

報 文

ジチゾン担持活性炭による吸着濃縮/原子吸光法による
底質中の微量銀及び金の定量鵜 沢 惇^{®*}, 吉 村 坦^{*}, 奥谷 忠雄^{**}

(1994 年 10 月 31 日受付)

(1995 年 2 月 23 日審査終了)

ジチゾンで担持させた活性炭を吸着捕集剤として用い、銀及び金を吸着させ分離した後、この活性炭の懸濁液を直接タングステンリボン炉に導入して微量の銀及び金を定量する。Ag(I) 0.1 μg 及び Au(III) 0.5 μg 以下を含むそれぞれの溶液 100 cm^3 に担持活性炭 25 mg を加えて、Ag(I) は pH 1.5, Au(III) は pH 3.0 で、超音波槽中で 15 分間振動を与えて吸着させる。吸引濾過し、純水 5 cm^3 を正確に加え、懸濁液の一部を直接メタル炉に導入し AAS で測定した。本法による定量下限 ($S/N=3$) は 100 cm^3 中 0.005 μg Ag 及び 0.04 μg Au であり、相対標準偏差 ($n=5$) はそれぞれ 3.2% 及び 2.6% であった。本法は簡易で迅速なことに特長があり、岩石標準試料及び河川、湾底質中の Ag 及び Au を定量した。

1 緒 言

Ag(I) の定量にはジチゾン (Dz) を用いてベンゼン及び四塩化炭素に抽出する方法¹⁾²⁾、又岩石を試料としジエチルジチオカルバミン酸塩錯体のベンゼン抽出法³⁾や、活性炭 (AC) にジチゾン錯体を捕集する方法⁴⁾が報告されている。Au(III) についてはキサントゲン酸塩錯体のメチルイソブチルケトン抽出法⁵⁾及び塩酸酸性で AC に Au を吸着させる方法⁶⁾が報告されている。一方、AC に吸着補助剤としてキレート試薬を担持させた捕集剤を用いて、微量金属を分離濃縮する方法が報告^{7)~9)}されており、各種マトリックス中の微量金属の定量にこれらの方法^{10)~13)}が応用されている。著者らは 1,2-シクロヘキサジオンジオキシムを AC に担持させた捕集剤を用い、天然水中の微量 Co(II)¹⁴⁾及びめっき排水中の Pd(II)¹⁵⁾を選択的に捕集して定量する方法を報告した。今回 AC に Dz を担持させた捕集剤 (AC-Dz) を用いて、微量の Ag と Au を吸着捕集し、既報¹⁴⁾¹⁵⁾と同様捕集剤より脱離することなく、懸濁液の一部を直接メタル炉に導入し、AAS で測定した。本法を用いて岩石及び底質中の微量 Ag 及び Au の定量に

応用し満足する結果を得たので報告する。

2 実 験

2.1 試薬と装置

Ag(I), Au(III) 標準液 (1000 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$) は和光純薬工業製の AAS 分析用標準溶液 Ag(I) 及び Au(III) を用い、Ag(I) を希釈する 0.5 mol dm^{-3} HNO_3 はいったん AC-Dz を通過させて含まれている Ag を吸着除去したものをうい、Au(III) は 1 mol dm^{-3} HCl で適宜希釈して用いた。ジチゾンは和光純薬工業製のジフェニルチオカルバゾンを用いた。活性炭は前回と同様 Merck 製 No. 2186 の 300 メッシュ以下の AC を 3 mol dm^{-3} HCl で精製して用いた。AC-Dz の調製は Dz 100 mg を 500 cm^3 のエタノールに溶解し、上澄み液に AC 1 g を加え、30 分間かき混ぜ機でかき混ぜ、メンブランフィルター (径 25 mm, 孔径 6.0 μm) で吸引濾過し、乾燥してデシケーター中に保存して用いた。この捕集剤は少なくとも 1 か月間そのまま保存して用いても使用することが可能であった。原子吸光分析装置は前回と同様セイコー電子工業製 SAS-760 型及びメタルフレームレスオートマイザー SAS-705 型を用いた。メタル炉はセイコー電子工業製タングステンリボン炉 V 型ポート (10~30 mm^3) を用い、シースガスはアルゴンと水素の混合ガスを用いた。試料はエッペンドルフマイクロピペットを用い 10 mm^3 注入した。光源には浜松ホトニクス製

