原子吸光分析法による酸化イットリウムおよび硫化酸化 イットリウム中の銅、鉄、鉛、亜鉛の定量

石塚 紀夫， 砂原 広志， 田中 一彦*

(1971 年 8 月 25 日受理)

酸化イットリウムおよび硫化酸化イットリウム中の銅、鉄、鉛、亜鉛の定量をピロリジンジチオカルバミン酸アンモニウム (APDC)-メチルイソブチルケトン (MIBK) による抽出後、原子吸光分析法で行なった。各金属の抽出に最適な pH は 3~4 である。濃縮効果を考え、金属イオン溶液量対 MIBK 容量比は 2:1 で行なったが、その際、銅、鉛は 98% 以上が抽出される。鉄は 85%、亜鉛は 80% しか抽出されないが、抽出の再現性は鉄 $\pm 4\%$ 以内、亜鉛 $\pm 3\%$ 以内である。多量のイットリウムが共存しても各金属の抽出になんら影響しない。実際試料は王水に溶解後、pH を 3 に調製して APDC-MIBK 抽出を行ない分析した。その結果、いずれの金属も ppm オーダー存在し、精度は銅 2.7~5.3%、鉄 3.3~14.2%、鉛 4.0~11.1%、亜鉛 0.7~12.3% である。

1 緒 言

酸化イットリウムはけい光体として広く使用されているが、最近酸化イットリウムに代わる新しい光材料として硫化酸化イットリウム (Y_2O_3S) が開発された¹⁾。一般に希土類元素を母体としたけい光体は酸化イットリウム中に希土類酸化物を賦活したものが多く、けい光体としてのけい光特性は共存する不純物の質、量が問題となっている。そこでけい光母体である酸化イットリウムおよび硫化酸化イットリウム中の不純物、さらに賦活する希土類酸化物中の不純物の分析はけい光材料の特性および品質向上に関して必要となってきた。

酸化イットリウムおよび希土類酸化物に共存する希土類元素の分析については発光分光分析法、炎光分析法、けい光 X 線分析法などが用いられている。また最近では X 線励起ルミネッセンス法、電子線励起ルミネッセンス法などによりなされている^{2)~5)}。

希土類酸化物中の希土類元素以外の不純物の分析法については、発光分光分析法による報告が多い。Muntz⁶⁾、Slyuserava ら⁷⁾、金子ら⁸⁾、佐藤ら⁹⁾は酸化イットリウム中の不純物を、Karyakin ら¹⁰⁾は酸化エルビウムおよび酸化イッテルビウムの不純物を、Parlenko ら¹¹⁾は酸

化ネオジム、酸化サマリウム、酸化ジスプロシウム中の不純物をそれぞれ分析している。

著者らは希土類酸化物中の非希土類元素の分析を目的として、発光分光分析法で酸化イットリウムおよび硫化酸化イットリウム試料の定性分析を行なったところ、ナトリウム、マグネシウム、カルシウム、銅、鉄、鉛、亜鉛などの不純物の共存を認めた。そして希土類酸化物中の非希土類元素の迅速分析法として、炎光、原子吸光分析法を採用し、酸化イットリウム中のナトリウム、マグネシウム、カルシウムの定量¹²⁾を報告したが、引き続きこの報文においては原子吸光分析法で酸化イットリウムおよび硫化酸化イットリウム中の銅、鉄、鉛、亜鉛についての定量を試みた。これらの測定対象元素は試料中に極微量しか存在しないため、試料溶解後の水溶液を直接分析することが困難であることから、前処理操作として APDC-MIBK の有機溶媒による抽出後、MIBK 層を原子吸光分析に供した。その分析最適条件を検討するため、空気-アセチレン炎の最適測定流量、APDC-MIBK 抽出法における各金属イオンの良好な抽出率を得るための最適 pH、金属イオン水溶液量対 MIBK 容量比と抽出率の関係、上記金属イオンの抽出に及ぼすイットリウムの影響、抽出率の再現性などについて検討し、最後に実際試料についての分析を行なった結果を報告する。

