

原子吸光法による環境試料中の貴金属類の高感度定量法および  
未利用資源を用いた重金属類の分離濃縮

日大生産工 ○新井 信正  
南澤 宏明

1. 緒言

天然に存在する Au(III)や Ag(I)などの貴金属類は極微量であり、原子吸光法はこれらの有効な分析方法の一つであるが、固相抽出や共沈、浮選などの予備濃縮操作を測定前に実施することでより高感度な分析が可能になる。水中の金属イオンをキレート試薬などによりキレート錯体やイオン対化合物として有機溶媒に抽出分離する溶媒抽出法は迅速性や操作性に優れた予備濃縮操作の一つであるが、有機溶媒を使用するなどの理由から最近ではあまり利用されなくなってきた。抽出系を予備濃縮操作とする方法として有機溶媒の代わりにポリエチレングリコールなどを用いる水性二相系抽出が注目されはじめているが、溶媒抽出法も使用する有機溶媒の少量化や適切な廃棄処理を行えばまだまだ有効な予備濃縮操作として利用することができる。

本報告では Fe(II)の比色定量試薬として広く用いられている 2,4,6-トリ-2-ピリジル-1,3,5-トリアジン(TPTZ)を抽出試薬として用いる水中の極微量 Au(III)および Ag(I) の溶媒抽出-原子吸光分析について検討を行い、良好な結果が得られたので、これらの抽出条件および実試料への適用結果について述べる。

また、その一方では環境汚染とその修復、省エネルギーやリサイクルを含めた資源の再利用がかつての無軌道であった高度成長期の開発のつげとして我々人類の大きな命題となっている。

本研究のもう一つの大きな目的は代表的なバ

イオマスとして注目されているキチンやその誘導体であるキトサン、茶殻やビール粕殻などの植物系廃棄物、さらには、粘土や天然ゼオライトなどの無機系未利用資源の有効利用である。本報告では植物系廃棄物や粘土化合物に種々の化学処理を施した新規な吸着体を調製し、それらを用いて Pb(II)や Cd(II)などの有害金属類の除去について検討した結果についても述べる。

2. TPTZ を用いる微量 Au(III)および Ag(I)の  
溶媒抽出-原子吸光分析

Au(III)や Ag(I)を Fe(II)の比色定量試薬と知られる 2,4,6-トリ-2-ピリジル-1,3,5-トリアジン(TPTZ)と反応させて錯体を生成させ、ニトロベンゼンなどの有機溶媒に抽出後、フレイム原子吸光法により定量する方法について検討を行った。

① 定量操作

Au(III)  $\leq 10.0 \mu\text{g}$ , Ag(I)  $\leq 2.5 \mu\text{g}$  を含む試料溶液 200ml に  $10^{-2} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  TPTZ: 2.0ml を加える (Ag(I) の場合はさらに  $1 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  NaClO<sub>4</sub>: 2.0ml を加える)。溶液を所定の pH(Au(III): 1.5, Ag(I): 3.0) に調整後、分液漏斗に抽溶媒であるニトロベンゼン: 5.0ml を加え、振とう機で約5分間振り混ぜる。しばらく静置後、水相と有機相を分離し、有機相に抽出された Au(III)および Ag(I) をそれぞれの測定波長 (Au: 242.8nm, Ag: 328.1nm) で原子吸光法により測定する。なお、から試験溶液についても同様

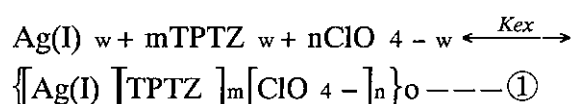
に操作し、結果を補正した。得られた定量方法による定量下限はそれぞれ Au(Ⅲ): 2.5ppb, Ag(I): 0.25ppb であった(S / N = 3)。また, Au(Ⅲ): 5.0 μg, Ag(I): 1.5 μg を別々に含む試料溶液(200ml)についての本法での相対標準偏差(n=8)はそれぞれ 2.1%, 1.3%であった。

