

技術論文

電解分離/誘導結合プラズマ質量分析法による高純度アルミニウム中の微量亜鉛, 銅, 鉛及びビスマスの定量

小山 幹雄*, 田中 龍彦®*

ICP-MS determination of trace amounts of zinc, copper, lead and bismuth in high-purity aluminum after electrolytic separation

Mikio KOYAMA* and Tatsuhiko TANAKA*

* Faculty of Engineering, Tokyo University of Science, 1-3 Kagurazaka, Shinjuku-ku, Tokyo 162-8601

(Received 30 April 2002, Accepted 16 July 2002)

A simple electrolytic preconcentration technique is described for the simultaneous determination of trace amounts of zinc, copper, lead and bismuth in high-purity aluminum by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS). The technique is based on the electrochemical deposition and dissolution of trace elements. The optimized operating conditions were as follows: the desired trace metal ions in 1 ml of a diluted hydrochloric acid solution ($\text{pH} = 2.3$) were deposited in a mercury-plated glassy-carbon electrode (surface area of about 2 cm^2) as metals at -1.30 V vs. SCE for 90 min; the resulting deposits were then anodically dissolved in another solution (1 ml of 0.1 M nitric acid) at 0.10 V vs. SCE for 1 min. After electrolytic separation, the concentrations of the desired elements were determined by ICP-MS. Deposition yields greater than 97% were generally obtained in the presence of 2 mg ml^{-1} aluminum(III). The calibration graphs of the desired elements were linear with relative standard deviations ($n = 5$) of less than 5.7% at the 2 ng ml^{-1} level for each of the elements. The possible interferences have been evaluated. The minimum limits of determinations (10σ) of zinc, copper, lead and bismuth in aluminum, calculated from repeated measurements ($n = 10$) of a blank solution, were approximately 0.35, 0.18, 0.05 and $0.03 \mu\text{g g}^{-1}$, respectively. The proposed method was successfully applied to the determinations of zinc, copper, lead and bismuth at the $\mu\text{g g}^{-1}$ level or lower in two high-purity aluminum samples. The time required for an analysis was within 3 h.

Keywords : zinc, copper, lead and bismuth determination; aluminum analysis; electrochemical deposition and dissolution of trace elements; electrolytic preconcentration technique; ICP-MS.

1 緒 言

先端機能材料として利用される高純度アルミニウムの諸特性は、共存する微量不純物元素の影響を強く受ける。例えば、高純度になるほど電気伝導率、熱伝導率は高くなるなど、高純度化により優れた機能の発現と著しい特性の向上が期待されることから、その純度を保証できる評価方法

の確立が強く要求され、微量不純物元素を正確に定量できる分析技術が不可欠である。

アルミニウム中の微量元素の定量には主に吸光光度法、原子吸光法、発光分光法等が用いられているが、これらの方法では感度や精度が不足しているので、検出限界を低くするために溶媒抽出、イオン交換、共沈等の煩雑で熟練を要する前処理操作が併用される^{1)~4)}。また、より高感度な誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS) を用いる微量元素の多元素同時定量では、アルミニウムマトリックスが干

* 東京理科大学工学部工業化学科: 162-8601 東京都新宿区神楽坂 1-3

Table 1 Operating conditions for ICP-MS

Frequency	27.12 MHz
Output power	1270 W
Nebulizer	Babington
Sampling depth	7.0 mm
Integration time	0.10 s
Argon flow rate	
Plasma gas	15 l min ⁻¹
Nebulizer gas	1.1 l min ⁻¹
Analytical mass	Cu 63, Zn 64, Pb 208, Bi 209

渉の原因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など、必ずしも満足な結果が得られない⁵⁾。このように、現行の高純度アルミニウム分析方法が抱える課題は、高い濃縮係数と精度を有する簡便な分離濃縮技術を開発することにある。