* 名古屋工業技術試験所：名古屋市北区平手町 1 丁目

2 装置および試薬

2.1 装置

実験に使用した装置は日本ジャーレル・アッシュ社製原子吸光分光光度計 AA-1E 型を、バーナーは同社製空気-アセチレン用スリットバーナーを、さらに試料の定性分析のために島津製作所製リトロ型水晶分光写真器 QL-170 型および万能発光装置 SA-1 型である。pH メーターは電気化学計器製 MG-3 型を、振とう器は入江商会製 TS 式シェーカーを使用した。

2.2 試薬

銅溶液：和光純薬製特級塩化第二銅を用い、1 g/l 水溶液とした。

鉄溶液：和光純薬製特級塩化第二鉄を用い、1 g/l 水溶液とした。

鉛溶液：和光純薬製特級硝酸鉛を用い、1 g/l 水溶液とした。

亜鉛溶液：和光純薬製特級塩化亜鉛を用い、1 g/l 水溶液とした。

イットリウム溶液：信越化学製 99.999% 酸化イットリウムを塩酸に溶解し、10 g/l 0.1M 塩酸溶液とした。

塩酸：和光純薬製特級塩酸を使用した。

硝酸：和光純薬製高純度特級硝酸を使用した。

水酸化ナトリウム溶液：和光純薬製特級水酸化ナトリウムを用い、5M 溶液とした。

MIBK：和光純薬製特級を使用した。

APDC 溶液：伊勢久商店製高純度特級原子吸光分析用 APDC を使用し、2% 水溶液とした。

緩衝溶液：Clark-Lubs の緩衝溶液を使用した。

3 実験結果

3.1 測定条件

酸化イットリウムおよび硫化酸化イットリウム中の銅、鉄、鉛、亜鉛の定量を原子吸光分析法で行なうために、上記金属元素についてホローカソードランプ電流、空気-アセチレンガス流量、バーナー高さなどについて、測定最適条件を検討した。その結果、測定最適条件として Table I に示すような結果を得たので、以後の実験はすべてこの条件で行なった。

3.2 抽出条件の検討

酸化イットリウムおよび硫化酸化イットリウム試料中に共存する銅、鉄、鉛、亜鉛は極微量であるため、試料を酸に溶解した水溶液で上記金属元素を直接測定することがむずかしいので、より高感度な分析法が必要である。それで原子吸光分析法の高感度分析法として常用されている APDC-MIBK による抽出法を採用するため、銅、鉄、鉛、亜鉛の各金属イオンの APDC-MIBK 抽

Table I Experimental conditions

Spectral line	Copper	3247 Å
	Iron	2483 Å
	Lead	2833 Å
	Zinc	2139 Å
Current of hollow cathode lamp	Copper	6 mA
	Iron	12 mA
	Lead	10 mA
	Zinc	10 mA
Slit width	100 μ	
Light pass	10 mm over burner head	
Combustion gas flow rate	Air	10 l/min
	Acetylene	0.7 l/min

出における諸条件を検討した。

3.2.1 最適 pH の検討 銅、鉄、鉛、亜鉛の各金属イオンの APDC-MIBK 抽出における最適 pH を検討するために緩衝溶液として Clark-Lubs の緩衝溶液を用い、銅 10 ppm、鉄 10 ppm、鉛 50 ppm、亜鉛 2 ppm のそれぞれの溶液 25 ml に、2% APDC 溶液 5 ml および MIBK 25 ml を加え、20 分間振とうした。水溶液と MIBK 層を分離後、両液について原子吸光測定を行ない、pH と抽出率の関係を求めてみると Fig. 1 に示すような結果が得られた。銅、鉛は pH=1~6 で完全に MIBK 層に抽出され、鉄は pH=2~5.5 で、亜鉛は pH=2~6 でそれぞれ 98.5% 以上、99% 以上が抽出された。そこで以後の実験では上記四つの金属イオンの抽出に対して最適 pH 範囲として、pH=3~4 に調製して行なった。

Fig. 1 Effect of pH on the extraction of copper, iron, lead and zinc

3.2.2 振とう時間 銅、鉄、鉛、亜鉛の抽出振とう時間と抽出率の関係について、3.2.1 の各金属イオン濃

度で, 0~30 分間の振とう時間で検討したところ, Fig. 2 に示すような結果が得られた. 銅, 鉛, 亜鉛は 1 分間以上の振とう時間で抽出が完全に行なわれ, 鉄は 5 分間以上の振とう時間で抽出が完全に行なわれることがわかった. 上記の結果からじゅうぶんな振とう時間として以後 15 分間とした.

