

希塩酸溶液から二酸化鉛水和物への金(III)の吸着挙動

大森 克明, 松田十四夫[®], 永井外代士*

(1989年10月16日受理)

四酢酸鉛の一定量を加水分解して得られる二酸化鉛水和物(HLD)に対する希塩酸溶液からのAu(III)の吸着挙動を検討した。塩化金酸の塩酸溶液の一定量を加熱濃縮することにより, できるだけ塩酸を除去後, 水で希釈してAu(III)標準溶液を調製した。この溶液中の全塩化物イオン濃度, すなわちAu(III)のテトラクロロ鉛イオン中の塩化物イオンと遊離の塩化物イオンとの含量, のAu(III)濃度に対する比($[\text{Cl}^-]_{\text{tot}}/[\text{Au(III)}]$)が10~11の溶液を用いた。その結果, 100 ml 中にHLD 5×10^{-4} mol, Au(III)濃度が 1×10^{-5} Mの条件で, Au(III)の吸着率は, pH 0付近から増加し, pH 2~7の範囲ではほぼ100%となり, pH 8以上では減少し, pH 11以上では全く吸着しない関係が得られた。吸着化学種は, Au(III)の陰イオン(クロロ鉛イオン)と考えることができた。pH 2では100 ml 中にHLD 5×10^{-4} molの条件で, 約 2×10^{-5} M以下の溶液中のAu(III)がほぼ100%吸着される関係が得られ, 飽和吸着量は, 7.0×10^{-3} mol/mol HLDであった。又, Au(III)標準溶液中の全塩化物イオン濃度のAu(III)濃度に対する比が約40以上になると, Au(III)の吸着量が著しく減少することが分かった。

1 緒 言

著者らは, 四酢酸鉛を加水分解して得られる二酸化鉛水和物(hydrous lead dioxide: HLD)の吸着捕集剤としての性質を明らかにし, 分析化学及び環境化学への適用へと研究を進めてきた。これまでに, Bi(III)¹⁾²⁾, Cr(III)及びCr(VI)³⁾, Tl(I)及びTl(III)⁴⁾などの各種金属イオンの吸着挙動を検討し, 強い表面吸着力と共に強い酸化力を持つHLDが, 他の金属酸化物及び含水酸化物に比べ特徴的な性質を示すことを明らかにしてきた。

貴金属であるAuは, 貨幣や装飾品のみならず半導体部品やLSIの皮膜(Auめっき), コネクター接点など電子工業において広く用いられている。また, 新しい可能性を持つ触媒として, 共沈法により得られる金超微粒子触媒が注目されている⁵⁾。更に, 周期表の第VI周期の一連の元素であるPt, Hg, Tl, Pb, Biと共にAuも又生体とのかかわりが報告されており⁶⁾。最近では, 一部食品などに金ばくを添加したものが市販されている。このような視点からAuに注目して, Au(III)化合物が安定である塩酸溶液を取り挙げ, HLDへのAu(III)の吸着挙動を検討した。

最近の吸着担体へのAu(III)の吸着に関しては, Amberlite XAD及びChelex 100(キレート樹脂)への吸着⁷⁾, 塩酸溶液からのクラウンエーテルポリマーへの吸着⁸⁾, 水溶液中の緑茶粒子表面への吸着⁹⁾の研究などが報告されている。本研究では, HLDへのAu(III)の吸着実験において, Cl^- との反応によるHLD量の減少を避けるために, できるだけ塩酸を除去したAu(III)標準溶液を用いた。その結果, pHと吸着率との関係において, 酸性側で高い吸着率を示すことから, Au(III)の陰イオン(クロロ鉛イオン)が吸着しているものと考えられた。又, pH 2の条件において, Au(III)のHLDに対する飽和吸着量は, 7.0×10^{-3} mol/mol HLDであった。

2 実 験

2.1 試 薬

Au(III)溶液: 保存溶液は, 金線(純度99.99%)を王水に溶解して, ホットプレート(100°C)上でほとんど乾固するまで蒸発させ, 濃塩酸を加えて再び乾固直前まで蒸発させる操作を3, 4回繰り返して, 1 M塩酸で希釈して, 1×10^{-2} M Au(III)の溶液を調製した。吸着実験に用いた 1×10^{-3} MのAu(III)標準溶液は, 保存溶液の一定量を乾固近くまで加熱濃縮した後, 水で希釈して調製した。