微量金属分析の前処理技術として古くから利用されている電解分離は、迅速性、選択性には欠けるが、比較的高い分離効率を得られる。特に水素過電圧の大きい水銀を作用電極として用いれば多種類の金属を析出分離することができ、前処理手段として広範に利用されている⁶⁾。例えば、マトリックス元素が電気化学的に不活性、あるいはその元素の酸化還元電位が微量金属元素のそれらよりも正電位るとき、定電位電解により分析対象元素のみが陰極上に電着してマトリックス元素から分離される。迅速性と再現性を高めるため、作用電極やセルを工夫したオンラインフロー電解濃縮システムなどが採用されている^{7)~10)}。

アルミニウムは電気化学的に不活性であることから、電解分離濃縮は高純度アルミニウム分析の前処理技術として最適と考えられるが、その応用研究は極めて少なく、その報告では亜鉛の捕集は不完全であり、感度、精度共に悪い¹¹⁾。本研究では、高純度アルミニウム中の主要な金属不純物である亜鉛、銅、鉛及びビスマスの高い感度と精度を有する電解分離法の開発を試みた。

2 実 験

2.1 装置と試薬

定電位電解には柳本製作所製 VE-9 型電解装置を用いた。作用電極には水銀薄膜、対極には白金線、参照電極には飽和カロメル電極 (SCE) を使用した。SCE は、操作の利便性から飽和硝酸カリウム-5% 寒天ゲル塩橋で飽和硝酸カリウム溶液の中間槽を通して電解セル (内径 15 mmφ, 長さ 26 mm のテフロン製試験管) に液絡した。金属の定量には横河アナリティカルシステムズ製 Agilent 7500 誘導結合プラズマ質量分析装置を使用した。ICP-MS 分析条件を Table 1 に示す。定量には 5 回測定の実値を採用した。

塩酸は精密分析用試薬 (関東化学製) を、藤原製作所製

SHF-special II 石英ガラス製非沸騰式酸蒸留装置により精製した。硝酸は電子工学用特製試薬 (ナカライテスク製)、その他の試薬は特級品 (関東化学製) を精製せずにそのまま用いた。水は東レ製トレピュア LV-10T 純水製造装置を用いてイオン交換後逆浸透し、更に藤原製作所製 HF-1500 石英ガラス製非沸騰式超高純度蒸留水製造装置によって精製した。金属標準溶液は、市販の原子吸光分析用標準液 (約 100 µg ml⁻¹, すべて関東化学製) を使用の都度エッペンンドルフピペットを用いて正確に採取し、0.1 M 硝酸で定容希釈して調製した。

2.2 水銀薄膜電極の調製

グラシーカーボン棒 (東海カーボン製 GC-20S, 5 mmφ) の周りにエポキシ樹脂接着剤を塗った後テフロン熱収縮管の中に入れ、加熱して側面の一部を完全に被覆した。カーボン露出部分 (側面と底面の表面積合計は約 2 cm²) を酸化アルミニウムフィルムシート (粒径 5, 1 及び 0.3 µm) で研磨して鏡面仕上げした後、アセトン、硝酸 (1+1)、水の順で 3 分間ずつ超音波洗浄した。この電極を 100 µg ml⁻¹ 水銀(II) を含む 0.1 M 塩酸溶液中に挿入し、かくはんせずに -0.9 V *vs.* SCE で 5 分間電解してグラシーカーボン上に水銀薄膜を形成させた。水銀薄膜は毎回調製した。

2.3 定量操作

高純度アルミニウム試料約 0.5 g を石英ガラス製ビーカー中に量り取り、6 M 塩酸 15 ml-31% 過酸化水素水 3 ml を加えて加熱分解した後塩類が析出するまで濃縮し、250 ml メスフラスコに移して水で定容にしたものを試料溶液とした。全量ピペットを用いてこの溶液 1 ml を電解セルに取り、かき混ぜながら -1.30 V *vs.* SCE で 90 分間電解して分析対象元素を水銀薄膜作用電極に電着した。電極水洗後、溶液を 0.1 M 硝酸 1 ml に交換し、0.10 V *vs.* SCE で 1 分間電解して電着している元素を溶出した。この溶液を水で 5 ml に定容後、亜鉛、銅、鉛及びビスマスを ICP-MS で定量した。

