

石灰中微量元素の測定方法の検討Ⅱ －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の検討を行った。ヒ素、エルビウム、ユウロピウム、ガリウム、ガドリニウム、ゲルマニウム、ハフニウム、ホルミウム、イリジウム、ルテチウム、ニオブ、プラセオジウム、ロジウム、サマリウム、テルビウム、ツリ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。リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム及びセシウムは鉄共沈を使用した分離は不可能であった。また、鉄共沈を用いてヒ素、エルビウム、ユウロピウム、ガリウム、ガドリニウム、ゲルマニウム、ハフニウム、ホルミウム、イリジウム、ルテチウム、ニオブ、プラセオジウム、ロジウム、サマリウム、テルビウム、ツリ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⁾ が起こり、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、ICP 質量分析装置及び原子吸光光度計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

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、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。原子吸光光度法及び蛍光光度法では検量線法を用いて、前処理後、定容した溶液をそのまま測定した。

ICP 発光分光分析装置及び ICP 質量分析装置の測定条件は既報^{4) 5)} の条件を用いた。表 1 に原子吸光

光度計 ZA3000 ((株) 日立ハイテクサイエンス) の測定条件を示す。

表 1 原子吸光光度計の測定条件

アセチレンガス流量	2.0 L/分
空気流量	15.0 L/分
バーナー高さ	7.5 mm

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。試料中の濃度と測定感度に基づき、ヒ素、ガリウム、ゲルマニウム、ハフニウム、イリジウム及びロジウムは 30 μg 、ガドリニウム 10 μg 、エルビウム 6 μg 、プラセオジウム、サマリウムは 5 μg 、ユウロピウム、ルテチウム及びツリウムは 1.5 μg 、ホルミウム、テルビウムは 2.5 μg 、ニオブ 2 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。

* 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
ヒ素	30	193.759nm
エルビウム	6	369.265nm
ユウロピウム	1.5	381.967nm
ガリウム	30	294.364nm
ガドリニウム	10	364.619nm
ゲルマニウム	30	206.866nm
ハフニウム	30	282.022nm
ホルミウム	2.5	345.600nm
イリジウム	30	224.268nm
ルテチウム	1.5	261.542nm
ニオブ	2	319.498nm
プラセオジウム	5	417.939nm
ロジウム	30	343.489nm
サマリウム	5	442.434nm
テルビウム	2.5	350.917nm
ツリウム	1.5	346.220nm

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，ヒ素 4 μg ，エルビウム 6 μg ，ガドリニウム 10 μg ，ユ

ウロピウム，ルテチウム，ツリウムは 1.5 μg ，ガリウム，ゲルマニウム，ハフニウム，イリジウム，ニオブ及びロジウムは 2 μg ，ホルミウム，テルビウムは 2.5 μg ，プラセオジウム，サマリウムは 5 μg を添加した．質量数はエルビウム，ユウロピウム，イリジウム，ルテチウム，サマリ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．ゲルマニウムは存在比が最大のものを用いた．ガリウム，ガドリニウム，ハフニウムは他の元素と重なりがない数値を使用した．ヒ素，ホルミウム，ニオブ，プラセオジウム，ロジウム，テルビウム，ツリウムは選択可能な質量数が1種類のみであった．測定モードは回収率及び相対標準偏差が良好な値のモードを用いた．

2・5 原子吸光光度計での標準液添加量及び測定波長

表4は原子吸光光度計での各元素の添加量及び測定波長を示す．セシウム，カリウム，リチウム，ナトリウムはフレイム原子吸光法を，ルビジウムは炎光光度法を用いた．セシウム，ルビジウムは 2000 μg ，カリウム，リチウムは 250 μg ，ナトリウムは 500 μg を添加した．測定波長は一番感度の良い波長を選択

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
ヒ素	4	75	酸素 (マスシフト 75→91)
エルビウム	6	166	酸素 (マスシフト 166→182)
ユウロピウム	1.5	153	酸素
ガリウム	2	71	水素
ガドリニウム	10	155	水素
ゲルマニウム	2	74	酸素 (マスシフト 74→90)
ハフニウム	2	177	酸素 (マスシフト 177→193)
ホルミウム	2.5	165	酸素 (マスシフト 165→197)
イリジウム	2	193	酸素
ルテチウム	1.5	175	酸素 (マスシフト 175→207)
ニオブ	2	93	ヘリウム
プラセオジウム	5	141	酸素 (マスシフト 141→157)
ロジウム	2	103	ヘリウム
サマリウム	5	147	酸素 (マスシフト 147→163)
テルビウム	2.5	159	酸素 (マスシフト 159→191)
ツリウム	1.5	169	ハイエネルギーヘリウム

した.

表4 原子吸光光度計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
セシウム	2000	852.1nm
カリウム	250	766.5nm
リチウム	250	670.8nm
ナトリウム	500	589.0nm
ルビジウム	2000	780.0nm

3 結果

3・1 ICP 発光分光分析法

表5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. ヒ素の回収率は98%, エルビウム97%, ユウロピウム100%, ガリウム99%, ガドリニウム97%, ゲルマニウム101%, ハフニウム95%, ホルミウム100%, イリジウム92%, ルテチウム97%, ニオブ104%, プラセオジウム99%, ロジウム97%, サマリウム98%, テルビウム98%, ツリウム99%であり, 各元素ともに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.

