

技術報告

逆フローインジェクション吸光光度法による高塩濃度溶液中の銅の定量

林 部 豊[®], 竹 谷 実, 佐山 恭正*

(1991 年 5 月 17 日受理)

高塩濃度溶液（亜鉛電解用硫酸亜鉛溶液）中の微量の銅を，バンクプロインスルホン酸ナトリウムを発色試薬として吸光定量する逆フローインジェクション分析システムを構築した．試料溶液を直接システムに導入して希硫酸により希釈，酢酸塩-クエン酸塩緩衝液により pH を調整した後，発色試薬を注入し，生成した銅-バンクプロインスルホン酸錯体の吸光度（525 nm）を測定する．本システムを利用すると，試料溶液中の $0.5 \mu\text{g ml}^{-1}$ レベルの銅を分析速度 50 試料/時，R.S.D. 2% ($n=5$) で定量可能である．

1 結 言

湿式亜鉛製錬における電解液は，電解時の電流効率や電着亜鉛板の純度に影響するため，より清浄であることが要求される．このため電解液中の不純物元素を迅速かつ正確に定量することが重要である．これら不純物のうち，銅は亜鉛よりも水素過電圧が小さいため，電解時に陰極板上への亜鉛の電着不良を生じ，更に電解電流効率の低下や不純物元素の共析などの原因となるため，電解液調製時に可能なかぎり除去しておく必要がある．この状況を把握するために連続分析法の確立が望まれている．

これまでに報告されている銅の自動分析法としてはチオ硫酸ナトリウムを利用する自動酸化還元滴定法¹⁾，フローインジェクション法^{2)~4)}などがあるが，いずれも高塩濃度硫酸亜鉛溶液中の銅を直接定量することは困難である．本研究では，逆フローインジェクション法 (r-FIA)⁵⁾を適用し，発色試薬としてバンクプロインスルホン酸ナトリウムを利用する吸光検出により，高塩濃度溶液中の $0.5 \mu\text{g ml}^{-1}$ レベルの銅を迅速に定量するためのシステムを構築し，測定条件の最適化を行ったので結果を報告する．

2 実 験

2・1 試 薬

銅標準溶液 (1.00 mg ml^{-1}) は 99.999% 金属銅（三

菱マテリアル製）を適当量の硝酸に溶解し，最終的に希硝酸で希釈して 1.00 mg ml^{-1} -1 M 硝酸溶液とした．これを必要に応じて希釈して使用した．0.05% (w/v) バンクプロインスルホン酸二ナトリウム-10% (w/v) L-アスコルビン酸溶液は，特級バンクプロインスルホン酸二ナトリウム（東京化成工業製）0.05 g 及び L-アスコルビン酸（関東化学製）10 g を水に溶解して 100 ml とした．酢酸塩-クエン酸塩緩衝液は，酢酸アンモニウム（関東化学製）154 g とクエン酸二アンモニウム（和光純薬工業製）113 g を水に溶解して 1000 ml とした．実験には特級試薬を使用し，水は超純水（電気伝導度 $18.3 \text{ M}\Omega$ 以上）を使用した．

2・2 分析システムと測定操作

最終的に使用したフローインジェクションシステムを Fig. 1 に示す．マニホールドは内径 1 mm のテフロンチューブとダイフロン製コネクターにより構成した．ダブルプランジャー型ポンプ（サヌキ工業製 DMX 2700-T）P1 を緩衝液及び硫酸の送液に使用した．パルプレス定量ポンプ（Fluid Metering, Inc. 製 FMI Lab Pump Model QSY-RHOCTC）P2 を用いて，高塩濃度試料溶液（亜鉛電解用硫酸亜鉛溶液）を直接フローインジェクションシステムに導入した．P2 により送液した試料溶液を M1 にて 0.25 M 硫酸の流れと合流させた．更に，M2 にて緩衝液の流れと合流させた後に，試薬及び還元剤の混合液を自動六方バルブ（試料注人体積 67 μl ，サヌキ工業製 SVA-6M2H）V によりフローシステムに注入した．検出にはフローセル（光路長 20 mm，

