

技術論文

非分散ゾーンを利用する高濃度亜鉛溶液中の銅(II)イオンのフローインジェクション分析

佐山 恭正*, 徳田 昌弘*, 林 部 豊®*

(1995年1月24日受付)

(1995年3月2日審査終了)

高濃度溶液(亜鉛電解用硫酸亜鉛溶液)中の数 100 mg l^{-1} レベルの銅(II)イオンを定量するフローインジェクションシステムを構築した。試料溶液を直接システムに注入して直ちに検出器に導入し、 810 nm の吸光度を測定する。注入した試料の非分散ゾーンの吸光度を測定することにより、塩濃度変化による屈折率変化に影響されることなく簡便・迅速(10試料/時)かつ精度よく(RSD, 5%, 500 mg Cu l^{-1} , $n=104$)数百 mg l^{-1} レベルの銅(II)イオンを定量可能である。

1 緒 言

湿式亜鉛製錬の電解液精製工程において、酸化鉄・ケイ酸塩を沈降除去した後の浸出液中の不純物の濃度を調整することは、不純物をセメンテーションにより除去するための投下亜鉛末量や亜鉛の電解採取時の使用電力量の削減など操業コストを改善する上で重要である。高濃度亜鉛溶液に含まれる不純物のうち、銅(II)イオンは、亜鉛の電解採取時に悪影響を及ぼすコバルト(II)を効果的にセメンテーション除去するための担体となるヒ化銅を定量的に生成させるため、正確に濃度を管理する必要がある¹⁾。この銅(II)イオン濃度の管理は、従来手分析にて行っていたが、より細かな操業管理のために、24時間連続して数百 mg l^{-1} レベルの銅(II)イオンを定量できれば有用である。

本研究では、溶液試料の取り扱いが容易であり、しかも迅速・高精度分析が可能なフローインジェクション分析(FIA)法を利用し、亜鉛電解用硫酸亜鉛溶液中の銅(II)イオンを連続定量可能な自動分析システムを構築すべく種々検討した。ここで、FIAでは異なる塩濃度の溶液間の界面にて生じる光屈折率の変化が分析目的成分の吸光度測定に大きな影響を与える。光屈折率の変化による吸光度の変動を減少させ、銅(II)水和イオン等の着色成分をFIA法にて吸光定量するための知見が得られたので報告する。

2 実 験

2.1 試 薬

銅(II)イオン標準溶液(50.00 mg ml^{-1})は、99.999%金属銅(三菱マテリアル製)の適当量を硝酸に溶解し、硫酸溶液として最終的に 50.00 mg ml^{-1} 1 M硫酸溶液とした。これを必要に応じて適宜希釈して使用した。

その他の試薬は、特級試薬を使用し、水はイオン交換水を用いた。

2.2 装 置

有色成分の吸収スペクトル測定には、ホトダイオードアレイ検出器(Milton Roy製Spectronic 3000 Array)に光路長 10 mm の角型石英セルを装着して使用した。

本研究において、最終的に使用するに至ったFIAシステムのブロックダイアグラムをFig. 1に示す。マニホールドは、内径 1.0 mm のPTFE製チューブとコネクターを使用した。ダブルプランジャー型ポンプ(サヌキ工業製DMX-2700T型)P1をキャリアの送液に使用した。試料溶液用ポンプP2にはペリスタポンプ(Atto製AC-2120型)を使用した。試料溶液は、注入バルブV(2.7 ml , サヌキ工業製SVA-6M2H型)によりキャリアに注入した。サンプルループ内に塩類が析出するのを防止するためにアルミブロック製反応層H(日本精密科学製NRB-15)にてサンプルループを加熱した。検出にはフローセル(光路長 20 mm , ヤナコ東

* 三菱マテリアル(株)中央研究所分析材料試験研究部:
330 埼玉県大宮市北袋町1-297

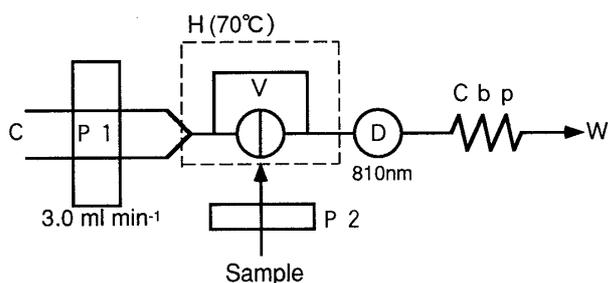


Fig. 1 Proposed flow-injection system

P1: double plunger pump; P2: peristaltic pump; V: sample injection valve (2700 μl); H: reactor (70°C); D: spectrophotometer with flow-cell (20-mm path length); Cbp: back pressure coil (0.5 mm i.d. \times 2.5 m); C: carrier solution (0.5 M hydrochloric acid)