表5 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%
ヒ素	98	0.9
エルビウム	97	5.0
ユウロピウム	100	6.2
ガリウム	99	2.9
ガドリニウム	97	3.4
ゲルマニウム	101	2.6
ハフニウム	95	2.0
ホルミウム	100	5.9
イリジウム	92	0.7
ルテチウム	97	3.9
ニオブ	104	3.9
プラセオジウム	99	6.1
ロジウム	97	1.5
サマリウム	98	6.2
テルビウム	97	4.9
ツリウム	99	4.3

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6に示す. ヒ素111%, エルビウム99%, ユウロピウム94%, ガリウム101%, ガドリニウム96%, ゲルマニウム99%, ハフニウム95%, ホルミウム103%, イリジウム95%, ルテチウム98%, ニオブ99%, プラセオジウム106%, ロジウム100%, サマリウム102%, テルビウム98%, ツリウム97%と, ICP発光分光分析法と同様に高い回収率が得られた.

表6 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%
ヒ素	111	3.8
エルビウム	99	2.8
ユウロピウム	94	1.1
ガリウム	101	5.3
ガドリニウム	96	3.9
ゲルマニウム	99	3.7
ハフニウム	95	3.1
ホルミウム	103	5.7
イリジウム	95	4.5
ルテチウム	98	4.0
ニオブ	99	3.9
プラセオジウム	106	8.2
ロジウム	100	2.8
サマリウム	102	7.4
テルビウム	98	4.9
ツリウム	97	5.2

3・3 原子吸光光度計

表7は原子吸光光度計を用いた結果である. 各元素ともに回収率0%であり鉄共沈を用いて分離することは不可能であった.

表7 原子吸光光度計での各元素の回収率

元素名	回収率%
セシウム	0
カリウム	0
リチウム	0
ナトリウム	0
ルビジウム	0

表8 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%
ヒ素	0.1 未満	28
エルビウム	0.39	4.2
ユウロピウム	0.1 未満	1.2
ガリウム	0.1 未満	
ガドリニウム	0.56	3.7
ゲルマニウム	0.1 未満	
ハフニウム	0.1 未満	3.6
ホルミウム	0.13	6.6
イリジウム	0.1 未満	
ルテチウム	0.1 未満	5.2
ニオブ	0.1 未満	6.7
プラセオジウム	0.35	2.5
ロジウム	0.1 未満	
サマリウム	0.31	5.8
テルビウム	0.1 未満	5.9
ツリウム	0.1 未満	2.2

表9 ICP 質量分析装置を用いた定量結果

元素名	含有量 (μg/g)	RSD%
ヒ素	0.13	12
エルビウム	0.36	6.0
ユウロピウム	0.094	4.1
ガリウム	0.017	0.9
ガドリニウム	0.55	1.0
ゲルマニウム	0.01 未満	7.8
ハフニウム	0.01 未満	7.4
ホルミウム	0.14	2.0
イリジウム	0.01 未満	
ルテチウム	0.041	2.1
ニオブ	0.043	1.5
プラセオジウム	0.37	1.9
ロジウム	0.01 未満	
サマリウム	0.35	1.5
テルビウム	0.091	2.5
ツリウム	0.051	1.4

3・4 鉄共沈を用いた定量結果

表8はICP発光分光分析装置を用いた定量結果である。エルビウム、ガドリニウム、ホルミウム、プラセオジウム、サマリウム各元素の定量結果はそれぞれ0.39μg/g、0.56μg/g、0.13μg/g、0.35μg/g、0.31μg/gであった。ヒ素、ユウロピウム、ガリウム、ゲルマニウム、ハフニウム、イリジウム、ルテチウム、ニオブ、ロジウム、テルビウム、ツリウムは0.1μg/g未満であった。

ICP質量分析装置を用いた定量結果を表9に示す。ヒ素は0.13μg/g、エルビウム0.36μg/g、ユウロピウム0.094μg/g、ガリウム0.017μg/g、ガドリニウム0.55μg/g、ホルミウム0.14μg/g、ルテチウム0.041μg/g、ニオブ0.043μg/g、プラセオジウム0.37μg/g、サマリウム0.35μg/g、テルビウム、0.091μg/g、ツリウム0.051μg/gであった。結果が0.01μg/g未満である元素はゲルマニウム、ハフニウム、イリジウム、ロジウムであった。

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、ICP質量分析装置及び原子吸光度計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。

ヒ素、エルビウム、ユウロピウム、ガリウム、ガドリニウム、ゲルマニウム、ハフニウム、ホルミウム、イリジウム、ルテチウム、ニオブ、プラセオジウム、ロジウム、サマリウム、テルビウム、ツリ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、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム及びセシウムは鉄共沈を使用した分離は不可能であった。

また、鉄共沈を用いてヒ素、エルビウム、ユウロピウム、ガリウム、ガドリニウム、ゲルマニウム、ハフニウム、ホルミウム、イリジウム、ルテチウム、ニオブ、プラセオジウム、ロジウム、サマリウム、テルビウム、ツリ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.

5) 佐藤誠一. 石灰中微量元素の測定方法の検討一

鉄共沈を用いたカルシウムの分離一. 徳島県立工業
技術センター 研究報告. Vol.33, 2024. P.27.