

フローインジェクション分析法の湿式非鉄金属製錬工程への応用

清水 博司[®]， 村 上 学^{*}

(1988 年 6 月 18 日受理)

生産現場における工程管理用分析には精度よりも迅速性が優先される場合が多い。非鉄金属製錬業の湿式処理工程の管理分析の適用例として FIA を検討した。従来、現場のオペレーターの手分析に頼っていたものを FIA に置き換えることにより操作が円滑に行われるようになった。定量対象と発色法などを以下に記す。1) 湿式煙灰処理工程液中の Cu(II) の定量：Cu(II)-2-(2-チアゾリルアゾ)-4-メチル-5-スルホアミノメチル安息香酸錯体の吸光光度法を適用。2) 湿式煙灰処理工程液中の Fe(II) 及び Fe(III) の定量：Fe(III) クロロ錯体の吸光光度法を適用。3) 排水中の Cd の定量：パラニトロジアミノアゾベンゼン吸光光度法を適用。4) Ga 工程液中の Ga の定量：ルモガリオン蛍光光度法を適用。

1 緒 言

近年、環境分析、臨床化学分析はもちろんのこと、生産工程管理分析などでも多数の試料を迅速かつ精度良く分析する必要が多くなっている。これはコンピューター管理という世の中のすう勢に原因の一端があるものと思われる。更に、産業界では省力化の目的で各種のプロセスコントロールが行われている。

このような状況の中で工程試料の自動分析あるいは自動に至らなくとも簡易分析法の開発は分析精度の向上と共に分析業務に携わる者にとって看過できない問題であると思われる。

一般に、工程管理分析には XRF 分析、発光分光分析法などの物理分析法が採用され普及している。しかし、分析精度、装置の価格、簡便性の面で現状に即しない場合も見受けられる。

一方、FIA は分析自動化の一手法である。FIA は液中の成分を測定するには安価で簡便な湿式自動分析法である。非鉄金属製錬業において FIA を現場の工程管理分析に応用した結果を以下に述べる。

2 実施例 (1)

湿式製錬工程液中の Cu の定量

2.1 発色反応

Cu(II)-2-(2-チアゾリルアゾ)-4-メチル-5-スルホアミ

ノメチル安息香酸（以下 TAMSMB と略記）錯体による吸光光度法を採用した。Cu の吸光光度法には通常バクプロインスルホン酸ナトリウム法が用いられている。これは Cu(I) と反応して生ずる、とう黄色の吸光度を測定するものである。著者らは Cu(II) の Cu(I) への還元を FIA 法に組み込むことが現場分析において不適当であると判断し、TAMSMB を用いた¹⁾²⁾。超高度で、妨害元素は Ni, Co, Pd であると報告されている。著者らは共存元素の影響を更に検討し、TAMSMB は Cu(II) のほかに Co(II), Ni(II), Pd(II) と反応し、Zn(II), Fe(II), Fe(III) とはほとんど反応しないことを確認した。Cu(II)-TAMSMB 錯体の極大吸収波長は 585 nm であり、最適 pH は 3~6 である²⁾。

2.2 実 験

2.2.1 流路系 Fig. 1 に示した流路系を用いた。キャリアー液には pH 5 の酢酸-酢酸ナトリウム水溶液を、試薬溶液には TAMSMB 水溶液 (1×10^{-5} M) を用いた。流量はいずれも 0.65 ml/min に設定した。キャリアー液流れに試料を注入バルブで一定量注入し、混合コイル内で TAMSMB と反応させる。混合コイル長は 150 cm とし、試料注入量は 25 μ l とした。反応温度は立花らの報告³⁾に従い室温とした。

2.2.2 実験に使用した装置 送液ポンプ：協和精密製 KHU-W-52。注入バルブ：日本ゼネラル製 5001 FASTER。混合コイル：内径 0.5 mm のテフロンチューブ。フローセル：自家製 光路長 10 mm セル容量 18 μ l。検出器：日立 100-10 型分光光度計。記録計：横河電機製 3066。

