フローインジェクション-吸光光度法による高塩濃度溶液中のコバルトの定量

林 部 豊[®], 竹 谷 実, 佐 山 恭 正^{*}

(1992 年 6 月 10 日受理)

フローインジェクション法により、高塩濃度溶液中（亜鉛電解用硫酸亜鉛溶液）の $0.1 \mu\text{g ml}^{-1}$ レベルのコバルトを定量した。試料をキャリアー（ 0.25 M 硫酸）に注入し、緩衝液（酢酸アンモニウム-クエン酸二アンモニウム）の流れと合流させた後、発色試薬 [1.0% (w/v) ニトロソ R 塩] を注入して、コバルト-ニトロソ R 錯体を形成させる。最終的に干渉除去剤 [2 M 硫酸-1% (v/v) H_2O_2] の流れと合流させた後、分光光度計に導入して吸光度 (480 nm) を測定し、コバルトを定量する。ポンプ流量の変動、及び分光光度計の変動を補正するために試料測定前に発色試薬のみを系内に注入して、試薬から試験値吸光度を測定してシステムの補正を行う。本システムの分析速度は 6 試料/時であり、測定精度 RSD は 8.0% ($0.5 \mu\text{g ml}^{-1}$ レベル, $n=3$) である。

1 緒 言

湿式亜鉛製錬工程において不純物の少ない高純度な電解用硫酸亜鉛溶液を調製することは、電着亜鉛の高純度化、電解電流効率の向上による生産コストの削減などの点から非常に重要である。原料用鉱石（セン亜鉛鉱など）に含まれる不純物のうち、コバルトは電解用硫酸亜鉛溶液中に $0.1 \mu\text{g ml}^{-1}$ 以上存在すると、電解時に亜鉛の電着不良やカソード溶出の原因となり、可能な限り除去する¹⁾必要がある。又、電解液調製時に亜鉛末によるセメンテーションにより不純物を除去するが、コバルトは他の不純物存在量の指標となるため、正確にその濃度を把握することが重要である。

一方、FIA は、その適用範囲が広く、様々な試料溶液中の金属成分の定量に利用可能であり、著者らも高塩濃度溶液中の銅の迅速定量法について既に報告している²⁾。実際に操業現場に FIA 装置を持ち込んだ自動分析では、装置設置環境が著しく変化するため、マニホールドの閉そく・検出器の変動などが生じ、分析精度が低下する。本研究では、操業現場の自動分析装置として使用可能なシステムの構築を目的として、特に環境温度の急激な変化に対応し得る FIA システムの構築を試みた。微量コバルトの吸光光度法は多数報告されているが³⁾、本研究ではコバルトに対する選択性が比較的高

く、前分離などの操作を必要としないニトロソ R 塩吸光光度法を検出法として採用した。発色試薬のみを系内に注入して、試薬から試験値の吸光度を測定し、システムの変動補正を行った。本システムを使用して、実際に亜鉛電解用硫酸亜鉛溶液中のコバルトを連続して測定したところ、システムの変動を補正することにより安定した連続測定が可能であることを確認したので報告する。

2 実 験

2・1 試 薬

コバルト標準液：金属コバルト（99.9%）を正確に量り取り、硝酸（1+1）に加熱溶解した後に、水で希釈して 1 mg Co ml^{-1} とした。使用に際してこの適当量を分取し、 0.25 M 硫酸溶液として使用した。

緩衝液：特級酢酸アンモニウム（関東化学製）154 g、及び特級クエン酸二アンモニウム（和光純薬工業製）113 g を水に溶解して 1000 ml とし、 2 M 酢酸アンモニウム- 0.5 M クエン酸二アンモニウム（pH 6.0）として使用した。

ニトロソ R 塩水溶液：ニトロソ R 塩（関東化学製、1-nitroso-2-naphthol-3,6-disulfonate, disodium salt）10 g を水に溶解して 1000 ml とし、1.0% (w/v) 水溶液として使用した。

他の試薬は特に断りのないかぎり特級あるいはそれ以上の純度のものを使用し、水は蒸留水を使用した。

* 三菱マテリアル(株)中央研究所分析研究室: 330 埼玉県大宮市北袋町 1-297

Fig. 1 Flow injection system

Sample: zinc electrolyte; Buffer solution: 2 M ammonium acetate-0.5 M ammonium citrate; R: chromogenic reagent {1.0% (w/v) nitroso-R salt}; P1, P2, P3, P4: pump; V1: sample injection valve; V2: reagent injection valve; C1, C2: mixing coil (1.0 mm×3 m, 120°C); M1, M2: mixing point; D: spectrophotometer with flow cell; W: waste; a: 0.25 M H_2SO_4 , b: buffer solution, c, d: 2 M H_2SO_4 -0.5% (v/v) H_2O_2