四酢酸鉛溶液: 既報¹⁰⁾と同様に市販の四酢酸鉛を再結

* 立命館大学理工学部化学教室: 603 京都府京都市北区等持院北町 56-1

晶し、氷酢酸に溶解して、 5×10^{-2} M の溶液を調製した。Pb(IV) 濃度は、一定量を 0.1 M 硝酸溶液で加水分解後、シュウ酸ナトリウム標準溶液で目視滴定する簡易法¹⁰⁾で決定した。

その他の試薬は、すべて試薬特級の市販品を使用した。用いた水は、イオン交換水に少量の過マンガン酸カリウムと水酸化ナトリウムを加えて蒸留したものである。

2.2 装置

AAS には日本ジャーレル・アッシュ製原子吸光装置 AA-855 を用いた。その他用いた装置は既報³⁾と同様である。

2.3 二酸化鉛水和物の調製法

水 100 ml に 0.05 M 四酢酸鉛標準溶液を 10 ml 加え、25°C で 10 分間かき混ぜながら十分に加水分解させた後、共存している酢酸をできるだけ除去するために、100 ml の水を加えて、遠心分離する操作を 3~4 回繰り返した。このようにして調製した HLD の量は、 5×10^{-4} mol ($\text{PbO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ として)であり、これを 1 回の吸着操作に用いた。

2.4 吸着操作法

200 ml 容三角フラスコに 2.3 で調製した HLD を移し、緩衝液及び所定量の Au(III) 標準溶液を加え、水で全量を 100 ml とする。30°C の恒温振り混ぜ機中で 1 時間振り混ぜた後、メンブランフィルター（トーヨー製、ニトロセルロースタイプ、細孔 0.45 μm ）で HLD を汙別後、その汙液中の Au(III) を定量し、吸着前後の濃度変化から吸着量を算出した。なお、pH の調整に用いた緩衝液は、硝酸、0.1 M 酢酸-0.1 M 酢酸ナトリウム系、0.1 M 硝酸-0.1 M ホウ砂系、0.1 M ホウ砂-0.1 M 水酸化ナトリウム系緩衝液である。

2.5 Au(III) の定量操作

吸着試料液中の Au(III) を AAS で定量する際に、試料溶液を 0.5 M 塩酸酸性とするなどの前処理¹¹⁾が必要であるかを検討した。

各 pH の吸着試料溶液に対応する合成試料（HLD を含まず）と、0.5 M 塩酸酸性の Au(III) 溶液の場合と比較した。Au(III) 濃度は、 1×10^{-5} M で行った。その結果、両方の測定値は、 $\pm 5\%$ 以内で一致した。従って、試料溶液を前処理せずに直接試料液を注入する方法を用いることにした。

装置上の諸条件は、分析波長：242.8 nm、電流値：10 mA、スリット幅：0.34 nm、及び空気-アセチレンフレイム、1.5：7.0 l/min で行った。これらは、Au に対して通常用いられている条件¹¹⁾¹²⁾である。

3 結果及び考察

3.1 Au(III) 標準溶液の調製

塩化物イオンとの反応により吸着担体である HLD の量が減少する可能性があることから、吸着実験に用いた Au(III) 標準溶液は、2.1 に述べたように、保存溶液の一定量を加熱濃縮することにより塩酸をできるだけ除去した後、水で希釈する方法で調製した。

この Au(III) 標準溶液中の全 Cl^- 濃度 $\{\text{Au(III)}\}$ のテトラクロロ錯イオン中の Cl^- と遊離の Cl^- との含量を次のようにして調べた。溶液中の Au(III) を硫酸ヒドラジンで金属金まで還元し、Au(III) のテトラクロロ錯イオン中の Cl^- をすべて遊離させ、その上澄み液中の Cl^- 濃度をチオシアン酸水銀法¹³⁾を用いて求めた。

