

HPLC-水素化物発生-原子吸光光度法を用いたAsの価数別分析 —非鉄精錬分野における利用—

Speciation of Arsenic(III) and Arsenic(V) by HPLC —Hydride Generation Atomic Absorption Spectrophotometry-Application to non-ferrous metal refinery process—



JX日鉱日石金属株式会社
技術開発センター
分析グループ

蝦名 毅

1. はじめに

非鉄業界では、ひ素、アンチモン、セレンなどの価数別分析の需要が多い。銅精錬工程の工場排水などに含まれるひ素は鉄共沈による除去分離を行うが、五価のひ素(As(V))は除去し易いものの三価のひ素(As(III))は除去し難い。セレンの四価と六価では四価は鉄共沈により除去できるが六価は分離し難い。

また銅電解液中のひ素とアンチモンの存在形態(価数)と濃度比は浮遊性スライムの発生に関連があり、電気銅の品位の低下並びに物理的性質に影響するといわれている。

このため、ひ素、アンチモン、セレンの価数別分析が行われているが、セレンの鉄共沈分離-ICP測定法以外は比較的簡便な分析方法は見当たらない。従って、溶媒抽出やイオン交換カラム分離など、操作が煩雑で長時間を要する分離、分析方法を採用してきた。このような理由から簡便かつ迅速な分析法が要望されてきた。

比較的簡便に分離・測定できる方法としてはHPLCを用いる分離・測定方法が報告されており、逆相分配カラムを用いる方法¹⁻⁴⁾とイオン交換カラムを用いる方法⁵⁾が多い。

ここでは、有機溶媒による洗浄が可能であり、長期間安定に使用する目的に適しているC30タイプの逆相分配カラムを使用し、非鉄製錬分野の価数別分離に適する溶離液の検討を行った。検出方法としては既に報告があり⁴⁻⁷⁾、比較的装置が安価で、感度も良好な水素化物発生(HG)-原子吸光光度法(AAS)を用いた。

2. 実験

2-1 装置

装置概要を図1に示す。

- 1) 原子吸光光度計:日立ハイテックサイエンス製Z-2310形偏光ゼーマン原子吸光光度計に加熱石英セルを装着して測定した。
- 2) 高速液体クロマトグラフ:日立ハイテックサイエンス製LaChrom Eliteシステムを使用した。
- 3) カラム:和光純薬製Wakopak Navi C30-5 内径6 mm×長さ150 mmと、内径6 mm×長さ250 mmを直列に接続して使用した。カラムの温度は30°Cとした。
- 4) 水素化チューブ:内径2 mm、長さ6 mのPFAフッ素樹脂チューブを用いた。
- 5) チューブポンプ:GILSON製MINIPLUS 3を使用した。
- 6) キャリアガス用マスフローコントローラ:山武製MQV9500を使用し、窒素ガスを100 mL/minで流した。

