

ノ ー ト

金(III) 及びパラジウム(II) の水性二相抽出

安西 祐二¹, 赤間 美文^{®1}

Aqueous two-phase extraction of Au(III) and Pd(II)

Yuji ANZAI¹ and Yoshifumi AKAMA¹¹ Department of Chemistry, Faculty of Science and Engineering, Meisei University, Hodokubo 2-1-1, Hino-shi, Tokyo 191-8506

(Received 16 January 2003, Accepted 3 March 2003)

An aqueous two-phase system, prepared by mixing a tetrabutylammonium bromide (TBAB) solution and Na_2SO_4 , was proposed for the extraction of Au(III) and Pd(II) prior to atomic absorption spectrophotometric (AAS) determination. An aqueous two-phase system was obtained as follows: to a 1 ml sample solution containing Au(III) and Pd(II), 3.0 ml of 1.0 mol l^{-1} TBAB aqueous solution and 1.0 ml of a buffer solution (pH 4) were added and diluted with water to 6.0 ml. Then, 1.8 g of Na_2SO_4 was added to this solution and the mixture was shaken for about 1 min. After complete phase separation was performed, a 0.5 ml aliquot was taken from the upper phase and then diluted with 10 ml of water for AAS determinations of Au(III) and Pd(II). The Au(III) and Pd(II) were quantitatively extracted into the upper phase in the pH range from 1 to 6.5. The proposed method was applied for the determination of Au(III) and Pd(II) in a plating solution. The mean recoveries were 104 and 99% for Au(III) and Pd(II), respectively.

Keywords : aqueous two-phase extraction; tetrabutylammonium bromide (TBAB); Au(III); Pd(II).

1 緒 言

微量成分を感度よく定量する場合には、分離濃縮の前処理が必要であるが、高濃度の場合でもマトリックス成分による影響があるときには、それを避けるために分離操作が必要である。これまでに、分離濃縮のために様々な方法が開発されてきた。一般的な方法として、溶媒抽出法、固相抽出法、共沈法などがある。有機溶媒による溶媒抽出法は操作の簡便性、経済性、分離濃縮の効率性に優れた方法として広く利用されている。しかし、一般に用いられているベンゼン、クロロホルム、MIBKなどの有機溶媒は揮発性で不快感を与え、更に発がん性また環境への悪影響なども指摘されており、使用時の管理及び廃棄においても十分な注意が必要である。そこで、著者らは有機溶媒を全く使用しないで、しかも使用した薬品類を廃棄したときに極力環

境に負荷を与えない分離濃縮法の研究開発を進めている。その研究の一環として今回、有機溶媒及びキレート試薬を全く使用しない溶媒抽出法を利用してAu(III)、Pd(II)の抽出分離法を検討した。

水溶性の高分子の水溶液や界面活性剤の水溶液の相分離現象を利用して、溶質を分離する水性二相抽出法は、生体試料の分離精製^{1)~3)}、ビタミン類⁴⁾、色素⁵⁾などに広く利用されている。また、金属イオン^{6)~8)}の分離においても水性二相抽出法の利用が注目されている。著者らは、これまでに第四級アンモニウム塩の臭化テトラブチルアンモニウム (TBAB) の水溶液に無機塩を添加したときに形成される二水相を利用して、Cd⁹⁾、Cr(VI)¹⁰⁾、色素¹¹⁾及び環境ホルモンの分離定量を行った。TBABの水溶液に無機塩を添加すると塩析効果によりTBAB濃度の高い親油的な上相と無機塩濃度の高い親水的な下相が形成される。今回は、Au(III)、Pd(II)を原子吸光分析するための前処理として、TBAB- Na_2SO_4 系によって形成される二水相を分離の場と