2.2 FIA システム

本研究において、最終的に使用するに至った FIA システムのブロックダイアグラムを Fig. 1 に示す。マニホールドは、ポリテトラフルオロエチレン製のチューブ (1 mm i.d.) 及び樹脂製コネクター (1 mm i.d.) を使用した。ダブルプランジャー型ポンプ (サスキ工業製 DMX-2700-T 型) P1 をキャリアーと緩衝液の送液に使用した。同型ポンプ (DMX-2400-T 型) P2 を硫酸-過酸化水素水の送液に使用した。更に、試料溶液用 P3 (ATTO 製バイオペリスタミニポンプ AC-2120 型) と発色試薬及びバルブ内洗浄水用 P4 (東京理科機械製 MP-3S 型) はペリスタ型ポンプを使用した。試料溶液の注入、及び発色試薬の注入には六方バルブ (サスキ工業製 SVA-6M-2H 型) を使用した。試料溶液は、キャリアー (0.25 M 硫酸, 1.5 ml min^{-1}) に六方バルブ V1 により $1000 \mu\text{l}$ 注入し、M1 にて緩衝液 (2 M 酢酸アンモニウム-0.5 M クエン酸三アンモニウム, 1.5 ml min^{-1}) の流れと合流させる (合流時 pH 6)。ここで試料溶液は、4 回連続して 1 分 30 秒間隔で注入する。試料溶液の注入と同期させて、1% (w/v) ニトロソ R 塩水溶液を六方バルブ V2 より $62 \mu\text{l}$ を 2 回連続して 1 分 30 秒間隔で注入する。なお、発色試薬の注入は、試料注入の 4 回目より開始する。発色試薬注入後、恒温槽 (日本精密科学製, NRB-1S 型) にて 120°C に加熱した反応コイル (C1) に導入し、コバルト-ニトロソ R 錯体を生成させ、M2 にて干渉除去試薬 {2 M 硫酸-1%

(v/v) 過酸化水素水溶液, 1.3 ml min^{-1} の流れと合流させる。更に、 120°C に加熱した反応コイル (C2) に導入して、コバルト以外のニトロソ R 錯体を分解した後、フローセル (日本精密科学製, 光路長 20 mm, 内容量 $62 \mu\text{l}$) を装着した分光光度計 (HITACHI U-1000 型) に導入して 480 nm における吸光度を測定する。又、試料注入に先立ち、1% (w/v) ニトロソ R 塩水溶液を六方バルブ V2 より $62 \mu\text{l}$ を 2 回連続して 1 分 30 秒間隔で注入し、発色試薬に基づくピーク高さを測定する。検量線は、コバルト含有既知の亜鉛電解用硫酸亜鉛溶液に既知量のコバルト標準液を添加して作成する。定量に際してはピーク高さを使用し、試料を注入した際に得られた吸光度から、試料を注入せず発色試薬のみを注入して得られる吸光度を差し引き、測定値とした。なお、システムの制御、及びデータ処理は、パーソナルコンピュータ (NEC PC-9801) により行った。

3 結果と考察

3.1 バッチ法による硫酸亜鉛溶液中のコバルトの定量

微量のコバルトを定量する方法はこれまでに多数報告されているが、本研究ではフローインジェクション法を工程管理用計装設備として連続運転することを前提とし、装置の安定性やランニングコストを考慮して検出には吸光度法を利用することにした。コバルトを吸光定量する場合、一般に共存物質の影響を受けやすいので適切な前分離を行う必要がある³⁾。しかし、ニトロソ R 塩については試料溶液中に多量に共存する亜鉛と全く反応せず、妨害元素が比較的少なく、前処理なしにコバルトを直接定量できる可能性があるため、この試薬を吸光試薬として採用することにした。

試料溶液である亜鉛電解用硫酸亜鉛溶液の代表的な組成を Table 1 に示す。この試料溶液は、非常に高塩濃度であり粘性が高く硫酸亜鉛の白色結晶が混入することもあり、コバルト-ニトロソ R 錯体を生成させるために pH 調整することは困難であった。そこで試料溶液を 0.25 M 硫酸により 5 倍程度に希釈して、微細な沈殿を完全に溶解してから適当な緩衝液と組み合わせて pH 調整を行うことにした。

