技術論文

原子吸光法による銅精鉱中の微量元素の連携定量分析の 試み

羽 村 守^{®*}, 田 辺 晃生^{*}

Simultaneous analysis of antimony, bismuth and arsenic in copper concentrates by an atomic absorption method

Mamoru HAMURA and Teruo TANABE^{*}

^{*}Department of Materials Science and Engineering, Kyoto University, Honmachi, Yoshida, Sakyou-ku, Kyoto 606-8501

(Received 13 July 1998, Accepted 29 March 1999)

We tried to establish a new method involving the simultaneous analysis of Sb, Bi and As in copper concentrates by an atomic absorption method. To examine the effect of coexistent elements on the analysis, the main elements of Cu, Fe and/or S in the concentrates were added in the standard solutions. Sample pretreatment was very simple: the concentrate samples were heated mildly with HNO₃, HCl and HBr to decompose, and the analysis was carried out for the obtained aqueous solutions after a filtration and cleaning process. Although the effect of coexistent elements of Cu, Fe and/or S was very large, their variations were minimized by adding LaCl₃ to the sample solutions. The results obtained by the new method were in a fairly good agreement with those obtained by the traditional JIS atomic absorption and ICP methods.

Keywords : antimony; bismuth; arsenic; atomic absorption method; inductively coupled plasma method.

1 緒 言

近年発達した機器分析法において、原子吸光法（以下 AAS と略記）は ① ほとんどの金属元素の微量・極微量の定量分析に適している、② 試料の形態に依存しない、③ 共存元素やイオンの影響は比較的小さい、といった特徴があり、分析試料を溶液にすれば感度が良く、微量元素成分まで簡単にかつ迅速に定量することができ、銅

精鉱の JIS においても標準分析法として採用されている。

しかし、JIS 法では、アンチモン¹⁾、ビスマス²⁾及びヒ素³⁾などの各元素ごとに別々の前処理を行わなければならない。例えば、ヒ素の前処理法の場合、試料をひょう量した後、硝酸、塩酸及び臭化水素酸を加え、穏やかに加熱して分解する。その溶液に硫酸を加え、加熱・濃縮し、硫酸の白煙を十分に発生させる。放冷後、塩酸を加え、穏やかに加熱・溶解する。汙過した後、更に加熱・煮沸、汉過を行う。その試料に塩酸を加えて、加熱し沈

^{*} 京都大学大学院工学研究科材料工学専攻: 606-8501
京都府京都市左京区吉田本町

殿物が溶解した後、冷却、その後 100 ml に調整する。その溶液を AAS の測定試料とする。

このように、各元素ごとに前処理法が異なっており、しかもそれぞれの前処理が煩雑で、かなりの時間と手間を費やさなければならない。更に、例えば銅精鉱中の溶錬反応に伴う微量元素の変化を調べようとする、小規模な実験では 1 回ごとのサンプル量が限られるため、同時に幾つもの元素を分析することは極めて困難となる。

そこで本研究では、各元素ごとに決められている前処理法を統合し、しかもそれを簡便化することによって、AAS の長所を生かした連携定量分析法の確立を試みた。

このような考えに基づいた連携定量分析法は、既に鑄鉄分析において井ノ山⁴⁾らによって試みられており、具体的には、硝酸-過塩素酸で試料を分解する際、二硫酸ナトリウムと塩化ランタンの添加による処理を行い、AAS で共存元素の妨害作用⁵⁾を受けることなく連携定量することを可能にした方法である。

本研究においては、銅精鉱中の微量不純物元素であるアンチモン、ビスマス及びヒ素の成分分析にこの方法を適用することとした。なお、AAS で測定した分析結果と比較検討するために誘導結合プラズマ発光分析法（以下 ICP-AES と略記）による分析も行った。

2 装置、測定条件及び試薬

2.1 装置

測定に用いた分析装置は、島津製作所製 AA-670 型原子吸光分光光度計及び日本ジャーレル・アッシュ製シーケンシャルマルチ型 ICAP-575 II 型 ICP 発光分光分析計である。

2.2 測定条件

AAS における各元素の波長、フレイムの種類、ガス流量及びバーナー高さの条件を Table 1 に示す。なお、JIS においてはヒ素のフレイム種は $\text{N}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_2$ を用いているが、本研究ではヒ素が低温でも十分に原子化できるため、使用した原子吸光分析装置の一般的な用法としての $\text{Ar}-\text{H}_2$ を用いた。また、ICP-AES における各元素の波長、電圧、ガス流量及び観測高さの条件を Table 2 に示す。

2.3 試薬

共存元素の効果を調べるための銅、鉄及び硫黄は、市販の試薬特級品の塩化銅、塩化鉄及び硫酸を用いた。また、塩化ランタンも同様に市販の試薬特級品を用いた。

Table 1 Measuring conditions for AAS

Conditions	Elements		
	As	Sb	Bi
Wavelength/nm	193.7	217.6	223.1
Flame	$\text{Ar}-\text{H}_2$	$\text{Air}-\text{C}_2\text{H}_2$	$\text{Air}-\text{C}_2\text{H}_2$
Gas flow rate/l min ⁻¹			
Air	—	8	8
Ar	8	—	—
C_2H_2	—	2.0	2.2
H_2	4.2	—	—
Burner height/mm	13	6	6