Fig. 2 Effect of shaking time on the extraction
pH=3~4

3.2.3 金属イオン水溶液と MIBK の容量比 上記した金属イオンの感度向上を目的とし, 濃縮効果を考慮して, 金属イオン溶液量と使用する MIBK の量について検討した.

使用した金属イオン濃度は銅 2 ppm, 鉄 2 ppm, 鉛 20 ppm, 亜鉛 0.4 ppm で, これら一定濃度を含む pH を 3 で調製した溶液量を 25~250 ml まで変化させ, 2% APDC 溶液 2~20 ml を加え, MIBK を 25 ml 加えた. この条件下における各金属イオン抽出率と金属イオン溶液量対 MIBK の容量比 ($V_s : V_M = R$, V_s は金属イオンの溶液量, ml, V_M は MIBK の容量, ml) との関係を図. 3 に示す. 銅, 鉛イオンについては $R=2$ で 98% 以上, $R=10$ の場合でも 90% 以上の抽出率を示した. 鉄, 亜鉛イオンについては R が増加するにしたがって抽出率は減少し, $R=2$ で鉄は 85%, 亜鉛は 80% であり, $R=10$ で鉄は 60%, 亜鉛は 15% である.

上記の結果は金属イオンのやや高い濃度についての検討であったので, 金属イオンを 0.3~1.0 ppm の範囲について, 抽出率とその再現性を検討した.

Fig. 3 の結果より $R=2$, pH=3 の条件下で, 各種金属イオン濃度を 0.3~1.0 ppm の範囲で, 3 回ずつ抽出を行なった結果を Table II に示す. 銅 0.5 ppm で

Fig. 3 Relationship between the degree of extraction and $V_{aq.}/V_{MIBK}$
pH=3.0; $V_{aq.}$: Volume of aqueous solution;
 V_{MIBK} : Volume of MIBK

Table II Reproducibility on the extraction of copper, iron, lead and zinc

Metal	Concn. (ppm)	Absorbance			Mean	C. V. (%)
Cu	0.3	0.100	0.098	0.102	0.100	2.0
	0.5	0.168	0.163	0.166	0.166	1.5
Fe	0.3	0.077	0.074	0.071	0.074	4.1
	0.5	0.120	0.119	0.123	0.121	1.8
Pb	0.5	0.027	0.027	0.026	0.027	2.6
	1.0	0.052	0.052	0.052	0.052	0
Zn	0.3	0.451	0.473	0.469	0.464	2.5
	0.5	0.768	0.763	0.772	0.768	0.6

$V_{aq.}/V_{MIBK}=2$, pH=3

は 1.5%, 0.3 ppm で 2.0%, 鉛 1 ppm では 0%, 0.5 ppm で 2.6%, 鉄 0.5 ppm で 1.8%, 0.3 ppm で 4.1%, 亜鉛 0.5 ppm で 0.6%, 0.3 ppm で 2.5% の再現性が得られた.

以上の測定結果から, 試料の濃縮効果を考慮して金属イオン溶液量対 MIBK 容量比は 2:1 にして, 抽出操作は 1 回だけで行なうだけでじゅうぶんであることがわかったので, この条件を実際試料の分析に適用した.