* 三菱マテリアル(株)中央研究所分析研究室: 330 埼玉県大宮市北袋町 1-297

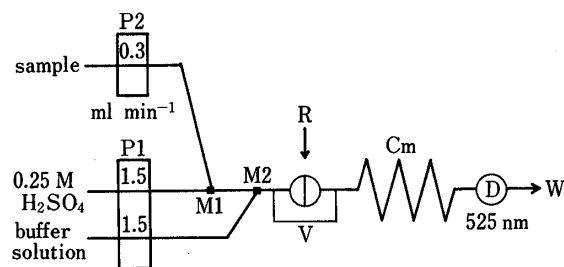


Fig. 1 Flow injection system

Sample: zinc electrolyte; Buffer solution: 2 M ammonium acetate-0.5 M ammonium citrate; P1, P2: pump; M1, M2: mixing point; V: injection valve (67 μ l); R: chromogenic reagent solution {0.05% (w/v) sodium bathocuproinesulfonate-10% (w/v) L-ascorbic acid}; Cm: reaction coil (2.0 mm $\times$ 1 m); D: spectrophotometer with flow cell; W: waste

63 μ l, 日本精密科学製)を装着した分光光度計(日立製 U-1000 型)を使用して 525 nm における吸光度を測定した。なお、各装置の制御はすべてパーソナルコンピュータ(NEC PC-9801)により行い、定量にはピーク高さを使用した。

3 結果と考察

3.1 バッチ法による硫酸亜鉛溶液中の銅の定量

微量の銅を定量する方法はこれまで多数報告されているが、本研究ではフローインジェクションシステムを工程管理システムとして連続運転することを前提とし、装置の安定性、運転コストなどを考慮して検出手段に吸光度法を利用することとした。銅の高感度発色試薬としては、ネオクプロイン、バソクプロイン、2-(2-チアゾリルアゾ)-4-メチル-5-スルホメチルアミノ安息香酸(TAMSMB)³⁾などが知られている⁶⁾が、バソクプロインスルホン酸ナトリウムでは 0.5 μ g ml⁻¹ 程度の銅の定量が可能であり、共存化学種の影響を受けにくく比較的安価に入手できるため吸光試薬として使用することにした。

試料溶液である亜鉛電解液の組成を Table 1 に示す。この試料溶液には 150 g l⁻¹ 以上の硫酸亜鉛が溶解しており、粘性が高く硫酸亜鉛などの沈殿も認められるため、試料溶液をそのまま用いては pH を調節してバソクプロインスルホン酸ナトリウムによる定量操作を行うことが困難であった。よって希硫酸による希釈を検討したところ、0.25 M 硫酸により約 6 倍に希釈するとその後の pH 調整でも亜鉛が加水分解しないことが分か

Table 1 Composition of typical zinc electrolyte used for zinc refining

Element	Content/ μ g ml ⁻¹	Element	Content/ μ g ml ⁻¹
Ca	200	Mn	5 [†]
Cd	0.5	Mg	8 [†]
Co	0.1	Ni	0.01
Cu	0.1	Pb	0.05
Fe	15	Sb	0.01
Ge	0.01	Zn	150 ^{>†}
K	5 [†]	SO ₄ ²⁻	~180 [†]

[†] mg ml⁻¹

った。

バソクプロインスルホン酸ナトリウムは銅(I) と特異的に錯形成するので、試料溶液中の銅(II) を定量的に還元する必要がある。還元剤として、塩酸ヒドロキシルアミンとアスコルビン酸を比較検討した結果、測定精度がよりよいアスコルビン酸を使用することにした。