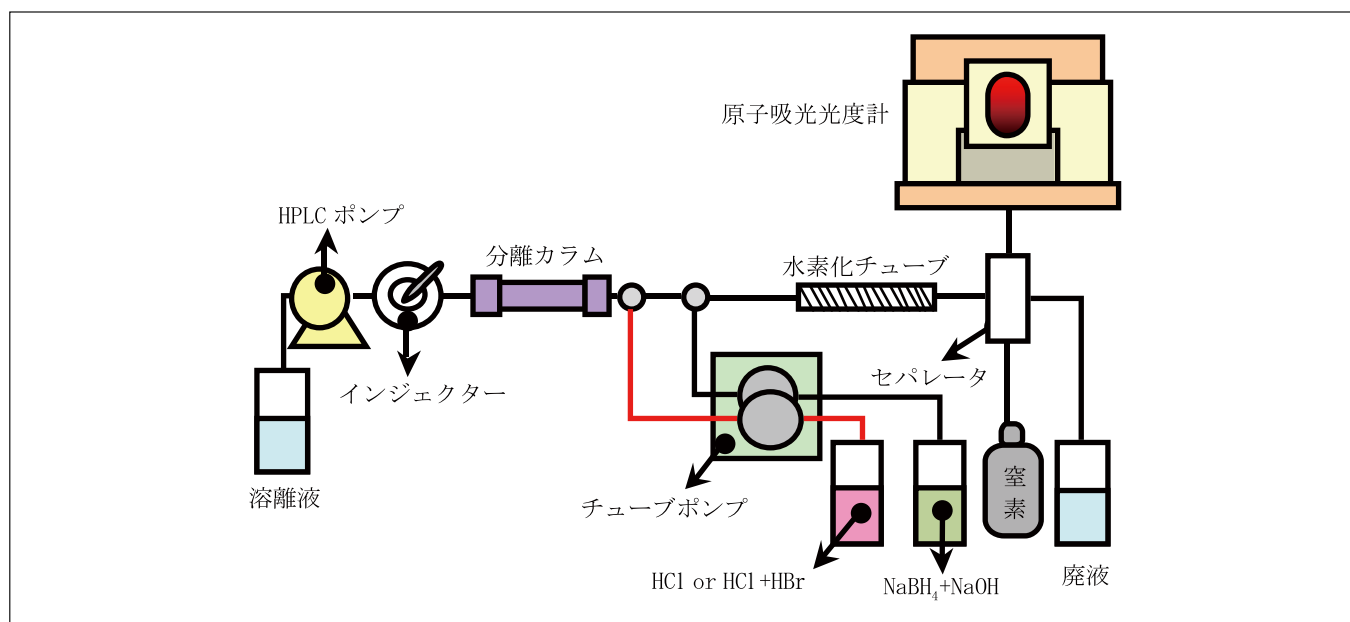


図1 装置概要

2-2 溶離液

5 mM 水酸化テトラ-n-ブチルアンモニウム, 2 mM 硫酸, 40 mM クエン酸となるように調製した。液流速は 1 mL/min とした。

2-3 水素化反応用の酸とテトラヒドロほう酸ナトリウム溶液

水素化物発生用の酸は、銅及びクロムが 100 mg/L 以下の試料溶液測定や測定条件検討の場合は 1.2 M 塩酸 (HCl) とした。実試料では金属イオン濃度が高い場合があるため、6 M 塩酸と 1.8 M 臭化水素酸 (HBr) の混合溶液を使用して金属による影響を軽減するようにした。

テトラヒドロほう酸ナトリウム溶液は、1.5 (w/v) %テトラヒドロほう酸ナトリウムと 0.4 (w/v) %水酸化ナトリウムの混合溶液とした。

2-4 As標準液

1) As (III) 標準溶液の調製

市販の 1,000 mg/L ひ素標準液を 10 mL 採取し、40 g/L L-アスコルビン酸と 200 g/L ヨウ化カリウム混合溶液 10 mL と濃塩酸 8 mL を混合し、100 mL にメスアップする。以下、同様の操作で 10 mg/L と 1 mg/L の溶液を調製する。

2) As (V) 標準溶液の調製

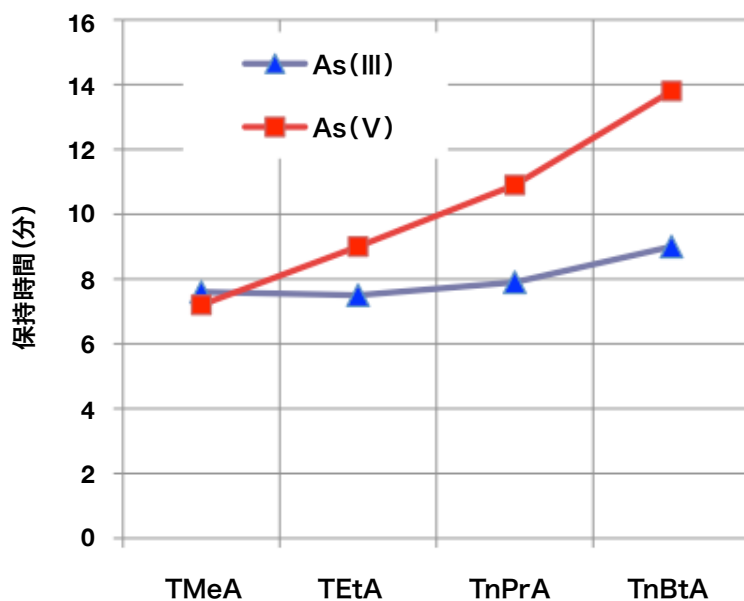
市販の 1,000 mg/L ひ素標準液を 10 mL 採取し、次亜塩素酸ナトリウム溶液 5 mL, 濃硝酸 5 mL を加え 100 mL にメスアップして 100 mg/L とする。この 10 mL を採取し、濃硝酸 2 mL を添加して 100 mL にメスアップし、10 mg/L の溶液を調製する。同様の操作で 1 mg/L の液を調製する。