* 同和鉱業(株)研究開発部：100 東京都千代田区丸の内 1-8-2

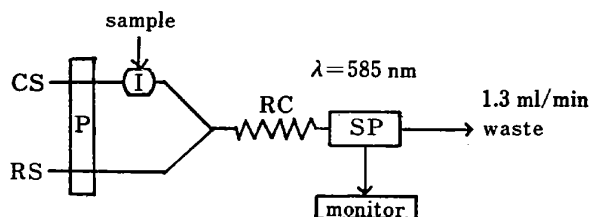


Fig. 1 Flow system (Cu-TAMSMB complex)

CS : carrier solution (acetate buffer, pH=5);
RS : reagent solution (TAMSMB, 1×10^{-5} M);
P : pump; I : sample injector; RC : reaction
coil ($0.5 \text{ mm} \phi \times 1.5 \text{ m}$); SP : spectrophotom-
eter with flow cell

2.3 結果

2.3.1 検量線 0~5 $\mu\text{g/ml}$ の範囲で原点を通る直線となる。

2.3.2 分析結果 AAS との比較分析例を Table 1 に示す。

Table 1 Comparison of Cu analysis

Sample		Cu found/ g l^{-1}		Difference/ g l^{-1}
		FIA	AAS	
Ashes treatment	1	11.30	11.73	-0.43
	2	2.87	2.88	-0.01
	3	0.02	0.01	0.01
Waste water	1	0.0020	0.0019	0.0001
	2	0.0006	0.0007	-0.0001
	3	0.0003	0.0003	0
Cu electrolyte	1	44.5	44.5	0
	2	10.2	10.4	-0.2
	3	2.3	2.2	0.1

2.4 考察

AAS による値との相関係数は 0.999 であった。現場の工程管理用分析として FIA 法は分析時間、分析精度とも十分満足できる結果であった。本法は TAMSMB という Cu の特異試薬を用いたので、工程中の他の共存成分の干渉はほとんど皆無であった。ただし、検量線の直線域の範囲が狭いので、高濃度の Cu を含有する工程液は希釈する必要がある。希釈の自動化は今後の課題である。

3 実施例 (2)

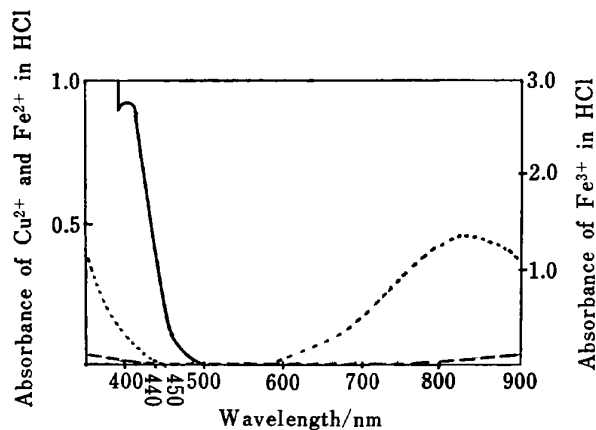
工程液中の Fe(II) 及び Fe(III) の定量

3.1 発色反応

Fe(III) と反応する特異試薬について種々検討したが、FIA 法に適切なものは見いだせなかった。バソフ

ェナントロリンスルホン酸ナトリウム、オルトフェナントロリン、ジピリジルなどは Fe(II) と反応するため Fe(III) から Fe(II) への還元が必要であること、又試薬と Fe(II) との反応が遅すぎるため、FIA の検出ピークに奇形が生じることなどから FIA 法に適用するまでには至らなかった。筆者らは Fe(III) クロロ錯体の黄色⁴⁾に着目し検討した結果、鉄濃度と黄色度に安定した相関のあることを見いだした。