販製) を装着した分光光度計 (日立製 U-1000 型) を使用して 810 nm における吸光度を測定した. 検量線は, Table 1 に示した亜鉛電解用硫酸亜鉛精製液 {銅(II) イオン濃度 $< 0.1 \text{ mg l}^{-1}$ } に既知量の銅(II) イオン標準液を添加して作成した. 定量に際しては, 試料溶液とキャリアーとの塩濃度差により生ずる 2 本のゴーストピークの間の平坦部の吸光度を測定値とした. なお, システムの制御及びデータ処理は, パーソナルコンピュータ (NEC, PC-9821Ae2) により行った.

3 結果と考察

3.1 バッチ法による硫酸亜鉛溶液中の銅(II) イオンの定量

測定対象となる試料溶液は亜鉛電解液精製工程の精製途中液であり (Table 1), 銅(II) イオンは通常 400~600 mg l^{-1} 含まれている. この濃度では, 銅の水和イオンの特性吸収を測定することにより, 十分な検出感度を得られることから, 発色剤を一切添加せず, 銅(II) イオンそのものの吸光度を測定することにした²⁾.

FIA システムを構築するに際して, 試料である硫酸亜鉛溶液中のカルシウムやケイ酸塩, あるいは硫酸亜鉛自体がチューブ内で析出するのを防ぎ, 流路内の洗浄効果を高めるためにキャリアーとして酸性溶液を用いることとした. 添加する酸について, 測定後の廃液を工程内に戻すことを前提に, 種々の鉱酸について検討した結果, 希薄溶液でも十分な洗浄効果が得られることから 0.5 M 塩酸を使用することにした.

次に, Table 1 に示した共存元素のうち, 酸性溶液中で着色して銅(II) 水合イオンの吸光度に影響を及ぼす

Table 1 Typical composition of zinc refining process stream.

Element	Content/ mg l^{-1}	
	Sample (unrefined zinc electrolyte)	Purified zinc electrolyte
Zn(II)	140~160 [†]	140~160 [†]
Cu(II)	300~700	< 0.1
Co(II)	6~30	< 0.1
Ni(II)	5~10	< 0.1
Fe(II)	5~50	< 10
Mn(II)	1~5 [†]	1~5 [†]
Si	$\sim 10^{\dagger}$	$\sim 1^{\dagger}$

[†] g l^{-1}

ことが予想される鉄(II) イオン, ニッケル(II) イオン, マンガン(II) イオンについて, 0.5 M 塩酸溶液にて影響を調査した. 銅(II) 水合イオンの特性吸収を測定する 810 nm 付近では, 鉄(II) イオンは 500 mg l^{-1} 以上で, 又ニッケル(II) イオンは 100 mg l^{-1} 以上で正の誤差を与えた. マンガン(II) イオンは特に顕著な影響を与えなかった. 実際の試料中に鉄(II) イオンは 5~50 mg l^{-1} , ニッケル(II) イオンは 5~10 mg l^{-1} 程度しか含有されておらず, 銅(II) イオンの定量には影響を与えないことを確認した.

3.2 高塩濃度溶液中の銅(II) イオン検出法

以上の結果を踏まえて, FIA システムにて試料溶液中の銅(II) イオン検出法について検討した. Fig. 1 に示したシステムを利用し, 試料注入体積を 400 μl として 810 nm における吸光度を測定したところ, バッチ測定時の検出感度は得られず, 銅(II) イオンを含まない試料溶液を注入しても, 不安定なピーク状のシグナルが観察された {Fig. 2(a)}. これは, 試料溶液中の塩濃度が非常に高く, 試料溶液のキャリアーへの分散が不十分なために, 検出器のフローセル内で塩濃度変化に伴う光屈折率の変化に起因したゴーストシグナルが観察されたものと考えられる. そこで, まず混合コイル長, 試料注入体積及びキャリアー流量を変化させて, 試料溶液を十分に系内で分散させ, ゴーストシグナルを消去できないか検討したが, 希釈が進行して 500 mg l^{-1} レベルの銅を検出するのに十分な感度を得られなかった. 次に, 試料溶液とキャリアーの組成を近似させることで, 塩濃度変化により生じる吸光度の変動を抑制することを試みた. キャリヤー組成を 15 g Zn l^{-1} -0.5 M 塩酸溶液とし

