

キーワード

干渉波長の多いマトリクス存在下での精確な極微量分析

概要

高分解能 ICP-OES は、高感度とデュアルビュー プラスオプションにより、サブ ppb レベルからパーセントレベルまでサブ ppb レベルからパーセントレベルまで幅広い範囲のリニア・ダイナミックレンジを実現

銅および銅鉱石中の貴金属およびその他の微量元素の定量分析

はじめに

ここ数年、経済の著しい成長に伴い、貴金属の需要が高まっています。黄銅鉱 (CuFeS_2) は、世界で最も重要な銅鉱石です。銅の採掘では、鉱石を浮遊選鉱と製錬工程を経て濃縮します。その際、スラグと呼ばれる廃棄物が分離されますが、その中には貴金属が多く含まれていることがよくあります。そのため、鉱石の分析、スラグの分析、銅精鉱の分析などを行い、これらの貴重な元素が含まれている可能性を確認します。

誘導結合プラズマ発光分光分析 (ICP-OES) は、その高感度、堅牢性、多元素分析能力により、金属や金属鉱石サンプルなどの様々なマトリクス中の微量元素の分析に最も適した分析手段の一つとなっています。しかし、ICP-OES の持つ優れた特長にもかかわらず、貴金属の測定はマトリクス成分の発光スペクトルに大きく阻害されます。特に、比較的低い分解能 ($\Delta\lambda = 10\text{-}20\text{ nm}$) の ICP-OES 装置は、発光線の多いマトリクスによって引き起こされるスペクトル干渉を受けやすいため、手間のかかる検量線作成または感度の低い別の発光線への切り替えが必要になります。銅鉱石や中間製品は、銅以外に鉄やコバルトなどの遷移金属を多量に含有していることも多く、鉄は $200\text{ - }400\text{ nm}$ に 9,300 本以上、銅は 1,400 本以上の発光線を持つ非常に輝線が多い元素であることが知られています。残念ながら、

これらの発光線は、貴金属の最も主要で高感度な輝線と重なることが多いことが知られています。

ここでは、PlasmaQuant 9100 Elite による銅および銅鉱石原料中の微量元素測定のアプリケーションにおける特長を紹介いたします。ICP-OES の光学系は、高い分解能 ($2\text{ pm @ }200\text{ nm}$) と、紫外および可視波長域 ($160\text{ - }900\text{ nm}$) にわたって波長範囲の隙間のない高い出力範囲を実現しています。40,000 本以上の発光線を利用することで、すべての対象元素に対して十分な感度で、干渉のない代替発光線を選択することができます。さらに、バックグラウンド補正やスペクトル干渉を除去するための強力なソフトウェアツール (ABC、CSI) の利用によるアプリケーションの利点も紹介します。

サンプルと測定条件

サンプル前処理

すべての実験器具は PURELAB システムの脱イオン水 (18.2 M Ω-cm, ELGA LabWater, High Wycombe, England) で洗浄しました。試薬は分析用グレードを使用しました。全ての多元素標準溶液を単一元素および多元素標準溶液 (Merck, Sigma-Aldrich) を用いて調製しました。検量線用標準溶液はマトリックスマッチングを行いました。ポリプロピレンチューブを用い 5% (v/v) HNO₃ と 15% (v/v) HCl の混合溶液にてストック標準溶液を希釈・調製しました。

サンプルは、様々な鉱石 (銅鉱石、コバルト銅鉱石) から精錬過程の中間体 (黒銅、銅精鉱、プリスター銅など)、製品であるいわゆるカソード銅まで幅広く用意しました。それぞれのサンプルをおよそ 0.5 g (±0.0001 mg) を精確に量り取り、分解容器 (DAP60) にいれました。その後、2 (±0.1) mL の HNO₃ と 7.5 (±0.1) mL の HCl を加えました。混合物を慎重に攪拌し、少なくとも 15 分間静置した後、容器を閉じました。

その後、speedwave XPERT マイクロウェーブ試料分解システムで段階的に加熱しました (175 °C 5 分、190 °C 5 分、

200 °C 20 分)。その後、発泡や飛散を避けるため、容器を室温まで冷却しました。溶液を目盛り付きポリプロピレンチューブに移し、純水で 50 mL に希釈し、遠心分離しました (1,125 g, 10 分)。上澄みを直接分析に使用しました。