当社の湿式煙灰処理工程液中の金属元素の主成分である Fe(II)、Fe(III) 及び Cu(II) のクロロ錯体の吸光度曲線を Fig. 2 に示す。Cu(II) の影響のない 440 nm で測定することにした。

Fig. 2 Absorption spectra of Fe^{3+} , Fe^{2+} and Cu^{2+} in 1 M HCl

— : Fe^{3+} (1 g/l); --- : Fe^{2+} (1 g/l); ... : Cu^{2+} (1 g/l)

3.2 実験

3.2.1 鉄クロロ錯体の吸光度に及ぼす温度の影響

鉄クロロ錯体の吸光度は温度の影響を大きく受ける。吸収波長 440 nm における鉄クロロ錯体の吸光度は温度 10°C のとき 0.668 であったものが、24°C では 0.736 に上昇する。温度対策として反応コイルを水浴中に入れ、液温を $20 \pm 1^\circ\text{C}$ の恒温に保った。

3.2.2 Fe(II) と Fe(III) の分別定量 本法は Fe(III) クロロ錯体の吸光度を測定する方法である。Fe(II) 量は全鉄量より Fe(III) 量を差し引き求める。すなわち、液中の Fe(II) を Fe(III) に酸化し全鉄量を求めた後、あらかじめ測定していた Fe(III) 量を差し引き求める。Fe(II) の Fe(III) への酸化剤としては過硫酸アンモニウムが良いことが分かった。

3.2.3 流路系 Fig. 3 に流路系を示す。キャリアには純水を使用し、試薬溶液には 2 M 塩酸溶液を用

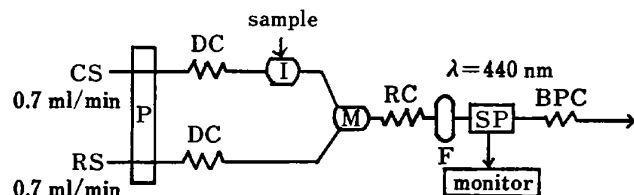


Fig. 3 Flow system

CS: carrier solution H_2O ; RS: reagent solution HCl (2M); P: pump; DC: damping coil ($0.5\text{ mm}\phi \times 10\text{ m}$); I: sample injector; M: mixing joint; RC: reaction coil ($0.5\text{ mm}\phi \times 2\text{ m}$); F: line filter; SP: spectrophotometer with flow cell; BPC: back pressure coil ($0.25\text{ mm}\phi \times 1\text{ m}$)

いる。波長 440 nm における吸光度を測定する。

3.3 結果

3.3.1 検量線 0~10 g/l の範囲で原点を通る直線となる。

3.3.2 分析手順 試料を所定の濃度範囲に希釈した後、そのまま注入すると、 Fe(III) 濃度が求められる。次に試料を過硫酸アンモニウムで酸化後、注入すると全鉄量が求められる。 Fe(II) 量は全鉄量から Fe(III) 量を差し引き計算より求める。

3.3.3 分析結果 Table 2 に湿式煙灰処理工程液中の鉄の分析結果を示す。現場で実施している過マンガン酸カリウム滴定法と対比した。

3.4 考察

Fe(III) クロロ錯体の吸光度を利用した FIA 法は中濃度の鉄の形態分析としては多少の誤差があるものの、現場分析には十分利用できる精度であった。 Fe(II) を過硫酸アンモニウムで酸化する場合、試薬自体に起因すると思われる多少の吸光度の低下を見たが、工程管理分析上、特に問題となる程度ではなかった。又、過マンガン酸カリウム滴定法は Fe ばかりでなく As , Sb などのイオンも酸化するので、FIA 法との完全な一致をみるのは困難である。

4 実施例 (3)

排水中のカドミウムの定量

4.1 発色反応

Cd は排水基準、環境基準等により公的に厳しく規制されている。特に鉱山排水中の Cd の濃度は常時厳しく管理することが義務づけられている。Cd の分析法は JIS に定められているが、間断なく流れる排水の中の Cd 濃度を監視するには FIA 法が優れている。

