ノート

リン酸イットリウム共沈分離―誘導結合プラズマ発光分光分析による銅中の微量鉛の定量の検討―

渡邉　亮*　内藤　隆之*

Determination of Trace Lead in Copper by ICP-OES after Coprecipitation with Yttrium Phosphate

WATANABE Ryo* and NAITO Takayuki*

1. 緒　　言

誘導結合プラズマ発光分光分析は各種元素の定量に幅広く利用されている方法である。その中で，金属材料中に含まれる微量元素を定量する場合，マトリックス成分の影響で定量値の正確さ，精度の低下が問題となってくる。一般に，マトリックス成分の影響を補正するために検量線溶液にマトリックス成分を追加して定量を行うが，ppb レベルになると，マトリックス成分の分光干渉により，その目的元素のピーク検出が不可能となる。その場合には，共沈法などを用いてマトリックス成分を含む試料溶液から目的元素の分離・回収操作を行い，目的元素を定量することが行われている。

そこで，近年研究が行われているリン酸イットリウム共沈分離法[1),2)]により，銅中の微量鉛の定量について検討を行った。

2. 実　　験

2.1 装置及び測定条件

誘導結合プラズマ発光分光分析装置はサーモフィッシャーサイエンティフィック（株）製 iCAP63000DUOを用いた。測定条件を表1に示す。

2.2 溶液調製

2.2.1 試薬調製

市販の鉛標準液(1000mg/L)を100μg/L鉛溶液A，Bとして各々0.1mol/L硝酸と6.0mol/L硝酸で希釈定容し，500μg/L鉛溶液として6.0mol/L硝酸で希釈定容した。純銅溶液として，高純度銅（99.999%，キシダ化学㈱製）2.0gを王水10mLで加温溶解させ100mLに定容した。イットリウム溶液として，酸化イットリウム(99.99%，和光純薬工業㈱製) 1.0gを5mL塩酸に加温溶解させ，100mLに定容した。1級試薬の銅溶液として，関東化学㈱製の１級試薬銅(粒状)100mgを王水4mLで加温溶解した。

2.2.2 検量線溶液の調製

2.2.2.1 検量線溶液①

100μg/L鉛溶液Aをホールピペットで0，1，2，5および10mL分取し，各々100mLメスフラスコに添加した。次に銅純溶液をホールピペットで5mL分取し，各々100mLメスフラスコに添加した。最後に0.1mol/L硝酸を加えて定容して，鉛の濃度0，1，2，5および10μg/Lの検量線溶液①を調製した。

表1　測定条件

高周波出力（kW）	1.15
測光方向	アキシャル
プラズマガス流量（L/min）	16.5
補助ガス流量（L/min）	0.5
キャリアガス流量（L/min）	0.7
パージガス流量（L/min）	5
測定回数（回）	5
積算時間（sec）	45
測定波長（nm）	182.205

*　下越技術支援センター

2.2.2.2　検量線溶液②

100μg/L鉛溶液Aをホールピペットで0，1，2，5および10mL分取し，各々100mLメスフラスコに添加し，0.1mol/L硝酸を加えて定容して，鉛の濃度0，1，2，5および10μg/Lの検量線溶液②を調製した。

2.2.2.3　検量線溶液③

はじめに，ホールピペットで100μg/L鉛溶液Bを0，1および2mL分取し，500μg/L鉛溶液を1および2.5mL分取し，各々50mLメスフラスコに添加した。次に，100mLビーカーにイットリウム溶液2mLと0.5mol/Lリン酸溶液6mLを入れて軽く揺すり，液を撹拌しながら(1+1)アンモニア水をパスツールピペットで１滴ずつ滴下し，生成する白色の沈殿が消えなくなるまで加えた後，ビーカーを30分ほど静置した。この生成させた沈殿はメンブレンフィルター（日本ミリポア製オムニポアメンブレン，φ25mm，孔径1.0μm）を用いて吸引ろ過し，純水10mLで洗浄した。この沈殿物をメンブレンフィルターと共に元のビーカーに入れ，6.0mol/L硝酸を加えて溶解させた後，先に鉛溶液を添加した50mLメスフラスコに各々加えた。ビーカー内壁およびメンブレンフィルターは6.0mol/L 硝酸で洗い，50mL メスフラスコに流し入れた。最後に6.0mol/L 硝酸を加えて定容し，鉛の濃度0，2，10および25μg/Lの検量線溶液③を調製した。

2.2.3　回収率確認用溶液の調製

100mLビーカーに

イ）純銅溶液

ロ）鉛溶液

ハ）イットリウム溶液

ニ）0.5mol/Lリン酸

の各試薬を，イ）からニ）の順で表2に示す量をホールピペットで分取して加えた。

2.2.3.1　回収率確認用溶液Ⅰ

表2に示す量の溶液が入った各々の100mLビーカーを軽く揺すり，液を撹拌しながら(1+1)アンモニア水をパスツールピペットで１滴ずつ滴下し，生成する白色の沈殿が消えなくなるまで加えた後，ビーカーを30分ほど静置した。この生成させた沈殿はメンブレンフィルターを用いて吸引ろ過し，純水10mLで洗浄した。この沈殿物をメンブレンフィルターと共に元のビーカーに入れ，3.0mol/L硝酸を加えて溶解させた後，100mLメスフラスコに各々加えた。ビーカー内壁およびメンブレンフィルターは0.1mol/L硝酸で洗い，100mLメスフラスコに流し入れた。最後に，0.1mo/L硝酸を加えて定容し，回収率確認用溶液Ⅰを調製した。