¹ 明星大学理工学部化学科: 191-8506 東京都日野市程久保2-1-1

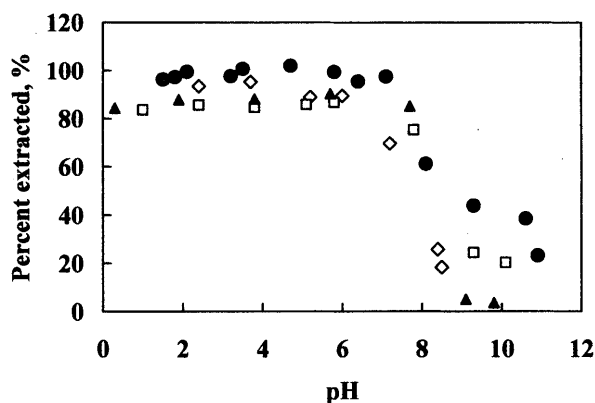


Fig. 1 Effect of pH on the extraction of Au(III)
 ●: Na_2SO_4 1.8 g, ◇: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 1.5 g, ▲: NaNO_3 2.0 g, □: NaCl 1.6 g

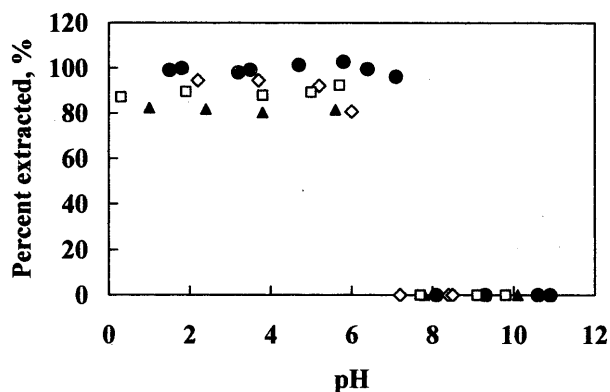


Fig. 2 Effect of pH on the extraction of Pd(II)
 ●: Na_2SO_4 1.8 g, ◇: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 1.5 g, ▲: NaNO_3 2.0 g, □: NaCl 1.6 g

する溶媒抽出法について検討した。

2 実 験

2.1 試 薬

Au(III) 及び Pd(II) 標準溶液: 和光純薬製の原子吸光用標準溶液 (それぞれ 1 mg ml^{-1}) を原液とし, これを適当に希釈して使用した。

TBAB 水溶液 (1.0 M): 和光純薬製の臭化テトラブチルアンモニウム 64.474 g を純水で溶解し全量を 200 ml とした。緩衝液には, 酢酸-酢酸ナトリウム及びアンモニア-塩化アンモニウムを用い, 中性付近の pH は酢酸ナトリウム溶液で, また pH 0.5~2 付近は希塩酸溶液で調整した。その他, 使用した薬品はすべて特級品である。

2.2 装 置

原子吸光の測定には日立製原子吸光光度計 1730 を使用した。

2.3 定量操作

Au(III) 及び Pd(II) をそれぞれ $20 \mu\text{g}$ 含む水溶液 1 ml を 10 ml メスシリンダーに取り, これに 1.0 M の TBAB 溶液 3 ml , 緩衝溶液 1 ml 更に純水を加え全量を 6 ml とした。これに Na_2SO_4 を 1.8 g 加え静かに振り混ぜ Na_2SO_4 を完全に溶解した。直ちに二相が形成されるが, しばらく静置し上相及び下相の濁りがとれて透明になってから両相の体積を測定した。その後, 上相からマイクロピペットを用いて 0.5 ml を採取し, これを純水で 10 ml に希釈した後, 上相に抽出された Au(III) 及び Pd(II) イオンを原子吸光分析した。なお, 各金属イオンの抽出率を求める場合には, 目的の金属イオンを含まない溶液について上記と同様な抽出操作を行い, そのとき形成された上相から 0.5 ml を採取し, これに各金属イオンの既知量を加えマトリックス成分が同

