

## Ceramic colors に含まれる金及び銀の 発光分光定量

天 満 照 郎\*

**Ceramic colors** に含まれる金及び銀を発光分光分析法で同時に定量する方法を研究し、試料調製法を含めて分析操作法を確立した。**Ceramic colors** を構成する多量成分に似た組成の粉末を調製し (Table 4), これを **base** として金, 銀を添加して検量線作成用発光試料とした。

加物として食塩と黒鉛粉末を試料粉末 1 に対してそれぞれ 1, 2 の割合で加え, 内標準物質には五酸化バナジウムを用いた (Table 7)。発光条件は Table 8 に示されるが, 特に重要な点は金と銀の発光強度の違いによるトラブルを解消するため, 先ず金の測定用に強く発光させ, 乾板移動後銀の測定用に弱く発光させる操作を考案したことである (乾板移動二回撮り)。検量線 (Fig.5) は金, 銀ともほぼ直線となり, 金 0.05~1.0%, 銀 0.05~5.0% の範囲で定量可能。繰返し精度は金 0.1%, 銀 1.0% 含む試料で, 変動率として金 7 %, 銀 5 % であった。実際試料の分析に本法を適用して得られた結果は, 化学的分析法 (原子吸光法併用) で得た値とよい一致を示した (Table 9)。本法の所要時間は試料調製を含めて 2 時間 30 分である。本法は **Ceramic colors** のような複雑な組成の化学製品中の微量成分 (複数) の同時定量に応用することができ, 迅速な定量法として期待がもてる。

### 1 緒 言

セラミックカラー (**Ceramic colors**) は大きく分けて, **Body stains** (素地彩料) と **Glaze stains** (釉彩料) がある。前者は需要に限られており, 貿易商品として取扱われることは少ない。普通 **Ceramic colors** と呼ばれるものは後者であり, これは **Overglaze colors** (釉上絵付顔料) と **Underglaze colors** (釉下絵付顔料) とに分けられる。**Overglaze colors** (以下, 上絵付と呼ぶ。) は釉 (ゆう, うわぐすり) を施した陶磁器素材の上に彩色し, そのまま, または更にうすく釉がけをして, 比較的低い温度で焼成するものである。その組成は彩色素材 (**Color base**, ——金属酸化物又は金属塩化物, アルミナ, 長石, カオリン, 珪砂, その他の成分として酸化亜鉛が含まれることがある。) と融剤 (**Flux**, ホウ珪酸鉛) からなる。**Underglaze colors** (以下, 下絵付と呼ぶ。) は釉を施してない陶磁器素材の上に彩色し, その上に釉がけをして, 高温で焼成するものである。その組成は上述の彩色素材そのものの場合もあるが, 少量の媒融剤

(**Auxiliary agent**, ——長石, 葉長石, 釉剤など) 及び少量の希釈剤 (**Dilution agent**, ——カオリン, ロウ石など) を含むことが多い。**Ceramic colors** の輸入は主として英国からであり, 化粧タイル用の下絵付または上絵付が多いようである。金及び銀を含む輸入 **Ceramic colors** の定性分析 (発光分光法) の例を Table 1 に示す。これらに共通する組成は, 無亜鉛の彩色素材 (**Zincless color base**), ホウ珪酸鉛系の **Flux** などと推定される。リチウムを含むものは, 長石の代りに葉長石 (**petalite**) が加えられたものであろう。金は製品の色調をひきたたせるために加えられ, その場合銀とスズの添加は不可欠だとされている。金は 0.1% 程度, 銀及びスズはそれぞれ 0.5%~3% 添加するのが一般的だといわれる (金及びスズは塩化物として, 銀は炭酸塩の形で添加される。) <sup>1~3)</sup>。

**Ceramic colors** 中の金の定量には原子吸光法<sup>4)</sup>が最良とされている。銀の定量には重量分析法と原子吸光法の併用が一般的である。これらの方法では試料溶液の調製に問題があり, とくに銀は鉛または珪酸塩に吸着されるため回収率がよくない。一方, 発光分光分析法は精度の点で原子吸光法や重量分析法に一步譲るけれども, 金