## ② 抽出条件の検討

Cu(Ⅱ)などの多くの金属イオンは TPTZ と錯体を生成し、過塩素酸イオンを対イオンとしてニトロベンゼンに抽出される。Ag(I)も同様の傾向を示したが、Au(Ⅲ)は過塩素酸イオンの存在無しでも良好にニトロベンゼンに抽出された。ニトロベンゼン以外には MIBK(メチルイソブチルケトン)にも抽出されるが、水への溶解度が大きく抽出後の溶媒量が増える、水より比重が軽いため水相との分離に時間がかかるなどの問題点を有するため本操作ではニトロベンゼンを抽出溶媒とした。

## ③ 平衡定数

Ag(I)および Au(Ⅲ)の抽出錯体の結合モル比を連続変化法および平衡移動法により求めたところ、Ag(I): TPTZ: ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> = 1: 1: 1, Au(Ⅲ): TPTZ = 1: 2であった。ここで、Ag(I)の抽出平衡を①式のように考えると、抽出定数(K<sub>ex</sub>)および分配比(D)はそれぞれ②、③式のようになる。



$$K_{ex} = \frac{\{\text{Ag(I)}[\text{TPTZ}]_m[\text{ClO}_4^-]_n\}_o}{[\text{Ag(I)}]_w [\text{TPTZ}]_w^m [\text{ClO}_4^-]_w^n} \quad \text{--- ②}$$

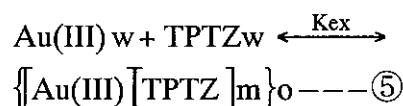
$$D = \frac{\{\text{Ag(I)}[\text{TPTZ}]_m[\text{ClO}_4^-]_n\}_o}{[\text{Ag(I)}]_w} \quad \text{--- ③}$$

②式を③式に代入して整理し、両辺の対数をとると次の④式が得られる。

$$\log \frac{D}{[\text{ClO}_4^-]_w^n} = \log K_{ex} + m \log [\text{TPTZ}]_w \quad \text{--- ④}$$

なお、この式における m および n は前述のようにそれぞれ、m=1, n=1 である。そこで、④式に従い、Ag(I)錯体の抽出定数(K<sub>ex</sub>)を求めた。実験は水相と有機相の体積比を1:1とし、Ag(I)濃度、NaClO<sub>4</sub>濃度をそれぞれ 2.78 × 10<sup>-6</sup> mol·dm<sup>-3</sup>, 0.1<sup>-6</sup> mol·dm<sup>-3</sup>と一定にした。その後、TPTZ濃度を変化させ、生成するAg(I)錯体をニトロベンゼンに抽出し、有機相中の Ag の吸光度を測定した。なお、イオン強度は KNO<sub>3</sub>を用いて 0.2 に調整した。

同様に、Au(Ⅲ)の抽出平衡を⑤式のように考え、前述の Ag(I)と同じように式を展開していくと、④式は⑥式のように示される。そこで、Au(Ⅲ)濃度を 5.08 × 10<sup>-6</sup> mol·dm<sup>-3</sup>と一定にして、NaCl<sub>4</sub>無添加で TPTZ 濃度を変化させ、Ag(I)と同様に実験を行い、Ag(I)錯体の抽出定数(K<sub>ex</sub>)を求めた。



$$\log D = \log K_{ex} + m \log [\text{TPTZ}]_w \quad (m=2) \quad \text{--- ⑥}$$

その結果、Ag(I)錯体および Au(Ⅲ)錯体の抽出定数はそれぞれ、1.58 × 10<sup>5</sup>, 2.60 × 10<sup>5</sup>であった。

## ④ 実試料への応用

本法を実際の水試料に適用する前に一般的な陽イオンおよび陰イオンの影響について検討を行った後、②の定量操作に従い、河川水、湖沼水、井戸水などの天然水やメッキ工場など廃水に含まれる微量 Au(Ⅲ)および Ag(I)を行った。その結果を Table.1 に記す。河川水などの天然水から Au(Ⅲ)および Ag(I)は認められなかったが、メッキ工場廃液からは極微量の Au(Ⅲ)および Ag(I)が確認できた。また、いずれの水試料についても標準添加法による回収率も良好であった。これらの結果より、本法はこのような水試料中の極微量 Au(Ⅲ)および Ag(I)の定量法として十分適応できるものと考えられる。