著者らは Cd の FIA 法としてジチゾン-四塩化炭素抽出吸光度法及びカジオン法（パラニトロジアミノアゾベンゼン法）の 2 方法を検討した。前者は高感度であるが、溶媒抽出工程が入るため現場管理用としては不向きである。後者は感度の面でやや劣るが、水溶液での吸光度法であるので、現場管理用としては適切である。感度の改善のため 20 mm のフローセルを使用した。Cd とカジオンは強アルカリ性で 478 nm に最大吸収波長をもつキレートを生成する⁵⁾。

4.2 実験

4.2.1 共存金属イオンの影響 Cd 0.2 $\mu\text{g/ml}$ に対し Mn(II) , Co(II) , Cr(VI) がそれぞれ 20 $\mu\text{g/ml}$ 以上共存すると正の誤差を与える。又、 Cr(III) 3 $\mu\text{g/ml}$, Ni(II) 50 $\mu\text{g/ml}$ 以上がそれぞれ共存すると負の誤差を与える。

4.2.2 発色試薬（カジオン）溶液 カジオンを水溶液として可溶化するためには非イオン性界面活性剤 Triton X-100 を添加するのが有効であった。

4.2.3 流路系及びキャリアー溶液、試薬溶液 流路系は Fig. 1 と同様である。キャリアー溶液及び試薬溶液はそれぞれ毎分 1 ml ずつ送液する。反応コイルは $0.5\text{ mm}\phi \times 5\text{ m}$ のものを使用した。吸収波長は 478 nm である。カジオン溶液は $5 \times 10^{-4}\text{ M}$ のものを使用した。カジオン 86.6 mg, トリトン 2.5 g, 水酸化カリウム 28 g を水に溶解して 500 ml とする。これを原液として

Table 2 Comparison of analytical results for iron (g/l)

Sample	FIA			Titration (KMnO_4)		
	Fe(III)	Fe(II)	Total Fe	Fe(III)	Fe(II)	Total Fe
Mixing tank O. F.	0.16	5.02	5.18	0.40	5.14	5.54
Thickener O. F.	0.42	11.54	11.96	0.25	11.87	12.12
Oxidation tank	4.49	0.33	4.82	4.65	0.20	4.85
Iron thickener O. F.	0.01	0.59	0.60	0	0.54	0.54
Supply tank	3.60	0.40	4.00	3.66	0.60	4.26

O. F.: over flow

FIA 用には 10 倍に希釈して用いる。キャリア溶がクエン酸ナトリウム 9g, ロッセル塩 5g, 塩化ナトリウム 6g を水に溶解して 500 ml としたものを用いる。

4.3 結果

4.3.1 検量線 0~1 mg/l の範囲で原点を通る直線となる。高濃度の試料は希釈して注入する。

4.3.2 分析結果 FIA 法と AAS 法との分析結果の比較を Table 3 に示す。

Table 3 Comparison of cadmium analysis

Sample	Cd found/mg l ⁻¹		Difference/ mg l ⁻¹
	FIA	AAS	
Thickner O. F.-A 1	0.276	0.273	0.003
2	0.227	0.239	-0.012
3	0.281	0.290	-0.009
Thickner O. F.-B 1	0.043	0.042	0.001
2	0.066	0.071	-0.005
3	0.054	0.061	-0.007
Waste water 1	0.01>	0.007	—
2	0.01>	0.014	—
3	0.01>	0.010	—

4.4 考察

カジオン法は 0.01 mg/l 以上の Cd 濃度に適用してほぼ満足できる結果を得た。しかし、0.01 mg/l 以下の濃度の排液に対しては溶媒抽出法などの分離濃縮操作を組み入れた FIA 流路を用いる必要がある。