\* 関税中央分析所 千葉県松戸市岩瀬 531

Table 1 Qualitative analysis of imported ceramic colors

Ceramic color	Color*	Au	Ag	Pb	Si	Al	B	Sn	Na	K	Li	Ca	Mg	Sr	Ba	Sb	Bi	Zn	Cd	Cu	Cr
Joseph Emery	M-1050	O	+	++	++++	+++	++	+++	+++	++	+	+	-	-	+	+	-	+	-	+	-
	5199	G	+	+	++++	+++	++	+++	+++	++	+	-	++	-	-	+	-	+	+	+	+
	D-5200	G	+	++	++++	+++	++	+++	++	+	+	-	+	-	-	-	-	+	-	+	+
Marison Mayer	P-5026	P	+	++	++++	+++	++	+++	+++	++	+	+	-	-	-	-	-	-	-	+	-
	P	P	+	++	++++	+++	++	+++	+++	++	+	-	+	-	-	-	-	-	-	+	-
Blythe	A-6251	O	+	++	++++	+++	++	+++	++	+	+	+	-	+	+	+	-	-	+	+	+
	Maroon BE1879	P	+	++	++++	+++	++	+++	++	+	+	+	-	-	-	-	-	-	+	+	+
Harshow	Pubis																				
	T-93-53	V	-	++	++++	+++	++	+++	++	+	+	-	+	-	+	-	+	-	+	+	-
	3515	V	+	++	++++	+++	++	+++	+++	++	+	-	+	-	+	-	-	+	-	+	-

\*O : orange, G : grey, P : pink, V : violet

及び銀の同時定量が可能である点に最大の長所を有する。必要とあれば、スズ、パラジウム、ロジウム、白金などの同時定量もできる。今回、Ceramic colors 中の金及び銀の発光分光定量を行うにあたり、発光用試料粉末の調製に最重点を置き、併せて発光の諸条件などについて詳細に検討した。

## 2 検討実験

### 2.1 装置及び試薬

実験に使用した装置及び試薬を Table 2 及び Table 3 に示す。

Table 2 Apparatus

Shimadzu Plane Grating Emission Spectrograph GE-340  
 Grating : 1200grooves/mm, 5000 Å Blaze, 4.8 Å/mm(1st order) Shimadzu ARL Modular Source Unit, 280000  
 DCA and ADCA, 220V, 5, 10, 15, 20, 25, 30A  
 Microphotometer : Shimadzu A-7, Log converter, LC-501  
 Ventirating tool : Shimadzu, water cooling Stallwood jet  
 Mixer : Spex mixer mill, 8000  
 Sample Stand : Shimadzu ARL, 121000

Table 3 Reagents

### Reagents

Standard base powder : Mixture of PbO,

Silica sand, dehydrated Borax, SnO<sub>2</sub>,

Kaolin or Petalite

Inner standard compds. : V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, K<sub>2</sub>CrO<sub>7</sub>, ZrO<sub>2</sub>, CuO, SnO<sub>2</sub>

Spectral buffers : NaF, BaF<sub>2</sub>, NaCl, NaNO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, CaF<sub>2</sub>, CaCO<sub>3</sub>, KCl, KNO<sub>3</sub>, Graphite powder : Hitachi HSG-P<sub>2</sub>

### Samples

Nine Products : Joseph Emery, Morison Mayer, Blythe and Harshow (UK)

### 2.2 Standard base powder

組成が複雑な調合化学製品中の微量成分の発光分光定量は、matrix の影響が大きいため極めて困難である。このような製品はあらかじめ化学的処理を行って組成を単純にし、matrix の影響を小さくするのが常道である。しかし複雑な化学処理は所要時間を長くするだけでなく、発光分光法の長所を減らすことになりかねない。

Duffendack と Wolfe<sup>5)</sup> は標準添加法で定量する試みをし、Pierce と Nachtrieb<sup>6)</sup> は改良法を提案した。筆者は彼らの方法を Ceramic colors 中の金の定量に応用し、内標準物質にクロムを用いた<sup>7)</sup>。しかし再現性は満足できるものではなかった。そこで筆者は Ceramic colors の彩色素材とほぼ同一組成のものを混合調製し、それを base にして金及び銀を添加し、検量線を作成する方法を考案した（この方法を Standard base method と名づける。）。この base は多くの輸入サンプルの組成に近似したものでなければならない。種々検討した結果、Table 4