様になるように純水で希釈したものを標準溶液として使用した。

3 結果と考察

3.1 抽出時の pH の影響

Au(III), Pd(II) それぞれ $20 \mu\text{g}$ を含む溶液を取り, pH を $0.5 \sim 11$ の範囲で変化させた。その後, 2.3 の操作に従い抽出し, 両金属イオンの上相への抽出率と pH との関係調べた。Fig. 1 及び 2 に各種塩を用いたときの pH 変化と抽出率の関係を示した。これから分かるように, 両金属とも同様な抽出挙動を示し, pH 1.5~6 の領域でほぼ 100% 上相に抽出されることが分かった。また, 使用した塩の中で Na_2SO_4 は他の塩に比べて高い抽出率を与えた。酸性領域で抽出率が高いのは, Au(III) 及び Pd(II) の臭化物錯陰イオンと H^+ とがイオン対を形成し, 電気的に中性の化学種として TBAB が豊富な上相に抽出されるためと考えられる。これまでの研究の結果, In^{3+} , Pb^{2+} , CrO_4^{2-} イオンなども酸性領域で定量的に上相に抽出されるが, 今回の場合も同様な抽出機構と考えている。

3.2 塩の添加量と抽出率との関係

TBAB 相を析出させるために添加する塩析剤として, NaCl , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NaNO_3 , Na_2SO_4 を検討した。その結果, Au(III), Pd(II) の抽出においては Na_2SO_4 が最も優れていた。但し, 市販品の塩をそのまま使用した場合, 塩の溶解の速さなど取り扱いの点では $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ がよく, これまでの研究では主に $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ を使用してきた。

Fig. 3 に Na_2SO_4 の添加量と抽出率との関係を示した。二相形成が起こる 0.8 g から飽和に達する約 2.2 g の範囲で添加量を変化させて検討したところ, 両元素とも同様な抽出挙動を示し, 二相が形成される全領域でほぼ一定の抽出率であった。以後の実験では塩の添加量は 1.8 g とした。

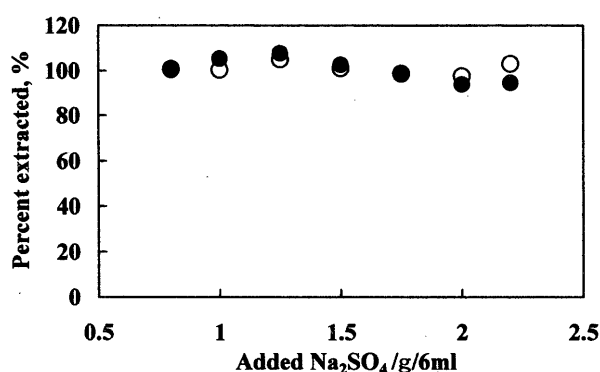


Fig. 3 Effect of amount of Na₂SO₄ on the extraction of Au(III) and Pd(II)

○: Au(III), ●: Pd(II); Au(III) and Pd(II) taken: each 20 µg, pH: 2.1; Sample volume: 6 ml; Upper phase volume: 1.25~2.07 ml

Na₂SO₄を用いた場合, 幅広い pH 領域で Au(III), Pd(II) を有効に抽出できることから, Na₂SO₄以外の塩の添加量と目的元素の抽出率との関係は特に検討しなかった。

3.3 共存イオンの影響

Au(III), Pd(II) それぞれ 20 µg 含む溶液に各種金属イオンを単独にそれぞれ 1.0 mg 共存させ, 2・3 に従って抽出し Au(III), Pd(II) の測定に与える影響を調べた。その結果を Table 1 に示した。いずれの共存元素も Au(III), Pd(II) の測定にほとんど影響を与えないことが分かった。今回対象とした共存元素の中で Pb 以外の金属はほとんど抽出されないの, Au(III), Pd(II) の抽出を妨害するこ

とはしないものと考えられる。また, 本研究ではキレート剤を全く使用しないで Au(III), Pd(II) を抽出しており, 共存元素の量の増加のためにキレート剤が不足し, 錯体形成能力が低下しそれによって起こる影響は考えられない。一方, Cl⁻や I⁻などのように Au(III), Pd(II) と錯陰イオンを形成しやすい陰イオンは, 両金属を抽出するのに有効に作用するものと考えられる。