3 結果と考察

3.1 水銀薄膜電極調製条件の検討

作用電極に分析対象元素を効率的に電着させる必要から、水素の発生と競合する可能性のある亜鉛(II) の電着条件に絞って検討した。すなわち、 $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Zn}$ の標準酸化還元電位 (約 -1.00 V *vs.* SCE) は銅(II)、鉛(II) 及びビスマス(III) のそれらに比べてかなり負電位であり、加水分解が起こらないような pH 領域で、水銀以外の電極に金属亜鉛として完全に析出させるのは困難である。そこで、グラシーカーボン電極上に水銀薄膜を形成し、亜鉛をアマルガムとして析出させることにした。水銀薄膜電極は

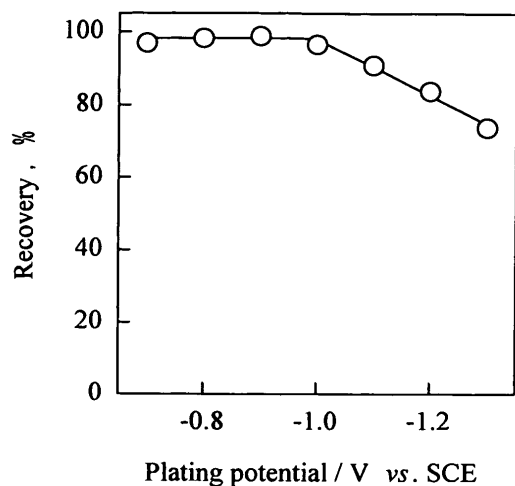


Fig. 1 Effect of the plating potential of mercury in a 0.1 M HCl plating solution containing $100 \mu\text{g ml}^{-1}$ mercury(II) on the recovery of 10 ng ml^{-1} zinc(II)

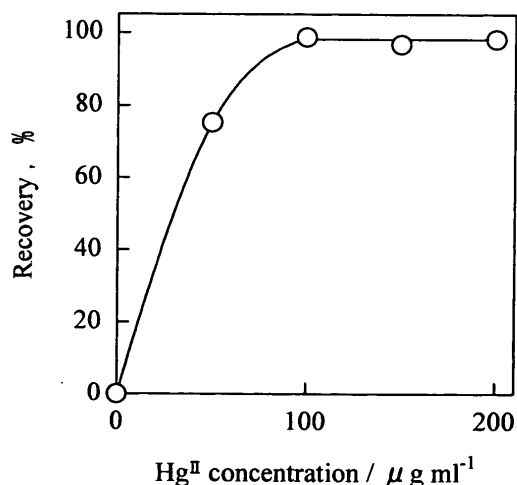


Fig. 2 Dependence of the recovery of 10 ng ml^{-1} zinc(II) on the mercury(II) concentration in 0.1 ~ 1 M HCl plating solutions

高い水素過電圧, 電着と溶出反応の可逆性のよさなどの利点を有する。

塩酸溶液中でグラシーカーボン表面へ水銀をめっきするときの電位について検討したところ, $-0.7 \sim -1.0 \text{ V vs. SCE}$ の電位で亜鉛(II) の回収率 (電着率) はほぼ一定であり, -1.0 V vs. SCE よりも負電位になると電極表面から水素が発生して均一な水銀薄膜が形成されず, 亜鉛(II) の回収率は低下した (Fig. 1)。そこで -0.9 V vs. SCE を最適電位とした。0.1 ~ 1 M 塩酸溶液中の水銀(II) 濃度は, 約 $50 \mu\text{g ml}^{-1}$ までは濃度増加とともに亜鉛(II) の回収率はほぼ比例して増加し, それ以上の濃度で回収率は一定となった (Fig. 2)。したがって, $100 \mu\text{g ml}^{-1}$ 水銀(II) を含む 0.1 M 塩酸溶液を用いることにした。そのときの亜鉛