3.2.4 イットリウムの影響 イットリウムイオンが共存した場合の各金属イオンの抽出について検討するため, 銅 2 ppm, 鉄 2 ppm, 鉛 10 ppm, 亜鉛 0.4 ppm の溶液にイットリウムを 0~5000 ppm 共存させ, pH=3 に調製した溶液を用い, $R=1$ の条件でイットリウムの影響を検討した結果を図. 4 に示す. イットリウムが多量に共存しても, 各金属イオンの抽出になんら影響

Fig. 4 Effect of yttrium on the extraction of copper, iron, lead and zinc
pH=3~4

を及ぼさないことがわかる。

3.3 検量線

上記した抽出条件の検討の結果、各種の金属イオンについて検量線を作成した。pH=3~4 に調製した各金属イオン 0.05~1 ppm を含む溶液 50 ml に、2% APDC 溶液 1 ml を加えて MIBK 25 ml で抽出を行なった。得られた検量線は Fig. 5 に示すように、いずれも直線関係が得られている。このときの感度は有機溶媒効果および濃縮効果 ($R=2$) のため、水溶液中の測定値と比較すると、銅、鉄、亜鉛は約 7 倍、鉛は約 9 倍の感度上昇となっている。

3.4 回収率の検討

酸化イットリウムおよび硫化酸化イットリウム試料に銅、鉄、鉛、亜鉛の一定量を加え、各金属の回収率を検討した。

操作は試料 2 g を 0.5M 王水に加熱溶解し、それに銅、鉄、鉛、亜鉛をそれぞれ 20 μ g (10 ppm) および 40 μ g (20 ppm) 相当加え、100 ml とする。その 40 ml をとり、5M 水酸化ナトリウム溶液で pH=3~4 に調製し、2% APDC 溶液 2 ml と MIBK 20 ml で抽出した。そして 3.3 で求めた検量線から各金属の回収率を

Fig. 5 Calibration curves for copper, iron, lead and zinc

求めた。その結果を Table III に示す。その結果、銅は 98.5~104.5%、鉄は 90.0~103.0%、鉛は 95.5~103%、亜鉛は 94~106.5% の回収率である。

3.5 実際試料の分析

酸化イットリウムおよび硫化酸化イットリウム（ユーロピウム 2~3% 含有）試料 2 g を前項の操作法で処理し、Fig. 5 の検量線から各金属の濃度を求めた。上記の操作で酸化イットリウムおよび硫化酸化イットリウム中の各元素について定量した結果を Table IV に示す。なお各値は 4 回の測定値の平均値である。

酸化イットリウムおよび硫化酸化イットリウム中には銅、鉄、鉛、亜鉛とも数 ppm ずつ存在し、銅の場合 1~4 ppm を 2.7~5.3% の精度で、鉄の場合 3.5~8 ppm を 3.3~14.2% の精度で、鉛 1~8 ppm を 4.0~11.1% の精度で、亜鉛 2.5~8.5 ppm を 0.7~12.3% の精度で定量できた。

Table III Recoveries of copper, iron, lead and zinc

Sample	Copper		Iron		Lead		Zinc	
	Added (ppm)	Found (ppm)	Added (ppm)	Found (ppm)	Added (ppm)	Found (ppm)	Added (ppm)	Found (ppm)
Y ₂ O ₃	10.0	10.2	10.0	9.7	20.0	19.1	20.0	19.2
Y ₂ O ₃	20.0	19.7	20.0	20.6	10.0	10.4	10.0	9.4
Y ₂ O ₂ S	10.0	9.9	10.0	10.9	20.0	20.3	20.0	21.3
Y ₂ O ₂ S	20.0	20.9	20.0	18.0	10.0	10.3	10.0	9.6

Table IV Analytical results

Sample	Copper		Iron		Lead		Zinc	
	Concn. (ppm)	C. V. (%)	Concn. (ppm)	C. V. (%)	Concn. (ppm)	C. V. (%)	Concn. (ppm)	C. V. (%)
Y ₂ O ₃	3.2	3.1	7.6	3.3	2.7	7.2	2.6	7.4
Y ₂ O ₃	2.7	2.5	3.5	7.4	7.5	6.7	3.0	5.8
Y ₂ O ₃	3.9	3.2	5.4	14.2	2.5	9.1	7.0	0.8
Y ₂ O ₂ S	2.7	2.7	5.7	4.7	1.5	11.1	5.9	4.5
Y ₂ O ₂ S	1.0	5.1	6.2	3.8	1.3	10.8	6.1	12.3
Y ₂ O ₂ S	3.6	5.3	7.7	5.4	7.8	4.0	8.2	0.7

