

ノート

原子吸光光度法による粗銅中の金及び銀の定量法

武藤 五生*

1. 緒 言

従来、粗銅中の金及び銀の定量法については JIS M8114 で灰吹法を採用しているが、近年この方法に代って原子吸光光度法¹⁾による方法が用いられるようになってきた。しかし、金の感度があまり良くないため有機溶媒により抽出し、有機溶媒効果と濃縮効果によって分析感度を上げることは、Tindall²⁾³⁾、Olson⁴⁾、Simmons⁵⁾、Greaves⁶⁾、一瀬⁷⁾らにより報告されている。

筆者は、Blister copper (粗銅) 中の金と銀を系統的に分析することを目的とし、銀の定量方法については報文も多数あり、原子吸光光度計の感度も良く、問題はないので特に、金の有機溶媒抽出条件及び原子吸光光度法の測定条件について検討した。

Blister copper の大部分は輸入されているが産出国と銘柄の主なものには次のものがあり、金、銀及び銅の含有量も異なる。

| 産出国 | 銘柄 | 含有量 | | |
|-------|---------|---------|---------|------|
| | | 金(g/MT) | 銀(g/MT) | 銅(%) |
| ペルー | オロヤ | 17 | 6,800 | 97.7 |
| チリ | エルテニエンテ | — | 100 | 99.3 |
| チリ | ハイポテ | 12 | 380 | 99.2 |
| メキシコ | ボレロ | 3.5 | 500 | 99.2 |
| 南アフリカ | パラボラ | — | — | — |

金及び銀の定量法には一般に「JIS」による灰吹法が用いられてきた。しかし、この方法によると灰ざらに吸着した金と銀を再試金する工程を必要とするために1回の分析に3~4日を要するのに対し、原子吸光光度法では4~8時間で全分析を終了する。また、灰吹法は高度の熟練が必要である。

有機溶媒抽出による種々の条件について検討しました、

銀を分離した後、Methyl isobutyl ketone (MIBK) を用いて金を抽出し、原子吸光光度法により定量分析する方法を検討した結果、灰吹法との差もほとんどなかった。

2. 試薬及び装置

2.1 試薬

- 1) Methyl isobutyl ketone(2 - Metyl - 4 - pentanone) : 特級
- 2) 臭化水素酸 : 48% 特級
- 3) 洗液 : 塩酸 10ml と臭化水素酸 10ml を水で 500ml とし、MIBK25ml を加えて 10 分間強振した水層を用いる。
- 4) 金標準溶液 : 純度 99.99% 以上の金粉又は金板 100mg を王水で加熱分解し、湯浴上で蒸発乾固寸前まで加熱した後冷却し、塩酸 2 ml に溶解する。加熱、溶解処理を数回くり返し硝酸を完全に追い出す。冷却後水に溶解し、100ml 定容とする。この原液は 1 ml で金 1 mg を含有する。

市販の原子吸光分析用標準金溶液を用いてもよい。

- 5) 銀標準溶液 : 純度 99.99% 以上の銀粉又は銀板 100mg を硝酸で処理して調整する。
- 市販の原子吸光分析用標準銀溶液を用いてもよい。

2.2 装置

- 1) 振りませ器 : イワキ製作所製、KM 式万能シェーカー (300 回 / 分)
- 2) 原子吸光装置 : Perkin - Elmer Model 303, 光源は Perkin - Elmer Hollowcathode Lamp, バーナーはスリットバーナー (予混バーナー) 0.5mm × 100mm, 炎はアセチレン - 空気。

3. 金の定量条件の検討

* 大蔵省関税中央分析所 千葉県松戸市岩瀬 531

3・1 測定条件の検討

分析線 2428A, 電流値 14mA, スリット幅 5 (3 mm 20A), Range UV, Air pressure 25psi (1.8kg/cm²), Acetylene pressure 9psi (0.6kg/cm²)

