

水素化物発生-原子吸光法による高純度 金属銅中のヒ素分析

■はじめに

銅鉱物にはその生成過程において、ヒ素成分が一定量含まれている場合があります。製錬の工程で必要に応じてヒ素の除去処理が行われますが、銅中のヒ素濃度を管理するために、より高感度な分析方法が求められます。

ヒ素の高感度な分析法の一つに原子吸光法の水素化物発生法があります。ヒ素、セレンなどの元素を塩酸と還元剤（水素化ホウ素ナトリウム）で生成された水素と反応させ、気体状の水素化物を発生させて分離する方法です。そのメリットとして、通常のフレーム法に比べ感度が1000倍程度向上し、測定溶液中で1ppb程度から定量が可能といった利点を持ちます。

ここでは、水素化物発生法を用いて、純銅中微量ヒ素の含有量分析を行いました。前処理の段階でヒ素の水素化物発生妨害となる銅を沈殿分離することにより、銅中のヒ素を容易に高感度で測定できましたのでご紹介します。

Y. Jiang

■前処理

市販の高純度金属銅を使用しました。分解処理のフロー図を図1に示します。添加回収を評価するために、As(V) 100ppb標準液5mLを添加したのもも処理しました。

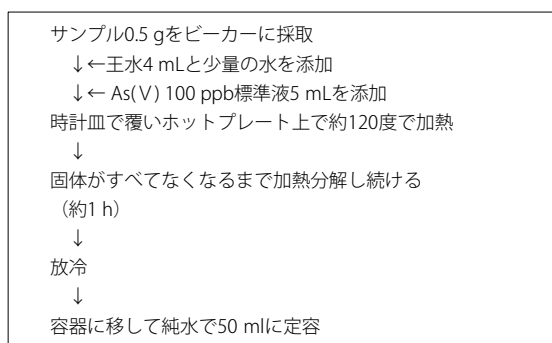


図1 分解処理のフロー図

市販のAs標準液と分解処理した銅溶液に対して予備還元を行いました。

処理された銅溶液を5mLサンプル管に採取し、予備還元試薬として濃塩酸10mL、20%ヨウ化カリウム溶液2.5mL、10%L-アスコルビン酸溶液1mLを添加し、最終的に純水で50mLにメスアップしました。

銅溶液を予備還元処理する際に、ヨウ化カリウムとL-アスコルビン酸を加えた後しばらく静置すると、白色沈殿（ヨウ化銅(I)）が生成されました。この沈殿を5Bのろ紙でろ過し、最初の5mLほどのろ液を捨て、残りのろ液をサンプル管に採取し、測定試料としました。

■装置構成と測定条件

装置は島津原子吸光分光光度計 AA-7000F を用いました。水素化物発生法に水素化物発生装置 HVG-1 を、吸収セルの加熱方法として電熱セルヒータ SARF-16C アトミックマッフルを使用しました。この組み合わせはフレーム加熱方式と比較して、より高感度で、安定性にも優れています。

測定は検量線法で行いました。AA-7000Fの測定条件を表1に示します。

表1 測定条件

As	
分析波長	193.7 nm
スリット幅	0.7 nm
点灯モード	BGC-D2
ランプ電流値	12 mA
加熱温度	800 °C
積算時間×回数	5 秒×5 回
塩酸濃度	5 mol/L
NaBH ₄ 濃度	0.4 w/v%
試料吸い上げ量*1	約 5 mL/min

*1 HVG-1 のペリスタルティックポンプの回転数で調整

測定結果

ヒ素の標準液の測定結果を表2に、検量線を図2に示します。表3に試料の測定結果と添加回収率を示します。Cu 0.1%の試料からAsは検出されませんでした。

金属銅中換算濃度で1 ppm相当濃度(測定溶液では1 ppb)の添加回収率は106%と良好な結果でした。図3にピークプロファイルを示します。

水素化物発生装置(HVG-1)の吸収セルの加熱方式として電熱セルヒータ(SARF-16C アトミックマッフル)を使用する場合(図4)、ヒ素の定量下限は0.12 ppbでした。