銅の定量については比較的小さい変動係数が得られたが, APDC-MIBK による抽出がより完全に行なわれているためである。ただ鉛の定量に関しては, 抽出が完全に行なわれているにもかかわらず, 試料中に存在する鉛濃度が本法で測定するには低すぎるので, 変動係数が大きくなっている。鉄, 亜鉛の定量に関しては変動係数が相当地大いが, この原因は抽出の不完全さによるものと考えられる。

4 結 言

希土類酸化物中の非希土類元素の分析を目的とし, 原子吸光分析法による酸化イットリウムおよび硫化酸化イットリウム中の銅, 鉄, 鉛, 亜鉛の定量を行なった。これらの金属元素は試料中に極微量しか存在しないので, 酸に溶解した試料を直接測定することが困難である。それで上記の金属元素を APDC-MIBK による有機溶媒抽出後, 有機溶媒層を原子吸光分析法で測定した。本法は

(1) 金属イオン溶液の pH を 3~4 に調製すると APDC-MIBK による抽出が完全に行なわれる。

(2) 抽出に際して共存イットリウムイオンは妨害しない。

(3) 抽出の再現性も良好である。

(4) MIBK の有機溶媒効果および濃縮効果 (金属イオン溶液量対 MIBK 容量比=2) により, 感度が水溶液中と比較していずれの金属元素についても 7~9 倍上がる。

という特徴を有しており, 実際試料についてはいずれの金属元素についても ppm のオーダーが定量可能であった。よって本法は希土類酸化物中の不純物としての非希土類元素の定量において, 試料水溶液を直接測定するには濃度が低すぎる元素で, APDC-MIBK で抽出可能な元素の分析法として威力を発揮すると考えられる。

文 献

1) 小沢隆二: 応用物理, **37**, 80 (1968)。

- 2) E. L. DeKalb, V. A. Fassel, T. Taniguchi, T. R. Saranathan: *Anal. Chem.*, **40**, 2082 (1968)。
- 3) 佐藤松次, 松井 博, 松原忠雄: 本誌, **20**, 70 (1971)。
- 4) R. J. Jaworowski, J. E. Cosgrove: *Spectrochim. Acta*, **23B**, 765 (1968)。
- 5) S. Larach, R. E. Shrader: *Anal. Chim. Acta*, **45**, 227 (1969)。
- 6) J. A. Muntz: *Spectrochim. Acta*, **24B**, 207 (1969)。
- 7) P. L. Slyusareva, L. I. Kondrat'eva, Sh. I. Peizulaev: *Zavodsk. Lab.*, **31**, 557 (1965); *Chem. Abstr.*, **63**, 3619 (1965)。
- 8) 金子啓二, 後関璋一: 本誌, **18**, 220 (1969)。
- 9) 佐藤松次, 松井 博, 松原忠雄: 同上, **20**, 215 (1971)。
- 10) A. V. Karyakin, L. I. Pavlenko, N. V. Laktionova, L. V. Simonova: *Zh. Analit. Khim.*, **24**, 190 (1969)。
- 11) L. I. Pavlento, N. V. Laktionova, Yu. S. Sklyarenko: *ibid.*, **22**, 104 (1967)。
- 12) 石塚紀夫, 砂原広志: 本誌, **21**, 264 (1972)。

☆

Determination of copper, iron, lead and zinc in yttrium oxide and yttrium oxide sulfide by atomic absorption spectrometry. Toshio ISHIZUKA, Hiroshi SUNAHARA and Kazuhiko TANAKA (Government Industrial Research Institute, Nagoya, Kita-ku, Nagoya-shi)

For the determination of copper, iron, lead and zinc as impurity elements in yttrium oxide and yttrium oxide sulfide, the conditions for the extraction of these elements contained at trace amounts with ammonium pyrrolidine dithiocarbamate (APDC)-methyl isobutyl ketone (MIBK) and the atomic absorption spectrometry of them are studied.