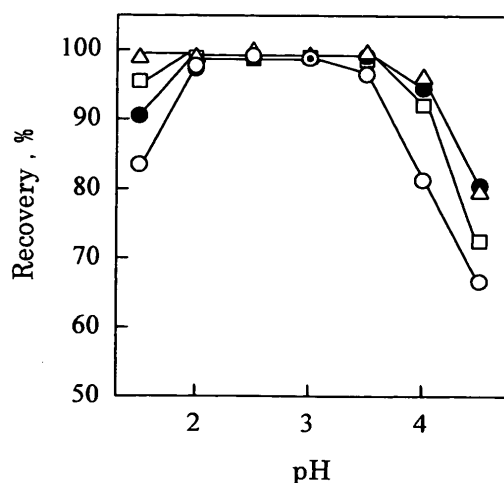


Fig. 3 pH dependence of recoveries of 10 ng ml^{-1} each of zinc(II) (○), copper(II) (△), lead(II) (□) and bismuth(III) (●) in the presence of 2 mg ml^{-1} aluminum(III).

Electrodeposition at -1.30 V vs. SCE for 90 min in 1 ml of a 0.3 M chloride solution (pH 2.3) and dissolution at 0.10 V vs. SCE for 1 min in 1 ml of 0.1 M HNO_3 .

(II) 回収率は, 水銀めっき時間が3分間以上になると一定となったので, ここでは5分間を採用した (水銀析出量は約 $11 \mu\text{g cm}^{-2}$)。電解時間をむやみに長くすると厚い水銀膜を形成することになり, 電着した分析対象元素の溶出時に水銀(II) も同時に溶出して ICP-MS 測定に妨害する。

なお, 再現性のある定量結果を得るためには, 電解液をかくはんせずに水銀めっきをするほうが良好であった。また, 毎回ソフトペーパーで水銀薄膜をはがし, 再度 2・2 の操作を繰り返して水銀薄膜を調製する必要があった。

3・2 電着分離条件の最適化

塩酸分解して得られた高純度アルミニウム試料溶液が, そのまま電解液となり得るような条件について調べた。硝酸や硫酸溶液では, 水銀薄膜のはく離, 回収率の低下等が認められた。溶液の pH が低すぎると電極表面から水素の発生が観察され, pH が4以上になるとアルミニウムの加水分解が始まる。pH 2~3 の範囲で分析対象元素の回収率はほぼ一定となり (Fig. 3), 2・3 の操作で調製した試料溶液の pH が約 2.3 であることから, ここでは pH 調整をしないことにした。

電着電位と分析対象元素の回収率との関係を Fig. 4 に示す。各元素に対してほぼ 100% の回収率が得られた -1.30 V vs. SCE を最適電着電位とした。この電位よりも正側では亜鉛(II) の還元反応が十分に起こらず, -1.4 V vs. SCE より負電位では水銀薄膜電極表面から水素が発生し, 回収率は低下傾向を示した。

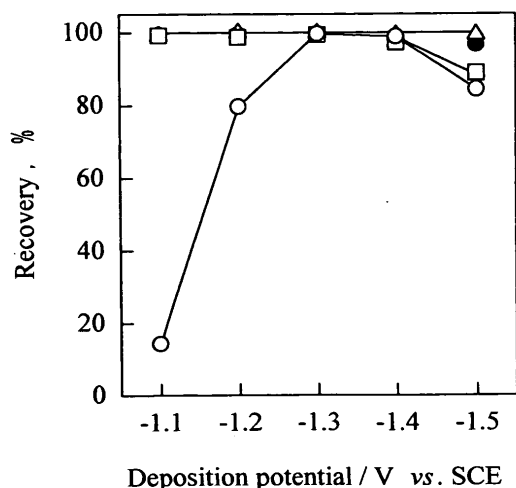


Fig. 4 Effect of the deposition potential on recoveries of 10 ng ml^{-1} each of zinc(II) (○), copper(II) (△), lead(II) (□) and bismuth(III) (●). Other conditions as in Fig. 3.