緩衝液としては、リン酸系、酢酸系及びクエン酸系緩衝液が一般的に利用されるが、リン酸系緩衝液⁴⁾では鉄などの共存元素の妨害をある程度抑制できるものの、pH 調整時に亜鉛の加水分解による沈殿生成が観察されたため、FIA 化は不可能であった。他にアンモニア-塩化アンモニウム、クエン酸三ナトリウム-水酸化ナトリ

Table 1 Composition of typical zinc electrolyte used for zinc refining

Element	Content/ $\mu\text{g ml}^{-1}$
Ca	200
Cd	0.5
Co	0.1
Cu	0.1
Fe	15
Ge	0.01
K	5 [†]
Mn	5 [†]
Mg	8 [†]
Ni	0.01
Pb	0.05
Sb	0.01
Zn	150 > [†]
SO ₄ ²⁻	~180 [†]

[†] mg ml⁻¹

ウムについても同様に加水分解沈殿が観察された。酢酸系及びクエン酸系について調べたところ、どちらも亜鉛の加水分解は観察されず、pH 緩衝効果は酢酸系のほうが、又共存元素の妨害除去についてはクエン酸系のほうがそれぞれ優れていた。コバルト-ニトロソ R 錯体を迅速に生成させるためには pH 2.5 以上で加熱する必要がある、亜鉛の加水分解を防止するためには pH を 6.5 以下にする必要がある。最終的に緩衝液として 2 M 酢酸アンモニウム-0.5 M クエン酸二アンモニウムを緩衝液として pH を 6 に調整した。

コバルト以外のニトロソ R 錯体を分解するために添加する鉱酸は塩酸、硝酸、硫酸いずれも使用可能であったが、測定済み試料溶液を亜鉛製錬工程に直接戻せるよう硫酸を使用することにした。

3・2 フローインジェクションシステムの構成

本研究では、湿式亜鉛製錬工程計装設備として FIA システムを使用することを前提に、流路の簡素化、ランニングコストの低減を考慮してシステムを構築した。当初、試料が多量に得られることに注目し、検出感度の向上を目的として逆フローインジェクション法について検討したが、ニトロソ R 塩吸光光度法を使用してコバルトを検出するうえで十分な精度が得られなかった。又、通常のフローインジェクション法を採用し、試料注入に同期させて発色試薬を注入したところ、1 回の試料注入では、試料中のコバルトを定量するために十分な感度が得られなかった。そこで、繰り返し試料溶液を注入して

Table 2 Sequence of sample and reagent injection

No.	Injected solution		Injection time/s
	V1	V2	
1		reagent ①	0
2		reagent ②	90
3	sample ①		0
4	sample ②		90
5	sample ③		180
6	sample ④	reagent ③	270
7		reagent ④	360

系内における希釈を避け、検出感度向上を試みたところ、試料を 4 回繰り返し注入すると試料溶液中のコバルトを検出するに十分な感度が得られた。この際、試料の注入間隔により、系内における試料の希釈率が変化し、注入間隔が 80 秒以下ではベースラインの乱れが著しく、再現性の低下が観察された。一方、注入間隔を 100 秒以上にすると試料が希釈されて、コバルトを検出するに十分な感度が得られなかったため、試料注入間隔は 90 秒と決定した。試料溶液と同期させて発色試薬を注入する最適時間を検討した結果を Table 2 に示す。試料を 4 回繰り返し注入した場合、発色試薬を 2 回まで注入しても再現性良くコバルトを検出することが可能であった。この方法を採用することにより、試料溶液の系内での希釈が低減され、かつ高塩濃度試料溶液による流路の閉そくを防止できた。実際に色素を使用して検出器到達時の試料溶液の希釈率を測定した結果、6.3 倍に希釈されていることが判明した。本システムを 2 週間連続して運転したところ、系の閉そくは認められず、安定した送液が可能であった。ニトロソ R 塩吸光光度法によりコバルトを定量する場合、通常試薬自体の吸収がなく、かつ共存する鉄の妨害を避けるために検出波長は 520 nm として測定することが推奨されているが、最高検出感度が得られるのは 420 nm である³⁾。本システムでは、検出感度を増大させること、及び試薬から試験値を測定して検出器の波長変動とポンプ流量変化に伴う分散の変動を測定するため、試薬溶液のみの吸光度が 1 Abs. を超えない範囲内で、かつコバルトの検出感度が高い 480 nm における吸光度を測定することにした。得られたシグナルの例を Fig. 2 に示す。