The experimental conditions are following: the analytical lines are 3247 Å for copper, 2483 Å for iron, 2833 Å for lead and 2139 Å for zinc, and the combustion gas flow rates are 10 l/min for air and 0.7 l/min for acetylene.

The most suitable pH for the extraction of these metals is 3 to 4. The relationships between the volume ratio (*R*) of the aqueous solution of each metal ion to MIBK and the extraction ratio are studied in order to concentrate each metal. Copper and lead are extracted over 98% at *R*=2, and 90% at *R*=10. Iron and zinc are extracted 85% and 80% at *R*=2, and 60% and 15% at *R*=10, respectively. Although

the extractions of iron and zinc are not satisfactory at $R=2$, the reproducibility of extraction of iron is within $\pm 4\%$ and that of zinc is within $\pm 3\%$, and therefore these extractions are carried out at $R=2$. The extraction of each metal is not affected by the presence of the large amount of yttrium. The sensitivities of these metals in atomic absorption spectrometry are higher when they are in MIBK than in aqueous solutions. The sensitivity of copper, iron and zinc increases about 7 times and that of lead increases 9 times when $R=2$.

A real sample is dissolved in aqua regia, adjusted at $\text{pH}=3$, extracted by APDC-MIBK, and determined by the atomic absorption method. The amounts of these metals as impurity elements in yttrium oxide and yttrium oxide sulfide are found as follows: 2.7 to 3.9 ppm for copper, 3.5 to 7.6 ppm for iron, 2.5 to 7.5 ppm for lead and 2.6 to 7.0 ppm for zinc, and the coefficients of variation are 2.7 to 5.3% for copper, 3.3 to 14.2% for iron, 4.0 to 11.1% for lead and 1.1 to 12.3% for zinc.

(Received Aug. 25, 1972)

サンプリング時間間隔を計画的に増加したガスクロマトグラム のデータ処理*

岸本 賢一, 宮内 博**, 武者宗一郎***

(1971 年 9 月 1 日受理)

ガスクロマトグラフから、デジタルコンピューターにデータを収集する際のサンプリング点数を極小にするための新しいサンプリングアルゴリズムを提出した。

サンプリング点数は式 (1) に従って連続的に変化するサンプリング時間間隔 (以下サンプリング間隔という) を用いれば最小になるが、実用的な見地から式 (2) による簡便法について検討した。また、サンプリング間隔を変更する時間 (t_2 , t_3) の選び方、およびその場合のサンプリング点の減少率 (N_s/N_0) について検討した。

実例としてアルコールの混合試料について三つの異なったサンプリング方法 (全サンプリング点数が最小になるよう変更する、ピークあたりのサンプリング点数が最小になるよう変更する、一定のサンプリング間隔) による結果が示され、式 (2) によるサンプリングアルゴリズムの正当さを裏づけた。

1 緒 言

ガスクロマトグラムを電子計算機により処理するシステムについて、多くの報告や総説がある^{1)~5)}。

これらのシステムは、検出器のアナログ信号を一定時間間隔でサンプリングし、アナログデジタル変換器によってデジタル化し、電子計算機により、所定のデータ処理を行ない、分析結果をタイプアウトするよう構成されている。

電子計算機による処理において、サンプリング点数を減らすことは、必要とする記憶容量や計算時間を少なくするから、オンライン、オフラインの処理を問わず重要である。特にガスクロマトグラフにおいて従来のシステム⁴⁾では 10 分あたり 6000 点にも及ぶため、データ処理にそなえて、すべてのサンプリング点のデジタル値を記憶するとすれば、必然的に大きな記憶容量を必要とする。

すべてのサンプリング点のデータを記憶することにより、新たに被分析試料をガスクロマトグラフに導入せず、すでに記憶されているデータを用いて複雑なクロマトグラムにおける不完全分離ピークの分割法や、ベースラインの補正などの検討が容易にできる。

著者らはさきに、二次補間式を用いてピーク面積、ピ

* サンプリング点数の極小化に関する研究 (第 1 報)

** 株式会社柳本製作所: 京都市伏見区下鳥羽浄春ヶ前町

*** 大阪府立大学工学部応用化学科: 大阪府堺市百舌鳥梅町