Au(III) 保存溶液を濃縮して塩酸を除去する操作に注意を払い、 1×10^{-3} M Au(III) 標準溶液を 4~5 回繰り返して調製したところ、全 Cl^- 濃度 ($[\text{Cl}^-]_{\text{tot}} = [\text{AuCl}_4^-] + [\text{Cl}^-]$) は、 $(1.0 \sim 1.1) \times 10^{-2}$ M であり、Au(III) 濃度に対する比 ($[\text{Cl}^-]_{\text{tot}} / [\text{Au(III)}]$) は 10~11 の範囲であった。

この範囲の全 Cl^- 濃度の増減が吸着量に及ぼす影響は、吸着実験でのばらつきの範囲内（数 % 以内）であった。なお、全 Cl^- 濃度と Au(III) の吸着量との関係については、3.4 で述べる。又、標準溶液は、1 か月後も濃度変化が見られず安定であった。

3.2 pH と吸着率の関係

1×10^{-5} M の Au(III) を含む溶液で吸着時の pH と吸着率の関係を振り混ぜ時間 1 時間の条件で検討し、得られた結果を Fig. 1 に示した。なお、各 pH における実験回数は 3~6 であり、pH 1 の条件で 6 回繰り返して実験を行ったときの偏差は、平均値に対して $\pm 1\%$ であった。pH 0 付近から吸着率が増加し、pH 2~7 の範囲ではほぼ 100% となり、pH 8 以上では吸着率が減少し、pH 11 以上では吸着しなかった。

HLD が、酸性側では陰イオン吸着を示す両性のイオン交換体であること、及び Fig. 1 のように酸性側では吸着率が高くアルカリ側では吸着率が低下していく傾向が、クロム酸イオン³⁾、リン酸イオン¹⁴⁾の吸着挙動と類似していることから、Au(III) の陰イオン例えば、テ

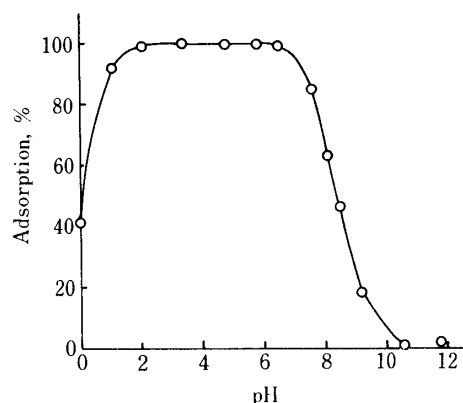


Fig. 1 Effect of pH on the adsorption of Au(III) on hydrous lead dioxide (HLD)

HLD: 5×10^{-4} mol; Au(III): 1×10^{-5} M;
 $[\text{Cl}^-]_{\text{tot}}/[\text{Au(III)}]: 10$; Solution volume: 100 ml; Shaking time: 1 h; Temperature: 30°C

トラクロロ鉛イオン (AuCl_4^-) のような化学種が主に吸着しているものと推察している。

更に, 上述と同じ Au(III) 濃度の pH 1 の溶液で, 振り混ぜ時間を 15~60 分に変化させて吸着率を求めた結果, 15 分で既に一定の値になっていることから, 比較的短時間で吸着平衡に達しているものと判断できた。

3・3 Au(III) 濃度と吸着量との関係

2・4 の吸着操作に従い, 振り混ぜ時間 1 時間, pH 2 の条件で Au(III) 濃度と吸着量の関係を調べた。その結果を Fig. 2 に示した。HLD 5×10^{-4} mol を用いて, 全量 100 ml で約 2×10^{-5} M の溶液中の Au(III) がほぼ 100% 吸着されることが分かった。又, 更に高濃度側での吸着量を検討したところ, Au(III) の飽和吸着量は 7.0×10^{-3} mol/mol HLD であった。一方, Fig. 3 に示したように, Au(III) の吸着量 (mol) と平衡濃度 (M) の対数値をプロットした結果, 直線関係が得られ, HLD への Au(III) の吸着が, Freundlich の等温吸着式に適合することが分かった。又, その直線の傾きは, 0.23 であった。

3・4 全塩化物イオン濃度と Au(III) の吸着量との関係

2・1 の操作で Au(III) 標準溶液をつくる際に, Au(III) の保存溶液を加熱濃縮してできるだけ塩酸を取り除く操作を行ったが, その際の加熱濃縮の程度によって変化する全 Cl^- 濃度が Au(III) の吸着量に及ぼす影響を調べた。加熱濃縮の程度を変えて得られた標準溶液中の全 Cl^- 濃度を 3・1 で述べたように求め, それらの溶