Table 1 Determination of Au(III) and Ag(I) in water samples

Sample	Ag(I)			Au(III)		
	added ( $\mu\text{g}$ )	found ( $\mu\text{g}$ )	recovery (%)	added ( $\mu\text{g}$ )	found ( $\mu\text{g}$ )	recovery (%)
River water (Kitakamigawa, Iwate-pref.)	- 0.5 1.0	N.D. 0.52 1.00	- 103.0 100.0	- 1.0 5.0	N.D. 1.0 5.0	- 100.0 100.0
Lake water (Nojiri-ko, Nagano-pref.)	- 0.5 1.0	N.D. 0.51 1.00	- 102.0 100.0	- 1.0 5.0	N.D. 1.1 5	- 108.0 100.0
Well water (Shounan, Chiba-pref.)	- 0.5 1.0	N.D. 0.48 0.97	- 97.0 100.0	- 1.0 5.0	N.D. 0.9 4.8	- 94.0 96.0
Experimental wastewater (Mimomi campos)	- 0.5 1.0	N.D. 0.52 1.03	- 103.0 103.0	- 1.0 5.0	N.D. 1.1 5.1	- 108.0 102.1
Plating factory wastewater (A company)	- 0.5 1.0	N.D. 0.52 0.98	- 103.0 99.0	- 1.0 5.0	0.8 1.7 5.9	- 94.4 101.7
Plating factory wastewater (A company)	- 0.5 1.0	0.11 0.61 1.09	- 100.0 98.7	- 1.0 5.0	2.5 3.7 7.6	- 105.7 101.3

N.D.  $\leq 0.05 \mu\text{g Ag(I)} / 200 \text{ cm}^3$  N.D.  $\leq 0.5 \mu\text{g Au(III)} / 200 \text{ cm}^3$

### 3. コーヒー殻による重金属類の吸着

コーヒーは世界中で嗜好されている飲料で、廃棄されているコーヒー殻も膨大な量になる。コーヒー殻による Cu(II)の吸着能は未抽出物に比べて抽出物の方が優れていることは昨年報告した。

今回は有害重金属イオンの代表である Cd(II)の吸着能について検討した結果を述べる。まずはじめに、コーヒー殻と市販されている種々の吸着剤の吸着量について検討した。その結果、コーヒー殻の吸着量は他の吸着剤との大きな違いは認められなかった(Table 2)。また、コーヒー豆の

Table 3 Adsorption capacities of heavy metals ion for the various adsorbents

Adsorbents	Amount adsorbed (mg/g)*	
	Cu(II) ion	Cd(II) ion
Blend Coffee	2	1.85
Zelite	208	1.83
Activated carbon	207	1.74
Chitin	175	0.84
Chitosan	21	1.91
Celite	0.81	1.03

\* At 180 min after adsorption experiments.

種類および焙煎の違いによる吸着量の違いについても検討したがその差は殆ど認められなかった(Table 3)。これらの結果から、多量に廃棄されるコーヒー殻は市販されている種々の吸着剤と同様の重金属除去能を有するため、その有効利用が大いに期待できる。コーヒー殻の優れた重金属能は多孔体構造および種々の官能基の存在に大いに起因しているものと考えられる。

Table 2 Adsorption capacities of Cu(II) or Cd(II) ion for the various coffees

Coffee beans	Cu(II)				
	Amount adsorbed (mg/g)*				
	Light	Medium	City	Full city	French
Brazil	1.88	2.01	1.82	2.02	1.86
Columbia	1.82	1.91	1.92	1.88	1.82
Guatemala	1.92	1.71	1.78	1.86	1.86
Indonesia	1.82	1.82	1.82	1.96	1.88

Coffee beans	Cd(II)				
	Amount adsorbed (mg/g)*				
	Light	Medium	City	Full city	French
Brazil	1.84	1.94	1.93	1.88	1.86
Columbia	1.82	1.82	1.84	1.82	1.94
Guatemala	1.94	1.91	1.88	1.92	1.98
Indonesia	1.88	1.88	1.93	1.91	1.96

\*At 180 min after adsorption experiments.