* 千葉工業大学化学教室: 275 千葉県習志野市芝園 2-1-1

** 日本大学理工学部工業化学科: 101 東京都千代田区神田駿河台 1-8

Table 1 Operating conditions

	Silver	Gold
Wave length	328.1 nm	242.8 nm
Drying	250°C, 20 s	250°C, 20 s
Ashing	800°C, 10 s	800°C, 10 s
Atomizing	2400°C, 6 s	2500°C, 4 s

Lamp current: 10 mA; Argon gas flow: 6 dm³/min;
Hydrogen gas flow: 1 dm³/min; Injection volume:
10 mm³

L-233 型中空陰極ランプを用いた。pH メーターは東亜電波工業製 HM-60S を用い、超音波槽はブラソン製の 3200-J4 型を使用した。比表面積は Yuasa-Quantachrome 製モノソープを用い脱気温度 110°C, 脱気時間 10 分で測定した。

2・2 定量操作

Ag(I) 0.1 µg, Au(III) 0.5 µg 以下を含む 100 cm³ の試料溶液のそれぞれに AC-Dz 25 mg を加え、それぞれ pH 1.5 及び 3.0 に調節し、超音波槽中で 15 分間振動を与えて Ag(I) 及び Au(III) を AC-Dz にそれぞれ吸着させる。メンブランフィルター (径 25 mm, 孔径 3.0 µm) で吸引濾過し、濾紙ごと小型の共栓付き試験管に移し純水 5 cm³ を正確に加え、AC-Dz を均一に分散させ、その懸濁液の一部 (10 mm³) をマイクロピペットを用いて直接 V 型タングステンリボン炉に導入し AAS 測定を行った。リボン炉に残る AC は 5~6 回測定の後除去して、250 回ほど使用した。AAS 測定の条件を Table 1 に示す。

3 結 果

3・1 灰化、原子化条件

Table 1 に示した条件の乾燥温度、原子化温度において灰化温度を変化させて、得られた結果を Fig. 1 に示した。Ag は 800°C 以上、Au は 1000°C 以上でそれぞれ急激に減少している。これは灰化温度の上昇に伴い、灰化時に Ag 及び Au の一部が揮散するためと考えられる。一方、AC を含んだ懸濁液では、Ag については約 5%, Au については約 10% 増感し、更に Ag, Au と共に約 1000°C まで比較的安定したピークが得られた。これは In の原子吸光測定¹⁶⁾においてみられたと同様に AC によるモディファイヤー効果を示している。

次に灰化温度を 800°C とし、原子化温度の影響について検討した結果を Fig. 2 に示した。Ag は 2000°C か

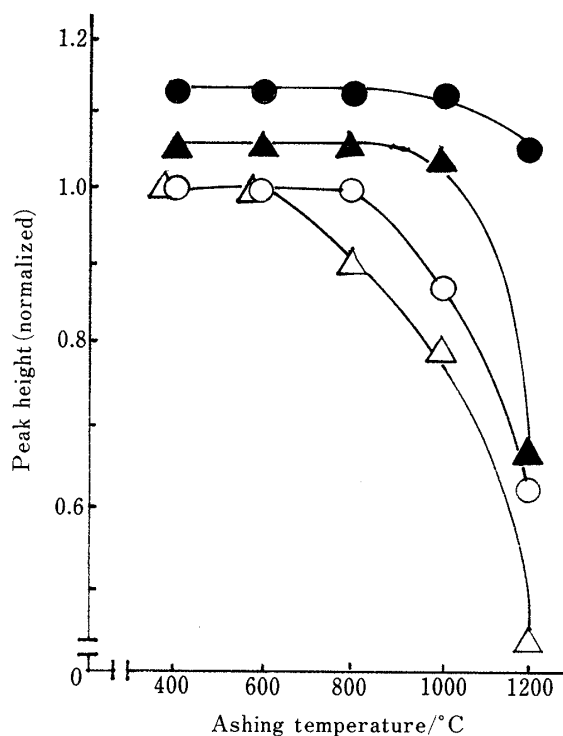


Fig. 1 Effect of ashing temperature
△: Ag (0.1 µg/5 cm³); ▲: Ag (0.1 µg/5 cm³) and added AC 25 mg; ○: Au(0.5 µg/5 cm³); ●: Au (0.5 µg/5 cm³) and added AC 25 mg

