

## マイクロスケール電解/黒鉛炉原子吸光法による銅線中の鉛、カドミウム及び鉄の分離定量

田中龍彦<sup>®</sup>, 後藤陽子, 大橋理也, 水池 敦\*

(1993年3月15日受理)

陽極に銅線試料, 陰極にグラッシーカーボン, 電解液に 0.08 M 硝酸-0.001 M 硫酸 1 ml を用いて定加電圧 (0.40 V) で 10 分間電解し, 数 mg の銅を溶解すると同時に銅(II) イオンを陰極上に析出させた。試料の銅線を白金線に替え, 陽極復極剤として 3 M 硫酸ヒドロキシルアンモニウム溶液 45  $\mu$ l を添加してから更に 60 分間定加電圧 (1.25 V) 電解して, 電解液中に残留する銅(II) イオンを電着除去した。電解液中の ng レベルの鉛, カドミウム及び鉄を黒鉛炉原子吸光分析で定量した。RSD は 3~13 %, 分析所要時間は約 2 時間であった。マイクロスケールで行うため, 試料, 酸, ベンチスペース及び時間が節約でき, 又実験廃液も少ない。

### 1 緒言

金属中の低  $\mu$ g  $g^{-1}$  あるいは ng  $g^{-1}$  レベルの極微量不純物を黒鉛炉原子吸光分析 (GFAAS) などで定量する際, マトリックス元素が妨害となることが多いので前もって分離しておく必要がある。不純物元素が電気化学的に不活性あるいはマトリックス元素よりも電気化学的に卑なとき, 試料金属片を陽極にして電解溶解すると同時にマトリックス元素を陰極上に電着分離する方法は, 多種類の不純物元素が電解液中に残留するので, これらの同時濃縮法として有用である。陽極溶解は通常酸分解と比較して, 酸使用量が少なくすむためこれに基づくコンタミネーションが少なく, 試料溶解時に有毒な窒素酸化物の発生もなく, 操作も迅速簡便である。

この方法は, Chirside らにより初めてニッケル中のホウ素 (2  $\mu$ g  $g^{-1}$ ) の吸光光度定量のための予備濃縮に利用された<sup>1)</sup>。この場合ホウ素は電気化学的に不活性であるので, 0.01 M 硫酸溶液 15 ml 中で陰極に水銀 2 ml を用いて定電流電解を行っている。著者らは, 先に銀線中低  $\mu$ g  $g^{-1}$  レベルの鉛とカドミウムのアノードックストリッピングボルタンメトリー及び GFAAS による定量のための予備濃縮として, 白金線を陰極として用いるマイクロスケール定電位電解法を提案した<sup>2)</sup>。

本研究では, 微量元素の損失とコンタミネーションを引き起こすおそれのある参照電極や塩橋を必要としない

定加電圧電解を用いる銅線中の低  $\mu$ g  $g^{-1}$  レベルの鉛, カドミウム及び鉄の予備濃縮法を開発した。GFAAS では, 普通  $\mu$ l 量の溶液を用い pg レベルが定量できるので, 分離濃縮の操作を mg 量試料と  $\mu$ l レベルの溶液量を用いたマイクロスケールで行うことは, 試料, 高純度試薬並びに廃液の量が少なくすむ, 又狭いベンチスペースで迅速に行うことが可能であるため, 極めて合理的である。

### 2 実験方法

#### 2.1 装置と試薬

定加電圧電解には柳本製 VE-9 型電解装置を用いた。使用したマイクロ電解セルを Fig. 1 に示す。金属の定量には日本ジャーレル・アッシュ製 AA-855 原子吸光装置と FLA-1000 黒鉛炉アトマイザーを使用し, 下記の条件で 3 回の測定値の平均を採用した。

|             | 乾燥          | 灰化          | 原子化         |
|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Pb 283.3 nm | 160°C, 40 s | 500°C, 15 s | 1500°C, 5 s |
| Cd 228.8 nm | 160°C, 40 s | 400°C, 15 s | 1500°C, 5 s |
| Fe 248.3 nm | 160°C, 40 s | 900°C, 15 s | 2500°C, 5 s |
| Cu 324.8 nm | 160°C, 40 s | 700°C, 15 s | 2500°C, 5 s |