又、Fig. 3 に 30 分間隔で連続測定した場合の吸光度の変化を示す。装置の設置環境（温度、振動）が変化すると、測定結果に大きく影響する (a) が、試薬のみの吸光度を差し引いた差吸光度は非常に安定していること

Fig. 2 Recorder output for zinc electrolyte

Fig. 3 Peak height absorbance on repeated runs
a: non-background correction; b: background correction. The flow rate of pump P1 is 3.0 ml min^{-1} and P2 is 1.3 ml min^{-1} . Sample solution contained 150 g Zn l^{-1} .

が確認されたので、この差吸光度を利用してコバルトを定量することにした。

3.3 コイル長さとポンプ流量の影響

Fig. 1 に示すシステムにおいて、C2 長を 5 m 一定として C1 長を 1 m から 5 m 、P1 流量を 2 から 5 ml min^{-1} に変化させて検出されるコバルトの正味の吸光度変化を観察した。なお、ここで P1 流量と P2 流量は、希釈による検出感度の変動が生じないように $3:1.3$ 一定として流量を変化させた。結果を Fig. 4 に示す。

Fig. 4 Relationship between flow rate of pump P1 and peak height
a: $\text{Cl}=1 \text{ m}$; b: $\text{Cl}=3 \text{ m}$; c: $\text{Cl}=5 \text{ m}$. Sample solution contained $1.0 \text{ µg Co ml}^{-1}$ and 150 g Zn l^{-1} . The ratio of pump P1 to that of pump P2 was kept to 2.3.

標準溶液では P1 流量が小さく、C1 長が短いほど検出感度は増大した。一方、試料溶液では C1 長が長いほど、コバルト-ニトロソ R 錯体の生成が進行して正味のピーク高さは増大したが、P1 流量が増大するほど、正味のピーク高さは減少した。標準溶液と試料溶液でこのような差が見られたのは、試料溶液が非常に高塩濃度であり、コバルト-ニトロソ R 錯体の錯生成反応時間が不足したためと考えられる。更に、P1 流量 2.0 ml min^{-1} 以下では測定精度の著しい低下がみられた。以上の結果より、検出感度と分析速度を考慮して、C1 長を 3 m 、P1 流量を 3.0 ml min^{-1} と決定した。

又、C1 長を 3 m 、P1 流量を 3.0 ml min^{-1} 一定として C2 長を 1 から 5 m 、P2 流量を 0.3 から 1.8 ml min^{-1} まで変化させたときのピーク高さに及ぼす影響を調べた結果、C2 長が 1 m ではコバルト-ニトロソ R 錯体生成が十分に進行せず、相対的にピーク高さが低下した。標準溶液では P2 流量を増加させると系内の試薬ゾーンの希釈が進行し、ピーク高さは単調減少を示した。一方、試料溶液では酸の添加による不純物元素のニトロソ R 錯体分解反応が 1.0 ml min^{-1} 以上で進行し、これ以上の流量では希釈によるピーク高さの減少が観察された。試料溶液の測定結果から、検出感度及び希釈に

よる感度損失を考慮して C2 長を 3 m, P2 流量を 1.3 ml min⁻¹ と決定した。

3・4 試薬濃度及び試薬注入体積の影響

試薬注入体積を 62 µl 一定として, ニトロソ R 塩濃度を 0.01 から 1.0% (w/v) まで変化させたときのピーク高さに対する影響を調べた。その結果, 0.8% (w/v) 以上で標準溶液及び試料溶液でほぼ一定のピーク高さが得られたので, ニトロソ R 塩濃度は 1.0% (w/v) と決定した。

又, ニトロソ R 塩濃度を 1.0% (w/v) 一定として, 試薬注入体積を 62 µl から 300 µl まで変化させたところ, 試薬から試験値を差し引いた正味のコバルト-ニトロソ R 錯体の吸光度は 62 µl 以上で一定となったので, 注入試薬体積は 62 µl とした。