以上の結果から、銅を前処理の段階で沈殿させてから水素化物発生法を用いることにより、純銅中1 ppmレベルの微量ヒ素の分析を容易に行うことができました。

表2 標準液の測定結果

As			
設定濃度 (ppb)	吸光度	%RSD (n=5)	SD (n=5)
0	0.0004	332.52	0.0012
0.5	0.0521	3.92	0.0020
1	0.0992	2.91	0.0029
2	0.1951	1.60	0.0031

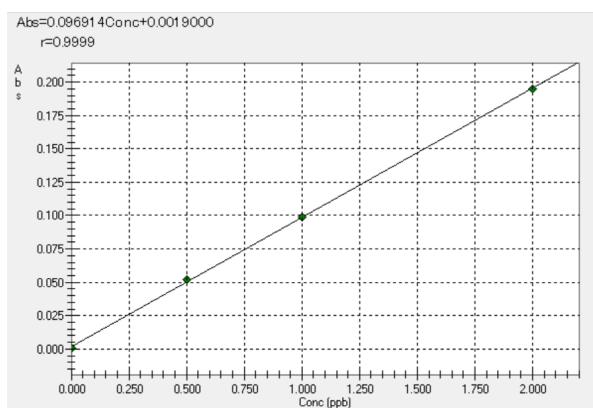


図2 Asの検量線

表3 試料の測定結果

測定試料濃度	As	
	① Cu 0.1% (As 無添加)	測定値
	実濃度*2	< 0.12 μg/g (ppm)
② Cu 0.1% (As 添加)	測定値	1.06 μg/L (ppb)
	実濃度	1.06 μg/g (ppm)
	添加回収率	106%

*1 ブランクの吸光度の標準偏差の10倍相当濃度(10σ_B)

*2 金属銅中に換算したもの

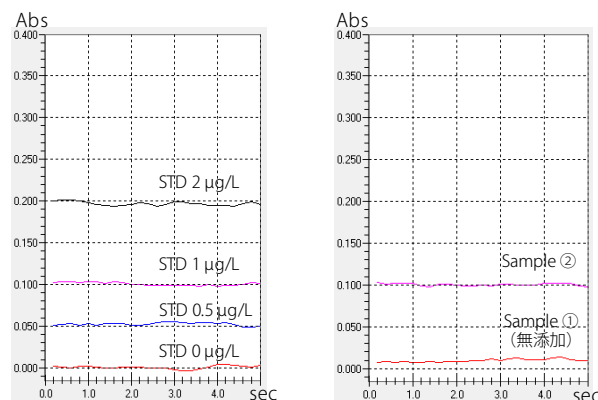


図3 As標準液(左)と測定試料(右)のピークプロファイル

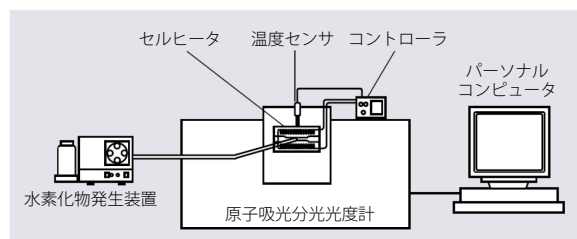


図4 原子吸光本体と水素化物発生装置と電熱式セルヒータの組み合わせ

まとめ

原子吸光本体と水素化物発生装置(HVG)と電熱式セルヒータ(SARF-16C アトミックマッフル)を組み合わせた水素化物発生原子吸光法は、フレームを使用しないのでアセチレンガスおよびコンプレッサーが不要となるだけでなく、高感度化やセルの長寿命化などのメリットもあります。今回紹介した水素化物発生装置と電熱式セルヒータの組み合わせは、フレーム専用機(F型)やファーネス専用機(G型+GFA)にオプションとして追加することで使用可能ですが、G型の本体のみ(GFA無し)に追加し、ヒ素、セレンなどの高感度測定用の水素化物専用機として使用することも可能です。