



キーワード

電気めっき産業の電気めっき浴、化学浴、廃水中の高濃度および低濃度の元素のルーチン分析

概要

contrAA 800 F と自動希釈機能付きのオートサンプラー AS-FD を使用した、強力なマトリックス中の主要元素及び微量元素の簡単かつ確実な分析

contrAA 800を使用した電気めっきプロセス中の元素分析

はじめに

電気めっき産業では、コスト効率の良い作業で被覆した部品の最高品質を引き出すには、多くの種類の電気めっき浴や化学浴の化学組成を定期的に管理する必要があります。電気めっき工程に伴う分析は、別の実験室あるいは直接製造現場で行われます。さらに、めっき工程から出る廃水中の有毒元素の濃度については、厳しい規制を考慮する必要があります。必要な分析装置は使いやすさ、信頼性、費用対効果だけでなく、化学浴の近くでの堅牢性も求められます。同時に装置は、高濃度の塩、金属、酸や塩基を含むマトリックスに対しての分析性能も要求されます。例えば Au, Ag, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, Rh, Sn, Zn, Zr のような機能的あるいは装飾的なコーティングに使用される典型的な金属や、アルカリ金属やアルカリ土類金属のような電解質、またはホウ素 (B) やリン (P) のような半金属や非金属も分析する必要があります。ホウ素は緩衝溶液としてホウ酸の形でよく使用され、リンはリン酸塩皮膜処理や無電解ニッケルリンめっきのような特定のめっき工程で使用されます。これらの分析対象物の濃度はパーセントオーダー（主成分元素）から低 mg/L（微量元素）、さらには $\mu\text{g/L}$ （廃水中）までの値に達します。

contrAA 800 フレーム原子吸光分析装置はこれらの要求を全て満たす優れた性能を備えています。185 nm から 900 nm までのスペクトル範囲をカバーする連続光源により、ランプ交換をせずに電気めっきプロセスに関連する全ての元素を 1 回の分析で分析することができます。このキセノンショートアークランプの輝度が高いため、ホロカソードランプでは分析が困難だったホウ素、リンなどの半金属類や非金属類も検出限界を低く抑えることができます。CCD アレイ検出器は最良の分解能で分析線を検出し、スペクトル近傍の追加情報を提供します。統合されたソフトウェアツールにより、スペクトル干渉を補正し、高濃度の

元素を分析する際に分析線の感度を下げるサイドピクセルの利用のような更なるソフトウェア機能を提供します。さらに、AS-FD オートサンプラーには自動希釈機能があり、手動での溶液調製の手間を大幅に減らすことができます。検量線はストック溶液から自動で作成することができます。サンプルは 500 倍まで希釈することができ、自動オーバーレンジ希釈機能により、検量線範囲を超えたサンプルは自動的に希釈して測定を繰り返します。高いサンプルスループットが必要な場合には、フレイム法による contrAA の高速シーケンシャルモードを使用すれば、従来の線光源原子吸光分析装置と比較して分析時間を 1/3 程度に短縮することができます。

このアプリケーションノートでは、電気めっき産業の典型的な用途における contrAA 800 F の性能を実証するため、10 種類の化学めっき浴と電気めっき浴、および電気めっきプロセスの廃水中の Au, B, Cr, Cu, Fe, K, Ni, P, Pb, Rh, Sn, Zn, Zr の測定を行いました。

サンプルと測定条件

サンプルと試薬

- 数種類の電気めっき浴や電気めっきプロセスの廃液サンプル
- 塩酸 (36%, traceSELECT, Fluka)
- 個々の元素の認証標準溶液 (1000 mg/L)
- 塩化セシウム イオン化干渉抑制剤 (100 g/L CsCl = 10%)
- フッ酸 ($\geq 48\%$, puriss p.a., シグマアルドリッチ)
- フッ化アンモニウム (20% (w/w))
- アルミニウム溶液 (5% (w/w), as $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$)