検量線

各元素の検量線は、予想される濃度範囲に応じて設定しました。表 1 に示すように、各元素について少なくとも 4 段階の検量線溶液を使用しました。一部の検量線を図 1 に示します。ニッケルはアキシアル方向およびラジアル方向から測定した結果、同じメソッドで極微量および微量濃度の測定精度を向上させることができました。

表 1: 検量線用標準溶液濃度

元素	単位	Cal. 0	Std. 1	Std. 2	Std. 3	Std. 4	Std. 5	Std. 6	Std. 7	Std. 8
Ag, Ni _{axial}	mg/L	0	0.05	0.1	0.2	0.5	1.0	-	-	-
Au, Ge, In, Ir, Pd, Pt, Ru, Rh	mg/L	0	0.05	0.1	0.2	0.5	-	-	-	-
Ni _{radial}	mg/L	0	-	-	-	-	1.0	5.0	10	20

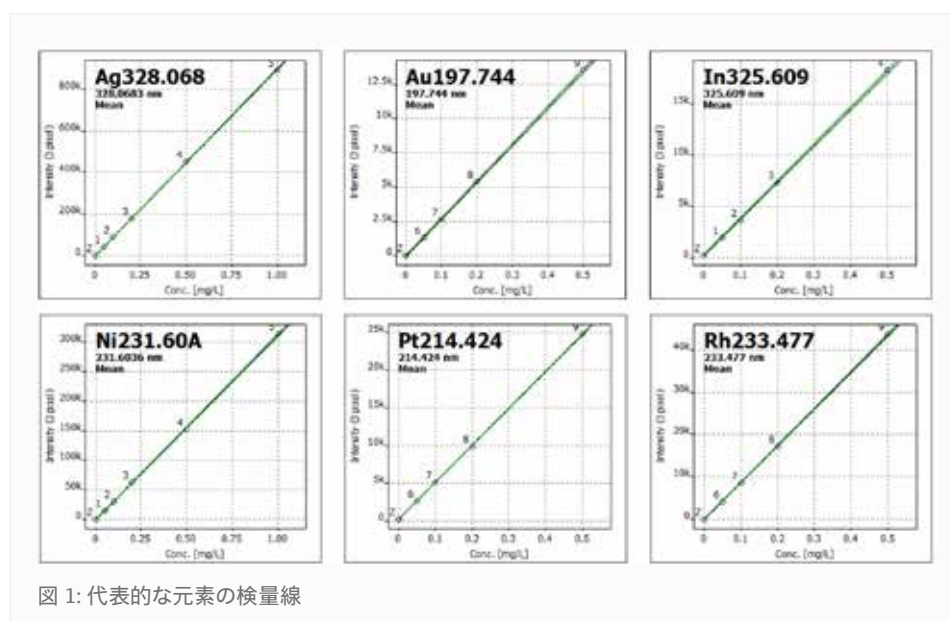


図 1: 代表的な元素の検量線

装置

分析は PlasmaQuant 9100 Elite で行いました。高マトリックス試料中の微量元素に対して高い感度を実現するために、試料導入部だけでなく装置の設定も最適化を行いました。この装置に、Teledyne CETAC の ASX-560 オートサンプラーを接続して使用しました。内標準としてアルゴンガスを使用しました。それぞれの設定と構成の概要を表 2 に示します。

表 2: 測定条件とサンプル導入システム

項目	設定
パワー	1,350 W
プラズマガス	14 L/分
補助ガス	0.5 L/分
ネブライザーガス	0.6 L/分
ネブライザー	ほうけい酸ガラス製同軸ネブライザー, SeaSpray™, 2.0 mL/分
スプレーチャンバー	ほうけい酸ガラス製ディップチューブ付きサイクロンチャンバー, 50 mL
アウターチューブ/インナーチューブ	石英/石英
インジェクター	石英, ID: 2 mm
サンプルチューブ	PVC (黒/黒)
ポンプ流量	1.00 mL/分
ファストポンプ流量	4.00 mL/分
遅延時間/洗浄時間	55 秒/25 秒
トーチ位置	0 mm