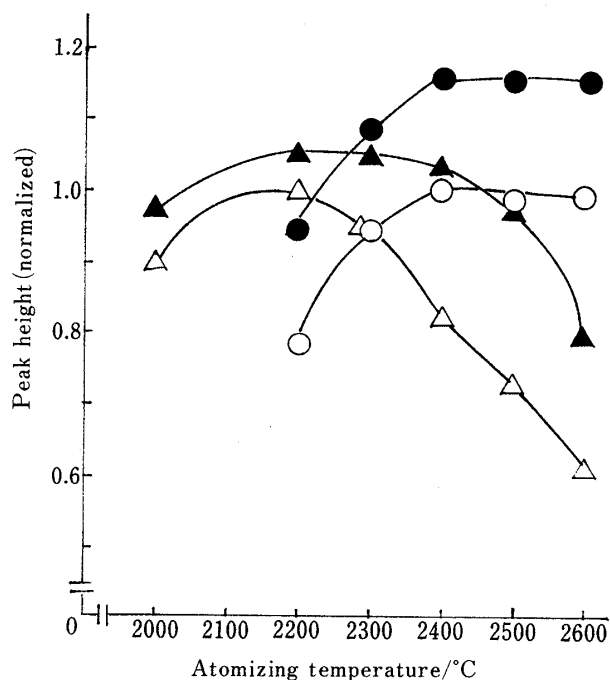


Fig. 2 Effect of atomizing temperature
△: Ag (0.1 µg/5 cm³); ▲: Ag (0.1 µg/5 cm³) and added AC 25 mg; ○: Au(0.5 µg/5 cm³); ●: Au (0.5 µg/5 cm³) and added AC 25 mg

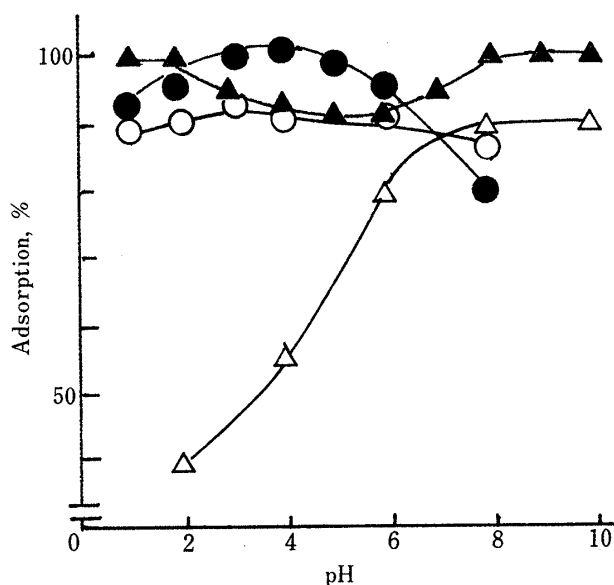


Fig. 3 Effect of pH on adsorption onto AC-Dz

△, ○: AC only; ▲, ●: proposed method; △, ▲: Ag 0.1 µg/100 cm³; ○, ●: Au 0.5 µg/100 cm³

ら上昇し 2200°C で最大のピークの高さを示した後減少している。Au は 2200°C から上昇し 2400~2600°C の間ではほぼ一定のピークの高さを示した。更に AC を含んだ懸濁液では Ag は 2200~2400°C の間ではほぼ一定のピークの高さであったがそれ以上の温度で減少した。Au の AC-懸濁液では 2400~2600°C の間ではほぼ一定であった。