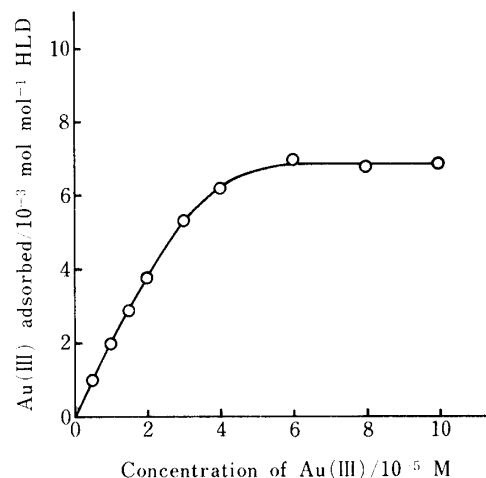


Fig. 2 Relation between concentration of Au(III) added and the amount of Au(III) adsorbed on HLD

HLD: 5×10^{-4} mol; $[\text{Cl}^-]_{\text{tot}}/[\text{Au(III)}]: 11$;
 Solution volume: 100 ml; Shaking time: 1 h;
 pH: 2.1

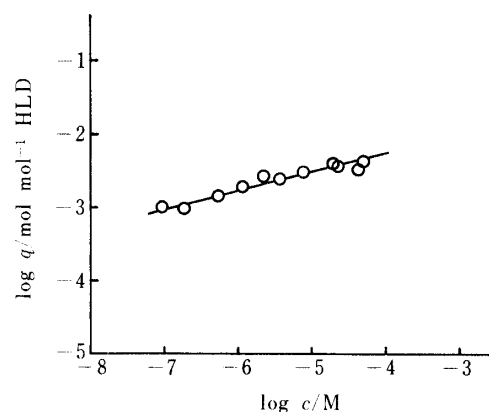


Fig. 3 Freundlich plot for Au(III) on HLD at 30°C

c : equilibrium concentration of Au(III) in solution; q : amount of Au(III) adsorbed.
 HLD: 5×10^{-4} mol, pH: 2.1, $[\text{Cl}^-]_{\text{tot}}/[\text{Au(III)}]: 11$; Shaking time: 1 h

液をそれぞれ用いて吸着試料を調製し, 吸着量を調べた。その結果, Table 1 に示すように, 全 Cl^- 濃度の Au(III) 濃度に対する比が約 40 以上になると, Au(III) の吸着量が著しく減少することが分かった。

一方, これらの吸着量の変化が Au(III) 標準溶液の調製過程に起因するものでないことを確認するため, 上述の Au(III) 標準溶液の代わりに, 市販の塩化金酸の結晶を水に溶解して調製した Au(III) 溶液 (塩酸を添加せず) を用いて同様の検討を行った。 4×10^{-5} M の

Table 1 Relation between the total concentration of Cl^- in test solutions for adsorption and the amount of Au(III) adsorbed on HLD[†]

Concentration of Au (III)/ 10^{-5} M	Concentration of total Cl^- / 10^{-4} M	$\frac{[\text{Cl}^-]_{\text{tot}}}{[\text{Au(III)}]}$	Au(III) adsorbed ^{††}
4.0	3.8	9.5	6.6
	4.4	11	6.2
	7.6	19	4.0
	15.2	38	1.2
6.0	5.7	9.5	8.0
	6.6	11	7.0
	11.4	19	3.6
	22.8	38	0.6

[†] HLD: hydrous lead dioxide, 5×10^{-4} mol.