Table 2 Measuring conditions for ICP-AES

Conditions	Elements		
	As	Sb	Bi
Wavelength/nm	228.812	206.833	306.772
Voltage/V	900	920	750
Coolant gas/l min ⁻¹	16	16	16
Plasma gas/l min ⁻¹	0.9	0.9	0.9
Carrier gas			
Gas pressure/kg cm ⁻²	1.2	1.7	1.3
Flow rate/l min ⁻¹	0.36	0.42	0.38
Observation height/mm	15	15	15

前処理において試料を分解するための酸類は、市販の試薬特級品の硝酸、塩酸及び臭化水素酸を用いた。アンチモン、ビスマス及びヒ素の標準溶液は市販の原子吸光分析用 1000 ppm 標準液を目的に応じて希釈して用いた。

3 前処理法の検討

3.1 試料の分解

試料の溶解に用いる酸とその濃度は、試料の完全な分解と、原子吸光測定時の定量元素への影響の有無が主な選択基準となる。JIS 法では試料分解には主に塩酸や硝酸が用いられ、硫酸やリン酸は試料分解に適していても、原子吸光測定時に影響が大きいためできるだけ用いないようにされている。

しかし本研究では、多量の試料を迅速に処理できる方法を確立するために、JIS 法におけるビスマス分析²⁾の前処理法を参考にして、次のような前処理法で試料溶液を作製することにした。そのフローチャートを Fig. 1 に示す。

試料 1 g をひょう量し、300 ml のコニカルビーカーに移し、硝酸 5 ml、塩酸 10 ml 及び臭化水素酸 10 ml を加えてホットプレート上に載せて、臭化水素酸の色が

Fig. 1 Flow chart of the improved JIS pretreatment

消えるまで加熱分解をする。その後、室温で放冷して No. 5B の濾紙で濾過し、数回温水で洗浄をした後、10% 塩化ランタン水溶液を 5 ml 添加して全体が 100 ml になるよう純水を加えて調製した。その試料溶液を AAS 及び ICP-AES の測定に供した。なお、本処理法では試料分解時の酸量が JIS 法と比較して少量であるが、目視できるほどの残留物は認められなかった。

3.2 共存元素の影響

銅精鉱中の共存元素の影響について検討するために、対象としている試料中の平均的な主要成分の含有量を考慮して、アンチモン、ビスマス及びヒ素の標準溶液に塩化銅、塩化鉄及び硫酸を添加し、銅、鉄及び硫黄の濃度が、それぞれ 3000, 1200, 1250 ppm となるように調製した試験溶液を AAS で測定した。なお、溶液中の塩化ランタンの濃度は 1000 ppm である。

Table 3 に AAS で測定したアンチモンに対する共存元素の影響についての結果を示す。アンチモン濃度は、塩化ランタンを添加していない溶液が 10 ppm であり、塩化ランタンを添加している溶液は 7 ppm である。

この結果から、塩化ランタンを添加しない場合、共存

Table 3 Effect of coexistent elements on the concentration of Sb measured by AAS

Coexistent Elements	Without LaCl ₃		With LaCl ₃	
	ppm	ratio	ppm	ratio
Sb	9.62	1.00	7.83	1.00
Sb + Cu	11.03	1.15	8.11	1.03
Sb + Fe	11.73	1.22	7.83	1.00
Sb + S	11.82	1.23	8.92	1.14
Sb + Cu + S	12.43	1.29	9.24	1.18
Sb + Fe + S	11.89	1.24	9.09	1.16
Sb + Cu + Fe	12.64	1.31	9.28	1.18
Sb + Cu + Fe + S	13.24	1.38	9.80	1.25

Table 4 Effect of coexistent elements on the concentration of Bi measured by AAS

Coexistent Elements	Without LaCl ₃		With LaCl ₃	
	ppm	ratio	ppm	ratio
Bi	6.19	1.00	2.44	1.00
Bi + Cu	8.98	1.45	2.86	1.17
Bi + Fe	6.54	1.06	2.91	1.19
Bi + S	7.55	1.22	3.31	1.36
Bi + Cu + S	8.61	1.31	3.55	1.45
Bi + Fe + S	8.11	1.28	3.33	1.36
Bi + Cu + Fe	9.02	1.46	3.52	1.44
Bi + Cu + Fe + S	13.24	2.14	3.64	1.49

元素である銅、鉄及び硫黄の影響は大きいですが、塩化ランタンを添加することによって、全体として共存元素の影響が少なくなるとともに、元素の組み合わせによって変動する幅も抑えることができた。

次に、ビスマスに対する共存元素の影響についての結果を Table 4 に示す。ビスマス濃度は、塩化ランタンを添加していない溶液が 6 ppm であり、塩化ランタンを添加している溶液は 3 ppm である。銅の共存によって極めて大きな正の偏りが生じるとともに塩化ランタンを添加してもアンチモンの場合ほど効果が見られないが、共存元素の影響と組み合わせの違いによる変動は少なくなった。

