

ノート

原子吸光分析法によるセラミックカラー中の金の定量

加 藤 英 夫 , 平 松 鎔 一 *

1 緒 言

輸入されるセラミックカラーには、金を含有するものがあるが、金の重量又は価格がセラミックカラーの50%以上になると外為法により規制を受けるので、金の定量が必要になってくる。

定量は、従来主に重量法が用いられてきたが、金の含有量が少くないため、多量の試料を処理する必要がある、分析操作に長時間を要し、精度の点においても若干の問題があった。

そこで、原子吸光法を用いて、セラミックカラー中の金の定量を行い、試料の分解条件、共存イオンの影響等について検討してみた。また分解残渣については、フレームレス原子吸光装置を使用して、残渣中の金の定量について試みた。

セラミックカラーについて

金を含有するセラミックカラーには、金属金により発色させるものと、コロイド金により発色させるものがある。コロイド金により発色させるものは一般に、褐色、ピンク、紫、灰色系統のもので非常に美しい色をだすことができ、その色はコロイド金の粒度に左右されるといわれている。用途は陶磁器の上絵具に使われるものが多いので、フラックスが加えてあり、鉛、スズ、硼素をはじめ多くの元素が共存しているのが一般的である。

2 装置・試薬・試料

2・1 装置

原子吸光分析装置

フレーム法

島津製作所 AA610S

Air : 15l / min

C₂H₂ : 2.5l / min

フレームス法

日本ジャーレルアッシュ AAIMK にフレームレスアトマイザー FLAI を接続して用いた。

Ar : 3l / min

ホローカソードランプ

浜松テレビ L233 - 79NQ

2428 8 mA

発光分光装置

島津製作所 QF60

2・2 試薬

金標準液、金線（純度 99.99%）1.000g を正確に採り、王水で常法により 1000ppm の標準液を調整した。

共存イオンの影響を調べるため、アルミニウム、カドミウム、カリウム、カルシウム、コバルト、クロム、銅、鉄、マグネシウム、硼素、ナトリウム、銀、スズ、亜鉛、鉛、ケイ素の 1000ppm 標準液を特級試薬を用いて作製した。他の試薬類は特級品を用いた。

2・3 試料

Harshow Chem. Co. (U.K) 製セラミックカラー T - 93 - 53。赤紫色の微粉末で、発光分光分析の結果 Pb⁺⁺, Ag⁺, B⁺, Sn⁺⁺, Au⁺, Al⁺, Cd⁺, Si⁺, Ca[±], Na[±] を検出した。

3 実験と結果

3・1 共存イオンの影響

主に試料中に存在する元素と分解に使用する酸の影響について調べた。実験方法は、100ml メスフラスコに 100ppm の金標準液を 5 ml 採り、影響を調べるイオン溶液を一定量添加し、蒸留水で標線まで希釈して原子吸光用試料としたものについて測定した。

アルミニウム、カドミウム、コバルト、クロム、銅、鉄、マグネシウム、ケイ素については金 5 ppm に対して 100ppm 共存させたもの、硼素、ナトリウムについては

* 名古屋税関輸入部分析室 名古屋市港区入舟 2 - 3 - 12

300ppm 共存させたものについて影響を調べた。

結果は、コバルトが3%の負の影響が、またマグネシウム、ナトリウムが2~4%の正の影響があるが、他の元素についてはほとんど影響は認められなかった。

試料中に多く含まれるもの、および影響を与えと思われる元素について調べたものを Fig.1 に示す。カリウム、スズ、鉛はほとんど影響がみられなかった。亜鉛は 500ppm の共存で 15%の負の影響が、Ca は 35%の負の影響がみられた。銀が負の影響を与えるのは、金標準液中の塩酸と反応し塩化銀の沈澱を生成することによるものと考えられるが、定量操作ではろ別されるので影響はないものと思われる。

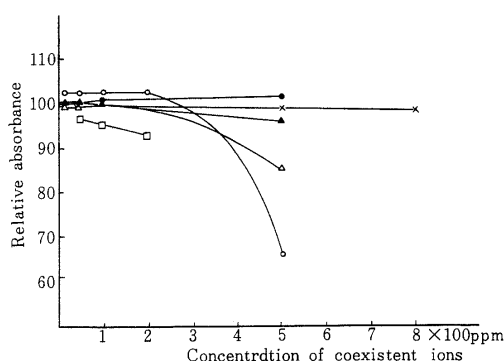


Fig.1 Influence of coexistent ions

- □ - Ag, - ○ - Ca, - ▲ - K, - ● - Sn,
- - Zn, - x - Pb Au 5 ppm = 100

次にセラミックカラーを分解するのに使用した塩酸、硝酸、王水について、金に対する影響を調べた。酸濃度は濃塩酸、濃硝酸、王水を便宜上 100%とし、酸濃度の変化による金の吸光度を測定した。結果は Fig.2 に示す。

