

メタル炉原子吸光法による高純度亜鉛中の銅、鉛及びカドミウムの定量

札川紀子[Ⓐ]， 日置昭治， 久保田正明， 川瀬 晃*

(1986 年 3 月 20 日受理)

メタル炉 AAS によって高純度亜鉛中の銅、鉛、カドミウムの定量を行った。共存物質からの分離及び濃縮を考慮して、銅はバソクプロイン-クロロホルム抽出法、鉛はピロリジンジチオカルバミン酸アンモニウム-*m*-キシレン抽出法を用い定量を行った。カドミウムについては酸分解した 0.05 mol l^{-1} の過塩素酸溶液として、直接定量を行う“炉中標準添加法”で定量を行った。灰化、原子化操作時の温度、シースガスの流量、酸濃度、妨害元素の影響などの検討を行い定量条件の設定を行った。この結果を用いて高純度亜鉛中の銅、鉛及びカドミウムの定量に応用し良好な結果を得た。

1 緒 言

化学分析に用いられる標準液は不純物の含有量が極めて少なく、主成分の純度が明確に定められた高純度の物質で調製されたものでなければならない。

現在標準液として多種類のものが市販されているが、その濃度の正確さは必ずしも明確ではない。標準液は化学分析における基準として社会的にも重要である。

標準液の濃度の正確さを保証するため、トレーサビリティ体系に準拠した認証標準液を市販する体制を定め、現在製造市販され、その種類も増加しつつある。このトレーサビリティ体系において、標準液は高純度の亜鉛を基準物質として選び、JIS が制定された。このため当研究所では高純度金属中の不純物の定量について検討を行ってきた。今回は基準物質である高純度亜鉛中の主な不純物である銅、鉛、カドミウムについて、正確な分析法の検討を行った。

微量元素の定量法には黒鉛炉 AAS が一般的で感度の高い方法であるが、微量成分を抽出分離した有機溶媒に溶解した試料では炉材内に染み込み、分析精度の低下の原因となるので、タングステン炉を用いた AAS で定量した。

カドミウムは亜鉛と原子化温度が異なるため、酸分解した試料を直接フレイムレス AAS で定量ができる。共存する亜鉛の影響は炉中標準添加法¹⁾²⁾を用いて補正を

行った。しかし銅、鉛については直接法では正確な定量値が得られなかったため、銅はバソクプロイン-クロロホルム抽出法、鉛はピロリジンジチオカルバミン酸アンモニウム (APDC)-*m*-キシレン抽出法を用いてそれぞれ抽出分離した。

2 装置と試薬

AAS 装置はセイコー電子工業製 SAS-725S 型、フレイムレスアトマイザー SAS-704 型を用いた。

シグナルは自作の積分計、ピーク計³⁾で測定した。

時間-吸光度曲線は 10 ビットのランジェントメモリーを内蔵した日本電子科学製ストレージレコーダー S-228 型を用い記録した。

原子化時の炉の温度測定は、千野製作所製 IR-P 型放射温度計 ($\pm 2\%$) を用いた。吸光度シグナル及び炉の到達最高温度はオシロスコープでモニターした。

原子化炉は純度 99.9% 以上のタングステンを用いた。ボート型炉で約 $20 \mu\text{l}$ の試料が分析可能である。

吸光度測定には、乾燥 130°C で 24~30 秒間、灰化 $180\sim 270^\circ\text{C}$ で 12 秒間を行った後、 $2230\sim 2300^\circ\text{C}$ の温度で 1~2 秒間原子化を行い、同時バックグラウンド補正を行ってシグナルを測定した。

シースガスとしてアルゴン (流量 5 l min^{-1}) 及び水素 (流量 0.8 l min^{-1}) を用いた。吸光度の測定波長は、銅 324.7 nm 、鉛 283.3 nm 、カドミウム 228.8 nm を用いた。

銅、鉛、カドミウムの標準液は、それぞれの高純度金属を硝酸、過塩素酸加熱溶解し、白煙処理を行った後、約 0.05 mol l^{-1} 過塩素酸溶液とし原液とした。原液は使用時に約 0.05 mol l^{-1} 過塩素酸溶液で希釈した。

硝酸、塩酸は蒸留精製したものを用い、過塩素酸は精密分析用を使用した。銅のために塩酸ヒドロキシルアン

* 工業技術院化学技術研究所：305 茨城県筑波郡谷田部町東 1-1

モニウム溶液及び酢酸ナトリウム溶液は、バソクプロイン-クロロホルムで数回抽出を行い精製した。鉛定量用のクエン酸アンモニウム溶液は APDC-*m*-キシレンで数回抽出し精製したものをを用いた。

