

石灰中微量元素の測定方法の検討 －鉄共沈を用いたカルシウムの分離－

佐藤 誠一*

抄 録

本報告では、鉄共沈を用いて石灰中の微量元素をカルシウムから分離する方法について検討を行った。アルミニウム、ランタン、マンガン、ネオジム、りん、チタン、イットリウム、ベリリウム、ビスマス、インジウム、スカンジウム、すず、テルル、イッテルビウム、セリウム、鉛、ジルコニウムの各元素は鉄共沈を用いてカルシウムからの分離が可能であった。バリウム、コバルト、モリブデン、オスミウム、パラジウム、レニウム、セレン、ストロンチウム、タリウム、亜鉛、クロム、マグネシウム、白金、アンチモン、タンタル、バナジウム、タングステンは鉄共沈を使用した分離は不可能であった。また、鉄共沈を用いてアルミニウム、ランタン、マンガン、ネオジム、りん、チタン、イットリウム、イッテルビウム、ベリリウム、ビスマス、インジウム、スカンジウム、すず、テルル、セリウム、鉛、ジルコニウムの定量を行った。

1 はじめに

微量元素を原子吸光光度計や ICP 発光分光分析装置などで測定する場合、一般的に多量の試料を処理する必要がある。しかし、多くの試料を処理すると測定溶液中のマトリックス（測定対象以外の元素）濃度が高くなる。そのために分光干渉、物理干渉等の様々な妨害¹⁾が起り、測定値が不安定、不正確又は測定ができないということが起こる。

そこで、本研究では測定溶液中のカルシウムマトリックスを鉄共沈^{2) 3)}により分離除去することによって ICP 発光分光分析装置及び ICP 質量分析装置を用いて様々な微量元素を正確・精度よく測定する方法を検討した。

2 方法

2・1 前処理方法及び装置条件

表 1 ICP 質量分析装置の測定条件

プラズマガス流量	15 L/分
補助ガス流量	0.9 L/分
キャリアーガス流量	1.05L/分
高周波出力	1550W
サンプリング深さ	10mm

鉄共沈を用いた前処理方法は既報⁴⁾と同様に行った。ICP 発光分光分析法では、マグネシウムは 500

倍希釈、アルミニウム、マンガン、リン、チタン、イットリウムは 20 倍希釈、その他の元素は 8ml 分取し 10ml に定容した溶液について標準添加法により測定を行った。ICP 質量分析法を使用した測定は、5ml 分取し 20ml に定容した溶液について、標準添加法を用いた。

ICP 発光分光分析装置の測定条件は既報⁴⁾の条件を用いた。表 1 に ICP 質量分析装置 Agilent8900 トリプル 四重極 ICP-MS (アジレント・テクノロジー(株)) の測定条件を示す。

2・2 回収率

標準液を添加した試料（試料①）、標準液を添加しない試料（試料②）の溶液濃度を測定し、下記式により回収率を求めた。

$$\{(\text{試料①濃度}-\text{試料②濃度})/\text{添加元素濃度}\} \times 100$$

2・3 ICP 発光分光分析法での標準液添加量及び測定波長

表 2 に各元素の添加量及び測定波長を示す。試料中の濃度に基づき、アルミニウム 2000µg、マンガン 140µg、りん 1000µg、チタン 240µg、イットリウム 120µg、スカンジウム 1µg、イッテルビウム 5µg、バリウム 110µg、クロム 120µg、マグネシウム 40000µg、モリブデン 10µg、ストロンチウム 20030µg、亜鉛

* 材料技術担当

表2 ICP 発光分光分析法での標準液添加量及び測定波長

元素名	添加量 μg	測定波長	元素名	添加量 μg	測定波長
アルミニウム	2000	396.152nm	クロム	120	283.563nm
ランタン	30	333.749nm	マグネシウム	40000	285.213nm
マンガン	140	257.610nm	モリブデン	10	202.030nm
ネオジウム	30	406.109nm	オスミウム	30	219.439nm
りん	1000	185.942nm	パラジウム	30	360.955nm
チタン	240	323.452nm	白金	30	214.423nm
イットリウム	120	371.030nm	レニウム	30	197.312nm
ベリリウム	30	313.042nm	ルテニウム	30	269.206nm
ビスマス	30	223.061nm	アンチモン	30	206.833nm
インジウム	30	303.936nm	セレン	30	196.090nm
スカンジウム	1	361.384nm	ストロンチウム	20030	421.552nm
すず	30	189.989nm	タンタル	30	226.230nm
テルル	30	214.281nm	タリウム	30	351.924nm
イッテルビウム	5	328.937nm	バナジウム	30	292.402nm
バリウム	110	455.403nm	タングステン	30	207.911nm
コバルト	30	228.616nm	亜鉛	120	213.856nm