^{††} (10^{-3} mol/mol HLD). Solution volume: 100 ml; pH 2.1

Au(III) 濃度の吸着試料を調製し、これに Table 1 に示した全 Cl^- 濃度になるように塩化カリウム溶液を添加して、吸着量を調べた。その結果、Table 1 と同様の結果が得られることが分かった。

又、このような吸着量の減少が起こり得る原因の一つとして、 Cl^- との反応による HLD 量の減少が考えられる。そこで、Table 1 で示した全 Cl^- 濃度の異なる Au(III) 標準溶液をそれぞれ用いて調製した吸着試料について、吸着後の Pb(II) の溶出量をポーラログラフイーで調べた。その結果、全 Cl^- 濃度とは無関係に Pb(II) 濃度がほぼ一定（約 2×10^{-5} M）であり、検討した全 Cl^- 濃度の範囲内では、 Cl^- との反応による HLD 量の減少はないと判断できた。

なお、 Cl^- の影響の原因については、現在、塩化金酸以外の Au(III) 化合物の吸着挙動を検討中であり、それらの検討の中で明らかにする予定である。

(1989 年 4 月、日本化学会第 58 春季年会において一部発表)

文 献

- 1) 伊藤伸一, 松田十四夫, 永井外代士: 分析化学, **29**, 655 (1980).
- 2) S. Ito, T. Matsuda, T. Nagai: *Talanta*, **31**, 292 (1984).
- 3) 小路祥永, 松田十四夫, 永井外代士: 分析化学, **36**, 356 (1987).
- 4) 宮崎道秀, 伊藤伸一, 永井外代士: 分析化学, **37**, 544 (1988); 宮崎道秀, 伊藤伸一: 同上, **38**, 255 (1989).
- 5) 春田正毅: 化学と工業, **40**, 306 (1987) など.
- 6) R. J. Puddephatt: "The Chemistry of Gold", p. 247 (1978), (Elsevier Sci. Pub., Amsterdam).

- 7) H. Koshima: *Anal. Sci.*, **2**, 255 (1986).
- 8) H. Koshima and H. Onishi: *Anal. Sci.*, **3**, 417 (1987).
- 9) 木村 優, 駒田順子, 川端英津子: 分析化学, **37**, 225 (1988).
- 10) 伊藤伸一, 松田十四夫, 永井外代士: 分析化学, **26**, 687 (1977).
- 11) 一瀬典夫: 分析化学, **20**, 660 (1971).
- 12) 不破敬一郎, 下村 滋, 戸田昭三編: "最近原子吸光分析, 原理と応用 II", p. 593 (1986), (広川書店).
- 13) 無機応用比色分析編集委員会編: "無機応用比色分析 2", p. 4 (1974), (共立出版).
- 14) 松田十四夫, 永井外代士: 第 49 回分析化学討論会講演要旨集, p. 409 (1988).

☆

Adsorption behavior of gold(III) on hydrous lead dioxide from dilute hydrochloric acid solution.
Katsuaki OMORI, Toshio MATSUDA and Toyoshi NAGAI (Department of Chemistry, Faculty of Science and Engineering, Ritsumeikan University, Tojiinkitamachi, Kita-ku, Kyoto-shi, Kyoto 603)

The adsorption behavior of gold(III) from dilute hydrochloric acid solution on hydrous lead dioxide (HLD), freshly prepared by hydrolysis of lead tetraacetate, was studied by using AAS to determine gold concentration before and after adsorption. The amount of HLD used was 5×10^{-4} mol for each adsorption test in a solution of 100 ml. To prevent HLD from decreasing by reacting with Cl^- , Au(III) standard solution for the adsorption test was prepared by evaporating a 1 M hydrochloric acid solution of Au(III) nearly to dryness and then diluting with water. At 1×10^{-5} M Au(III), the percent of Au(III) adsorption increased with increasing pH value from 0, reached 100% at pH 2~7 and decreased with increasing pH value above 8; above pH 11, Au(III) was not adsorbed. The main species involved in the adsorption is considered to be an Au(III) chloride complex anion such as AuCl_4^- . The adsorption equilibrium of Au(III) was reached within 1 h. Almost 100% of the Au(III) was adsorbed from solutions of less than about 2×10^{-5} M at pH 2 and the adsorption capacity of HLD for Au(III) was 7.0×10^{-3} mol per mol of HLD. Also it was found that when the total concentration of Cl^- (the sum of the concentrations of Cl^- bound in tetrachloro complexes of Au(III) and free Cl^-) in the Au(III) standard solution for the adsorption test was more than 40 times the concentration of Au(III), the amount of Au(III) adsorbed decreased remarkably.

(Received October 16, 1989)

Keyword phrases

adsorption behavior of Au(III) on hydrous lead dioxide; AAS; adsorption behavior of Au(III) from dilute hydrochloric acid solution.