3$ で、水相中の金(III) 又は白金(IV) が 1.5 mg 存在する場合、金(III)、白金(IV) ともにヨウ化カリウム濃度が $8 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ 以上から、検討した 0.3 mol dm^{-3} に至るまで、一定の発光強度を与えた。このことから、2.3 の標準操作では、金(III)、白金(IV) いずれの場合においても水相中のヨウ化カリウムの濃度を 0.16 mol dm^{-3} に保つことにした。

(2) ゼフィラミン濃度の影響

2.3 の操作でゼフィラミン溶液の添加量を変化させて、ゼフィラミンの濃度が抽出に与える影響について検討した。その結果を Fig. 5 に示す。 $V_a/V_o = 25 \text{ cm}^3/5 \text{ cm}^3$ で、水相中に金(III) 又は白金(IV) が 1.5 mg 存在する場合、ゼフィラミン濃度が金(III)、白金(IV) について、それぞれ $8 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ 以上及び $1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ 以上から、検討した $3 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ まで一定の発光強度を与えた。このことから、2.3 の標準操作では水相中のゼフィラミン濃度を金(III)、白金(IV) いずれの場合も $2.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ に保つことにした。

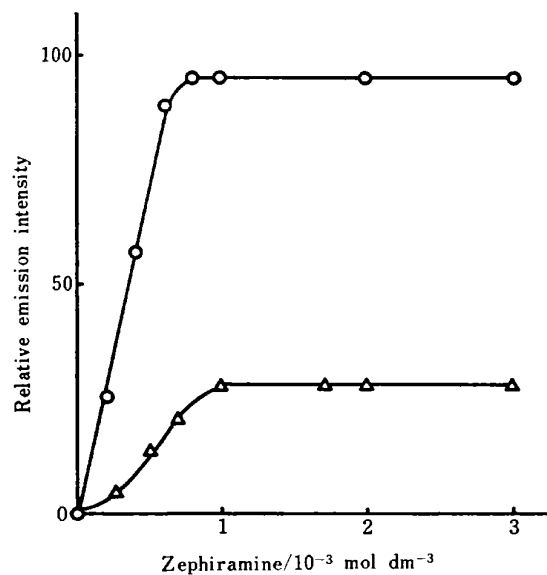


Fig. 5 Effect of zephiramine concentration

○ : Au; △ : Pt; $V_a/V_o = 25 \text{ cm}^3/5 \text{ cm}^3$; Au(III), Pt(IV) : 1.5 mg; Analytical lines : Au I 267.595 nm, Pt II 214.423 nm; Gain : 1; Applied voltage : 500 V

3.3 検出限界及び精度

以上の結果に基づいて、2.3 の標準操作を定めた。この操作によって金(III) と白金(IV) の検量線の直線性を調べた。その結果、いずれも水相中の濃度が $60 \mu\text{g cm}^{-3}$ までの検討範囲において、良好な直線性を示すことを確認した。検出限界 (3σ)¹⁰⁾ は金(III) については Au I 267.595 nm と Au I 242.795 nm で測定して、それぞれ 2.7 ng cm^{-3} , 4.3 ng cm^{-3} であり、白金(IV) については Pt II 214.423 nm, Pt I 265.945 nm でそれぞれ 5.8 ng cm^{-3} , 11 ng cm^{-3} であった。水相中の金(III) 又は白金(IV) の濃度が $0.40 \mu\text{g cm}^{-3}$ の場合について、10 回の繰り返し実験によって求めた相対標準偏差はいずれの分析線でも 1~2% であった。

3.4 共存イオンの影響

通常みられるアルカリ金属、アルカリ土類金属をはじめ、ヨウ化物イオンと反応しやすい金属元素、ゼフィラミンとイオン対を生成しやすいもの、更に金や白金の近接線元素などのイオン 43 種類をそれぞれ共存させて、これらのイオンが金(III)、白金(IV) の定量に及ぼす影響を調べた。誤差の許容範囲を 10% として、共存イオンの許容量を Table 2 及び Table 3 に示す。

金(III) については、大部分のイオンは金(III) の 1000 倍量共存しても影響しなかった。近接線元素による影響も溶媒抽出により、かなり除くことができたが、それでも Au I 267.595 nm ではエルビウム、白金、Au I 242.795 nm ではエルビウム、レニウムの近接線の影

Table 2 Permissible amount of foreign ions for gold determination (within 10% error)

Ion	Permissible amount ([Ion]/[Au])	
	Au I 267.595 nm	Au I 242.795 nm
Cu ²⁺	475	NI†
Er ³⁺	5	10
Re ³⁺	90	10
Pt ⁴⁺	5	120
WO ₄ ²⁻	30	65
OsO ₄ ²⁻	65	75