表2　溶液調製量

種類 / 試薬	回収率確認用溶液Ⅰ			回収率確認用溶液Ⅱ		
イ）純銅溶液 (mL)	5			5		
ロ）鉛溶液* (mL)	2	5	10	1	2	5
ハ）イットリウム溶液(mL)	1			1		
ニ）0.5mol/L リン酸(mL)	3			3		

＊回収率確認用溶液Ⅰは100μg/L鉛溶液Aを，回収率確認用溶液Ⅱは100μg/L鉛溶液Bを使用

2.2.3.2　回収率確認用溶液Ⅱ

回収率確認用溶液Ⅰと同様の操作により回収した沈殿物はメンブレンフィルターと共に元のビーカーに入れ，6.0mol/L 硝酸を加えて溶解させた後，25mL メスフラスコに各々加えた。ビーカー内壁およびメンブレンフィルターは6.0mol/L 硝酸で洗い，25mL メスフラスコに流し入れた。最後に，6.0mol/L 硝酸を加えて定容し，回収率確認用溶液Ⅱを調製した。

2.2.4　１級銅液の調製

1級試薬の銅溶液を2.2.3.2項の沈殿生成以降と同じ操作により1級銅液を調製した。

3. 結果と考察

検量線溶液①，②および③の測定結果から算出した検出下限，定量下限を表3に示す。検量線溶液①の検出下限，定量下限と比べて，検量線溶液②と③の検出下限，定量下限は向上し，マトリックスの銅を除外した効果が確認できた。また，検量線溶液③は検量線溶液②よりも検出下限と定量下限が若干悪くなる傾向がみられた。検量線溶液③が検量線溶液②と比べて，リン酸イットリウムを添加していることと，そのリン酸イットリウムの溶解に6.0mol/L硝酸を使用したためと考えられる。その結果，溶液中の硝酸やリン酸イットリウムがマトリックスとして影響したものと考えられる。なお，0.1mol/L硝酸では，リン酸イットリウムの溶解が困難であった。

次に，検量線溶液②と③の定量下限付近の回収率を確認するために行った，回収率確認用溶液ⅠとⅡの測定結果を表4に示す。表4から全ての回収率に関して，100%を超える結果となった。リン酸イットリウムによる共沈ではpH3以上になると，銅が微量に含まれるため[3)]，回収率確認用溶液の調製においても，マトリックスの銅が含まれたと考えられる。銅について，10μg/L鉛溶液への添加量における鉛(182.205nm)の発光強度の変化を図1に示す。銅が溶液中に100mg/L以上含まれると，発光強度が5%以上増加した。回収率確認用溶液の調製において，沈殿の洗浄に使用した10mlの純水では銅の除去が不十分であり，検量線の調製において銅をマトリックスとして添加する必要性が確かめられた。

以上のことから，銅中の微量鉛の定量について，通常の操作では銅数gを採取したのに対し，本操作により銅の採取量が100mgで定量できることを確認した。

最後に，1級銅液中の微量鉛の含有量は3.6μg/gとなった。

4. 結　　言

(1) 本装置・条件での銅溶液中の微量鉛の定量下限は，検量線溶液②の場合で4.3μg/Lだった。

(2) リン酸イットリウム共沈操作は，銅溶液中の微量鉛を高い収率で回収できることを確認できた。

(3) 銅中の微量鉛の定量下限は，採取量100mgの場合，リン酸イットリウム共沈操作により，1.4μg/gまで可能であることを確認した。

参考文献

1) 加賀谷　重浩，遠藤　浩司，“ICP発光分光分析のための微量元素の分離濃縮技術”，富山大学機器分析センター報，7，2007，p38-p41.

2) 加賀谷　重浩，梯　佳世子，長谷川　淳，“リン酸イットリウム共沈分離―電気加熱原子吸光分析による鉄鋼中の微量鉛の定量”,鉄と鋼，93，2，2007，p80-p84.

3) S.Kagaya，Y.Araki，N.Hirai，K.Hasegawa，“Coprecipitation with yttrium phosphate as a separation technique for iron(Ⅲ),lead,and bismuth from cobalt,nickel,and copper matrices ”,*Talanta*,67,1,2005,p90-p97

表3　検量線溶液の測定結果

検量線溶液	検出下限 (3σ) (μg/L)	定量下限 (10σ) (μg/L)
①	1.5	6.0
②	1.3	4.3
③	1.4	5.4

表4　回収率確認溶液の結果

回収率確認用溶液	回収率(%)			
	鉛添加量(μg)			
	0.1	0.2	0.5	1
Ⅰ		109	106	104
Ⅱ	108	110	109	

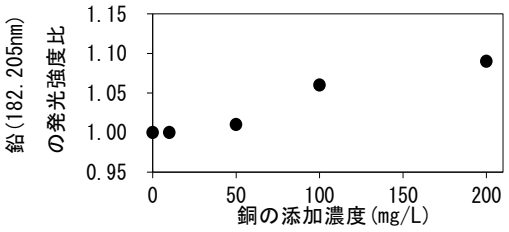

図1　10μg/L鉛溶液に添加した銅の影響