に示すような組成のものをつくり、base とした。

Table 4 Preparation of Standard base powder

PbO	2.0g	20%
Dehydrated borax	1.8	18
Kaolin	4.0	40
SnO <sub>2</sub>	0.2	2
Silica sand	2.0	20
	10.0g	100%

→mix (Mixer mill, 30sec)

→heat (in Electric furnace, about 500°C)

→crush→powder (Mixer mill)

### 2・3 内標準物質、分析線対の選択

内標準物質として、初め酸化ジルコニウム、重クロム酸カリウムを検討したが、いずれも金及び銀を同時に満足する分析線対が得られなかった。また、ジルコニウム及びクロムは Ceramic colors の中に含まれることがあ

るため内標準物質として不適当であることがわかった。Ceramic colors 中の主要成分の鉛、アルミニウム、珪素、ホウ素なども検討の結果不適当とされた。金の分析線として 2675.95 Å, 銀は 3280.683 Å を選定し、両線の近くに適当なスペクトル線を有する元素を探索した結果、バナジウムが最適であることをつきとめた。Table 5 に示されるように、附近に妨害元素のスペクトル線がなく、しかも分析線の励起電圧 (Excitation potential, eV) と近似する線が近くに存在することがわかった。よって五酸化バナジウムを内標準物質に選定した。分析線対と

Table 5 Analytical line pairs and interfering lines(Å)

Elements Wave-length Intensity Excitation Potential(eV)

Au	I	2675.95	250R	4.63
V	I	2675.973	6	—
V	I	2675.761	12	—
V	I	2661.423	100	4.72
Sn		2661.248	100	4.86
Ag	I	3280.683	2000R	3.78
Mn		3280.756	60	5.91
Cu		3280.685	10	—
V		3279.845	20	—
Pb	II	3279.85	(10)	—
V	I	3202.381	100R	3.91

して選定されたものは次のとおりである。

Au I 2675.95 Å(250R), VI 2661.423 Å(100)

Ag I 3280.683 Å(2000R), VI 3202.381 Å(100R)

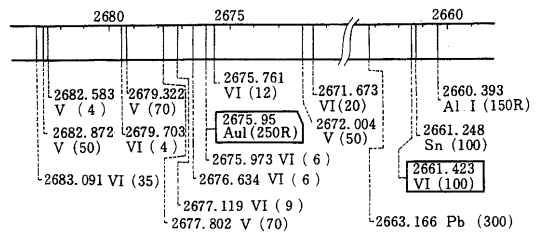


Fig.1 Analytical line pairs (Å), Au/V

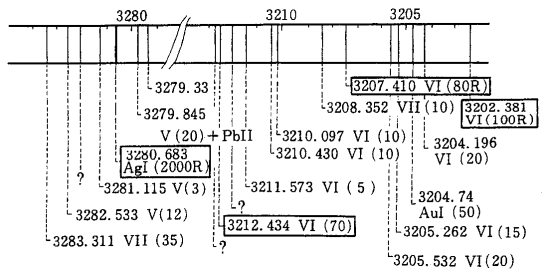


Fig.2 Analytical line pairs (Å), Ag/V

これらの分析線対の近傍のスペクトルを Fig.1 及び Fig.2 に示す。Fig.1 において金の分析線と重なってバナジウムの弱い線が存在するが、後述の予備放電をじゅう分とすることにより妨害を除きうる。Fig.2 においてバナジウムの線として適当な3つが存在するが、検討の結果 3202.381 Å が最適であることがわかった。