銅(I) をバソクプロインスルホン酸ナトリウムで定量する場合、一般的に pH を約 5 に調節する必要がある⁶⁾。この pH 調整のための緩衝液は、試料の加水分解防止のため 2 M 酢酸アンモニウム-0.5 M クエン酸二アンモニウムを使用することにした。

3.2 フローインジェクションシステムの構成

本研究では、亜鉛電解液中の銅の迅速かつ正確な自動分析を行うシステムを構築することを目的としたためマニホールドは短く設定し、装置自体のランニングコストをできるかぎり低減するために使用する試薬類の消費量を最小限にする必要があった。更に分析対象試料である亜鉛電解用硫酸亜鉛溶液が多量にあることを考慮し、通常のフローインジェクションシステムと比較して試料溶液ゾーンの希釈率が小さく、より高感度検出が可能である逆フローインジェクション法⁵⁾を採用することにした。初め、試料溶液の流れに 0.25 M 硫酸、pH 緩衝液、アスコルビン酸の各流れをこの順に合流させた後、発色試薬を注入するシステムについて検討したところ、発色試薬の十分な分散が得られずピークの分割を生じ、しかも多量のアスコルビン酸を必要とした。そこで発色試薬にアスコルビン酸を混ぜて注入したところピークの分裂は解消され、更にアスコルビン酸の流れを廃止することで検出感度が約 2 倍に増大した。これは、発色試薬にアスコルビン酸を混合して注入することにより、疎水性部位をもつバソクプロインスルホン酸が親水性の試

料溶液を含む流れになじみやすくなったためと考えられる。

3・3 コイル長さと流量の影響

Fig. 1 に示すシステムにおいて P2 の流れを 0.3 ml min^{-1} , P1 の全流量を 3.0 ml min^{-1} に固定し, 銅 $2.5 \mu\text{g ml}^{-1}$ を含む試料溶液及び銅 $2.5 \mu\text{g ml}^{-1}$ の標準溶液を用いて混合コイル Cm (内径 1 mm 及び 2 mm) の長さ ($1 \sim 5 \text{ m}$) がピーク高さと測定精度に及ぼす影響を検討した。ピーク高さは混合コイル長さが短く内径が太いほど増加し, 内径が 2 mm で長さ 1 m の場合に最大となった。又, 測定精度は大きく変化しなかったので Cm は内径 2 mm 長さ 1 m と決定した。次に銅 $0.5 \mu\text{g ml}^{-1}$ を含む標準溶液及び銅 $0.3 \mu\text{g ml}^{-1}$ 及び $0.8 \mu\text{g ml}^{-1}$ の試料溶液を用いて P2 の流量を $0.1 \sim 0.7 \text{ ml min}^{-1}$, P1 の全流量を $1.0 \sim 7.0 \text{ ml min}^{-1}$ として流量のピーク高さと測定精度に対する影響を検討した。ただし, 0.25 M 硫酸による試料の希釈率を常に約 6 倍とするため, P2 の流量と P1 の全流量の比を約 1 対 10 とした。結果を Fig. 2 に示す。P1 及び P2 の流量を増加させると検出されるピーク高さも増加し, P2 を 0.3 ml min^{-1} , P1 を 3.0 ml min^{-1} とした場合に最大のピーク高さが得られ, 更に流量を増加させると減少した。又,

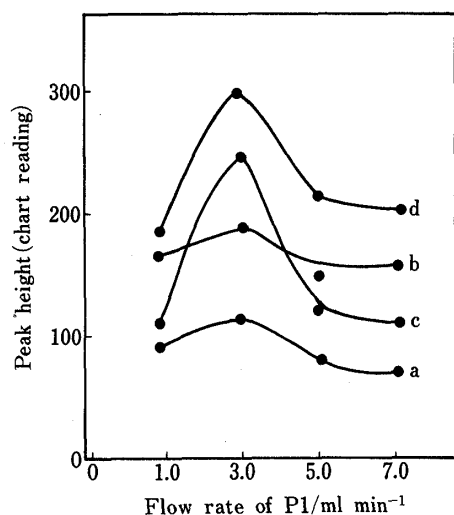


Fig. 2 Relationship between flow rate of pump P1 and peak height.