無機酸類は超特級品, そのほかの試薬は特級品を用いた。水は石英ガラス製非沸騰蒸留装置によって精製した。金属標準液はそれぞれの高純度金属を溶解して調製した。

\* 東京理科大学工学部: 162 東京都新宿区神楽坂 1-3

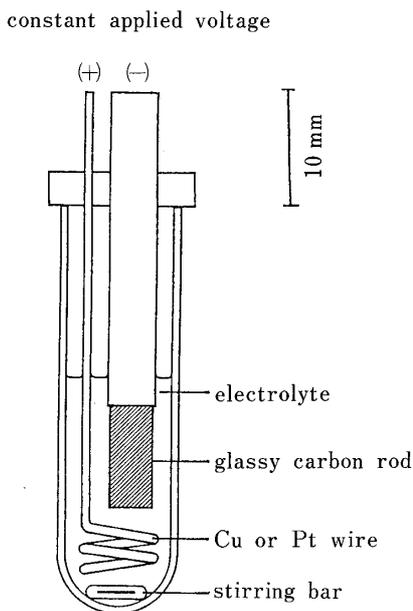


Fig. 1 Microelectrolysis cell

## 2・2 操作

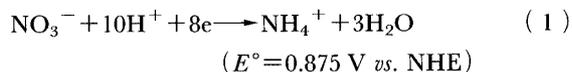
銅線スパイラル試料（直径約 1 mm）を酢酸（1+1）、水、アセトンの順に 10 分間超音波洗浄して、表面の酸化被膜及び汚染を除去した後、減圧乾燥してひょう量した。Fig. 1 に示すように、陽極として銅線試料を 0.08 M 硝酸-0.001 M 硫酸電解液 1 ml 中に浸し（液浸部分の表面積約 2.5 cm<sup>2</sup>）、酸化アルミニウム（粒径約 0.06 μm）で研磨して鏡面仕上げしたグラッシーカーボン棒（東海カーボン製、GC-30S、5 mmφ×100 mm、液浸部分の表面積約 2 cm<sup>2</sup>）を陰極にして電解液をかき混ぜながら 0.40 V の定加電圧で 10 分間電解し、数 mg の銅を溶解すると同時に、溶出した銅(II) イオンを陰極上に電着した（一次電解）。電解液中から銅線を取り出し、水及びアセトンで洗浄してから減圧乾燥、ひょう量し、重量減より溶解した銅量を求めた。銅線を白金線スパイラル（直径約 1 mm）に替え、電解液に陽極復極剤として 3 M 硫酸ヒドロキシルアンモニウム溶液 45 μl を添加してから更に 1.25 V の定加電圧で 60 分間電解して、電解液中に残留する銅(II) イオンのほとんどを電着除去した（二次電解）。電解終了後、電解液 20 μl を黒鉛炉に導入し、鉛、カドミウム及び鉄を定量した。

## 3 結果と考察

電解液 1 ml 中に、GFAAS の定量下限である ng レベルの目的元素量を得るためには銅試料を数 mg 程度溶解

する必要がある。又、試薬からのコンタミネーションを減少させるため、なるべく高純度の試薬を少量用いることが望ましい。そこで各種の酸を電解液に用いて一次電解における銅の溶解量と電着状態を調べた。比較的高純度品が得られる硝酸では銅の電着率は低く、硝酸より純度の劣る硫酸では電着率は高いが銅の溶解量が少ない。硝酸に少量の硫酸を添加した混酸（0.08 M 硝酸-0.001 M 硫酸）を用いたところ、銅溶解量、電着率ともに満足のゆく結果が得られた。塩酸や希王水では銅電着の密着性が悪く、又二次電解の陽極に白金を用いることから電解液として不適當であった。一方、銅電着の密着性、均一性などを比べたところ、陰極には白金よりも電着状態の良好なグラッシーカーボンが適していた。

一次及び二次電解では、銅のみが析出する陰極電位になるように加電圧を選んだ。一次電解のときの電極電位と電解電流の変化並びに銅の溶解と電着の関係を Fig. 2 及び 3 に示す。Fig. 3 中の各点はそれぞれ別の電解液を用いて測定したものである。電解電流は時間とともに増加し、10 分間の電解で約 3 mg の銅が溶出し、その電流効率は 100% であった。電極電位は陰極反応によって支配されている。一次電解の始めには電解液中に銅(II) イオンは存在しないので硝酸が陰極復極剤として働き、まず式(1)の反応が陰極で起こる。電解液中には、アンモニウムイオンの存在が確認された。