分析に使用した試料は、高純度金属亜鉛（住友金属鉱山製 99.99%）、NBS SRM 683 の 2 種類を用いた。

銅-バソクプロイン-クロロホルム溶液及び鉛-APDC-*m*-キシレン溶液は 5.2 に述べる方法で調製したものをを用いた。

3 定量条件

3.1 灰化温度

試料溶液として、銅はバソクプロイン-クロロホルムで抽出した溶液、鉛は APDC-*m*-キシレンで抽出した溶液、カドミウムは 0.05 mol l⁻¹ 過塩素酸溶液をそれぞれ 20 μl 採取して灰化条件の吸光度に及ぼす影響を検討した。なお原子化温度（到達最高温度）は銅：2300°C、鉛：2250°C、カドミウム：2250°C とした。又乾燥温度と時間とは銅、鉛は 130°C で 24 秒、カドミウムは 130°C で 30 秒が最適であり、これらの条件を用いた。

灰化操作は時間を 12 秒とし、灰化温度を 115°C から 450°C まで変化させた後、原子化を行って温度と吸光度（積分値及びピーク値）との関係を調べた。銅、カドミウムは 180°C、鉛は 270°C における積分吸光度を 1 として各温度における吸光度を規格化しこの結果を Fig. 1 に示した。灰化温度が 180°C 以上になると銅の吸光度は徐々に減少する傾向を示した。鉛は 270°C から 360°C 間は吸光度は一定値を示しているが、この温度より低温でも、高温でも吸光度の減少が認められた。

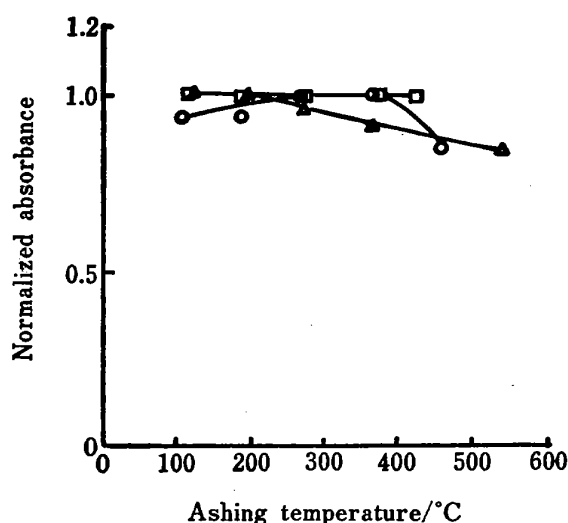


Fig. 1 Effect of ashing temperature on integrated absorbance

△: Cu 0.4 ng bathocuproine-CHCl₃, ○: Pb 1 ng APDC-*m*-xylene, □: Cd 0.2 ng aqueous solution-HClO₄

又カドミウムは 115°C から 450°C 間では吸光度の変化は認められなかった。以上の検討結果から、灰化温度は銅、カドミウムは 180°C、鉛は 270°C とした。

3.2 原子化温度

乾燥、灰化温度を 3.1 に述べた条件に設定し、原子化時間を 2 秒としたときの原子化時の炉の最高温度と吸光度（積分値及びピーク値）との関係を求め最適条件の決定を行った。この結果を Fig. 2 に示した。3 元素ともに原子化温度が高くなるに従って吸光度のピーク値は高くなるが、積分値⁴⁾は逆に減少する傾向を示している。吸光度シグナルの再現性と炉の寿命とを考慮して原子化温度は、銅 2300°C、鉛 2250°C、カドミウム 2250°C とした。この条件では吸光度の極大が現れる時間は、銅 430 ms、鉛 428 ms、カドミウムは 230 ms にあり、吸光度シグナルは、銅、鉛は 800 ms、カドミウムは 600 ms でほとんど消滅するので原子化時間は 1 秒に設定した。