3・2 吸着時の pH の影響

Ag(I) 0.1 µg, Au(III) 0.5 µg を含む溶液 100 cm³ を用いて、2・2 の定量操作に従って pH を変化させ、吸着に及ぼす pH の影響を検討した結果を Fig. 3 に示した。AC を吸着剤に用いたとき Ag(I) は pH 8.0~10.0 の間、Au(III) は pH 1.0~6.0 の間で約 90% の吸着率であった。一方、AC-Dz を吸着剤として用いると Ag(I) は pH 1.0~2.0 及び 8.0~10.0 の範囲で定量的に捕集される。Ag(I) は酸性とアルカリ性でジチゾンとキレート化合物を生成するためと考えられる。Au(III) は pH 3.0~4.0 の範囲で定量的に捕集されるが、それ以上の pH で減少した。なお吸着率は AC 25 mg を含む Ag(I) 及び Au(III) の標準溶液の 5 cm³ の懸濁液について求めた吸光度に対して、2・2 の定量操作で得られた吸光度を比較して吸着率を求めた。本法による定量下限 ($S/N=3$) は 100 cm³ 中 0.005 µg (Ag) 及び 0.04 µg (Au) であり、相対標準偏差 ($n=5$) は 100 cm³ 中 0.1

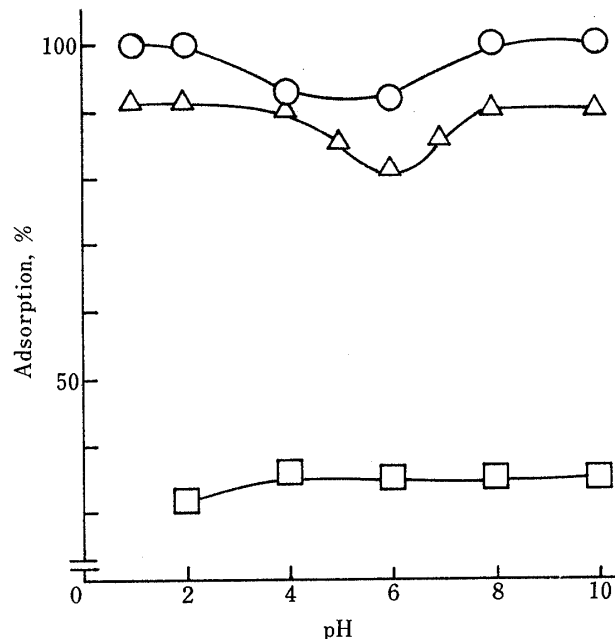


Fig. 4 Effect of grain size on adsorption onto Ag-Dz

Grain size of AC (Tayler mesh): □, 100~200; △, 200~300; ○, less than 300

µg (Ag) 及び 0.25 µg (Au) でそれぞれ 3.2% 及び 2.6% であった。

3・3 活性炭の粒度

AC の粒度による吸着率を Ag(I) について検討した。すなわち 0.1 µg の Ag(I) に過剰の Dz エタノール溶液を加え、生成した錯体に AC を加えて操作した結果を Fig. 4 に示した。吸着量は Ag(0.1 µg/5 cm³) の AC-懸濁液と比較して吸着率を決定した。吸着率は 100~200 メッシュ AC を用いた場合約 30%, 200~300 メッシュ AC では pH 1.0~2.0 及び 8.0~10.0 の範囲で約 90% であった。一方、300 メッシュ以下の AC では pH 1.0~2.0 及び 8.0~10.0 の範囲でいずれも定量的に捕集されている。この傾向はベリリウムアセチルアセトナト錯体の AC 吸着における結果¹²⁾と類似している。そこで次に AC の比表面積を BET 式窒素吸着法で測定した結果を Table 2 に示した。2・1 に従って AC を精製した。精製した AC は吸着していた不純物が脱離し、いずれの粒度についても市販品の AC の比表面積より大きい値を示した。又、粒度が小さくなるにつれ比表面積が増加し、Fig. 4 に示すように Ag(I) の吸着率も増加している。更に Ag-Dz を吸着させた AC につい

Table 2 Specific surface area of AC

Grain size/ mesh	Specific surface area/m ² g ⁻¹	
	AC ^{a)}	AC ^{b)}
100~200	799.03	743.23
200~300	801.52	754.35
Less than 300	819.31	761.14
AgDz-AC ^{c)} (less than 300)	700.69	

Devaporizing temperature: 110°C; Devaporizing time: 10 min; Specific surface area meter: Yuasa-Quantachrome. a) AC was purified with hydrochloric acid, b) Commercially available (Merck. No. 2186), c) Ag-Dz complex adsorbed onto AC^{a)}.