電解が進むにつれて液中の銅(II) イオンがしだいに増大しその還元が起こり、電解開始から 4 分後あたり (Fig. 2 中の電位の変曲点) からは銅の析出反応が支配的となる。10 分後の電解終了時に陰極での銅の電着効率は約 60% であった。又、陰極電位は -0.35 V vs. 飽和カロメル電極 (SCE) から徐々に貴の方向に移行するが、この電位範囲では鉛、カドミウム及び鉄の陰極上への析出は起こらない。電解液中の  $iR$  降下は無視できた。一次電解後の電解液中には約 1 mg の銅が残留しているが、鉛、カドミウム及び鉄のそれぞれ 5、0.5 及び 10 ng ml<sup>-1</sup> を GFAAS で定量する場合、1.5 μg ml<sup>-1</sup> 以上の銅が共存すると干渉を及ぼした。従って、残留する銅(II) イオンを更に除去する必要がある。なお、試料溶解後、引き上げた銅線試料に付着している電解液量は約 5 μl 程度であり、無視できた。

Fig. 4 及び 5 に、二次電解時の電極電位と電解電流の変化を示す。二次電解における両極の電位は陽極反応によって支配される。陰極電位は目的元素が陰極上に析

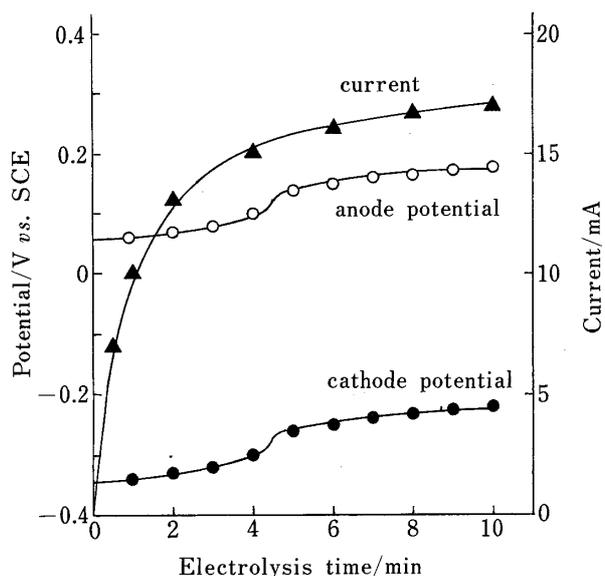


Fig. 2 Progress of first electrolysis

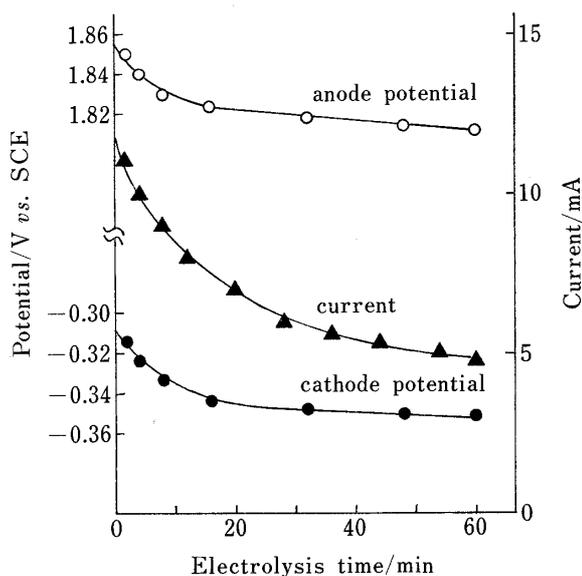


Fig. 4 Progress of second electrolysis without hydroxylammonium sulfate

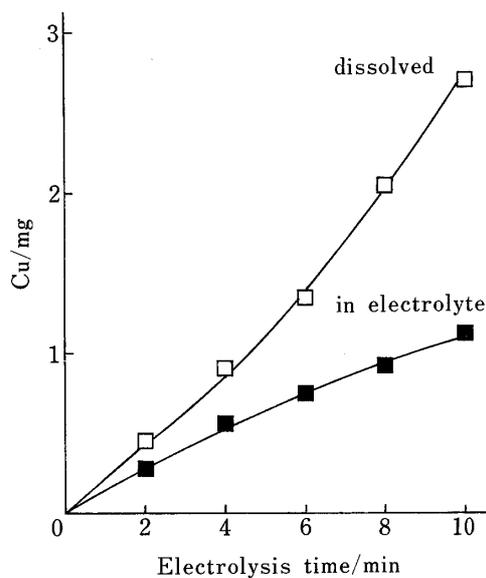


Fig. 3 Anodic dissolution and cathodic deposition of copper in first electrolysis