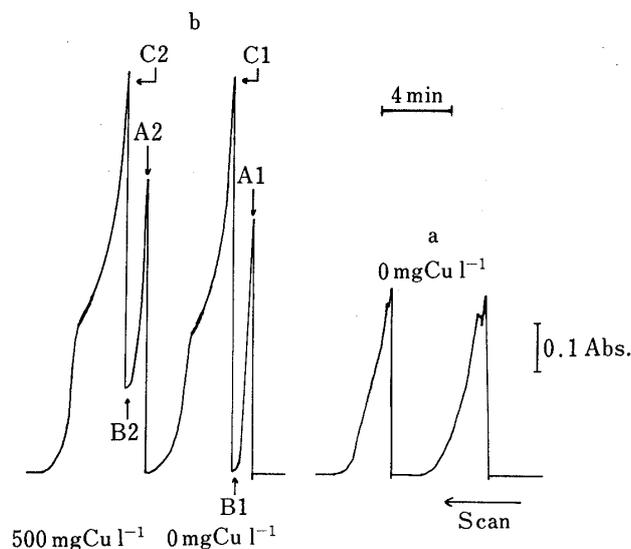


Fig. 2 Typical peak profiles of zinc refining process stream

Sample injection volume: (a) 400 μl , (b) 2700 μl .
The flow rate of carrier was kept at 3.0 ml min^{-1} .

て試料溶液を注入したところ, ピークの分裂や, ピーク頂部の乱れが生じ, 測定精度が悪く (RSD, 19%, 500 mgCu l^{-1} level, $n=3$), しかもゴーストシグナルも減少しなかった. 又, FIA システムを連続運転するためには塩濃度の高い溶液をキャリアーとして長時間連続送液することは系を閉さくする原因となることから, 適用困難であると判断した.

ピークの形状をより詳細に調べた結果を Table 2 に示す. ここで, 試料注入体積を 780~3600 μl に変化させ, キャリヤー流量及び混合コイル長はそれぞれ一定としてある. 硫酸亜鉛を含む試料溶液について, ゴーストピークの谷にあたる部分の吸光度の変動がピークの変動に比べて極めて少なかった (ピーク間は ± 0.002 Abs, ピークの頂部は最大で ± 0.040 Abs., 500 mgCu l^{-1} level, $n=3$). 又, 銅(II) イオンを含まない試料溶液を測定した場合, ピーク間吸光度がほぼ 0 Abs. まで減少した. 又, 検出感度はピークの谷にあたる部分を測定したほうが, ピークの頂部を測定した場合に比べて高く, 標準液で得られる検出感度とほぼ等しかった {Fig. 2(b)}. 従って, このピーク間の吸光度がサンプル中銅(II) イオンの吸光度を最も正確に反映するという結論を得た. 吸光度法を検出法として利用する FIA 法では, 通常 D_t (分散係数) が ($D_t > 3$) であることが一般的である^{3,4)} が, 本システムでは, サンプルを多量に注入することで, キャリヤー中での分散を全く起こさず ($D_t=1$) に

Table 2 Absorbance at various positions of the response peak for the sample and blank solution.

Cu content/ mg l^{-1} in Sample [†]	Peak position ^{††}	Sample injection volume/ μl		
		780	1560	2340
0	A1	0.261	0.340	0.347
	B1	0.002	0.005	0.000
	C1	0.325	0.369	0.357
500	A1	0.345	0.395	0.398
	B2	0.170	0.217	0.226
	C2	0.381	0.442	0.431
Difference between sample and sample solutions	A2-A1	0.084	0.055	0.051
	B2-B1	0.168	0.212	0.226
	C2-C1	0.056	0.073	0.074

[†] Sample containing 150 gZn l^{-1} ; ^{††} A: absorbance at the front peak indicated in Fig. 2 (b). B: absorbance at the peak bottom between the paired system peaks indicated in Figure 2 (b). C: absorbance at the second peak indicated in Fig. 2 (b).