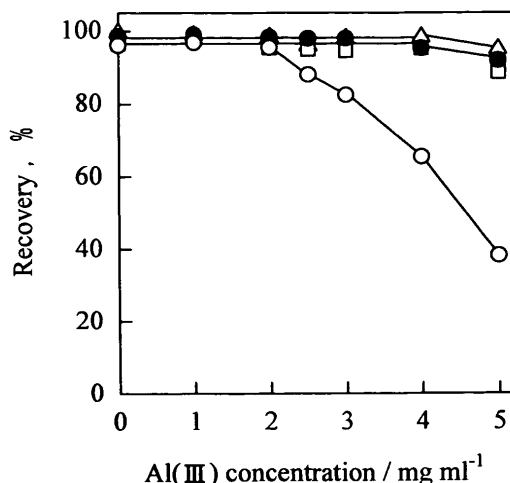


Fig. 6 Dependence of recoveries of 10 ng ml^{-1} each of zinc(II) (○), copper(II) (△), lead(II) (□) and bismuth(III) (●) on the aluminum(III) concentration. Other conditions as in Fig. 3.

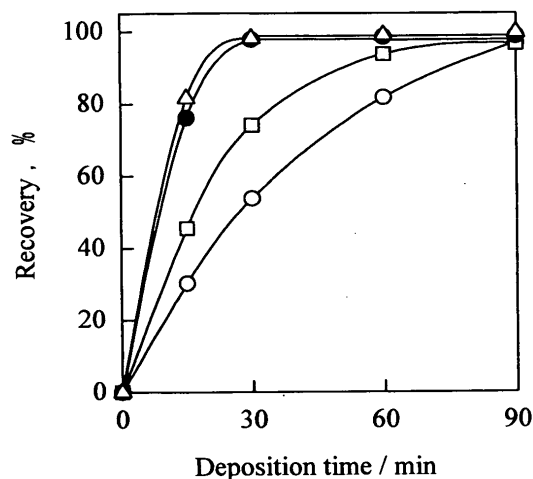


Fig. 5 Relationship between the deposition time and recoveries of 10 ng ml^{-1} each of zinc(II) (○), copper(II) (△), lead(II) (□) and bismuth(III) (●). Other conditions as in Fig. 3.

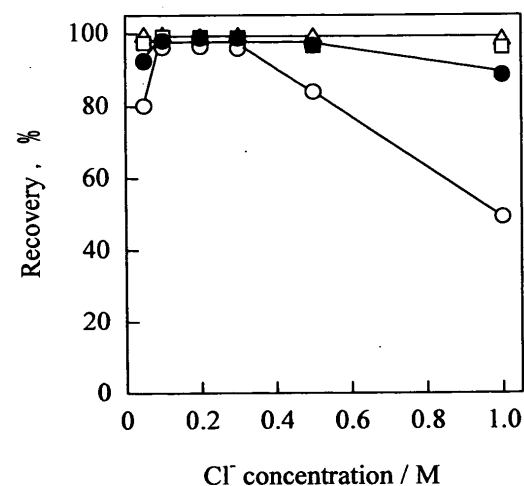


Fig. 7 Dependence of recoveries of 10 ng ml^{-1} each of zinc(II) (○), copper(II) (△), lead(II) (□) and bismuth(III) (●) on the chloride ion concentration. Other conditions as in Fig. 3.