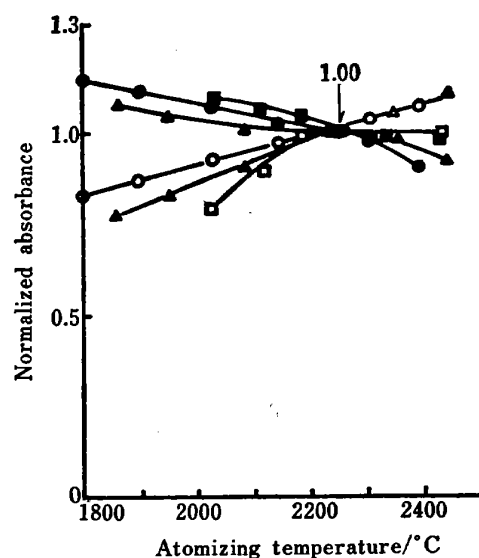


Fig. 2 Effect of atomization temperature on absorbance

○●: Pb 1 ng APDC-*m*-xylene; □■: Cd 0.2 ng, 0.05 M HClO₄; △▲: Cu 0.4 ng bathocuproine-CHCl₃; ●■▲: integrated absorbance; ○□△: peak height absorbance; Absorbance: normalized to atomizing temperature 2250 °C

3.3 シースガス

メタル炉の酸化を防ぐ目的でアルゴンを、更に還元雰囲気とし試料の原子化を助けるため水素を混合している。水素は熱伝導性がよく、水素量が多くなると炉の温度を低下させるため混合比を一定に保つ必要がある。水

素混合比を決めるためアルゴン流量を 5 l min^{-1} とし、水素流量を 0.05 l min^{-1} から 1.1 l min^{-1} まで変化させた場合の積分吸光度の変化を測定し Fig. 3 に示した。銅、鉛は 0.4 l min^{-1} 以上の水素量を必要とするが、カドミウムは多量には必要としない。以上の検討結果から炉の寿命を考慮して、3 元素ともに水素流量を 0.8 l min^{-1} とした。

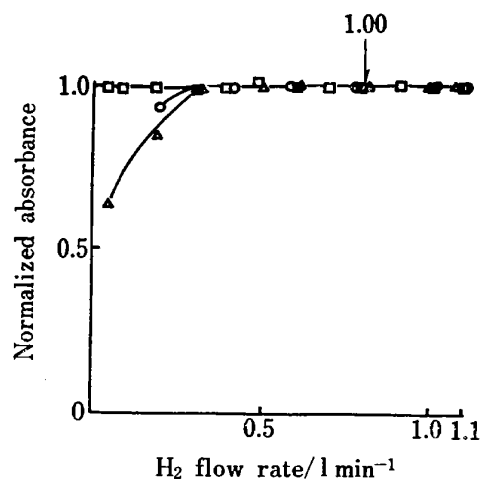


Fig. 3 Effect of hydrogen flow rate on integrated absorbance

○: Pb 1 ng APDC-*m*-xylene; □: Cd 0.2 ng, 0.05 M HClO_4 ; △: Cu 0.4 ng bathocuproine- CHCl_3 ; Ar: 5 l min^{-1} ; Absorbance: normalized to H_2 0.8 l min^{-1}

4 妨害元素及び酸濃度の影響

4.1 妨害元素

実際試料では主成分である亜鉛の妨害が予想される。5 の実際試料への応用に示した方法によると、測定時における目的元素の量の予想値と亜鉛の量 ($10 \mu\text{l}$ 中) は、銅 0.2 ng : 亜鉛 $500 \mu\text{g}$, 鉛 0.6 ng : 亜鉛 $80 \mu\text{g}$, カドミウム 0.015 ng : 亜鉛 $10 \mu\text{g}$ である。

カドミウムは銅、鉛に比較し測定時における亜鉛の含有量が少ないことと、亜鉛との原子化時間の差を用いると、それぞれの吸光度シグナルは分離できるので (Fig. 4), カドミウムは炉中標準添加法で直接定量が可能であった。しかし、銅、鉛については直接定量は困難であった。そのため銅、鉛については溶媒抽出法を用いた。銅の場合、抽出時の亜鉛含有量は 50 mg であり 1 回目の抽出率は 60% 以下であった。抽出操作を繰り返すことは、操作上不便であること、又汚染することをも考慮して標準添加-抽出法を用いた。鉛については、亜鉛 $100 \mu\text{g}$ 含有量の場合クエン酸アンモニウム共存下での抽出

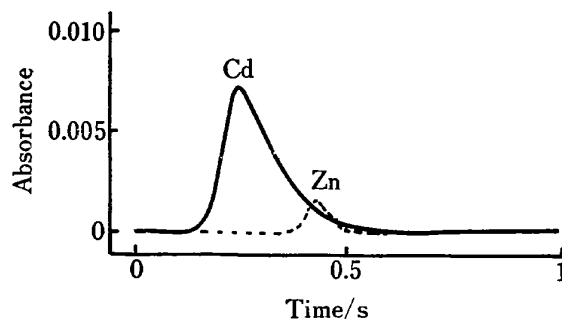


Fig. 4 Absorbance profiles for a solution containing cadmium (0.2 ng) and zinc ($10 \mu\text{g}$)
Analytical line: Cd: 228.8 nm