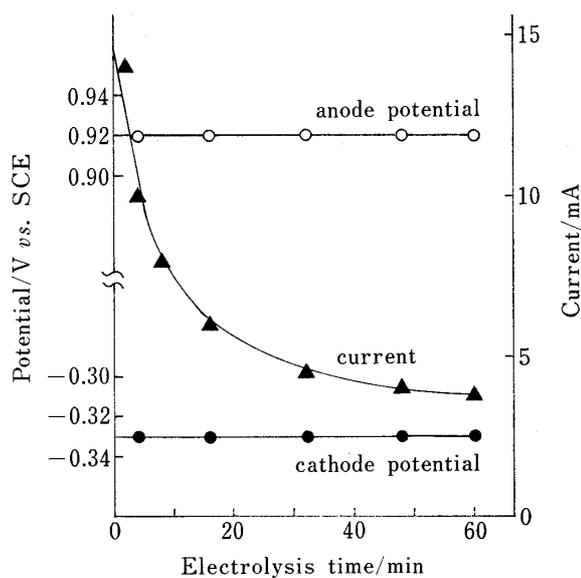
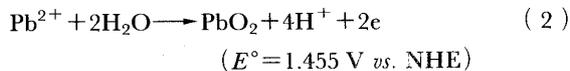


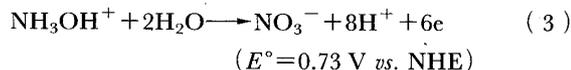
Fig. 5 Progress of second electrolysis with hydroxylammonium sulfate

出しないような電位に保たれている。陽極復極剤を添加しない場合には (Fig. 4), 陽極では水の酸化反応が起こるが, 式(2)のような酸化鉛の析出反応によって鉛の損失のおそれがある。



実際に, 二次電解終了後の白金陽極を硝酸(1+9)-6%

過酸化水素溶液で処理し, これを GFAAS で分析したところ, 0.01 ng 程度の鉛の存在が認められた。そこで, 陽極復極剤及び電位緩衝剤として少量の硫酸ヒドロキシルアンモニウムを電解液に添加した。陽極では式(3)の反応が起こり, 鉛の陽極上への析出は全く認められなかった。



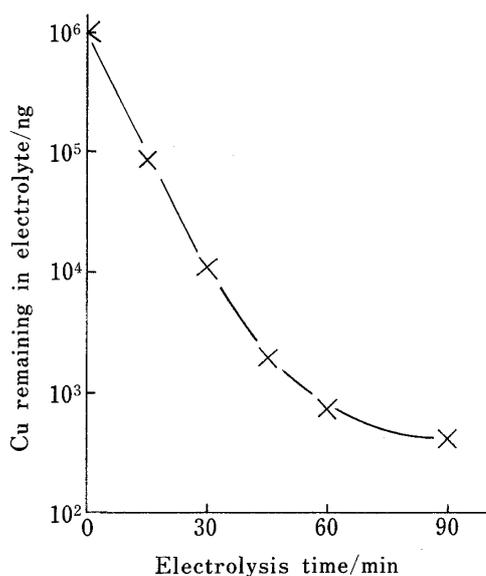


Fig. 6 Electrodeposition of copper in second electrolysis

Table 1 Determination of lead, cadmium and iron in copper wire

| Sample dissolved/mg | Impurities in copper/ $\mu\text{g g}^{-1}$ |      |     |
|---------------------|--|------|-----|
|                     | Pb   | Cd   | Fe  |
| 2.73                | 0.9  | 0.08 | 2.5 |
| 3.09                | 0.9  | 0.07 | 2.6 |
| 2.62                | 0.9  | 0.09 | 2.3 |
| 2.81                | 0.9  | 0.07 | 2.3 |
| 3.30                | 1.0  | 0.07 | 2.5 |
| 2.40                | 1.0  | 0.10 | 2.5 |
| 3.15                | 0.9  | 0.08 | 2.2 |
| 3.04                | 0.9  | 0.07 | 2.0 |
| 3.03                | 1.0  | 0.08 | 2.1 |
| 2.88                | 0.9  | 0.09 | 2.1 |
| Average             | 0.9  | 0.08 | 2.3 |
| SD                  | 0.1  | 0.01 | 0.2 |
| 1.38                | 0.9  | 0.08 | 2.7 |
| 1.65                | 0.9  | 0.09 | 2.6 |
| 1.47                | 0.9  | 0.08 | 2.3 |