この条件においてアセチレンの流量を 14psi (0.3kg/cm²) に固定し, 空気量を変えて吸収%を調べた。Fig. 1 のように 5 ~ 6 psi (0.35 ~ 0.4kg/cm²)において吸収%が最大となる。次に試料の吸入量と吸収%の関係を調べた。Fig. 2 のように、1.5 ~ 1.8ml/min において吸収%が最大となる。以上の結果より測定条件を Table 1 のように設定して実験に用いた。

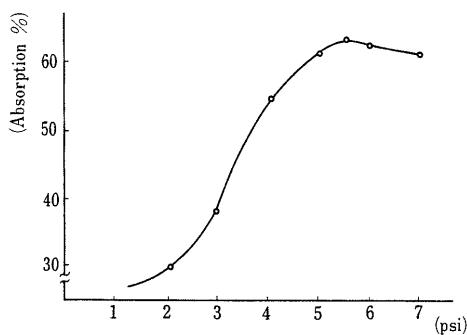


Fig. 1 Effect of the flow rate of air on the absorption(%) of gold
(Flow rate of acetylene : 4 psi)

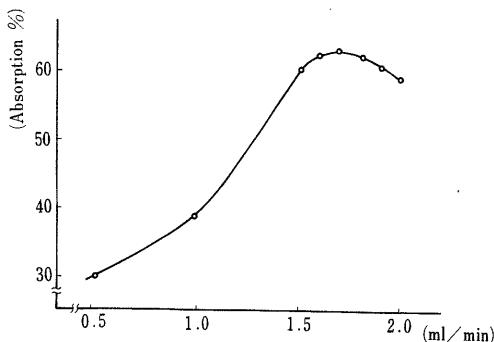


Fig. 2 Effect of the up take rate on the absorption(%) of gold
(Au : 10 μg/ml MIBK Soln.)

Table 1 Working condition for gold

| | |
|-----------------------------------|---------------|
| Wavelength counter | 2428 A |
| Range | UV |
| Slit | 1 (3 mm, 20A) |
| Source (Hollow Cathode Lamp : Au) | 14mA |
| Pressure rate of air | 25.0 psi |
| Flow rate of air | 5.5 psi |
| Pressure rate of acetylene | 9.0 psi |
| Flow rate of acetylene | 4.0 psi |
| Up take rate of solution | 1.7ml/min |

3・2 抽出条件の検討

金を完全に MIBK に抽出するため次の実験を行なった。いずれも 5 回くり返し実験を行なった結果である。

金標準溶液 2.5 μg/ml, 5.0 μg/ml を含む塩酸酸性溶液 25ml をそれぞれ分液漏斗 (容量 100ml) に取り MIBK 20ml, HBr 2 ml を加え抽出する。水層を捨て MIBK 層に洗液 10ml を加え洗浄する。この操作を数回くり返す。抽出層を共せん付遠沈管に移し, 2 分間遠心分離器にかけ付着水を除いたものを原子吸光光度計を用いて吸収%を測定した。

塩酸濃度と MIBK 抽出後の吸収%の関係を Fig. 3 () に示す。ここにおける抽出時間は振りませ器で 5 分間行なった。これによると塩酸の濃度変化による MIBK への抽出率にはあまり影響がみられない。

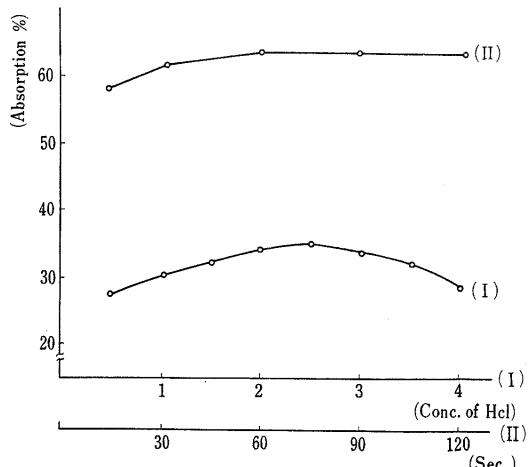


Fig. 3 Effect of hydrochloric acid concentration and extraction time on the absorption(%) of gold
() : Plot of the absorption(%) of 2.5 μg/ml gold vs concentration of HCl
() : Plot of the absorption(%) of 5.0 μg/ml gold shaking time