率は 70% であったため、マスキング剤としてシアン化カリウムを添加した。

鉛の測定時の亜鉛の含有量は 8 mg であるため、銅同様標準添加-抽出法を用いた。

4.2 酸の影響

カドミウムの定量については酸分解試料溶液を直接定量するため、酸濃度と吸光度との関係について検討を行った。その結果を Fig. 5 に示した。過塩素酸、硝酸、塩酸について酸濃度 0.05 mol l^{-1} から 1.2 mol l^{-1} まで変化させた場合の吸光度 (積分値) は 3 種類の酸ともに 0.6 mol l^{-1} までは一定値を示しているが、それより高い酸濃度では吸光度は徐々に減少する傾向を示した。以上の検討結果から酸濃度は低いのが望ましく、約 0.05 mol l^{-1} 過塩素酸溶液とした。

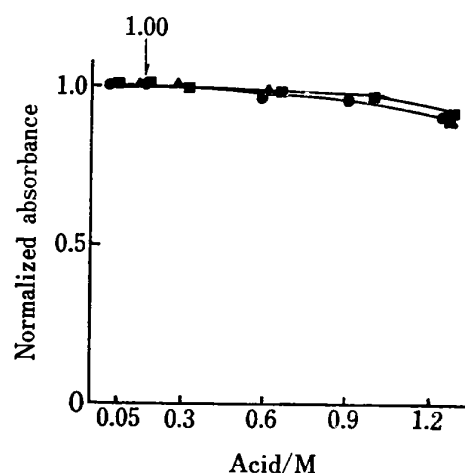


Fig. 5 Effect of acid concentration on integrated absorbance

Cd: 0.2 ng , ▲: HCl , ■: HNO_3 , ●: HClO_4 ; Absorbance: normalized to acid 0.12 M

Table 1 Analytical results of copper, lead and cadmium in high-purity zinc

Sample No.	Cu/ $\mu\text{g g}^{-1}$		Pb/ $\mu\text{g g}^{-1}$		Cd/ $\mu\text{g g}^{-1}$	
	Sumitomo ^{a)}	NBS 683 ^{d)}	Sumitomo ^{b)}	NBS 683 ^{d)}	Sumitomo ^{c)}	NBS 683 ^{d)}
1	0.35	6.1	9.9	11.1	1.5	1.2
4	0.42	$n=3$	10.7	$n=2$	1.5	$n=2$
6	0.39		10.4		1.5	
7	0.34		10.6		1.4	
9	0.32		10.6		1.5	
Mean	0.36		10.4		1.5	

a) Anodic stripping voltammetry: Cu $0.34 \mu\text{g/g}$ ($n=7$), b) Pb $10.7 \mu\text{g/g}$ ($n=10$), coprecipitation-X-ray Pb $10.9 \mu\text{g/g}$ ($n=5$), c) Cd $1.4 \mu\text{g/g}$ ($n=7$), d) NBS 683, Range of values: Cu $5.9 \mu\text{g/g}$ ($5.3\sim 6.1$), Pb $11.1 \mu\text{g/g}$ ($9.6\sim 11.3$), Cd $1.1 \mu\text{g/g}$ ($1.0\sim 1.2$)

5 実際試料への応用

5.1 試料の分解

亜鉛 7 kg のインゴットをグリーンカーボランダムブレードで 10 等分に切断し, そのうちの No. 1, 4, 6, 7, 9 について更に約 1 g に切断した後, ダイヤモンドパット紙で研磨しその表面を顕微鏡で確認した後, 希硝酸, 希塩酸, 水, アセトンの順に洗浄を行い, 2 回繰り返した後窒素雰囲気中で約 180 分間乾燥を行い, これを試料として用いた. NBS 683 標準試料についても約 1 g に切断したものについて, 上記と同様の洗浄, 乾燥を行い試料として用いた. 試料 1 g を石英ビーカーの中で硝酸 (1+4) 10 ml, 過塩素酸 3 ml を添加し, 加熱溶解蒸発し白煙処理をした後, 0.05 mol l^{-1} 過塩素酸 100 ml の試料溶液とした.