3. 溶離液組成の検討

組成の検討は各成分について行ない、最適な条件を決定した。ここでは、第四級アンモニウムイオンの選択と最終的に得られたクロマトグラムを示す。

3-1 第四級アンモニウムイオンの選択

第四級アンモニウムイオンの炭素数の違いによる As (V) の保持時間の変化を調べた。結果を図 2 に示す。テトラメチルアンモニウム (TMeA) では As (V) が先に溶出しているが、テトラエチルアンモニウム (TEtA) になると逆転し As (V) が後に溶出するようになる。テトラ-n-プロピルアンモニウム (TnPrA), テトラ-n-ブチルアンモニウム (TnBtA) になると、さらに保持時間の差が大きくなる。X. Chris Le and Mingsheng Ma も報告⁶⁾しているように、TnBtA が As (III) と As (V) の分離に有効であることが確認できたため、TnBtA を使用することにした。



- TMeA : テトラメチルアンモニウム, TEtA : テトラエチルアンモニウム, TnPrA : テトラ-n-プロピルアンモニウム, TnBtA : テトラ-n-ブチルアンモニウム
- 溶離液 : クエン酸 ; 30 mM, 第四級アンモニウムイオン ; 10 mM, pH調整無

図2 第四級アンモニウムイオンの種類による保持時間への影響

3-2 As(III)とAs(V)のクロマトグラム

標準的な HPLC-HG-AAS 測定における As(III) と As(V) のクロマトグラムを図 3 に示す。ひ素濃度は 2.8 mg/L である。As(III) よりも As(V) の方が保持時間が長いにもかかわらず、ピーク幅が若干狭くピーク高さが高くなっている。保持時間の差は約 4 分間あり、As(III) と As(V) が十分分離できていることが分かる。

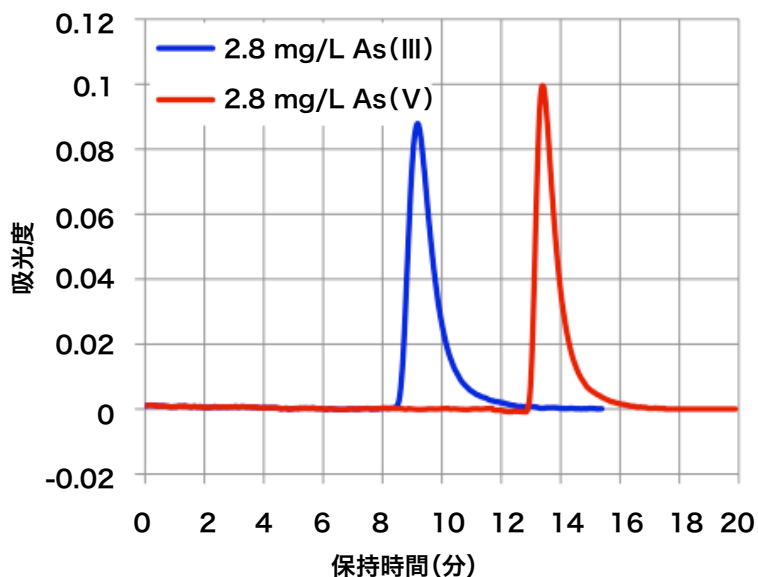


図3 As(III)とAs(V)のクロマトグラム

4. As(V)の水素化物発生効率改善

ひ素の水素化物発生(HG)では、通常As(V)はAs(III)の40～60%程度の効率であると言われている。このため、HG-AAS法などを利用してひ素の全量を測定する場合は、As(V)を予備還元によりAs(III)にする必要がある⁹⁾。

しかし、HPLCによるひ素の価数別分離水素化物発生法では、As(V)を予備還元することはできない。このため、As(V)の水素化物発生効率の検討を進めたところ、水素化チューブ長さ、クエン酸濃度の条件を変えることで水素化物発生効率を向上させることが分かった。

As(V)の水素化物発生効率の条件検討で、HPLCの検出器に原子吸光光度計を用いる場合は、ピークの形状をほぼ同一にしないとAs(III)とAs(V)のピーク面積を直接比較をすることが困難となることが考えられた。