3.4 定量・添加回収率

本法をめっき液中の Au(III), Pd(II) の定量に応用し, その有用性を評価した。めっき工場から譲り受けた試料溶液をメスシリンダーに採取し, 2・3 に従って Au(III), Pd(II) を抽出定量した。また, 試料溶液中の目的金属を直接フレイム原子吸光分析した結果も合わせて Table 2 に示した。試料溶液に既知量の Au(III), Pd(II) を添加し回収率も求めたところ, いずれの元素もほぼ 100% 回収できた。なお, Au(III), Pd(II) の定量に際して, 標準溶液は既知量 Au(III), Pd(II) を 2・3 に従って抽出し調製したものである。

TBAB-Na₂SO₄ 系水性二相により, 実際の試料中の Au(III), Pd(II) を抽出分離できることが分かった。分析した試料中の Au(III) は, 濃縮しなくとも測定できる濃度であったが, 抽出分離という観点において本分析法の有用性を知るために分析対象試料とした。本実験では, 上相に濃縮された目的元素を希釈してから測定しているので濃縮効果はないが, TBAB の濃度を下げて析出する上相体積を適度に減少させれば濃縮率を上げることができる。また, フレイムレス原子吸光光度法を併用し, 上相を希釈せ

Table 1 Effect of other ions on the extraction of Au(III) and Pd(II)

Ion	Added/µg	Au(III) found/µg	Pd(II) found/µg	Au(III) recovery, %	Pd(II) recovery, %
Ca	1000	19.3	19.6	96.5	98.0
Mg	1000	20.1	19.4	100.5	97.0
Cu	1000	19.5	20.2	97.5	101.0
Fe	1000	20.1	20.5	100.5	102.5
Ni	1000	19.9	19.8	99.5	99.0
Co	1000	20.6	20.5	103.0	102.5
Mn	1000	19.5	19.5	97.5	97.5
Zn	1000	20.4	20.2	102.0	101.0
Pb	1000	19.1	19.7	95.5	98.5

Au(III) and Pd(II) taken: each 20 µg

Table 2 Determination of Au(III) and Pd(II) in plating solution

Sample taken/ml	Au(III)			Pd(II)		
	Added/µg	Found/µg	Recovery, %	Added/µg	Found/µg	Recovery, %
1.0	0	8.3 ± 0.37		0	3.0 ± 0.69	
1.0	10	18.7 ± 0.77	104	10	12.9 ± 0.63	99

Average of triplicate determinations; The values obtained by AAS method without extraction procedure were 8.5 µg ml⁻¹ and 2.9 µg ml⁻¹ for Au(III) and Pd(II), respectively.

ずに直接分析すれば抽出分離法の利点を効果的に反映させることができる。本分析法は、抽出操作が簡単で有機溶媒を使用しなくてもよい、更に特定な金属に対してはキレート試薬を使用しなくても抽出分離できるという特長がある。

本研究の一部は、日本学術振興会科学研究費補助金（基盤研究C No. 12650799）及び明星大学地球環境保全センターの援助を受けて行われたものである。

文 献

- 1) M. Lu, F. Tjerneld: *J. Chromatogr.*, **A 766**, 99 (1997).
- 2) S. Oshite, M. Furukawa, S. Igarashi: *Analyst*, **703**, 126 (2001).
- 3) H. Tani, Y. Suzuki, A. Matsuda, T. Kamidate: *Anal.*

Chim. Acta, **429**, 301 (2001).

- 4) S. Oshite, S. Igarashi: *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **74**, 1187 (1999).
- 5) Y. Akama, A. Tong, M. Ito, S. Tanaka: *Talanta*, **48**, 1133 (1999).
- 6) H. Watanabe, H. Tanaka: *Talanta*, **25**, 585 (1978).
- 7) R. D. Rogers, A. H. Bond, G. B. Bauer: *J. Chromatogr.*, **B 68**, 221 (1996).
- 8) M. Shibukawa, N. Nakayama, T. Hayashi, D. Shibuya, Y. Endo, S. Kawamura: *Anal. Chim. Acta*, **427**, 293 (2001).
- 9) Y. Akama, M. Ito, S. Tanaka: *Talanta*, **53**, 645 (2000).
- 10) Y. Akama, A. Sali: *Talanta*, **57**, 681 (2002).
- 11) A. Sali, 赤間美文, 田中誠之: 日本化学会誌, **2001**, 649.