a: $0.25 \text{ M H}_2\text{SO}_4$; b: $0.5 \mu\text{g Cu ml}^{-1} - 0.25 \text{ M H}_2\text{SO}_4$; c: sample solution ($0.3 \mu\text{g Cu ml}^{-1}$); d: sample solution ($0.8 \mu\text{g Cu ml}^{-1}$). Sample solution contained 150 g Zn l^{-1} . The ratio of the flow rate of pump P1 to that of pump P2 was kept constant at 10.

P1 と P2 の流量を変えても測定精度には大きな変化はなく, R.S.D. ($n=5$) は 2.0% と一定であった。本研究ではより高感度を得られ, しかも試薬類の消費量が比較的少なくなるように P2 の流量を 0.3 ml min^{-1} , P1 の全流量を 3.0 ml min^{-1} とした。

3・4 バソクプロインスルホン酸ナトリウム濃度, アスコルビン酸濃度及び試薬注入体積の影響

試薬注入体積を $67 \mu\text{l}$, アスコルビン酸濃度を 10% (w/v) に固定してバソクプロインスルホン酸ナトリウム濃度 [$0.01 \sim 0.1\%$ (w/v)] のピーク高さに対する影響を検討した。その結果, バソクプロインスルホン酸ナトリウム濃度が 0.04% (w/v) まではピーク高さが単調に増加し, 以後, 0.1% (w/v) まではほぼ一定となった。

又, 試薬注入体積を $67 \mu\text{l}$, バソクプロインスルホン酸ナトリウム濃度を 0.05% (w/v) として, アルコルビン酸濃度を $0.01 \sim 10\%$ (w/v) の範囲で変化させると, 銅の検出感度に変化はないもののピーク高さは 10% (w/v) のときに最小となった。本研究では逆フローインジェクション法を適用しているため, 高塩濃度試料の流れに塩濃度の低い試薬溶液を注入すると試料の流れに銅が含まれない場合でも比較的大きなピークを生じた。これは試料溶液と試薬溶液との界面における急激な塩濃度の変化に伴って生じる溶液の屈折率の大きな変化が検出されるためであるが, アスコルビン酸濃度を高めることにより発色試薬溶液の分散が促進され, 10% (w/v) で試料溶液と試薬溶液の屈折率差が最小になったためと考えられる。

更に, バソクプロインスルホン酸ナトリウム濃度を 0.05% (w/v), アスコルビン酸濃度を 10% (w/v) に保ち試薬注入体積を $48 \sim 135 \mu\text{l}$ まで変化させたところピーク高さは試薬注入体積とともに増大し, $67 \mu\text{l}$ 以上で一定となった。以上の検討結果をもとに試薬注入体積を $67 \mu\text{l}$, バソクプロインスルホン酸ナトリウム濃度を 0.05% (w/v), アスコルビン酸濃度を 10% (w/v) と決定した。

3・5 共存物質の影響

共存物質の影響について調べたところ試料溶液中に存在する重金属元素, 硝酸イオン, 硫酸イオン, 塩化物イオンは Table 1 に示した試料溶液中の存在量であれば妨害しなかった。ただし, 塩濃度は測定に大きく影響し, 亜鉛濃度にして 75 g l^{-1} 以上共存するとピーク高さが減少した。従って試料溶液をシステム内で約 6 倍 (亜鉛濃度約 25 g l^{-1}) に希釈することにした。

Table 2 Analytical results of copper in unrefined zinc electrolyte ($\mu\text{g ml}^{-1}$)

Sample [†]	Proposed FIA method	ICP-AES
1	0.82	0.70
2	0.51	0.36
3	1.50	1.20
4 ^{††}	3.30	3.20
5	0.93	0.89

[†] Sample contained 150 g Zn l^{-1} . ^{††} Sample was diluted 4-fold with $0.25 \text{ M H}_2\text{SO}_4$.