そこで、カラムの代わりに抵抗管を使用し、フローインジェクション法(FIA法)にすることでピーク形状を揃え、比較を行った。また、TnBtAが存在すると樹脂チューブだけの配管であってもAs(V)が若干保持されてピーク形状が変わる。このため、FIA法の搬送液にはTnBtAを添加せずに条件検討を行った。

4-1 水素化チューブ長さの影響

水素化チューブの内径を2mmとし、長さ2mにしたところAs(V)は90%近い水素化物発生効率を得られた。さらにチューブを延長したところ、3m～6mで97%となった。この結果から、余裕を見て6mとした。

4-2 クエン酸、酒石酸の効果

FIA法の搬送液のクエン酸濃度の影響を調べたところ、濃度を高めるに従ってAs(V)の水素化物発生効率が向上することが分かった。また、酒石酸も同様の効果があった。図4にAs(III)のピーク面積平均値を100%としたときのAs(III)とAs(V)のピーク面積比率を示す。

クエン酸、酒石酸濃度が高くなるに従ってAs(V)の感度が向上することが分かる。しかし、40mMを超えるとHPLCで分離した時のAs(V)のテーリングが大きくなった。そこで、クエン酸、酒石酸濃度は40mMとした。

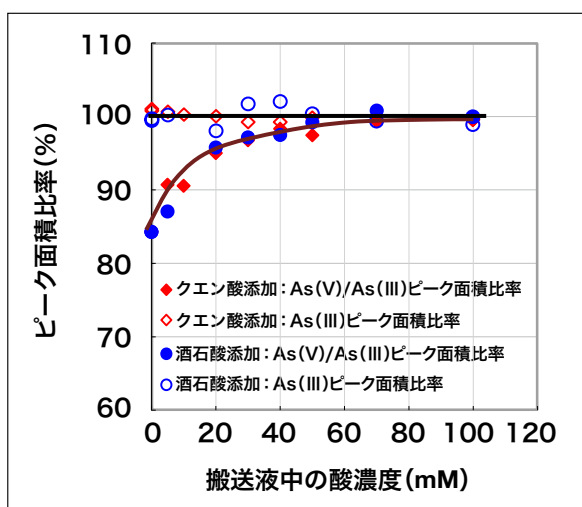


図4 酸濃度の影響

5. 金属イオンによる妨害の検討

水素化物発生によるひ素の分析では、銅(Cu)、ニッケル(Ni)などの金属イオンが共存すると大きな妨害となることが知られている⁸⁻⁹⁾。このため、金属イオンが共存することによる影響を調べた。

予め、As(III)とAs(V)のHPLC分離条件でCu、Ni、鉄(Fe)、コバルト(Co)、クロム(Cr)との分離を調べたところ、これらの金属イオンはAs(III)の前に出現し、ひ素と分離できていることが確認できた。

試料溶液中のCu(II)イオン濃度を5g/Lとしたときの注入回数とピーク面積比率を図5に示す。水素化物発生用の酸を6M HCl+1.8 M HBrとしたときの1回目のピーク面積を100%としている。図から分かるように、水素化物発生用の酸が1.2 M HClの場合は、ひ素の水素化物のピーク面積が1回目から大きく低下しており、回数が増えるに従ってさらに低下している。6 M HClの場合も酸による抑制効果は見られるが、やはり回数が増えるに従ってピーク面積が低下する。水素化物発生用の酸が6 M HCl+1.8 M HBrの場合は、3回目までは感度の大きな低下がなかった。

このように、Cu とヒ素が分離できているにも拘わらず、妨害を受ける。また、妨害が蓄積的であることも分かる。水素化物発生効率が低下している場合、テトラヒドロほう酸ナトリウムが混合された後のチューブは析出物によって黒くなっている。これがテトラヒドロほう酸ナトリウムを優先的に分解することによりヒ素の水素化物発生効率が低下するものと推測される。