The followings are tolerable (excess, $\times 1000$): Na⁺, K⁺, NH₄⁺, Ca²⁺, Al³⁺, Cr³⁺, Mn²⁺, Fe³⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺, Ru³⁺, Rh²⁺, Pd²⁺, Ag⁺, Cd²⁺, Hg²⁺, Pb²⁺, Bi³⁺, VO₃⁻, CrO₄²⁻, MnO₄⁻, MoO₄²⁻, BO₃³⁻, CO₃²⁻, NO₃⁻, PO₄³⁻, SO₄²⁻, TeO₄²⁻, ClO₃⁻, ClO₄⁻, IO₃⁻, IO₄⁻, CN⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻. Au³⁺: 0.10 $\mu\text{g cm}^{-3}$.

† NI: No interference at the level of 1000-fold excess.

Table 3 Permissible amount of foreign ions for platinum determination (within 10% error)

Ion	Permissible amount ([Ion]/[Pt])	
	Pt II 214.423 nm	Pt I 265.945 nm
Cd ²⁺	0.01	345
Re ³⁺	5	5
Au ³⁺	NI	10
WO ₄ ²⁻	15	450
OsO ₄ ²⁻	0.1	0.05
TeO ₄ ²⁻	0.5	NI
IO ₃ ⁻	230	195
IO ₄ ⁻	140	125

The followings are tolerable (excess, $\times 1000$): Na⁺, K⁺, NH₄⁺, Ca²⁺, Al³⁺, Cr³⁺, Mn²⁺, Fe³⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Ru³⁺, Rh²⁺, Pd²⁺, Ag⁺, Er³⁺, Hg²⁺, Pb²⁺, Bi³⁺, VO₃⁻, CrO₄²⁻, MnO₄⁻, MoO₄²⁻, BO₃³⁻, CO₃²⁻, NO₃⁻, PO₄³⁻, SO₄²⁻, ClO₃⁻, ClO₄⁻, CN⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻. Pt⁴⁺: 0.10 $\mu\text{g cm}^{-3}$.

響が見られた。レニウムと白金は、測定の際に、干渉の少ない波長を選ぶことによって、それらの影響をかなり除くことができる。白金(IV)についても近接線元素による影響が認められ、Pt II 214.423 nm ではカドミウム、オスミウム、テルルが、又 Pt I 265.945 nm ではオスミウムの影響が目立った。カドミウムとテルルについては測定の際、波長を選ぶことによって、それらの影響をかなりの程度除くことができる。

3.5 実試料への応用

本法の実試料への適用性を検討するため、金銀鉱さいから得られた金銀ビード試料中の金と白金の定量を取り上げることにした。これらの試料は銀が主成分で、これに金、白金、鉛、パラジウムが含まれること、更にオスミウムの共存は無視し得ることをあらかじめ確認できたので、実試料の分析に先立ち、前4者の金属成分の既知

混合試料を種々調製して分析を行い、未知試料の定量値の信頼性を確認することにした。なお、ここでは上記の共存元素の影響が少ない分析線を用いた。

3.5.1 試料の分解 金銀ビード試料の一定量(金と白金の含量が 1.5 mg 以下)を硝酸 (1+1) 20 cm³ で加熱溶解した後、濃塩酸 10 cm³ を加え、乾固するまで加熱する。これに濃塩酸 3 cm³, 濃硝酸 0.5 cm³ を加えて、加熱溶解し、放冷後、水で 25 cm³ に定容する。塩化銀を沈殿させるため、一夜放置し、その上澄み液を試料溶液とする。定量に際してはこの上澄み液の一定量(0.1 ~ 1 cm³) を用い、2・3 に従って、金については Au I 242.795 nm, 白金については Pt II 214.423 nm の分析線でそれぞれ測定する。なお、この実験では板状の金銀ビード試料を用い、その1片(30~70 mg/片)を試料採取量とした。既知混合試料は上記合金試料を構成する金属の標準溶液を用いて、金属の総量が 40 mg になるように混合し、これに濃塩酸 3 cm³, 濃硝酸 0.5 cm³ を加え、水で 25 cm³ に定容して調製した。以下実試料の場合と同じように操作して、金と白金の定量を行った。

3.5.2 定量結果 Table 4 に既知混合試料中の金(III), 白金(IV)の定量結果を、又 Table 5 に金銀ビード合金試料中の金(III), 白金(IV)の定量結果を示す。Table 4 に示した定量値は添加量とほぼ一致した結果を与えていることから、本法は金銀ビードのような合金試料の分析に十分適用できると考えられる。