検出器まで導かれる部分 (非分散ゾーン) が形成されると思われる. 試料の分散を抑制して測定する分析法としては旧来空気分節式の流れ分析法が知られているが, 空気分節を利用せずにキャリヤーの連続した流れに試料を注入する FIA 法では, 気-液分離を必要とせず装置の安定性確保が容易で, 装置構成も単純であり, 本法は, 特に塩濃度の高い溶液の測定には好適であると考えられる. 以上の検討結果より, 本研究では, キャリヤー流量, 混合コイル長及び試料注入体積を制御して, ダブルピークの谷間部分の吸光度を測定し, 硫酸亜鉛溶液中の銅(II) を定量することにした.

なお以後, “ピークの谷間” を, 便宜的に “ボトム” と記す.

3.3 測定条件の最適化

以上, 検討した検出方法をもとに測定条件の最適化を行った.

まず, 注入する試料溶液の分散を極力抑制するために混合コイルは接続せず, 装置構成上最短の 0.5 m で試料注入バルブから検出器内のフローセルまでを接続した.

次にキャリヤー流量の影響について調査した. キャリヤー流量は注入した試料溶液の分散に大きく影響し, ピークのボトム部分の出現継続時間を左右する. 流量が増大するにつれて, ボトムの出現時間が短くなるため吸光度の読み取りが困難になるとともに, キャリヤーの消

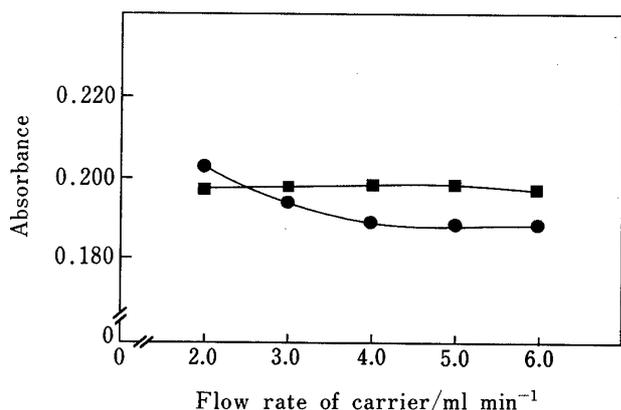


Fig. 3 Relationship between the flow rate of carrier and absorbance at the peak bottom

Sample injection volume: ●, 2000 µl; ■, 2700 µl

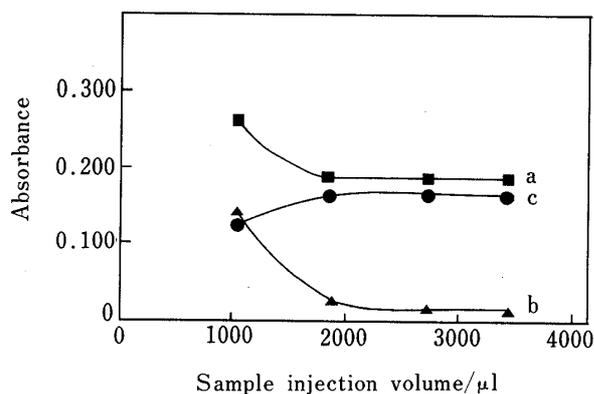


Fig. 4 Relationship between the sample injection volume and the peak bottom absorbance

Sample containing 150 gZn l⁻¹. a: 500 mgCu l⁻¹; b: 0 mgCu l⁻¹; c: difference between sample and blank solutions (a-b). The flow rate of carrier was kept at 3.0 ml min⁻¹

費量が多くなりランニングコストが高価になった。但し、実際の分析ではできる限り短時間で多数の試料を分析する必要があることからポンプ流量は 3 ml min⁻¹ に設定した (Fig. 3)。

更に試料注入体積を変化させて、同一試料の吸光度の変化を調べた。その結果 (Fig. 4)、試料注入体積を 2.5 ml 以上にすると、注入した試料ゾーンに分散しない部分が現れ、銅(II)イオンを含まない試料溶液の吸光度は最小となり、しかもピークのボトムが 2 秒間以上継続して、ボトムの吸光度を読み取るために十分な継続時間が得られた。但し、試料注入体積を増大させると分析

Table 3 Analytical results of copper (II) in zinc refining process stream (mg l⁻¹)

Sample [†]	Proposed FIA method
1	815
2	623
3	840
4	860
5	700
6	540
7 ^{††}	504 ± 27 (n=104)

[†] Sample containing 150 gZn l⁻¹. 1~6: collected independently from zinc refining process at Mitsubishi Akita Refinery; 7: synthetic mixture containing 500 mgCu l⁻¹ and 150 gZn l⁻¹.