5.2 溶媒抽出法

5.2.1 銅-バソクプロイン-クロロホルム抽出法 銅の抽出試薬としてはジチゾンやジエチルジチオカルバミン酸が多く用いられているが, この実験では取り扱いの容易なバソクプロインを用いた. 試料溶液 5 ml 及び銅標準液の適当量を 30 ml の試験管型の抽出管に分取し, 10% 塩酸ヒドロキシルアンモニウム溶液 3 ml と 30% 酢酸ナトリウム 3 ml を加えた後, アンモニア水を滴加して pH 5.5 (pH 5.0~7.0 最大吸光度範囲) に調節し, 0.18% バソクプロインアルコール溶液 1 ml を加えて 15 分間放置した後, クロロホルム 1 ml を加え 2 分間振り混ぜて抽出を行った. から試験は試料及び標準液の添加を行わず同様な操作を行った.

5.2.2 鉛-APDC-*m*-キシレン抽出法 鉛の抽出試薬としては, 取り扱いの容易な APDC を使い, 抽出溶媒は揮発性の低い *m*-キシレンを選んだ. 試料溶液 10 ml と鉛標準液適当量を抽出管に分取し, 40% クエン酸ア

ンモニウム溶液 2 ml と 10% シアン化カリウム 2 ml を加えた後, アンモニア水で pH 12.7 (pH 12.5~13.0 最大吸光度範囲) に調節し, 1% APDC 1 ml を加えた後 *m*-キシレン 2 ml で抽出を行った. から試験も同様の操作で行った. これら抽出液について, 3 で定めた条件により, それぞれ積分吸光値を求め, 標準添加法によって含有量を求めた.

5.3 炉中標準添加法

炉中標準添加法は先に報告⁴⁾ したとおり, 炉中で試料溶液と標準液とを混合, 定量する方法で, 精度が高く, 操作も簡易である特長を持っている.

実際試料については, 酸分解した試料溶液を直接メタル炉上で定量する方法は, カドミウムに対し, 亜鉛の妨害が予想される. しかしカドミウムは感度が高く, 試料である亜鉛含有量が少ないため, 亜鉛との吸光度シグナルの分離が可能となったので直接定量を行った. しかし測定時の亜鉛の含有量は $10 \mu\text{g}$ であることを考慮して, 炉中標準添加法で定量を行った.

5.4 定量結果

高純度亜鉛中の銅, 鉛, カドミウムの定量結果を Table 1 に示した. NBS 683 については, 3 元素ともに定量値は保証値と良く一致した. 住友金属鉱山製の試料については, 3 元素ともにアノードックストリッピングボルタンメトリーによる値と一致し, 鉛も XRF 法と良く一致し, 良好な結果を得た. 又この結果によると試料番号 1~9 の間では, 不純物濃度に認めうる差はなく試料間での不純物の偏析も認められなかった.

文 献

- 1) 札川紀子, 川瀬 晃: 分化, **33**, 328 (1984).
- 2) 札川紀子, 川瀬 晃: 分化, **34**, 228 (1985).

- 3) 川瀬 晃, 札川紀子, 中村 進: 分化, **27**, T30 (1978).
- 4) 札川紀子: 分化, **33**, 296 (1984).

☆

Determination of copper, lead and cadmium in high-purity zinc by metal furnace AAS.

Noriko FUDAGAWA, Akiharu HIOKI, Masaaki KUBOTA and Akira KAWASE (National Chemical Laboratory for Industry, 1-1, Higashi, Ytabe-machi, Tukuba-gun, Ibaraki 305)

An accurate and sensitive analytical method has been developed for the determination of impurities in high-purity zinc by AAS using a boat-shape tungsten ribbon atomizer. For separation and concentration of copper from matrix components, chelate extraction of copper with bathocuproine in chloroform was made in the presence of sodium acetate. Lead was extracted with APDC (ammonium pyrrolidine dithiocarbamate) into *m*-xylene in the presence of

ammonium citrate and potassium cyanide. Cadmium was determined by "in-boat" standard addition method without extraction procedure after acid dissolution of the samples. Optimum measurement conditions for AAS were examined for the following solutions: copper-bathocuproine-chloroform, lead-APDC-*m*-xylene and cadmium in 0.05 mol/l perchloric acid. Trace amounts of copper, lead and cadmium in the NBS Standard Reference Material 683 and a commercially available high-purity zinc were successfully determined by the proposed method.

(Received March 20, 1986)

Keyword phrases

tungsten ribbon AAS; extraction of copper with bathocuproine; extraction of lead with APDC; in-boat standard addition method; impurities in high-purity zinc.