Table 4 Determination of gold(III) and platinum(IV) in synthetic samples

Sample† No.	Content of diverse metal ions added, %			Au(III), %		Pt(IV), %	
	Ag(I)	Pb(II)	Pd(II)	Taken	Found	Taken	Found
1	88.60	1.94	1.74	7.25	7.22	0.48	0.47
2	68.76	4.32	7.32	12.09	12.17	7.46	7.42
3	95.60	0.19	—	0.41	0.42	3.81	3.40
4	87.66	0.63	—	0.98	1.00	10.75	11.43
5	87.95	0.52	—	2.29	2.31	9.21	9.63

† Total amount of metal ions taken: 40.0 mg.

Table 5 Determination of gold and platinum in gold-silver bead samples

Sample No.	Sample taken/mg	Au found, %	Pt found, %
1	68.6	7.72	0.14
2	69.6	7.55	0.23
3	34.3	12.10	3.88
4	33.5	11.20	2.87

終りに、本研究を行うに当たり、実試料の提供とご教示をいただいた日本鉱業(株)佐賀関精錬所幸 豊博氏に謝意を表します。

文 献

- 1) 山本勇麓, 熊丸尚宏: “最新原子吸光分析, I 総論”, 不破敬一郎, 下村 滋, 戸田昭三編, p. 250 (1980), (廣川書店).
- 2) 原口紘弘: “液体試料の発光分光分析”, 高橋 務, 村山精一編, p. 92 (1983), (学会出版センター).
- 3) F. W. E. Strelow, E. C. Feast, P. M. Mathews, C. J. C. Bothma, C. R. Vanzyl: *Anal. Chem.*, **38**, 115 (1966).
- 4) 一瀬典夫: 分化, **20**, 660 (1971).
- 5) M. J. Haddon, D. A. Pantony: *Analyst* (London), **105**, 371 (1980).
- 6) R. T. Swider: *At. Absorp. Newsl.*, **7**, 111 (1968).
- 7) 相原将人, 木ト光夫: 分化, **30**, 394 (1981).
- 8) 相原将人, 木ト光夫: 分化, **29**, 833 (1980).
- 9) A. Simonsen: *Anal. Chim. Acta*, **52**, 91 (1970).
- 10) IUPAC: *Anal. Chem.*, **48**, 2294 (1976).

☆

Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry of gold and platinum by ion-pair solvent extraction of their iodide complexes with tetradecyldimethylbenzylammonium. Takahiro KUMAMARU, Yoko NITTA, Hiroshi MATSUO, and Shigeki HARA (Department of Environmental Science, Faculty of Integrated Arts and Sciences, Hiroshima University, 1-1-89, Higashisenda-machi, Naka-ku, Hiroshima-shi, Hiroshima 730)

An extraction system with tetradecyldimethylbenzylammonium (Zephiramine)-iodoaurate(III) or iodoplatinate(IV)-chloroform was investigated for the use of a pretreatment procedure in an inductively coupled plasma atomic emission spectrometric determination of gold and platinum. Gold(III) and platinum(IV) were extracted quantitatively into chloroform over the ranges of 4 mol dm⁻³ HCl to pH 13 and of 4 mol dm⁻³ HCl to pH 11, respectively, provided that the concentrations of Zephiramine and potassium iodide in the aqueous phase were each kept at 2.0 × 10⁻³ mol dm⁻³ and 0.16 mol dm⁻³. When the aqueous/organic phase volume ratio was 25 cm³/5 cm³, the linearity of the emission intensity *vs.* the concentration was observed up to 1.5 mg/25 cm³ (60 µg cm⁻³) for both metal ions. The detection limits (3σ) for gold(III) were 2.7 ng cm⁻³ (Au I 267.595 nm) and 4.3 ng cm⁻³ (Au I 242.795 nm), and those for platinum(IV) were 5.8 ng cm⁻³ (Pt II 214.423 nm) and 11 ng cm⁻³ (Pt I 265.945 nm). The relative standard deviations measured at each analytical line from 10 runs were 1~2% for each 10 µg/25 cm³ (0.40 µg cm⁻³) of gold(III) and platinum(IV). The result of a general investigation, involving 43 cations and anions, of interferences was shown. The proposed method was applied to the analysis of gold-silver alloys.

(Received June 13, 1985)

Keyword phrases

inductively coupled plasma atomic emission spectrometry; determination of gold and platinum; ion-pair solvent extraction; tetradecyldimethylbenzylammonium; iodoaurate(III) and iodoplatinate(IV).