速度が低下するため、本研究では、試料注入体積を 2.7 ml とした。

又、サンプルループ内で塩の析出を防止するために、サンプルループを加熱することにした。但し、加熱し過ぎると系路内で気泡が発生し、安定した測定ができなくなることが確認されたので、加熱は 70°C に設定した。

このように最適条件を設定し、銅(II)イオンを含まない硫酸亜鉛溶液に銅標準液を 0~1000 mg l⁻¹ まで添加して検量線を作成したところ、非常に良好な直線が得られた。但し、銅イオン無添加の試料の吸光度が 0 点を通らなかった。これは、硫酸亜鉛の微細結晶がフローセル内で光を乱反射するためと考えられる。又、試料溶液と標準液では、溶液の粘度や比重などの物理的性質が異なり、系内での分散の状態が一致しないことが予想される。従って、より正確に銅(II)イオンを定量するために検量線は必ず標準添加法にて作成することにした。

4 亜鉛電解液精製途中液中の銅(II)イオンの定量

本分析法の適用性を調査するため、実際の亜鉛電解液中の銅(II)イオンを定量した結果を Table 3 に示す。同一試料 (500 mgCu l⁻¹) を 30 分間隔で約 6 日間連続して測定した結果は 504 ± 27 mg l⁻¹ (n=104) であり、1 時間当たり 10 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下限は 3 mg Cu l⁻¹ である。

以上述べたように、本システムは、迅速性・分析精度の点から工程管理用自動分析装置として有用である。又、本検出方法は、高塩濃度試料溶液中の有色成分の定量法として広く適用可能であると考えられる。本システムは、現在当社秋田製錬所にて工程管理分析システムと

して稼働している。

文 献

- 1) 日本金属学会編: 講座・現代の金属学製錬編 2, “非鉄金属製錬”, p. 268 (1980), (丸善)
- 2) R. Kuroda, T. Mochizuki: *Talanta*, **28**, 389 (1981).
- 3) J. Růžička, E. H. Hansen: *Chem. Technol*, **9**, 757 (1979).
- 4) 上野景平, 喜納兼勇: “フローインジェクション分析法入門”, p. 22 (1983), (講談社).



Spectrophotometric determination of copper(II) in concentrated zinc solution for hydrometallurgical zinc refining by a flow injection method utilizing non-dispersed sample zone. Yasumasa SAYAMA, Masahiro TOKUDA and Yutaka HAYASHIBE (Mitsubishi Materials Co., Central Research Institute, 1-297, Kitabukuro-cho, Omiya-shi, Saitama 330)

A flow-injection method for the determination of copper(II) in concentrated zinc solutions, such as hydrometallurgical zinc refining process streams, was developed. A copper(II) sample solution containing about 150 gZn l^{-1} was directly injected into a carrier stream, and immediately introduced into a spectrophotometer equipped with a flow-cell. The absorbance of copper-aqua complex ion was measured at 810 nm. Characteristics of the proposed method is to utilize the non-dispersed sample zone generated by injecting a large volume of sample solution in order to improve the interference from the refractive index change, generated at the interface between high-salt concentration sample and carrier solutions. A calibration curve was constructed by using solutions prepared by adding various increments of standard copper(II) solution to the purified (copper-free) zinc electrolyte. The proposed system was operated automatically by a personal computer, a maximum of 10 samples being analyzed per hour. Relative standard deviation (RSD) and the detection limit of the proposed method were 5% at the 500 mgCu l^{-1} level ($n=104$) and 3 mgCu l^{-1} , respectively.

(Received January 24, 1995)

(Accepted March 2, 1995)

Keyword phrases

FIA; determination of copper; high-concentration solution; zinc electrolyte.