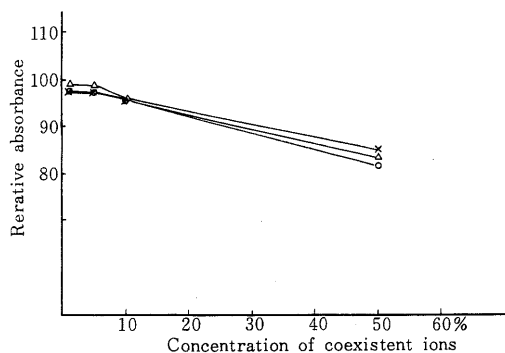


Fig.2 Influence of coexistent ions

- ○ - HCl, - - HNO₃, - x - | HNO₃+3HCl

塩酸、硝酸、王水とも酸濃度の増加とともに負の影響が大きくなるが、酸濃度を低くすると装置のポリエチレン吸入管に金が吸着されるので、定量操作では酸濃度を高くして(30%程度)吸着を防ぎ、これと同濃度の金標準液を使用して検量線を作成する必要がある。

3・2 試料の分解条件

試料中の金が分解される最適条件を知るため、分解後のろ過残渣を発光分光法で分析した。試薬約 1g をビーカーに採り、少量の水で湿して分解剤 30ml を加え加熱分解する。分解剤は王水、逆王水、濃硝酸、硝酸(1+1)、濃塩酸を使用し、それぞれ水浴上で 1 時間及び 2 時間加熱した場合と、砂皿で亜硝酸ガスが発生しなくなるまで(塩酸については同時間)穏やかに加熱分解したものについて冷後ろ過洗浄し、分解残渣を発光分光装置で分析し、金の残留を調べたのが Table 1 である。

Table 1 Result of qualitative analysis of gold in residue by emission spectrographic method

	Water bath 1 1 hr	Water bath 2 hrs	Sand bath
Aqua regia	±	—	—
Inverse aqua regia	±	Tr	Tr
HNO ₃ (1+1)	+	Tr	Tr
conc HNO ₃	+	±	±
conc HCl	#	#	#

水浴上 2 時間で、王水では完全に分解されるが、逆王水硝酸(1+1)では痕跡残り、濃硝酸はわずかに残る。塩酸ではほとんど分解されない。水浴上 2 時間分解したものと、砂皿で亜硝酸ガスが発生しなくなるまで分解したものの結果は同じであった。

3・3 試料の定量

試料 1g をビーカーに精秤し、少量の水で湿した後分解剤 30ml 加え、時計皿でカバーし砂皿上で亜硝酸ガスが発生しなくなるまで穏やかに加熱分解する。冷後ろ過洗浄し、メスフラスコで 100ml にしたものを原子吸光用試料とした。検量線に使用する金標準液も試料と酸濃度が等しくなるように調整したものをを用いた。結果を Table 2 に示す

王水、逆王水、硝酸(1+1)の3者とも定量値はほとんど同じであるが、濃硝酸による分解では定量値が低く充分分解されないことがわかった。

Table 2 Analytical result

	Au (%)
Aqua regia	0.151
Inverse aqua regia	0.150
HNO ₃ (1 + 1)	0.149
conc HNO ₃	0.127

3・4 フレームレス原子吸光法による分解残渣中の金の定量

先の発光分光分析の結果から、痕跡程度ではあるが残渣中に金の残留が認められたので、王水、逆王水の分解残渣をフレーム型原子吸光に比較してより高感度なフレームレス原子吸光法により金の定量を試みた。

Fig.3 に灰化電圧と吸光度の関係を示す。1 V, 10sec で乾燥し、所定の電圧で 60sec 灰化した後、原子化して吸光度を測定したものである。

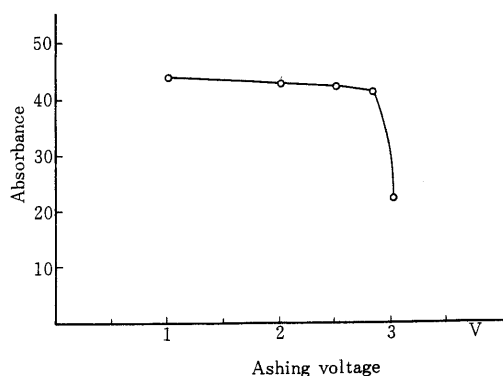


Fig.3 Relation of ashing voltage and absorbance
Au 0.5ppm 10 μ l 60sec

Fig.3 によれば、灰化電圧 2.8V までは吸光度はあまり変化はないが、これより高電圧になると急激に吸光度が減少する。これは灰化の時点で金が原子化し失われるため、灰化条件は 2.8V, 60sec 以下にする必要がある。

Fig.4 は、原子化電圧と吸光度の関係を示したものである。乾燥 1 V, 10sec, 灰化 2.5V, 30sec の条件で原子化したときの吸光度を測ったものである。

図では原子化電圧 8V に吸光度の最大ピークがあるが再現性等の関係で使用電圧は 5V ~ 6V とした。

次に王水、逆王水の分解残渣中に多量に存在する鉛の影響について実験してみた。各濃度の金標準液 10 μ l に一酸化鉛をしゅう酸で 1 : 100 に希釈したものを 2 mg 添加して影響を調べた。(Fig.5).