金を MIBK に抽出するための振りませ時間は 60 秒
以上行なえば完全に抽出されることが Fig.3 - () により明らかである。

以上の結果より抽出条件を次のように定め実験を行なった。

Hydrochloric acid 2.5 N
Shaking time 120 sec

3・3 検量線の検討

金標準溶液 10ml を分液漏斗に入れたのち、水 30ml、塩酸 10ml、臭化水素水 2ml 及び MIBK 20ml を加え 10 分間振りませる。静置後抽出層を残し水層を捨てる。洗液 20ml を加え再び 2 分間振りませる。この操作を数回くり返し MIBK 層が美しくなるまで行なう。水層を捨てた後、60 分間静置すると漏斗側壁の水滴が分離する。再び水層を捨てた後、200ml メスフラスコに移し、次いで MIBK で漏斗内部を洗い入れ MIBK で定容とする。この原液は 1ml で金 50 μg を含有する。

この原液より 1, 2, 4, ..., 10, 15, 20 $\mu\text{g}/\text{ml}$ を調整し、Table 1 の条件で求めた検量線を Fig. 4 - () に示す。1 ~ 10 $\mu\text{g}/\text{ml}$ の間では直線性があるが 10 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 以上では直線性がない。

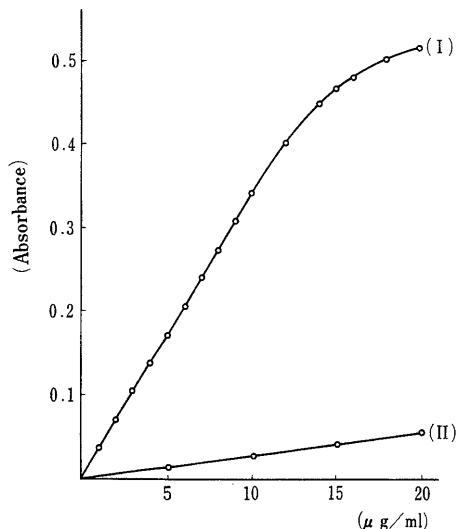


Fig. 4 Working curves

(I) : MIBK extraction
(II) : 2.5 N HCl solution
(Flow rate of air : 9 psi)
(Flow rate of acetylene : 7.5 psi)

比較試験として 0.2N 塩酸酸性により求めた検量線を Fig.4 - () に示す。ただし、流量は空気量 9 psi アセチレン量 7.5psi で測定した。

くり返し 10 回測定したが吸光度はほとんど変わなかった。これで明らかなことは塩酸酸性溶液に比較して抽出したものは 14 倍感度が良くなっている。

4. 実験と結果

4.1 金と銀の分離

粉碎試料を金の含有量 2 $\mu\text{g} \sim 5 \mu\text{g}/\text{ml}$ となるよう にトールビーカーに精ひようし、混酸(塩酸 1 + 硝酸 1) 20 ~ 30ml を少量ずつ加え、時計皿でカバーし湯浴上で 加熱分解する。分解が完全に終ってから試料溶液を乾固寸前まで加熱濃縮し放冷する。塩酸 2ml を加え、再び 加熱濃縮する操作を数回くり返し硝酸を除く。加熱濃縮する操作で乾固させると、価の金が I 価の金に還元され定量値に大きく影響するので決して乾固させてはならない。

冷却後、1/5N 塩酸 20ml を加え塩化銀の沈殿を生成させる。温浴上に 60 分静置させたのち室温まで冷却する。重量既知のガラスろ過器 (G - 4) を用いて塩化銀をろ過し、水で充分に洗浄する。ろ液と洗液は 50ml メスフラスコに移し定容とし金と銀の定量用に供する。