メソッドパラメーター

表 3: 測定条件

元素	波長 [nm]	測光方向	積分モード	積分時間 [s]	測定パラメーター		
					ピクセル数	ベースライン補正	補正
Ar	420,068	axial/radial	ピーク	1	3	ABC ¹	-
Ag	328,068	axial	ピーク	1	3	ABC	Ar ²
Au	197,744	axial	ピーク	3	3	ABC	Ar
Ge	265,117	axial	ピーク	3	3	static	Ar
In	325,609	axial	ピーク	3	1	ABC	Ar
Ir	215,268	axial	ピーク	3	3	static	Ar
Ni	231,648	axial	ピーク	1	3	ABC	Ar
Ni	231,648	radial	ピーク	1	3	ABC	Ar
Pd	360,995	axial	ピーク	3	3	ABC	Ar
Pt	214,424	axial	ピーク	3	3	static	Ar
Rh	233,477	axial	ピーク	3	3	static	Ar
Ru	245,657	axial	ピーク	3	1	ABC	Ar

1 ... 自動ベースライン補正 (ABC: Automated Baseline Correction)

2 ... 420,068 nm のアルゴン波長による内標準補正

結果と考察

銅や鉄、ニッケル、コバルトなどの遷移金属の輝線は、特定の元素の分析線と干渉することがよく知られています。特に、貴金属や白金族金属は、このようなマトリックスでは定量が困難となります。通常これらの問題を克服するために、検量線にはマトリックスマッチングが推奨されています。そのためには、測定する元素の混入が少ない高純度の標準や参照標準物質が必要です。

このような問題を解決するためには、干渉スペクトルと目的の分析線を分離することができる、高分解能の分析装置を使用することが一つの方法です。今回得られた結果は、PlasmaQuant 9100 Elite システムが持つ高分解能 (2 pm @ 200 nm) が低分解能の装置と比較して、ほとんどの元素に対して適切かつ高感度な分析線を選択できることによる、アプリケーション上の大きなメリットを明確に示しています。プラズマ構造およびカウンターガスとしてアルゴン (光学系ページから再利用) を用いたプラズマ先端の効率的な除去が、装置の高感度化につながっています。この結果、メソッド固有の検出限界 (MDL) は、すべての分析対象元素で 1 mg/kg を大きく下回る結果となりました。

表 4: サンプルの分析結果、装置の検出限界 (ILD) およびメソッド固有の検出限界 (MLD、元濃度に換算)

元素	ILD ¹ [µg/L]	MLD ² [mg/kg]	銅鉱石 [mg/kg]	コバルト銅鉱石 [mg/kg]	黒銅鉱 [mg/kg]	銅濃縮物 [mg/kg]	粗銅(プリスター) [mg/kg]	銅陰極 [mg/kg]
Ag	0.21	0.052	< MLD	< MLD	10.8	6.96	8.03	0.139
Au	1.68	0.422	< MLQ	1.67	< MLQ	3.78	0.535	< MLD
Ge	1.65	0.466	< MLD	< MLD	3.14	< MLD	3.72	< MLD
In	4.08	0.559	< MLD	< MLD	< MLD	< MLD	3.15	< MLD
Ir	4.35	0.538	< MLD	< MLD	< MLD	< MLD	< MLD	< MLD
Ni	0.37/2.77 ³	0.098/0.290 ³	92.7	1,636 ³	1,066 ³	49.6	394 ³	0.277
Pd	1.58	0.155	< MLD	< MLD	< MLD	< MLD	< MLD	< MLD
Pt	2.58	0.336	< MLD	< MLD	< MLD	< MLD	< MLD	< MLD
Rh	2.23	0.186	< MLD	< MLD	< MLD	< MLD	< MLD	< MLD
Ru	0.67	0.068	< MLD	< MLD	< MLD	< MLD	< MLD	< MLD