Fig. 5 に分析対象元素の回収（電着）曲線を示す。各元素とも回収率は電着時間とともに増加し、電着過程が $[1 - \exp(-kt)]$ (t は電着時間, k は定数)⁶⁾ にほぼ従っていることを示している。ここでは分析対象元素がほぼ全電着した 90 分間を採用した。

3.3 アルミニウムの影響

3.2 で得られた最適電着条件下、アルミニウム(III) 共存量と回収率との関係を Fig. 6 に示す。アルミニウム(III) は電気化学的に不活性なため溶液中に定量的に残存し、銅(II)、鉛(II) 及びビスマス(III) では 4.0 mg ml^{-1} までア

ルミニウム(III) が共存しても回収率に変化は見られなかった。

一方、亜鉛(II) の回収率は $2.0 \text{ mg Al ml}^{-1}$ までは一定であったが、それ以上にアルミニウム(III) が共存すると急激に低下した。この原因は、アルミニウム(III) 共存量に連動する塩化物イオンの妨害によるものであることが分かった。塩化物イオン濃度の影響について調べた結果を Fig. 7 に示す。試料溶液中のアルミニウム(III) 濃度が 2.0 mg ml^{-1} になるように希釈すると、塩化物イオン濃度はおよそ 0.3 M となる。しかし、それ以上の塩化物イオン濃度（溶液の pH は 2.3 に固定した）では、亜鉛(II) の回収率

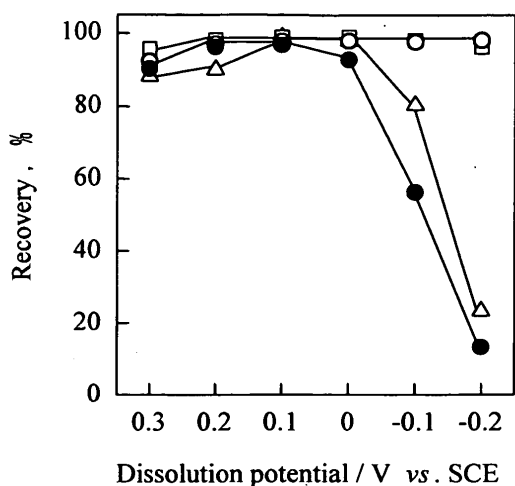


Fig. 8 Effect of the dissolution potential on recoveries of 10 ng ml^{-1} each of zinc(II) (○), copper(II) (△), lead(II) (□) and bismuth(III) (●)

Other conditions as in Fig. 3.

は低下した。以上の結果から、アルミニウム(III)の許容共存量を 2.0 mg ml^{-1} とした。

3.4 電解溶出条件の最適化

電着分離後の水銀薄膜電極を電解セルから引き上げ、洗瓶から水を電極表面に軽く吹き付けて洗浄した。後続のICP-MS測定分光学的干渉等を考慮して、電解液を 0.1 M 硝酸 1 ml に交換し、電着物を電解溶出させた。水洗時、電着物の溶解等による損失は認められなかった。溶出電位と分析対象元素の回収率との関係を Fig. 8 に示す。溶出電位には、電着物が完全に溶出し、かつ水銀薄膜が溶解しないような電位が選ばなければならない。 0 V vs. SCE より負電位では銅とビスマスの溶出が不完全となり、 0.1 V vs. SCE より正電位になると、電極の水銀が溶出（例えば、 0.20 V vs. SCE , 1 分間の電解で約 $8.7 \mu\text{gHg ml}^{-1}$ 溶出）してICP-MS測定に妨害した。例えば、 $6 \mu\text{gHg ml}^{-1}$ の存在で、亜鉛(II)、鉛(II)及びビスマス(III)の回収率は約10%低下した。ICP-MS測定に妨害しない水銀(II)の最大濃度は約 $5 \mu\text{g ml}^{-1}$ であった。そこで、 0.10 V vs. SCE を最適溶出電位とした。