ても比表面積を測定した。すなわち 0.1 µg Ag を含む溶液に過剰の Dz エタノール溶液を加え、Ag-Dz 錯体を生成させ AC 25 mg を加えて Ag を吸着させた AC の比表面積はいずれの値よりも大幅に小さい値が得られた。これは AC の表面に Ag-Dz 錯体が吸着されているためと考えられる。一般に気相又は液相中の不純物の吸着においては大きい粒度の AC が用いられているが、本法のように特に希薄溶液すなわち ppb~ppt レベルの微量金属を定量的に吸着捕集するためには AC の粒度が大きく左右する。

3・4 共存イオンの影響

100 cm³ 中 Ag(I) 0.1 µg 及び Au(III) 0.5 µg を含む試料溶液をそれぞれ用いて、2・2 の定量操作に従って共存イオンの影響を検討した。Ag(I) 及び Au(III) の定量においては Fe(III) 及び Al(III) は各 10 mg, Cr(III), Co(II), Pb(II), Zn(II), Cu(II) はそれぞれ 0.5 mg 以下及び Ca(II), Mg(II), Na(I), K(I) は岩石に含まれる 5 倍量存在しても妨害しなかった。

3・5 実試料への応用

岩石標準試料、河川、湾底質に本法を適用した。これらの固体試料の分解に、試薬特級の濃硝酸を用いて操作したが、硝酸中に含まれる微量の Ag⁴⁾のため、Ag の定量に際しては空試験値が高く不都合であったので、溶解に硝酸を用いない方法³⁾によって岩石試料を溶解した。粉末試料 (0.5 g 以下) をテフロンビーカー (50 cm³) に量り取り、過塩素酸 1 cm³、フッ化水素酸 5 cm³ を添加し、乾固近くまで蒸発する。更に過塩素酸 1 cm³ と水 5 cm³ を加えて加熱し蒸発乾固し、これにあらかじ

Table 3 Analytical results for silver in standard reference and sediments (n=3)

Sample	Proposed method/µg g ⁻¹	RSD, %	Reference/µg g ⁻¹
JG-1(GSJ)	0.022	5.2	0.026
JB-1(GSJ)	0.040	5.0	0.041

GSJ: Geological Survey of Japan

Sample	Proposed method/µg g ⁻¹	RSD, %
River 1	0.833	3.2
River 2	0.159	5.8
River 3	0.146	6.4
Sea 1	0.155	5.0
Sea 2	0.082	8.4
Sea 3	0.079	7.0

Silver in river and sea bottom sediments from Ichikawa City (n=3). Sample weight 0.1 g

Table 4 Analytical results for gold in rock and waste water

Sample	Added/µg	Found/µg	RSD, % (n=3)	Recovery, %
JG-1 a(GSJ)		N.D.		
	0.05	0.049		98
	0.10	0.096		96
Waste water (sample)	0.05	0.115	3.2	102
solution: 100 cm ³)	0.10	0.165		101

GSJ: Geological Survey of Japan, N.D. 0.04 µg/100 cm³

め AC-Dz を通過させて Ag(I) を除去した 0.5 mol dm⁻³ HNO₃ 10 cm³ を加えて加熱し溶解する。室温に冷却し、No. 5B の濾紙を用いて濾過した後約 100 cm³ とし試料溶液とした。河川、湾底質¹⁾は過塩素酸 5 cm³、フッ化水素酸 3 cm³ を加え、蒸発乾固し、岩石と同様 AC-Dz で洗浄した 0.5 mol dm⁻³ HNO₃ 10 cm³ を加えて、加熱溶解し冷却後濾過し、試料溶液とした。これらの試料を用いて 2・2 の定量操作に従って Ag を定量した結果を Table 3 に示した。Ag は JG-1, JB-1 の参考値と一致し、河川の底質の中には 0.15~0.8 µg/g であり、湾底質は 0.08~0.15 µg/g の値が得られた。Au は JG-1, JB-1, JG-1a 中の含有量が検出限界以下で定量できなかった。そこで試料として JG-1a と工場排水についても適用し、更に Au(III) を添加し回収率を求

めた結果を Table 4 に示した. 以上の結果より本法は簡易で迅速な分離濃縮法であり, 環境試料中の底質や岩石試料などの Ag 及び Au の定量に応用できる.