1 ... 5%(v/v) HNO₃/15% (v/v) HCl による結果

2 ... 5%(v/v) HNO₃/15% (v/v) HCl と 10 g/L Cu を含む溶液での結果

3 ... ラジアル測光の結果

柔軟性の高いデュアルビュープラスプラズマ測光システムにより、サンプル中のニッケル濃度が異なる場合に行ったように、1回の測定で極微量元素、微量元素、主要元素を定量することができます (表 4 参照)。これにより、サンプルの希釈前処理が不要となり、サンプル前処理にかかる時間を短縮することができます。

鉱石が天然由来であるため、マトリックスの影響を補正するための適切な内標準元素 (Co、In、Sc、Y など) を選択することができませんでした。しかし、この分析の目的は、銅のバリューチェーン全体に適用できるメソッドを作成することでしたので、1つのメソッドですべてのマトリックスをカバーするために、420.068 nm のアルゴン波長を用いて結果を補正しました。分析法の適用性を実証するため、添加回収試験を実施しました。回収率はすべての元素で± 20%以内であり(図 2)、使用した分析法の適用性を示しています。

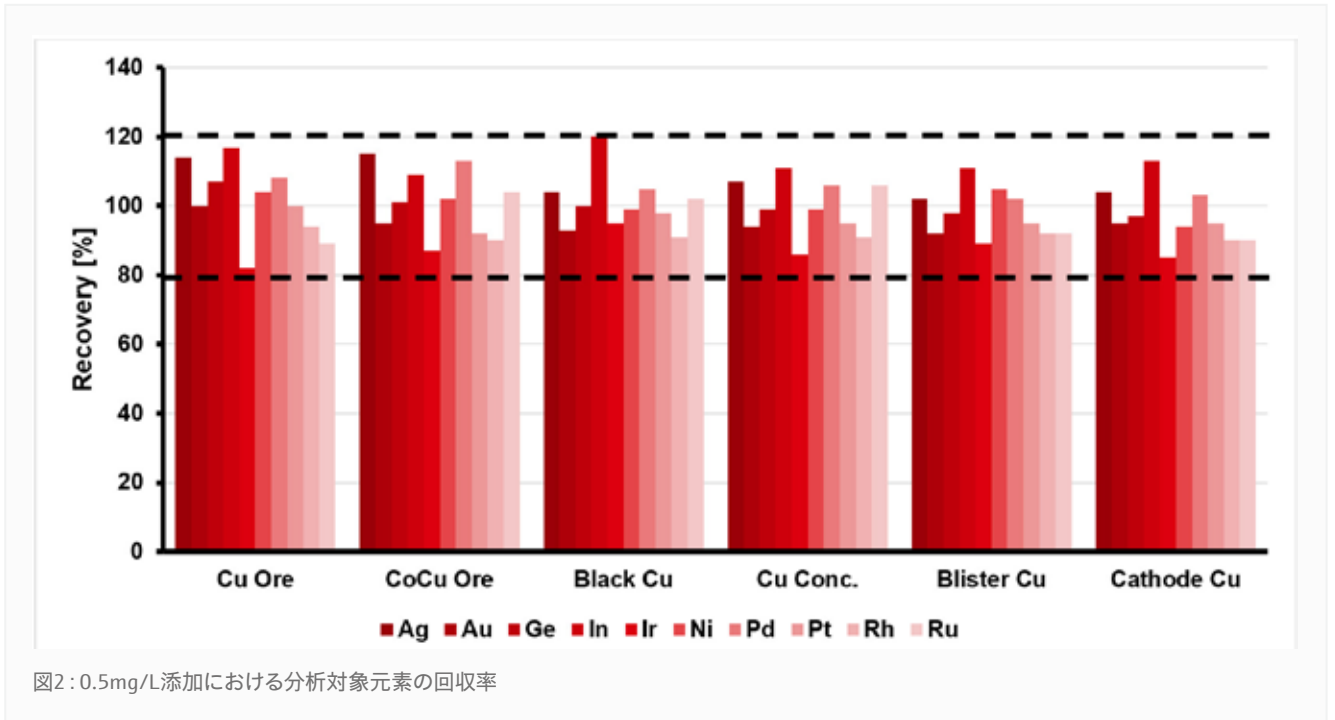


図2: 0.5mg/L添加における分析対象元素の回収率

さらに、銅陰極サンプルの結果を 12 時間モニターして、長期安定性を検証しました。この実験では、 $\pm 6\%$ (分析対象元素、図 3 参照)、 $\pm 2\%$ (内標準、図 4 参照) の範囲の回収率を示しています。相対標準偏差は 2.0% 以下 (分析対象元素、図 3)、1.0% 以下 (内標準、図 4) であり、12 時間の測定を通して装置の性能が非常に安定していることがわかります。