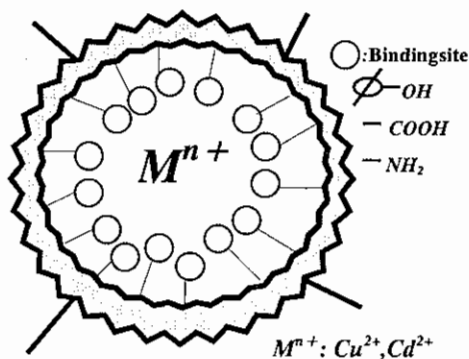
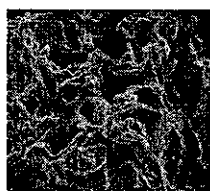
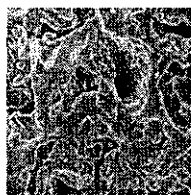


Fig.4 Coffee cell



Light roast



French roast

Dried coffee beans

Fig.1 SEM photograph

#### 4. 植物系廃棄物による有害金属の除去

キチンおよびキトサンは優れた金属吸着能を有することが知られているが、類似の構造を有するセルロースも同様の性質を有している。ここでは、産業廃棄物として食品工場等から大量に廃棄されるビール粕、緑茶粕、ウーロン茶粕などの植物系廃棄物に注目した。これらはセルロースを主構造としており、天然植物類を種々の方法で加工や抽出をした後の廃棄物である。そのため、金属吸着能が期待できるが、多くの不純物を含んでいるため、微量金属を吸着濃縮後の溶離法または直接法による原子吸光分析は困難である。しかし、これら植物系廃棄物の有する金属吸着能を有害金属類の除去に応用することは容易である。そこで、本研究では植物系廃棄物にリン酸、キトサンなどの簡易な化学処理を行い、より優れた金属吸着能を有する有害金属除去剤の調製を目的とし、さらに、得られた除去剤の金属吸着における諸条件について検討を行った。本研究は今まで廃棄されていた未利用資源に新たな付加価値を見出すものであり、しかも、資源の乏しい我が国にとっても資源の有効利用という点で有効であると考えられる。

植物系廃棄物のリン酸処理はジメチルホルムアミドと尿素の存在下でオルトリン酸を用いて行った。また、キトサン処理および NaCl 処理はそれぞれの水溶液に植物系廃棄物を入れて調製した。その結果、いずれの植物系廃棄物もリン酸処理で金属吸着能は低下したものの、その他の化学処理で金属吸着能は向上した。また、希薄硝酸を用

いて吸着した金属イオンの溶離についても検討を行った。その結果、40%程度の溶離しか認められず、金属イオンはこれら化学処理植物系廃棄物に強固に吸着されることがわかった。

#### 5. 無機系未利用資源による有害金属の除去

クリロプチロライトなどを含む天然ゼオライトやカオリンなどの粘土鉱物がイオン交換能を有していることは以前から知られているが、実際にはそれほど利用されていないのが現状である。それは、これらがアルミノケイ酸塩を主成分としているために酸や塩基に不安定で、しかも、粒度が細かいためにイオン交換体としての操作が困難であるなどの理由が考えられる。そこで、ここではこれら無機系未利用資源をアルギン酸を用いてビーズ状にすることで、安価で、しかも操作性に優れた無機系イオン交換体調製し、これらを用いた有害金属類の除去に関する基礎的検討を行った。アルギン酸を用いたビーズ状吸着体は以下の方法によって調製した。一定量の天然ゼオライトや粘土化合物を含む懸濁液にアルギン酸ナトリウム水溶液を加え、均一になるように混合する。この混合溶液を塩化カルシウム水溶液に滴下して無機系化合物のゲル状ビーズを生成させる。得られたゲル状ビーズは水洗後、低温で24時間程度乾燥させ、さらに真空乾燥して試料とした。これらゲル状ビーズを用いて、代表的な有害金属である Pb(II) の吸着について検討した。天然ゼオライトおよびペントナイトなどの粘土化合物はそのままの状態では塩基性になると吸着能が低下したが、得られた粘土ビーズでは塩基性領域からのも Pb(II) を良好に吸着することが可能となった。

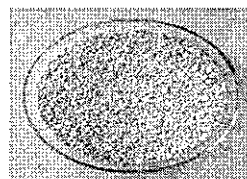


Fig.2 Kaolin bead