4.2 MIBK による金の抽出

溶液 25ml を正確に分液漏斗に分取し、更に水 8ml、塩酸 7ml、臭化水素酸 2ml 及び正確に MIBK 20ml を加え 2 分間振りませる。両層が分離したのち水層は捨てる。MIBK 層に洗液 20ml を加え、再び 30 秒間激しく振りませる。MIBK 層が美しくなるまでこの操作をくり返す。抽出層を共せん付遠沈管に移し、2 分間遠心分離器にかけて付着水を除き定量用に用いる。

4.3 銀の定量操作

4.1 で分離したガラスろ過器の塩化銀をガラスろ過器と共に直ちに定温乾燥器に移し、180 ~ 200 で 2 時間乾燥する。デシケーターで放冷しうよう量する。恒量になるまでこの操作をくり返す。

4.2 で抽出に用いない溶液中の銀を原子吸光光度法により定量する。分析条件を Table 2 に示す。

重量法による定量値と原子吸光光度法による定量値を合わせ銀の含有量とする。

4.4 金の定量操作

Table 1 の測定条件で定量する。

Table 2 Working condition for silver

| | |
|-------------------------------------|-----------------|
| Wavelength counter | 3281 A |
| Range | UV |
| Slit | 4 (1 mm, 7 A) |
| Source (Hollow Cathode Lamp : Ag) | 12mA |
| Pressure and flow rate of air | 30psi, 9psi |
| Pressure and flow rate of acetylene | 10psi, 9psi |
| Up take rate of solution | 1.7ml / min |

4・5 定量分析の結果

試薬特級の銅粉 5,000 $\mu\text{g} / \text{ml}$ に標準溶液の銀 100 $\mu\text{g} / \text{ml}$ と 50 $\mu\text{g} / \text{ml}$ 及び金 5 $\mu\text{g} / \text{ml}$ と 2.5 $\mu\text{g} / \text{ml}$ の調製試料を作成し、4・1～4・4の操作に従って回収率を調べた。

その結果 Table 3 に示したように金及び銀の含有率を変えて良好な回収率をうることができた。

次に、Blister copper を用い定量した結果を Table

Table 3 Results of analysis(standard samples)

| Group | Taken (μg) | | Found (μg) | | Recovery (%) | |
|-------|-------------------------|--------|-------------------------|--------|----------------|--------|
| | Gold | Silver | Gold | Silver | Gold | Silver |
| A | 2.5 | 50 | 2.4 | 49 | 96 | 98 |
| | 2.5 | 50 | 2.6 | 50 | 104 | 100 |
| | 2.5 | 50 | 2.5 | 51 | 100 | 102 |
| | 2.5 | 50 | 2.4 | 50 | 96 | 100 |
| | 2.5 | 50 | 2.5 | 50 | 100 | 100 |
| B | 2.5 | 100 | 2.6 | 101 | 104 | 101 |
| | 2.5 | 100 | 2.4 | 99 | 96 | 99 |
| | 2.5 | 100 | 2.5 | 100 | 100 | 100 |
| | 2.5 | 100 | 2.5 | 99 | 100 | 99 |
| | 2.5 | 100 | 2.3 | 98 | 92 | 98 |
| C | 5.0 | 50 | 4.9 | 49 | 99 | 98 |
| | 5.0 | 50 | 5.0 | 51 | 100 | 102 |
| | 5.0 | 50 | 5.1 | 49 | 101 | 98 |
| | 5.0 | 50 | 5.0 | 50 | 100 | 100 |
| | 5.0 | 50 | 5.0 | 48 | 100 | 96 |
| D | 5.0 | 100 | 4.9 | 98 | 98 | 98 |
| | 5.0 | 100 | 5.1 | 99 | 102 | 99 |
| | 5.0 | 100 | 5.0 | 102 | 100 | 102 |
| | 5.0 | 100 | 4.9 | 100 | 98 | 100 |
| | 5.0 | 100 | 4.8 | 99 | 96 | 99 |