なお、電着分離した分析対象元素を再溶解する際に得られる電気的信号を測定する、アノードリックスストリッピングボルタンメトリーや、ポテンシオメトリックスストリッピング分析法でも定量可能である¹²⁾¹³⁾。しかし、これらの方法には金属間化合物の形成 (Cu-Zn など)、ストリッピングピーク (電位) の重複 (Cu と Bi) などの問題があり、4 元素を同時に精度良く定量することは困難である。

3.5 検量線

アルミニウム(III)非共存下、分析対象元素の標準溶液を混合調製した溶液で作成した各元素の検量線は良い直線性を示し (相関係数 ≥ 0.998)、各元素 2 ng ml^{-1} での相対標準偏差 ($n=5$) は 5.7% 以下であった。亜鉛(II)、銅(II)、鉛(II)及びビスマス(III)の空試験値はそれぞれ 0.13 , 0.070 , 0.031 , 0.025 ng ml^{-1} で、これら空試験値の 3σ から求めた検出限界 ($n=10$) は 0.042 , 0.022 , 0.006 , 0.004 ng ml^{-1} であった。空試験値の 10σ から定量下限を計算すると、本法はアルミニウム中 0.35 , 0.18 , 0.05 , $0.03 \mu\text{g g}^{-1}$ 以上の亜鉛、銅、鉛及びビスマスの定量に適用可能である。

3.6 共存元素の影響

酸性溶液中、水銀陰極に析出し得る主要な元素⁶⁾の影響について、アルミニウム(III) 2.0 mg ml^{-1} を含む分析対象元素各 10 ng ml^{-1} の濃度で調べた。 As^{III} , Cd^{II} , Co^{II} , Cr^{VI} , Ga^{III} , Ge^{IV} , In^{III} , Mn^{II} , Mo^{VI} , Sb^{III} , Se^{IV} , Sn^{IV} , Te^{IV} , Tl^{I} は 100 倍存在しても妨害しなかった。しかし、 Fe^{III} は 50 倍以上共存すると、分析対象元素の回収率は約 2% 減少し、10 倍以上の Ni^{II} の存在は銅の回収率を 10% 増加させた。なお、通常アルミニウム中に含有される B, Mg, Si, Ti, V 及び Zr は電解液中に定量的に残存する元素であり、本法では全く影響しなかった。

3.7 高純度アルミニウムの分析

熱物性標準用高純度アルミニウム共通実験試料 MCC-01 及び日本分析化学会 LSI 用高純度アルミニウム標準物質 JAC-0021 を分析し、空試験値に対して補正した結果を Table 2 に示す。これら試料中には鉛とビスマスが含まれていないので、電解分離前に鉛(II)とビスマス(III)標準溶液の一定量を添加してから操作した。MCC-01 で得られた亜鉛と銅の分析値は、9 分析所の共同実験結果の平均値¹⁴⁾ とほぼ一致し、ビスマスの回収率は良好であった。一方、JAC-0021 試料の亜鉛回収率が低いのは、参考値が 3 分析所の $0.09 \sim 0.45 \mu\text{g g}^{-1}$ の平均値であり、また本法の空試験値が高く、ばらつきも大きいなどに起因していると考えられる。しかし、精度は満足できるものであった。いずれの試料においても鉛の回収率は低値を示しているが、鉛は溶液から定量的に分離されるが、水銀陰極には定量的に析出しないため⁶⁾と思われる。1 試料の分析所要時間は約 3 時間であった。

文 献

- 1) JIS H 1356, アルミニウム及びアルミニウム合金中の亜鉛定量方法 (1999).
- 2) JIS H 1354, アルミニウム及びアルミニウム合金中の銅定量方法 (1999).