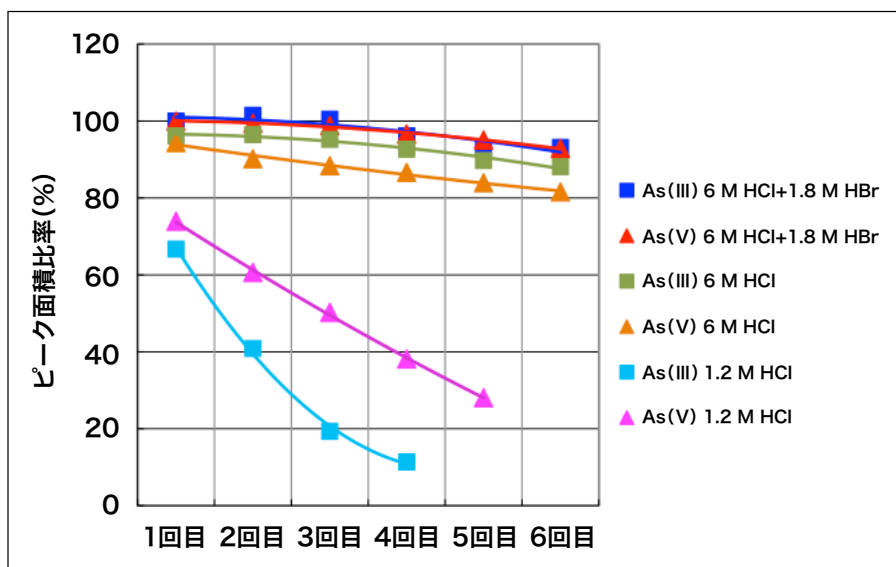


図5 高濃度の銅を含む試料の注入回数と感度の低下の状況

また、Cu, Ni, Fe, Co, Cr が試料中に共存する場合、5回測定した回収率の平均が 97%～103%以内に納まるような許容濃度範囲を調べた。水素化物発生用の酸として 6 M HCl+1.8 M HBr を用いれば、3 g/L までの Cu (II), Ni (III), Fe (II), Fe (III) 及び Co (II) と、As (III) に対する 3 g/L までの Cr (III) は許容範囲内であった。As (V) に対しては 1 g/L までの Cr (III) が許容範囲内であった。

6. 実試料の測定

As (V) の水素化物発生効率改善前の検量線と、水素化物発生効率改善後の検量線の例を図 6 に示す。クエン酸の濃度を高めたことと、水素化物発生用のチューブを改善したことで As (V) の感度が大幅に高まり、As (III) とほぼ同じレベルまで改善されていることが分かる。

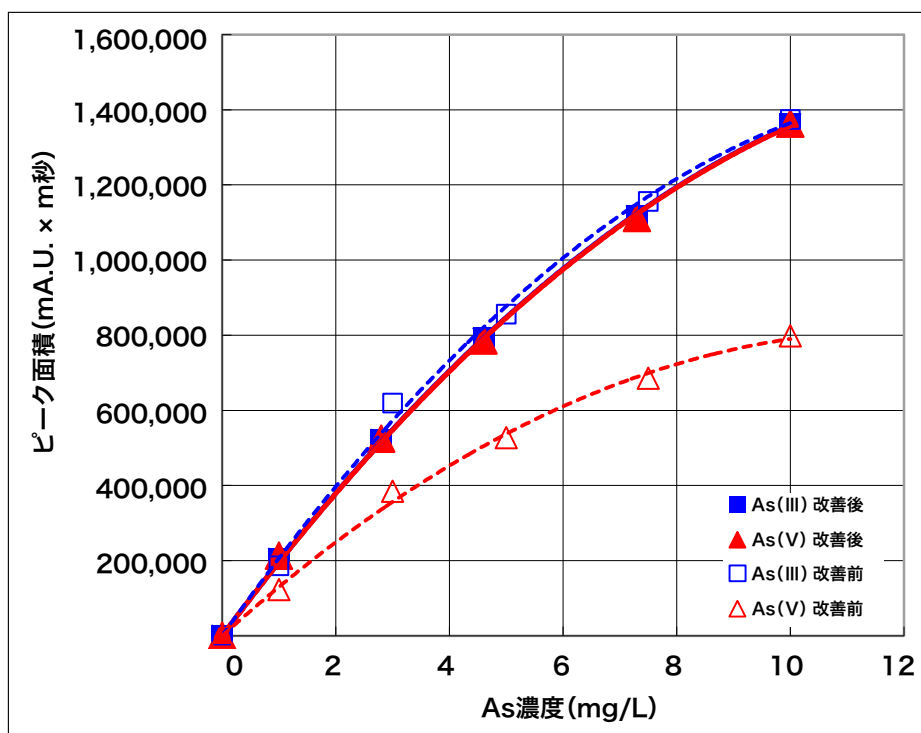


図6 As(V)水素化効率改善前後の検量線例

本報告条件での結果を含め、今まで測定してきた約 100 点の試料の測定結果について HPLC-HG-AAS 法と ICP 測定法を比較した。試料溶液を希釈して HPLC に注入するとき、Cu は 0 ~ 0.55 g/L、硫酸は 0 ~ 0.1 M、Fe は 0 ~ 0.27 g/L の範囲であった。