### 2・4 発光用添加剤の検討

添加剤は発光過程において発光焰を安定にし、バックグラウンドを低く抑えるために加えられる。微量の目的元素のスペクトルを増感するために加えられることもあるが、今回は金、銀ともに増感の必要はなかった。添加剤の効果を Table 6 に示す。化合物、黒鉛粉末及び試料粉末 (Standard base powder に金 0.1%, 銀 1.0% を含ませたもの) の混合割合は 1 : 2 : 1 とし、アルゴンガスの流量は 1 l/分とした。この結果、塩化ナトリウム、塩化カリウム、フッ化ナトリウム、フッ化バリウムなどが添加物として適していることが明らかとなった。発光過程における焰の安定性も上記化合物のいずれもが優れていた。今回は塩化ナトリウムを採用することに決めた。

た。

Table 6 Examination of spectral buffers

Compds. + graphite (1 + 2)	Condition of flame	Condition of sample	S/N values* Au, 2675Å	Ag, 3280Å
no	×	×	ND	ND
graphite	×	×	ND	ND
NaNO <sub>3</sub>	×	○	6.1	3.0
KNO <sub>3</sub>	×	○	6.7	2.7
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	△	△	6.4	2.5
CaCO <sub>3</sub>	△	△	7.0	2.6
BaF <sub>2</sub>	○	○	14.5	8.1
NaF	○	○	17.2	8.4
CaF <sub>2</sub>	○	○	14.0	7.9
NaCl	○	○	19.2	8.2
KCl	○	○	19.4	7.9

\*JBG/JA, Au : 0.1%, Ag : 1.0%

○ : good, △ : partly good, × : bad

## 2・5 妨害元素とアルゴンガスの効果

シリカが共存すると金のスペクトル線は弱くなる。従来はシリカをフッ化水素酸で処理して揮散させ、その影響をとり除くことが奨められた。しかし、アルゴンガス雰囲気中で発光させるとシリカが共存しても金のスペクトル線の強度に影響を与えないことがわかった。Fig. 3に示すように、アルゴンガスはバックグラウンドを低く

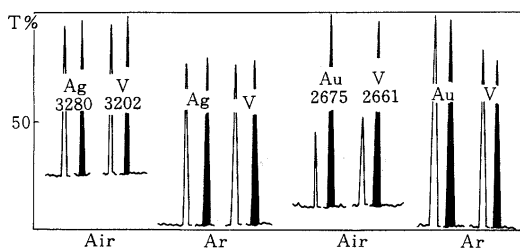


Fig.3 Influence of SiO<sub>2</sub> and effect ventirating gas ▲ : without SiO<sub>2</sub>, Ar : 1l/min, Au : 0.1%, Ag : 1.0%

抑えるだけでなく、目的元素のスペクトル線の強度を著しく大きくするのに役立っている。Strasheim ら<sup>8)</sup>は鉱石中の金の発光分光定量のさい、アルゴンガスと酸素

の1対1混合ガスを使用してよい結果を得ている。酸素の導入は微量の金を増感するといわれるが、筆者はアルゴンだけでじゅう分であることを確認した。

## 2・6 強度・時間曲線

乾板スライド法により強度・時間曲線を描いた (Fig.4)。金0.1%、銀1%を含むStandard base powder をサンプルとし後述の処方 (Table 7) で作成した粉末を黒鉛電極に詰め、黒鉛対極との間で DC アーク 10A の発光を行った。乾板スライドは10秒露光、5秒遮蔽 (この間に乾板をスライドする) とし、205秒間行った。Fig.4から、金 2675.95 Å とバナジウム 2661.423 Å 及び銀 3280.683 Å とバナジウム 3202.381 Å の各線対は、それぞれ極めて追隨性がよいことがわかる。バナジウム 2661 Å の近くにあるスズ 2661.248 Å の線は70秒で完全に消滅することがわかった (DC15A で発光させると50秒で消滅する。)。銀の強度・時間曲線には3段フィルターの4%透過、金は20%透過のスペクトル線を利用した。

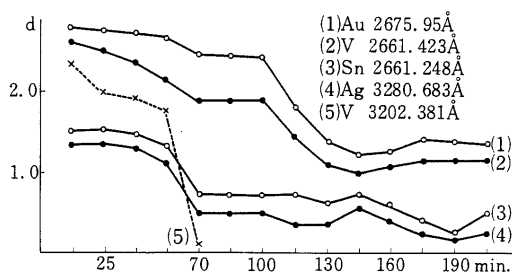


Fig.4 Intensity-discharging time curves

## 2・7 その他の検討事項

電極孔の深さはやや深め (4.5mm) とし、対電極の先端頂角は 30° とした。電極孔が浅いと試料粉末の散逸が大きく予備放電後の銀のスペクトル線強度を弱める。

対電極頂角は 90°, 60° の場合、発光過程で焰の安定に欠けるきらいがある。電極間隔 (Analytical gap) は3mmが適当で、スリットは18μが適当であった。またアルゴンガスの流量は1l/minが最適であった。