3・6 亜鉛電解用硫酸亜鉛溶液中の銅の定量

本システムの適用性及び正確さをみるため、実際に亜鉛電解用硫酸亜鉛溶液（原液）中の銅の定量を試みた。実際の試料溶液では多量の硫酸亜鉛が共存しているため、銅標準液により作成した検量線では試料溶液中の銅を定量できなかったため、あらかじめ別法（ICP-AES）にて定量した試料溶液に銅標準液を段階的に添加して検量線を作成したところ、 $0.2 \sim 2.2 \mu\text{g ml}^{-1}$ まで良好な直線性が得られ、これを用いた定量結果は ICP-AES により得られた結果とよく一致した（Table 2）。本法は R.S.D. ($n=5$) 2.0% であり、連続的に試料

溶液を本システムに導入した場合、1 時間当たり 50 試料の測定が可能である。又、ノイズの標準偏差の 3 倍として求めた検出限界は $0.1 \mu\text{g Cu ml}^{-1}$ である。

以上述べてきたように、本システムは、迅速性・分析精度の点から管理基準を超えるような銅の異常値を直ちに検出可能な工程管理用自動分析装置として有効な方法であると考えられる。

文 献

- 1) D. V. Hughes, J. R. Nyberg: Abstracts of Process Control and Automation in Extractive Metallurgy IV, p. 157 (1988), 118th TMS Annual Meeting, Nevada.
- 2) R. Kuroda, K. Oguma, H. Nakamura: “フローインジェクション分析法”, pp. 48, 55 (1990), (共立出版).
- 3) 清水博司, 村上 学: 分析化学, **37**, T171 (1988).
- 4) D. David, J. H. M. Georg: *J. Anal. At. Spectrom.*, **3**, 375 (1988).
- 5) K. S. Johnson, R. L. Petty: *Anal. Chem.*, **54**, 1185 (1982).
- 6) H. Onishi: “*Photometric Determination of Traces of Metals*”, 4th ed., Part 11A, p. 506 (1986), (John Wiley & Sons, New York).



Spectrophotometric determination of copper in solutions of high salt concentration by a reversed flow injection method. Yutaka HAYASHIBE, Minoru TAKEYA and Yasumasa SAYAMA (Mitsubishi Materials Co., Central Reserch Institute, 1-297, Kitabukuro-cho, Oomiya-shi, Saitama 330)

The reversed flow injection method has been examined for the determination of copper in high salt concentration (zinc electrolyte) solutions used for wet zinc refining. The sample solution containing *ca.* 150 g Zn l^{-1} is introduced continuously into the analytical system, diluted six-fold with 0.25 M sulfuric acid, and its pH is adjusted to 5 by mixing with 2 M acetate- 0.5 M citrate buffer solution. The chromogenic reagent solution { 0.05% (w/v) sodium bathocuproinedisulfonate- 10% (w/v) L-ascorbic acid} is then injected into the sample solution stream and the absorbance of copper(I)-bathocuproinedisulfonato complex is monitored at 525 nm . A calibration curve is constructed by using solutions prepared by adding various increments of the standard copper solution to defined aliquots of the real sample solution of which the copper concentration had previously been determined by ICP-AES. The analytical results are in good agreement with those obtained by ICP-AES. The proposed system is operated automatically by a personal computer and allows 50 samples to be analyzed per hour with a R.S.D. of 2.0% at the $0.5 \mu\text{g ml}^{-1}$ level and a detection limit of $0.1 \mu\text{g ml}^{-1}$.

(Received May 17, 1991)

Keyword phrases

reversed flow injection analysis; determination of copper; zinc electrolyte.