3・5 共存物質の影響

共存物質の影響について調べたところ, ほとんどの重金属元素, 及び硫酸イオンは, Table 1 に示した試料溶液中の存在量であればコバルトの定量に影響しなかった。ただし, 主成分である亜鉛濃度については, 亜鉛濃度の増加とともに検出感度の減少がみられ, 標準溶液により作成した検量線の傾きに対して, 150 g Zn l⁻¹ 溶液にコバルトを段階的に添加して得られた検量線の傾きは約 10% 程度減少した。従って, 装置の校正には, コバルト濃度をあらかじめ別法 (抽出分離/黒鉛炉原子吸光法) にて求めた試料溶液にコバルト標準液を段階的に添加したものを使用することとした。このほか鉄は 20 µg ml⁻¹, 銅 (II) は 10 µg ml⁻¹ 以上共存すると負の妨害を与えた。実際の亜鉛製錬工程では, 亜鉛電解用硫酸亜鉛溶液精製途中液中の鉄存在量は 10 µg ml⁻¹, 銅は 0.1 µg ml⁻¹ 程度であり, 試料溶液とほぼ同組成の検量線溶液により装置の校正を行うので測定上問題ない。

Table 3 Analytical results of cobalt in unrefined zinc electrolyte (µg ml⁻¹)

Sample	Proposed FIA method	GF-AAS
1	0.1	0.10
2	0.1	0.11
3	0.1	0.07
4	0.1	0.08
5 (n=87)	0.3±0.04	0.30

Sample content: 150 g Zn l⁻¹

3・6 亜鉛電解用硫酸亜鉛溶液中間精製液中のコバルトの定量

本システムの適用性及び正確さをみるため, 実際に亜鉛電解用硫酸亜鉛溶液中の間精製液中のコバルト濃度の定量を試みた。又, 同一試料溶液を連続的に約 48 時間測定した。結果を Table 3 に示す。本分析法と別法により得られた結果はよく一致した。又, 測定精度 RSD (n=3, 0.5 µg ml⁻¹ レベル) は, 8.0% であり, 分析速度は 1 時間当たり最高 6 試料である。なお, ノイズの標準偏差の 3 倍として求めた検出限界は 0.05 µg ml⁻¹ である。

以上のように, 本システムは, システムの安定性・測定の迅速性の点から工程管理上の管理基準を超えるようなコバルト濃度の異常値を直ちに検出可能な自動分析装置として有効であると考えられる。

文 献

- 1) 日本金属学会編: “講座・現代の金属学, 製錬編 2, 非鉄金属製錬”, 3rd ed., p. 272 (1980), (丸善)。
- 2) 林部 豊, 竹谷 実, 佐山恭正: 分析化学, **40**, T179 (1991)。
- 3) H. Onishi: “Photometric Determination of Traces of Metals”, 4th ed., Part IIA, p. 447 (1986), (John Wiley & Sons, New York)。
- 4) W. Forster, H. Zeitlin: *Anal. Chim. Acta*, **34**, 221 (1966)。

Spectrophotometric determination of cobalt in high-salt concentration solutions by flow injection method. Yutaka HAYASHIBE, Minoru TAKEYA and Yasumasa SAYAMA (Mitsubishi Materials Co., Central Research Institute, 1-297, Kitabukuro-cho, Oomiya-shi, Saitama 330)

A flow injection method has been studied for the determination of cobalt in high-salt concentration (zinc electrolyte) solutions to be used for wet refining. The sample solution containing about 150 g Zn l⁻¹ was injected four times into a carrier stream, and the carrier stream was merged with 2 M acetate-0.5 M citrate buffer solution (pH 6) to form

a sample solution stream. The colorimetric reagent (1.0% (w/v) nitroso-R salt) was injected into the sample solution stream. Then coexisting metal complexes were decomposed by mixing with 2 M sulfuric acid-1% (v/v) hydrogen peroxide solution. Finally, the absorbance of cobalt complex was measured at 480 nm. Just before the determination of Co, colorimetric reagent alone was injected into the analytical system for the measurement of background absorbance, and the background absorbance was utilized for the correction of the system variation. A calibration curve was constructed by using solutions prepared by adding various increments of the standard cobalt solution to the real sample solution, of which cobalt concentration had been determined by a combined solvent extraction/GF-AAS method. The proposed system was operated automatically by a personal computer and allowed 6 samples to analyze per hour. Precision of the system was a RSD of 8% at the $0.5 \mu\text{g Co ml}^{-1}$ level and detection limit was $0.05 \mu\text{g Co ml}^{-1}$.

(Received June 10, 1992)

Keyword phrases

FIA; determination of cobalt; zinc electrolyte.