## 3 実験操作及び結果

以上の検討実験を経て、以下の実験操作法を確立した。まずサンプルの調製法と測定のスキムをTable7に示す。

次に発光条件をTable8に示す。実際の手順を簡単に記すと次のようになる。黒鉛電極に発光用試料をタッピ

Table 7 Scheme of determination of  
Au and Ag in ceramic colors

Sample (or Standard base pdr.)	1.0g	} mixing (Mier mill 30min.)
Graphite	2.0g	
NaCl	1.0g	
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.5g	
→ Emission (Plane Grating Spectrograph)		
→ Measurement (Microphotometer)		

ング法で詰め、対極との間で先ず 15A (DC アーク) 60 秒間予備放電を行い、露光は 30 秒とする。これを金定量に供する。乾板をスライドしたのち、ひきつづき 10A で 20 秒間予備放電を行い、露光は 10 秒とする。これを銀定量に供する。写真乾板は Eastman kodak SA-1、現像液は D19 (20°C, 4 分間) である。金のスペクトル線強度に比べて銀は著しく強いので、上記のように 2 回に分けて発光、撮影する必要がある。2 回目の発光は、ひきつづき直ちに行うとよい結果が得られる。この方法を「乾板移動二回撮り (Different excitation method)」と呼ぶことにする。

Table 8 Experimental conditions

Source condition	Exciting source : DC arc Current : 15amp(Au), 10amp(Ag) Preburning time : 60sec(Au), 20sec(Ag)
Spectrographic condition	Analytical gap : 3mm Exposure time : 30sec(Au), 10 sec(Ag) Slit width : 18μ Step fiter : 3 steps(4, 20, and 100%)
Microphotometer condition	Scanning speed : 0.5mm/min. Chart speed : 20mm/min. Log converter : 0-1, 0-2 or 1-2

検量線の例を Fig.5 に示す。金は 0.05~1.0%, 銀は 0.05~5% の範囲でほぼ直線となる。金 0.1%, 銀 1.0% を含む Standard base powder について繰返し精度を求めた結果、変動率として金は 7%, 銀は 5% 程度で、粉末発光分光定量としては満足できる数値が得られた。

実際試料 (英国から輸入された Ceramic colors) 9 種について分析した結果を Table9 に示す。対照値は、金の定量を原子吸光法、銀の定量を重量分析法と原子吸

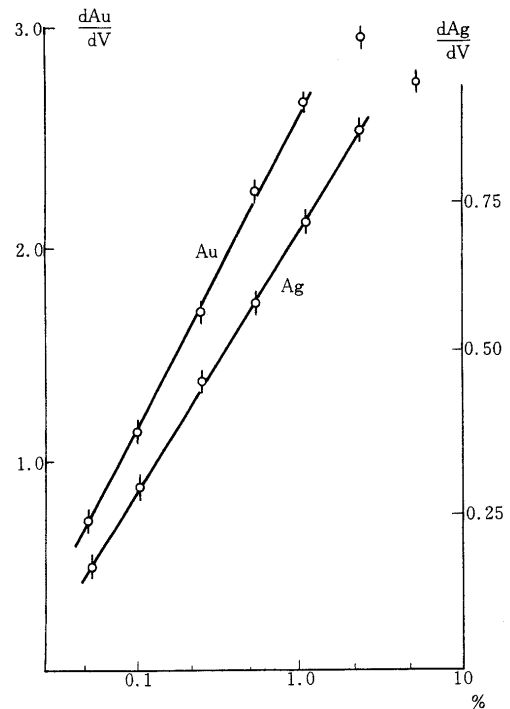


Fig.5 Working curves

光法との併用で求めたものである。発光分光法で得られた値とかなりよく一致している。

本法の所要時間は約 2 時間半、化学分析法の半分以下である。

Table 9 Determination of Au and Ag in ceramic colors, (%)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Au(1)	0.09	0.08	0.10	0.15	0.16	0.15	0.14	0.15	0.15
Au(2)	0.12	0.10	0.11	0.14	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
Ag(1)	2.0	1.0	1.0	2.1	2.1	2.0	3.3	3.2	1.9
Ag(2)	2.20	1.11	1.13	2.20	2.06	2.22	3.45	3.40	2.01