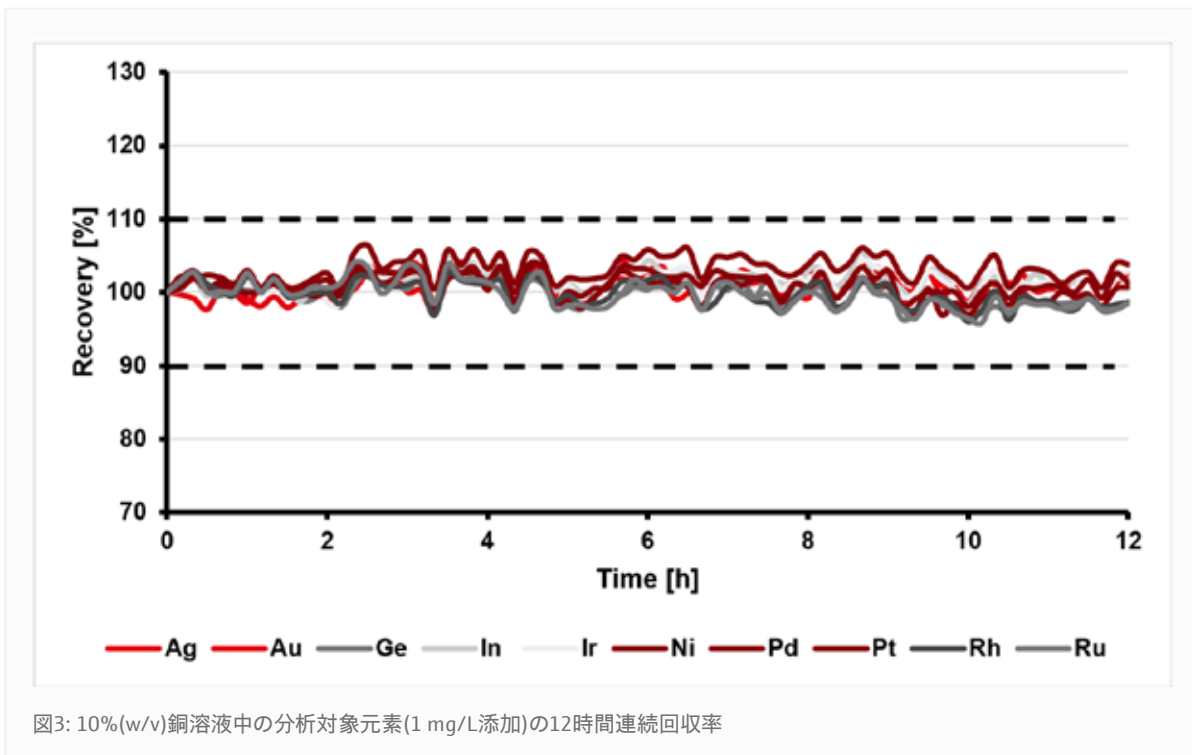
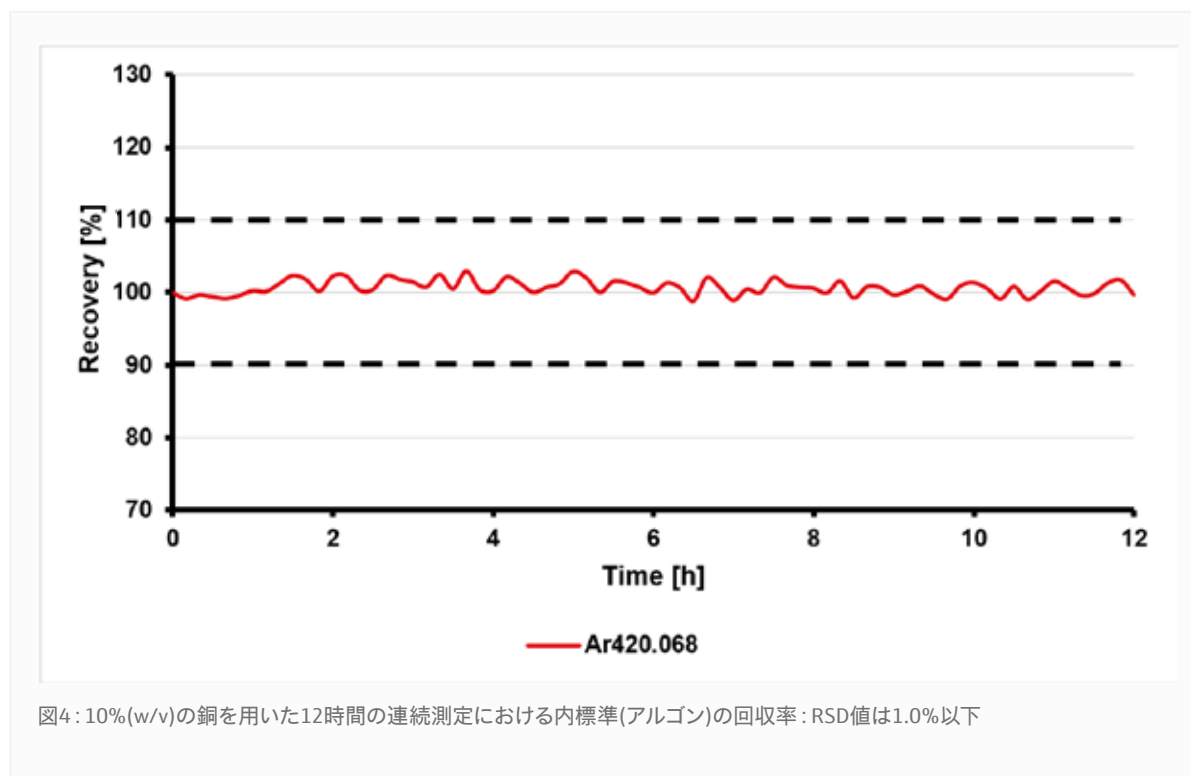