文 献

- 1) 川畑正夫, 望月平一, 三崎 剛: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **11**, 1017 (1962).
- 2) 平野四蔵, 水池 敦, 飯田芳男, 長谷川与一: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **12**, 61 (1963).
- 3) 寺島 滋: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **25**, 279 (1976).
- 4) E. Beinrohr, J. Roicek, J. Garai: *Analyst* (London), **113**, 1831 (1988).
- 5) 相原将人, 木ト光夫: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **30**, 394 (1981).
- 6) H. Koshima, H. Onishi: *Anal. Sci.*, **9**, 143 (1993).
- 7) 木村 優: ぶんせき (*Bunseki*), **1981**, 297.
- 8) M. Koide, D. S. Lee, M. O. Stallard: *Anal. Chem.*, **56**, 1956 (1984).
- 9) 奥谷忠雄, 大石保雄, 内田圭一, 新井信正: 日化, **1986**, 853.
- 10) 奥谷忠雄, 長沼 明: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **36**, 216 (1987).
- 11) A. Naganuma, T. Okutani: *Anal. Sci.*, **6**, 77 (1990).
- 12) T. Okutani, Y. Tsuruta, A. Sakuragawa: *Anal. Chem.*, **65**, 1273 (1993).
- 13) 長沼 明, 奥谷忠雄: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **40**, 251 (1991).
- 14) 鶴澤 惇, 三田真司, 岩本葉子, 吉村 坦, 奥谷忠雄: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **39**, 493 (1990).
- 15) 鶴澤 惇, 三田真司, 岩本葉子, 吉村 坦, 奥谷忠雄: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **38**, 434 (1989).
- 16) J. Wei, Q. Liu, T. Okutani: *Anal. Sci.*, **10**, 465 (1994).



Determination of trace amounts of silver and gold in some sediments by AAS after preconcentration on activated carbon impregnated with dithizone. Atsushi UZAWA, Wataru YOSHIMURA* and Tadao OKUTANI** (*Department of Chemistry, Chiba Institute of Technology, 2-1-1, Shibazono, Narashino-shi, Chiba 275; **College of Science and Technology, Nihon University, 1-8, Kanda-Surugadai, Chiyoda-ku, Tokyo 101)

Ag(I) and Au(III) are adsorbed on activated carbon (AC) impregnated with dithizone (AC-Dz). A simple and rapid method for determining trace amounts of Ag(I) and Au(III) by metal furnace AAS using direct heating of metals adsorbed onto AC was investigated. To 100 cm³ of sample solutions containing less than 0.1 µg of Ag(I) and 0.5 µg of Au(III), respectively, 25 mg of AC-Dz is added. Ag(I) and Au(III) are adsorbed as Dz-complexes after adjusting the pH to 1.5 for Ag(I) and 3.0 for Au(III). After separation of AC from the aqueous phase through a membrane filter, an AC-suspension is dispersed in 5.0 cm³ of water by mixing with shaking. Then, aliquots (10 mm³) of AC-suspension are directly injected into the metal furnace, and the Ag and Au peak heights are measured under optimal instrumental operating conditions. The determination limits (*S/N*=3) were 0.005 µgAg/100 cm³ and 0.04 µgAu/100 cm³. Relative standard deviations were 3.2% and 2.6%, respectively. The proposed method has been applied to the determination of Ag and Au in riverbottom and sea floor sediments.

(Received October 31, 1994)

(Accepted February 23, 1995)

Keyword phrases

determination of Ag(I) and Au(III) by metal furnace AAS; adsorption onto activated carbon impregnated with dithizone; Ag and Au in sediments.