Table 4 Determination of gold and silver in a blister copper(Cu : 99.18%) by fire assay method and by the proposed method

| Gold | | Silver | |
|--------------------|-------------------------|--------------------|--------------------------|
| *Fire assay (g/MT) | Atomic absorption(g/MT) | *Fire assay (g/MT) | Atomic absorption (g/MT) |
| 12.7 | 12.6 | 381 | 380 |
| 12.7 | 12.5 | 381 | 381 |
| 12.7 | 12.7 | 381 | 380 |
| 12.7 | 12.5 | 381 | 378 |
| 12.7 | 12.8 | 381 | 379 |
| 12.7 | 12.7 | 381 | 382 |
| 12.7 | 12.9 | 381 | 380 |
| 12.7 | 12.8 | 381 | 379 |
| 12.7 | 12.7 | 381 | 378 |
| 12.7 | 12.6 | 381 | 381 |

*By courtesy of Nippon Mining Co , Ltd .

Table 5 Precision of analysis

| Group | | | Data (n) | Mean value (\bar{x}) | Range (R) | Standard deviation (s) | Coefficient of variation (cv) |
|------------------------|-------------------------|--------|---------------|-----------------------------|----------------|-----------------------------|------------------------------------|
| * Synthetic samples | A | Gold | 5 | 2.48 | 0.2 | 0.0748 | 0.0302 |
| | | Silver | 5 | 50.00 | 2 | 0.6325 | 0.0127 |
| | B | Gold | 5 | 2.46 | 0.3 | 0.1020 | 0.0415 |
| | | Silver | 5 | 99.40 | 3 | 1.0200 | 0.0103 |
| | C | Gold | 5 | 5.00 | 0.2 | 0.0630 | 0.0126 |
| | | Silver | 5 | 49.40 | 2 | 1.0200 | 0.0206 |
| | D | Gold | 5 | 4.94 | 0.3 | 0.1020 | 0.0206 |
| | | Silver | 5 | 99.60 | 4 | 1.3560 | 0.0136 |
| | Imported blister copper | | Gold | 10 | 12.68 | 0.4 | 0.1248 |
| | | | Silver | 10 | 379.8 | 4 | 1.2490 |
| | | | | | | | |

* Each composition is shown in Table 3

4 に示す。灰吹法による分析結果は日本鉱業所によるものである。

それぞれの平均値、範囲及び標準偏差を Table 5 に記す。

5. 考 察

Methyl isobutyl ketone 抽出による微量の金を定量する方法は、主成分によって抽出条件、定量方法が異なる

る。

原子吸光光度法は灰吹法に比較すると時間の短縮はもちろん熟練の必要性、個人差による定量誤差はほとんどない。また、MIBK 抽出による本法は水溶液で行なう方法に比べると 14 倍の感度向上がみられるばかりでなく、他のイオンの影響もみられず非常に良好な結果を得ることができた。

文 献

- 1) W. Slavin : "Atomic Absorption Spectroscopy" 翻訳版 広川書店 (1970)
- 2) F. M. Tindall : *Atomic Absorption Newsletter*, 4, 339 (1965),
- 3) F. M. Tindall : *Atomic Absorption Newsletter*, 5, 140 (1966).
- 4) A. M. Olson : *Atomic Absorption Newsletter*, 4, 278 (1965).
- 5) E. C. Simmons : *Atomic Absorption Newsletter*, 4, 281 (1965).
- 6) M. C. Greaves : *Nature*, 199, 552 (1963).
- 7) 一瀬典夫 : 分析化学, 20, 660 (1971).

A Study on Determination of Gold and Silver in Blister Copper by Atomic Absorption Spectroscopy

Itsuo MUTO

Central Customs Laboratory , Ministry of Finance , 531 , Iwase , Matsudo - shi , Chiba - ken , Japan

- Received Sept . 30 , 1972 -