結果を図 7 に示すが、HPLC-HG-AAS 法による As (III) と As (V) の測定値の合計と ICP 測定による全ひ素の測定結果はよく一致していた。また、As (V) のみが存在する試料についても同様に比較したが、やはりよく一致していた。このことから、本測定法は十分に実用性があると思われる。

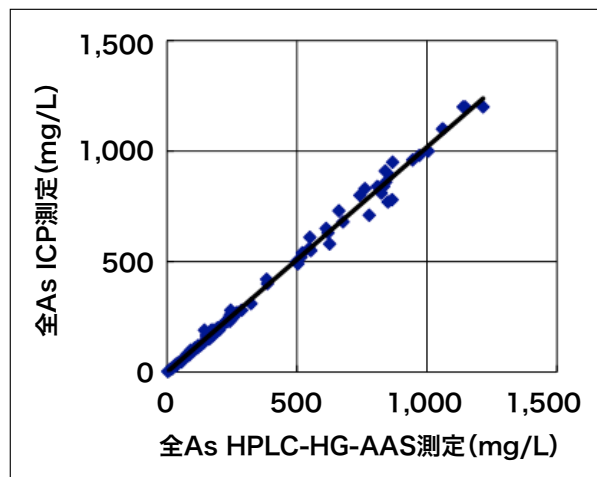


図7 HPLC-HG-AAS法によるAs(III)とAs(V)濃度の測定値合計と、ICP法による全As濃度測定結果比較

7. まとめ

HPLC-HG-AAS による、As (III) と As (V) の価数別分析で、溶離液組成と水素化物発生に用いる酸の濃度を検討することで、非鉄製錬分野のように高濃度の硫酸、銅及び有機分解物を含む試料でも、長期間に渡り安定に測定できる方法を開発できた。

また、HPLC 溶離液にオキシカルボン酸を添加し、かつ水素化チューブと水素化ホウ素ナトリウム濃度を最適化することで、As (V) の感度が、As (III) に較べて 40 ~ 60%程度であったものを 98 ~ 100%程度に改善できる方法を開発した。

以上の成果により、As (V) の定量性を改善した分析法とすることができた。

参考文献

- 1) Narukawa, T., Kuroiwa, T., Yarita, T. and Chiba, K., *Appl. Organometal. Chem.*, 20, 565-572 (2006)
- 2) Yukitoki Morita, Teppei Kobayashi, Takayoshi Kuroiwa and Tomohiro Narukawa, *Talanta*, 73, 81-86 (2007)
- 3) 神和夫, 小林智, 武内伸治, 辰巳健一, 三浦勝巳, 成田隆広, 道衛研所報, 62, 35-41 (2012)
- 4) Xiao-Chun, William R. Cullen and Kenneth J. Reimer, *Talanta*, 40, 495-502 (1994)
- 5) Bruce A. Manning and Dean A. Martens, *Environmental Science & Technology*, 31, 171-177 (1997)
- 6) X. Chris Le and Mingsheng Ma, *Anal. Chem.*, 70, 1926-1933 (1998)
- 7) Zhilong Gong, Xiufen Lu, Mingsheng Ma, Corinna Watt, X. Chris Le, *Talanta*, 58, 77-96 (2002)
- 8) JIS K 0102:2013 61.ひ素 (As)
- 9) 榑崎久武「水素化物発生：原子分光法による水素化物発生元素の定量<総説 マイレビュー>」CACS FORUM Vol.15, 9-19 (1995)

謝 辞

本報告は、(株)日立ハイテクサイエンスの白崎俊浩氏、坂元秀之氏とJX日鉱日石金属(株)の榑村寛氏、上村憲一氏のご助力により得られた成果である。ここに関係の方々へ深謝する。