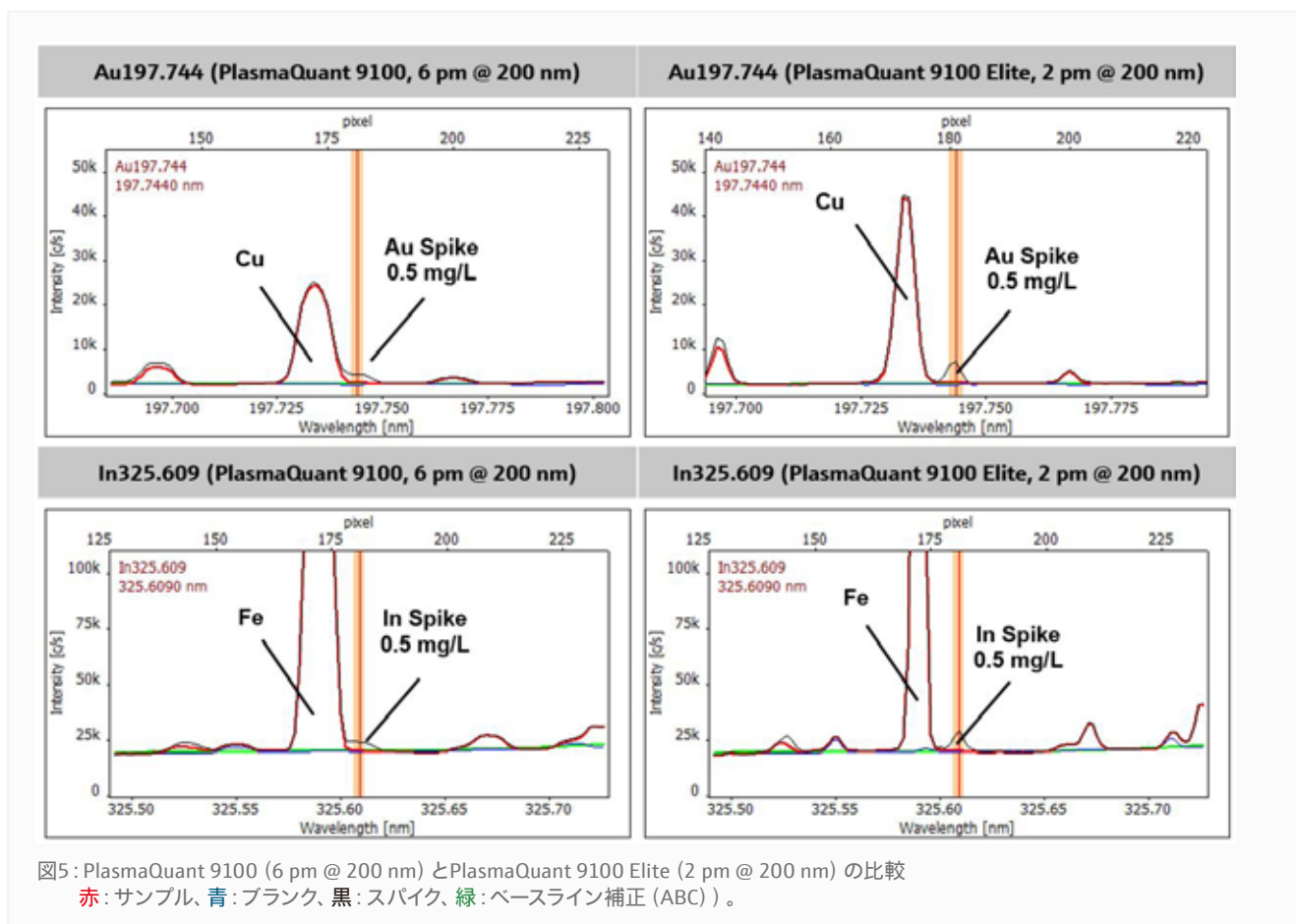