表3 ICP 質量分析法での標準液添加量, 測定質量数及び測定モード

元素名	添加量 μg	質量数	測定モード
ベリリウム	0.5	9	No gas
ビスマス	0.5	209	水素
セリウム	10	140	酸素 (マスシフト 140→156)
インジウム	0.5	115	ヘリウム
鉛	5.0	208	ハイエネルギーヘリウム
スカンジウム	1.0	45	酸素 (マスシフト 45→61)
すず	0.5	118	ヘリウム
テルル	0.5	125	酸素
イッテルビウム	5	172	ハイエネルギーヘリウム
ジルコニウム	10	90	ハイエネルギーヘリウム

120 μg , その他の元素は 30 μg を添加した. 測定波長は分光干渉のない波長を選択した.

2・4 ICP 質量分析法での標準液添加量・測定質量及び測定モード

ICP 質量分析法での標準液添加量, 測定質量数及び測定モードを表 3 に示す. 試料中の濃度に基づき, セリウム, ジルコニウムは 10 μg , 鉛及びイッテルビウムは 5 μg , スカンジウムは 1 μg , その他の元素は 0.5 μg を添加した. 質量数はベリリウム, ビスマス, セリウム, 鉛, スカンジウム, ジルコニウムについては存在比が一番大きく他の元素と重ならない値を

選択した. インジウムは存在比が最大のものを用いた. すず, テルル, イッテルビウムは他の元素と重ならない数値を使用した. 測定モードは回収率の相対標準偏差が良好な値のモードを用いた.

3 結果

3・1 ICP 発光分光分析法

表 4 は ICP 発光分光分析法での各元素の回収率, 相対標準偏差を示した表である. アルミニウムの回収率は 99%, ランタン 101%, マンガン 100%, ネオジウム 104%, りん 102%, チタン 99%, イットリウム 97%, ベリリウム 97%, ビスマス 100%, インジウム

表4 ICP 発光分光分析法での各元素の回収率, 相対標準偏差

元素名	回収率%	RSD%	元素名	回収率%	RSD%
アルミニウム	99	1.6	モリブデン	0	
ランタン	101	6.0	オスmium	2.9	45
マンガン	100	3.9	パラジウム	0.8	71
ネオジウム	104	9.5	レニウム	0.2	25
りん	102	1.2	セレン	0.3	137
チタン	99	4.6	ストロンチウム	0.1	63
イットリウム	97	1.2	タリウム	1.5	76
ベリリウム	97	2.9	亜鉛	3.2	200
ビスマス	100	1.8	クロム	26	137
インジウム	95	2.5	マグネシウム	25	90
スカンジウム	94	3.2	白金	56	30
すず	102	2.3	ルテニウム	65	11
テルル	97	1.8	アンチモン	46	11
イッテルビウム	96	2.5	タンタル	78	9.4
バリウム	0.2	146	バナジウム	54	93
コバルト	11	14	タングステン	41	3.9

表5 ICP 質量分析法での各元素の回収率, 相対標準偏差

元素名	回収率%	RSD%	元素名	回収率%	RSD%
ベリリウム	101	3.0	スカンジウム	105	6.3
ビスマス	96	1.8	すず	99	7.9
セリウム	96	3.2	テルル	99	1.5
インジウム	98	2.7	イッテルビウム	98	2.4
鉛	102	3.4	ジルコニウム	104	3.6

95%, スカンジウム 94%, すず 102%, テルル 97%, イッテルビウム 96%であり, 以上の元素はカルシウムから分離し, 測定が可能であることが確認できた. また, バリウムの回収率は 0.2%, コバルト 11%, モリブデン 0%, オスmium 2.9%, パラジウム 0.8%, レニウム 0.2%, セレン 0.3%, ストロンチウム 0.1%, タリウム 1.5%, 亜鉛 3.2%となり, 鉄とは共沈せずカルシウム溶液側に移行した. 一方, クロム, マグネシウム, 白金, ルテニウム, アンチモン, タンタル, バナジウム, タングステンの回収率はそれぞれ 26%, 25%, 56%, 65%, 46%, 78%, 54%, 41%であり, 鉄共沈を用いて分離することは不可能であった.