5 実施例 (4) 工程液中のガリウムの定量

5.1 反応

蛍光試薬ルモガリオンを使用して FIA による Ga の定量を行った。Ga(III)-ルモガリオンは励起波長 485 nm で 560 nm に最大蛍光波長を示す。

5.2 実験

5.2.1 試薬及び装置 蛍光試薬：ルモガリオン (同仁化学研究所)。増感剤：ポリエチレングリコールモノラウリルエーテル (東京化成工業)。検出器：蛍光分光光度計 (日立 F-1100 型)。送液ポンプ：協和精密製 KHU-W-52 型ポンプ。注入バルブ：ガスクロ工業製 MPV-6。

5.2.2 共存元素の影響 Fe(III), Ca, As(V), 及び硫酸イオンは負の干渉を示す。特に Fe(III) の干渉

液大きく、Fe(III) をアスコルビン酸で Fe(II) に還元することにより干渉抑制を行った。Zn, Cd, Fe(II), In, As(III) は干渉しない。Ca 及び As(V) の妨害は除去することができなかった。

5.2.3 流路系 Fig. 3 と同じ流路系を使用した。

5.3 結果

5.3.1 検量線 0~3.0 µg/ml の範囲で原点を通る直線となる。

5.3.2 分析結果 Table 4 に AAS 法との比較例を示す。

Table 4 Comparison of gallium analysis

Sample	Ga found/µg ml ⁻¹		Difference/ µg ml ⁻¹
	FIA	AAS	
Extraction liquid A	134	120	14
B	10	14	-4
C	3.350	3.193	147
D	9	11	-2

5.4 考察

FIA 法と AAS 法との分析結果を比較したが、十分満足のできる結果ではなかった。これは FIA 法にも AAS 法にも解明されていない誤差要因があるためと思われる。迅速性を優先する工程管理分析では十分とは言えないが有効な方法と言える。

文 献

- 1) 上野景平：ぶんせき, **1980**, 555.
- 2) 石附朋典, 和田弘子, 中川元吉：分析化学, **32**, 776 (1983).
- 3) 立花賢浩, 今村寿明, 斎藤幹彦, 喜納兼勇：分析化学, **32**, 776 (1983).
- 4) T. Mochizuki, Y. Toda, R. Kuroda : *Talanta*, **29**, 659 (1982).
- 5) 清水博司, 小田島剛生, 三上健治：第 32 回全国鉱山製錬所現場担当者会議分析講演集 (1982).
- 6) 桐柴恭二：第 2 回フローインジェクション分析研究会講演会 (1985).
- 7) 石橋信彦, 与座範政訳：「フローインジェクション分析法」, (1983), (化学同人); {J. Ruzicka, E. H. Hansen : "Flow Injection Analysis", (1982), (Dekker, New York)}.

☆

Application of FIA for process control of wet non-ferrous metal refinement. Hiroshi SHIMIZU and Manabu MURAKAMI (Dowa Mining Co., Ltd., 1-8-2, Marunouchi, Chiyoda-ku, Tokyo 100)

Recently, a rapid analysis is especially required for the process control of production lines. FIA is often suitable for the process control of liquid line. We have

applied FIA method for the process control of a wet non-ferrous metal refinement, which was operated manually by a line operator. The FIA method proposed were as follows; (1) Determination of Cu in the ashes treatment flow by spectrophotometry with Cu(II)-TAMSMB complex (absorbance at 585 nm). (2) Determination of Fe(II) and Fe(III) in the ashes treatment flow by spectrophotometry with Fe(III) chloro complex (absorbance at 440 nm). (3) Determination of Cd in the wastewater by spectropho-

tometry with Cadion chelate (absorbance at 477 nm). (4) Determination of Ga in the process flow by spectrofluorescence with lumogallion complex (λ_{ex} : 485 nm, λ_{em} : 560 nm)

(Received September 14, 1988)

Keyword phrases

FIA; spectrophotometry and fluorophotometry for Cu, Fe, Cd and Ga; process control metal refinement.