図3: 10%(w/v)銅溶液中の分析対象元素(1 mg/L添加)の12時間連続回収率



精製プロセス全体を通して、銅材料を信頼性高く正確にモニタリングするためには、微量成分を干渉なく検出することが前提条件となります。微量成分はマトリクス成分によって容易に妨害される可能性があります。しかし、スペクトル分解能が高ければ、分離の良い鮮明なピークが得られ、銅の分析におけるスペクトル干渉のリスクを回避することができます。図5は、銅精鉱サンプル中の金とインジウムを測定したスペクトルによる比較を示しています。平均的なスペクトル分解能を持つ装置のピーク（左）では、分析対象元素と周囲のマトリクスピークの分離が不十分であり、この波長を使用して信頼性の高い定量を行うことはできません。この場合、より感度の低い別の波長を使用することになり、その結果、検出限界が上昇し定量限界濃度における精度や正確性が劣ることになります。平均的な分解能の装置とは対照的に、高いスペクトル分解能を持つ PlasmaQuant 9100 Elite は、金とインジウムのシグナルが分離しています（右）。その結果、検出限界は極めて低く、得られた結果の信頼性も高くなります。また、スペクトル分解能が高いため、ピーク高さがより高くなり、ICP-OES で一般的に適用される3ピクセルのピーク評価に対する読み取り値が向上するため、感度の向上にもつながります。



結論

以上のことから、PlasmaQuant 9100 Elite は銅や銅鉱石の測定に適していると言えます。高分解能、高感度、高いプラズマ堅牢性により、このような材料で極微量元素の定量を容易に行うことができました。システムの適合性は、長期安定性と添加回収試験によって証明することができました。この方法は、様々な組成の銅試料を分析することが可能だと言えます。



この文書は発行時のデータや事実に基づき作成されています。文章内の情報は変更されることがあります。技術的な修正やデータの修正を含め、他の文書がこの文書に優先することがあります。