3・2 ICP 質量分析法

ICP 質量分析法での各元素の回収率, 相対標準偏

差を表5に示す. ベリリウム 101%, ビスマス 96%, インジウム 98%, スカンジウム 105%, すず 99%, テルル 99%, イッテルビウム 98%と, ICP 発光分光分析法と同様に高い回収率が得られた. また, セリウム, 鉛, ジルコニウムの回収率もそれぞれ 96%, 102%, 104%であり, 良好な値であった.

3・3 鉄共沈を用いた定量結果

表6はICP 発光分光分析装置を用いた定量結果である. アルミニウムは 120 µg/g, ランタン 2.3 µg/g, マンガン 8.7 µg/g, ネオジウム 1.6 µg/g, りん 54 µg/g, チタン 14µg/g, イットリウム 8.4 µg/g, イッテルビウム 0.30 µg/g であった. ベリリウム, ビスマス, インジウム, スカンジウム, すず, テルルは 0.1 µg/g 未満であった.

表6 ICP 発光分光分析装置を用いた定量結果

元素名	含有量 (μg/g)	RSD%
アルミニウム	120	0.6
ランタン	2.3	0.9
マンガン	8.7	2.9
ネオジウム	1.6	1.8
りん	54	0.6
チタン	14	4.9
イットリウム	8.4	0.7
ベリリウム	0.1 未満	
ビスマス	0.1 未満	
インジウム	0.1 未満	
スカンジウム	0.1 未満	
すず	0.1 未満	
テルル	0.1 未満	
イッテルビウム	0.30	2.6

ICP 質量分析装置を用いた定量結果を表7に示す。ベリリウム、セリウム、鉛、スカンジウム、すず、イッテルビウム、ジルコニウムの定量結果はそれぞれ 0.019 μg/g, 0.70 μg/g, 0.17 μg/g, 0.073 μg/g, 0.026 μg/g, 0.30 μg/g, 0.45 μg/g であった。結果が 0.01 μg/g 未満である元素はビスマス、インジウム、テルルであった。

表7 ICP 質量分析装置を用いた定量結果

元素名	含有量 (μg/g)	RSD%
ベリリウム	0.019	5.0
ビスマス	0.01 未満	
セリウム	0.70	2.9
インジウム	0.01 未満	
鉛	0.17	3.0
スカンジウム	0.073	8.0
すず	0.026	8.1
テルル	0.01 未満	
イッテルビウム	0.30	1.8
ジルコニウム	0.45	2.6

4 まとめ

本報告では、測定溶液中のカルシウムマトリックスを鉄共沈により分離除去することによって ICP 発光分光分析装置及び ICP 質量分析装置を用いて様々な微量元素を正確・精度よく測定する方法を検討した。

アルミニウム、ランタン、マンガン、ネオジウム、りん、チタン、イットリウム、ベリリウム、ビスマス、インジウム、スカンジウム、すず、テルル、イッテルビウム、セリウム、鉛、ジルコニウムはカルシウムから分離し、測定が可能であることが確認できた。一方、バリウム、コバルト、モリブデン、オスミウム、パラジウム、レニウム、セレン、ストロンチウム、タリウム、亜鉛、クロム、マグネシウム、白金、アンチモン、タンタル、バナジウム、タングステン は鉄共沈を使用した分離は不可能であった。

また、鉄共沈を用いてアルミニウム、ランタン、マンガン、ネオジウム、りん、チタン、イットリウム、イッテルビウム、ベリリウム、ビスマス、インジウム、スカンジウム、すず、テルル、セリウム、鉛、ジルコニウムの定量を行った。

参考文献

- 1) (公社) 日本分析化学会編, 千葉光一・沖野晃俊・宮原秀一・大橋和夫・成川知弘・藤森英治・野呂純二. 分析化学実技シリーズ 機器分析編・4 ICP 発光分析. 共立出版, 2013, p. 60-94.
- 2) JIS K0102. 工場排水試験方法. 2019.
- 3) JIS M8133. 鉱石中のビスマス定量方法. 2016.
- 4) 佐藤誠一. 石灰中微量元素の測定方法の確立. 徳島県立工業技術センター 業務報告. 令和4年度. P. 56