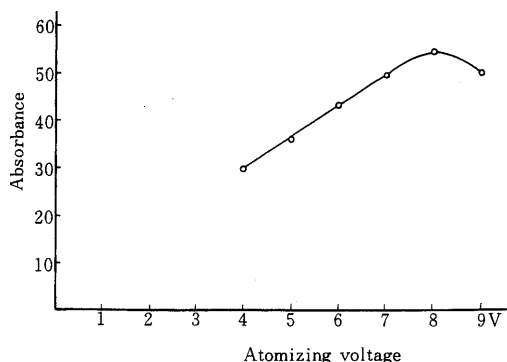


Fig.4 Relation of atomizing voltage and absorbance
Au 0.5ppm 10 μ l

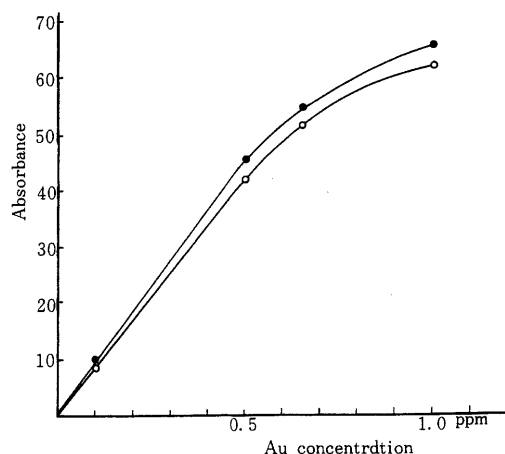


Fig.5 Influence of Pb
- ● - Au, - ○ - Au+PbO Dry, 1V
10sec, ash 2.5V 30sec atom. 5V 10sec.

1 ppm の金標準液 10 μ l に希釈した一酸化鉛 2 mg で約 200 倍共存したことになるが、4 % の負の影響が認められた。

分解残渣中の金の定量は、残渣を更に分解して溶液の状態定量する方法と、分解残渣そのものを粉末の状態定量する方法について行った。溶液法にはチューブ型電極、粉末法にはボート型電極を使用した。チューブ型電極の金の 1% 検出感度は 2.5×10^{-11} g, ボート型電極は 2.0×10^{-10} g であった。

溶液法は、分解残渣にフッ化水素酸を加え加圧容器内で加熱処理し、王水を加え水浴上で濃縮を 2 回繰返し、

100ml にしたのから 10 μ l づつ分取した。原子化条件は、乾燥 1 V, 10sec, 灰化 2 V, 25sec, 原子化 5 V, 10sec で測定した。粉末法は、分解残渣を乾燥し、乳鉢でよくすりつぶしたの 2 mg をボート型電極に採り、乾燥 1 V, 10sec, 灰化 2.5V, 25sec, 原子化 5.5V, 10sec で測定した。結果は Table3 に示すように非常に微量で、残渣中の金はほとんど無視し得る量であった。

Table 3 Analytical result

	Solution meth	Powder meth
Aqua regia	0.0002%	0.0001 %
Inverse aqua regia	0.0003%	0.0002 %

4 まとめ

セラミックカラー中の金の定量において、共存イオンは、カルシウムが 100 倍量の共存で負の影響を及ぼすが、含金セラミックカラーでは通常含有量が少い。亜鉛も負の影響を与えるが、カルシウムより小さい。主成分である鉛をはじめ、多量に存在するスズ、硼素はほとんど影響が認められなかった。また銀については別されるので影響はない。酸については、ポリエチレン吸入管の金の吸着のため濃度を濃くし、それと同濃度の標準液を用いて検量線を作成する必要がある。分解条件については、王水または逆王水で水浴上 2 時間分解すれば充分であることがフレイムレス原子吸光法により確認された。フレイムレス法による鉛の共存による影響は、200 倍程度共存しても影響は小さい。

最後に本実験に際し御指導戴いた名古屋市工業研究所の水野孝一氏に感謝します。

Determination of Gold in Ceramic Color by Atomic Absorption Spectrometry

Hideo KATO, Junichi HIRAMATSU*

*Nagoya Customs Laboratory, Irifune2 - 3 - 12, Minato-ku

—Received Sep. 13, 1975—