Reference value ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ): Pb 0.9, Cd <0.1, Fe 2.2

Table 2 Recovery tests

| Sample dissolved/mg | Added before first electrolysis/ng |      |       | Recovery, % |    |     |
|---------------------|------------------------------------|------|-------|-------------|----|-----|
|                     | Pb                                 | Cd   | Fe    | Pb          | Cd | Fe  |
| 2.98                | 5.00                               | 0.50 | 10.00 | 101         | 96 | 103 |
| 2.91                | 3.00                               | 0.30 | 5.00  | 99          | 96 | 97  |
| 2.83                | 2.00                               | 0.15 | 3.00  | 97          | 98 | 99  |

二次電解末期に電解液中に残留する銅(II)イオンは極めて低濃度であるにもかかわらずかなり電流が流れているのは、式(1)の硝酸イオンの還元反応によるものである。なお、硫酸ヒドロキシルアンモニウムは電解により消費されるので、鉛、カドミウム及び鉄のGFAASへの干渉は無視できた。

電解液中に残留する銅(II)イオン量と二次電解時間との関係をFig. 6に示す。各測定点はそれぞれ別の電解液を用いて求めたものである。GFAASに干渉しない程度まで銅(II)イオンを電着除去するには50分間程度の二次電解で十分であるが、60分間電解することにした。

実際に銅線試料を本法により予備濃縮した後、GFAASで鉛、カドミウム及び鉄を定量した結果をTable 1に示す。使用した水及び試薬からのコンタミネーションは全く認められなかった。得られた結果は他所での定量値とよく一致し、RSDは3~13%、分析所

要時間は約2時間であった。銅線試料の溶解量を約1.5 mgに減らしても同様の結果が得られた。なお、一次電解する前に添加したng量の目的元素の回収率は96%以上であった(Table 2)。カドミウムの検出限界( $2\sigma$ )は約 $0.01 \mu\text{g g}^{-1}$ 、鉛と鉄の検出限界は約 $0.1 \mu\text{g g}^{-1}$ であった。

終わりに、本研究に協力された当研究室の池田武司君に感謝する。

(1990年4月, 日本化学会第59春季年会並びに  
1991年5月, 第52回分析化学討論会において)  
一部発表

## 文 献

- 1) R. C. Chirnside, H. J. Cluley, P. M. C. Proffitt: *Analyst* (London), **82**, 18 (1957).
- 2) T. Tanaka, Y. Maki, Y. Kobayashi, A. Mizuike: *Anal. Chim. Acta*, **252**, 211 (1991).



**Separation and determination of lead, cadmium and iron in copper wire by microelectrolysis and graphite-furnace atomic absorption spectrometry.** Tatsuhiko TANAKA, Yoko GOTOH, Masaya OHASHI and Atsushi MIZUIKE (Faculty of Engineering, Science University of Tokyo, 1-3, Kagurazaka, Shinjuku-ku, Tokyo 162)

The anodic dissolution of milligram quantities of the sample and removal of the dissolved copper were simultaneously performed for 10 min by a constant applied-voltage electrolysis (0.40 V) using the sample as the anode, a glassy carbon rod as the cathode, and 1 ml of 0.08 M nitric acid-0.001 M sulfuric acid as the electrolyte. After replacing the sample by a platinum wire and adding 45  $\mu$ l of 3 M hydroxylammonium sulfate as the anodic depolarizer to the electrolyte, a second electrolysis (1.25 V) was performed for 60 min in order to remove any copper remaining in the electrolyte. Nanogram quantities of lead, cadmium and iron in the electrolyte were then determined by graphite-furnace atomic absorption spectrometry. The time required for an analysis was about 2 h. The sample, acids, bench space and time were economized and experimental wastes were minimized in this microscale technique.

(Received March 15, 1993)

***Keyword phrases***

microscale preconcentration; anodic dissolution of sample; electrolytic separation; lead, cadmium and iron in copper wire; graphite-furnace atomic absorption spectrometry.

---