Sample : Ceramic colors imported from UK

Au(1), Ag(1) : present method

Au(2) : Atomic Absorption method

Ag(2) : gravimetric method

#### 4 考 察

発光分光定量法は極めて多くの要素 (試料調製から分析条件までを含めて) から成り立ち、個々の要素が互い

に干渉し合うため、最良の分析操作法を確立するには多大の日時と労力を必要とする。長年に亘る先人の経験の蓄積をもとに大体の道筋をつくることはできるが、試行錯誤の手さぐりが依然として幅をきかす分野である。

**Ceramic colors** のような複雑な組成の化学製品を分析対象にすることは一見無謀とうつつかもしれない。しかし、新しい方法の導入で分析は可能になった。すなわち、**Standard base method** と **Different excitation method** である。前者は原試料の **matrix** に似た組成の粉末を基体することにより、**matrix** の影響を避け、検量線の作成を可能にした。後者は金と銀の発光強度の違い

によるトラブルを解消した。この二つが今回の研究の最重点項目である。これらの応用によって複雑な組成の化学製品中の微量成分（複数）を同時に定量することが可能になるものと期待される。

本研究を行うに当り種々有益な助言を与えられた工業技術院・地質調査所の貴志晴雄博士に深謝する。また、貴重な試料を多数恵送され、文献及び資料を教示された名古屋税関輸入部審査官の平松鋡一氏に感謝の意を表する。

(本研究の一部を第24回日本分析化学会年会で講演した。)

## 文 献

- 1) 素木洋一；“釉とその顔料”（技報堂）1968.
- 2) 宮川愛太郎；“陶磁器釉薬”（共立）1971.
- 3) 窯業協会編；“窯業工学ハンドブック” 新版（技報堂）1967.
- 4) 加藤英夫，平松鋡一；本誌 16, 57, 1976.
- 5) O. S. Duffendack, R. A. Wolfe ; *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 10, 161(1938).
- 6) W. C. Pierce, N. H. Nachtrieb ; *ibid*, 13, 774(1941).
- 7) 天満照郎；第11回税関分析研究発表会要旨集，(1975).
- 8) A. Strasheim, J. Van Wamelen ; *J. S. Afr. Chem. Inst.*, 15(2), 60~65, 1962.

## Emission Spectrographic Method for the Simultaneous Determination of Gold and Silver In Ceramic Colors

Teruo TEMMA\*

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

A spectrochemical method of simultaneous determination of gold and silver in Ceramic colors has been investigated. So called “the standard base powder” is prepared as shown Table 4. This powder is important as the base for making of the working curves. The spectro buffer(a mixture of NaCl and graphite powder)and the inner standard compound( $V_2O_5$ )are added in the powder and mixed(Table 7).

An important thing is that how to excite the sample powder. As the spectral line intensity of silver is much stronger than that of gold, the sample powder must be excited twice, at first excite the sample on a strong current and exposure long time (for Au), after moving the plate continuously excite it on a weak current and exposure short time (for Ag). This is named “the different excitation method” (Table 8).

The working curves (Fig. 5) are satisfactory and adequate to estimate amounts of gold and silver in ceramic colors. The repeatability is also good, the coefficient of variation is 7% for gold and 5% for silver. Results of analysis of practical products (9 samples of ceramic colors imported from the UK) obtained by the present method have a good coincidence with the results obtained by the chemical and

atomic absorption spectrophotometric method (Table 9).

It is expected that this method is applicable widely for analysis of some chemical products consisting of many components such as ceramic colors.

—Received Sep.13, 1975—