更に、ヒ素についての結果を Table 5 に示す。ヒ素濃度は塩化ランタンを添加していない溶液が 10 ppm であり、塩化ランタンを添加している溶液は 5 ppm である。アンチモンやビスマスの場合と異なり、ヒ素に対する共存元素の影響は負の偏りを示すことである。特に、鉄が共存している試料で顕著である。しかし、塩化ランタンを添加することによってその影響が大幅に減少して

Table 5 Effect of coexistent elements on the concentration of As measured by AAS

Coexistent Elements	Without LaCl ₃		With LaCl ₃	
	ppm	ratio	ppm	ratio
As	10.64	1.00	6.80	1.00
As + Cu	10.96	1.03	6.92	1.02
As + Fe	7.93	0.75	5.48	0.81
As + S	11.15	1.05	7.58	1.12
As + Cu + S	9.95	0.93	7.76	1.14
As + Fe + S	10.56	0.99	7.40	1.09
As + Cu + Fe	8.53	0.80	7.74	1.14
As + Cu + Fe + S	8.52	0.80	7.89	1.16

Table 6 Comparison of analyses of the copper concentrates among different methods

	Sb, ppm	Bi, ppm	As, ppm
ICP-AES	40	5.0	21
JIS method	42.0	5.0	23.3
This work	43.3	4.8	21.7

いることが分かる。このランタン添加の効果は、ランタン自身が非常に酸化しやすいため、吸光測定を行う場の雰囲気をできるだけ還元状態に保つためであると考えられる。

4 銅精鉱試料への適用とその結果

アンチモン、ビスマス及びヒ素に対する共存元素の影響については、銅、鉄及び硫黄の添加の影響は大きい。試料溶液に塩化ランタンを添加することによって、その変動を少なくすることができた。

そこで、確立した前処理法で銅精鉱試料を溶液化してAASで測定した。その結果をTable 6に示す。なお、この表には同時に、JIS法及びICP-AES法で測定した結果も示してある。Table 6に示した結果から本研究で試みた方法は、JIS法に比較してそんな色のないことが分かる。

更に銅精鉱の酸化反応で得られた各試料における、残留微量元素（アンチモンとヒ素）について、それらの濃度をAASとICP-AESとによって分析し、比較検討した。アンチモンの分析値の比較をFig. 2に示す。このAAS及びICP-AESの分析結果からも分かるように1:1の線上に分布して良く一致している。

ヒ素についての結果をFig. 3に示す。ヒ素の場合

Fig. 2 Comparison of Sb concentrations measured by AAS and ICP-AES

Fig. 3 Comparison of As concentrations measured by AAS and ICP-AES

ICP-AESによる結果がやや高めに出的が、おおむね1:1の線上に分布している。

以上の結果から分かるように、本研究で試みたAASによる分析結果はICP-AESによる分析結果と比べてそんな色のない値を示している。

銅精鉱中の微量元素の分析において、通常は主要元素を除去した上で分析することが必要である。しかし本報での方法によれば、およそその含有量に相当する元素を標準溶液に添加した検量線溶液を用いることにより、AASでも十分測定可能である。

また、試料の前処理において、本研究の簡易前処理法で行っても、分析結果はJIS法と比較しても良く一致し

ているので, 少量・多数個の試料を分析する際にも適している。

以上のことから, 銅精鉱中の微量元素の連携定量分析が迅速に AAS でも行えることが分かった。

文 献

- 1) JIS M 8130, 鉱石中のアンチモン定量方法 (1996).
- 2) JIS M 8133, 鉱石中のビスマス定量方法 (1996).
- 3) JIS M 8132, 鉱石中のひ素定量方法 (1992).
- 4) 井ノ山直哉: 京都大学工学博士学位論文, p. 135. (1987).
- 5) 遠藤芳秀, 中原悠紀: 鉄と鋼, **60**, 1787 (1974).
- 6) 長谷川敬彦, 保田和雄: “原子吸光分析”, (1972), (講談社).
- 7) 原口紘太: “ICP 発光分析の基礎と応用”, (1986), (講談社).

要 旨

銅精鉱中の微量元素であるアンチモン, ビスマス及びヒ素の分析においては JIS 法が確立されているが, 各元素についての前処理法が異なっている。その煩雑さを避けるため, 同一の処理法で AAS による連携定量分析する方法を試みた。試料中の共存元素について検討するためにアンチモン, ビスマス及びヒ素の標準溶液に銅, 鉄及び硫黄を添加し, AAS による分析を行った。銅精鉱試料の前処理法は, 試料 1 g をひょう量し, 硝酸, 塩酸及び臭化水素酸を加えて, 加熱・溶解した。その溶液を汙過及び洗浄後, 試料溶液とし, AAS で測定を行った。銅, 鉄及び硫黄の添加の影響は大きい, 試料溶液に塩化ランタンを添加することによって, その変動は少なくすることができた。得られた測定結果は, JIS 法に基づいた AAS 並びに ICP-AES 法とも良い一致を得た。