Table 2 Determination of trace elements in high-purity aluminum

Sample	Analyte	Reference value/ $\mu\text{g g}^{-1}$	Added ^{a)} / $\mu\text{g g}^{-1}$	Found ^{b)} / $\mu\text{g g}^{-1}$	Recovery, %	RSD, %
MCC-01	Zn	1.98	{ — 5.00	2.16 7.04	— 101	4.8 5.1
	Cu	3.48	{ — 5.00	3.62 8.41	— 99	3.4 2.6
	Pb	—	5.00	4.81	96	4.0
	Bi	—	5.00	4.92	98	3.7
JAC-0021	Zn	0.23	5.00	4.73	90	4.1
	Cu	1.76	{ — 1.00	1.82 2.76	— 100	5.6 4.8
	Pb	—	0.50	0.459	92	6.2
	Bi	—	0.50	0.474	95	5.3

a) Added before electrolysis; b) Average of five determinations

- 3) JIS H 1364, アルミニウム合金中のビスマス及び鉛定量方法 (1971).
- 4) 日本分析化学会編: “分析化学便覧”, 改訂 4 版, p. 865 (1991), (丸善).
- 5) 原口紘矢, 寺前紀夫, 古田直紀, 猿渡英之訳: “微量元素分析の実際”, p. 193 (1995), (丸善); C. Vandecasteele, C. B. Block: “*Modern Methods for Trace Element Determination*”, (1993), (John Wiley & Sons, Chichester).
- 6) A. Mizuike: “*Enrichment Techniques for Inorganic Trace Analysis*”, p. 67 (1983), (Springer-Verlag, Berlin).
- 7) E. Sioda, G. E. Batley, W. Lund, J. Wang, S. C. Leach: *Talanta*, **33**, 421 (1986).
- 8) E. Beinrohr: *Mikrochim. Acta*, **120**, 39 (1995).
- 9) F. Zhou: *Electroanalysis*, **8**, 855 (1996).
- 10) E. Bulska: *Pure Appl. Chem.*, **73**, 1 (2001).
- 11) 平野四蔵, 水池 敦, 飯田芳男: 工業化学雑誌, **62**, 1491 (1959).
- 12) 多田格三, 水池敦編著: “超微量成分分析 2—高純度金属・半導体”, p. 404 (1971), (産業図書).
- 13) Kh. Brainina, E. Neyman: “*Electroanalytical Stripping Methods*”, p. 90 (1993), (John Wiley & Sons, New York).
- 14) 第 4 回「金属標準物質の微量分析法の開発及び評価」フォーラム, 平成 13 年度組成標準プロジェクト高純度アルミニウム共同実験結果報告資料 (2002 年 1 月 24 日).

要 旨

高純度アルミニウム試料溶液中の微量亜鉛, 銅, 鉛及びビスマスを電着分離した後, 析出元素を再溶解して誘導結合プラズマ質量分析で定量する簡便な方法を開発した. 塩酸-過酸化水素水で分解したアルミニウムの試料溶液 (pH 約 2.3) 1 ml を -1.30 V vs. SCE で 90 分間電解し, 水銀薄膜陰極に亜鉛, 銅, 鉛及びビスマスを電着分離した. 電極水洗後, 電解液を 0.1 M 硝酸 1 ml に交換して 0.10 V vs. SCE で 1 分間電解して析出元素を溶出した. 分析対象元素の電着効率率は 97% 以上, その際のアルミニウムマトリックス許容共存量は 2.0 mg ml^{-1} であった. 各元素 2 ng ml^{-1} での相対標準偏差 ($n=5$) は 5.7% 以下であった. 本法は亜鉛, 銅, 鉛及びビスマスをそれぞれ 0.35, 0.18, 0.05, $0.03\text{ }\mu\text{g g}^{-1}$ 以上含有するアルミニウム試料の分析に適用可能であった. 2 種類の高純度アルミニウムを分析した結果は精度, 正確さ共に良好であり, 1 試料当たりの分析所要時間は約 3 時間であった.