サンプルは表 3 (6 ページ参照) に示す希釈倍率に従って 1 %塩酸で希釈しました。金 (Au) については安定化のため、5 %塩酸が必要でした。カリウム (K) のような容易にイオン化する元素にはイオン化干渉抑制剤として 0.1% (w/w) 塩化セシウムを添加しました。ジルコニウム (Zr) の定量には、45 mL のサンプルに 2.5 mL の塩酸と 1 mL のフッ化アンモニウム (20%)、0.5 mL のフッ酸、塩化セシウム (10%)、アルミニウム (5%) と混合しました。フッ化アルミニウムの沈殿を避けるため、塩酸は最初に添加しました。

装置

このアプリケーションに適用した装置設定と装置設定の簡単な説明を表 1 に示します。個々の分析に適用したメソッドパラメーターを表 2 に示します。

表1: 適用した装置設定

パラメーター	このアプリケーションで使用する仕様	コメント
装置	contrAA 800 F/D	フレイムあるいは Duo (フレイム+グラファイトファーン) の装置を使用できます。
バーナーヘッド	50 mm あるいは 100 mm	50 mm バーナーヘッドは $\text{C}_2\text{H}_2/\text{air}$ と $\text{C}_2\text{H}_2/\text{N}_2\text{O}$ フレイムの両方に使用できます。100 mm バーナーヘッドは高感度の $\text{C}_2\text{H}_2/\text{air}$ フレイムに使用できます。 $\text{C}_2\text{H}_2/\text{air}$ フレイムで最大の感度が必要な場合、つまり、廃水中の非常に低濃度を検出するには、100 mm バーナーヘッドを使用することができます。
バーナー角度	0° (多くの元素) あるいは 90° (K および 高濃度 Zn)	通常、バーナーヘッドは光路に対してまっすぐ (0°) に設置します。カリウムや高濃度の亜鉛浴中の亜鉛のような高感度あるいは高濃度の元素については、バーナーヘッドを 90° 回転させることができます。これは、100 mm バーナーの場合は約 10 倍、50 mm バーナーヘッドの場合や約 5 倍に希釈するのと同様の効果があります。
フレイム種類	$\text{C}_2\text{H}_2/\text{air}$ あるいは $\text{C}_2\text{H}_2/\text{N}_2\text{O}$	容易に原子化する元素は $\text{C}_2\text{H}_2/\text{air}$ フレイムで分析できます。B, Cr, Sn, Zr のような耐火性元素にはより高温の $\text{C}_2\text{H}_2/\text{N}_2\text{O}$ フレイムを適用します。
追加のオキシダント流量	Off, 75 L/h あるいは 150 L/h	マトリックスによる干渉を除去するために、75 L/h あるいは 150 L/h の流量のオキシダントを追加でき、これは鉄の分析によく用いられます。
ガス流量とバーナー高さ	自動最適化	各元素、各サンプルマトリックスに対する理想的なガス流量とバーナー高さを自動フレイム最適化により、自動的に決定することができます。

パラメーター	このアプリケーションで使用する仕様	コメント
オートサンプラー	AS-FD	500 倍までの自動サンプル希釈、自動オーバーレンジ希釈、ストック溶液からの自動検量線作成が可能です。
インジェクションスイッチ	SFS 6	インジェクションスイッチ SFS 6 により、サンプルパスの連続的な洗浄ができ、キャリアオーバーの影響を減らすことができます。
繰り返し測定回数	3	通常、3 回の繰り返し測定で十分です。
読み取り時間	3-5 秒	読み取り時間を長くするとより高精度になります。通常、3 秒の読み取り時間で十分です。
測定ピクセル	3-7	通常、測定には 3 ピクセルを使用します。ピクセル数を増やすと信号の評価を向上できます。
バックグラウンド補正モード	IBC	反復バックグラウンド補正 (IBC) はベースラインの調整と平滑化を行います。
洗浄溶液	1-5% HCl あるいは HNO ₃	このアプリケーションでは、主に 2% の塩酸を使用しました。金などの貴金属はより高濃度の塩酸 (5%) が必要です。

表 2: 個々の元素に対するメソッドパラメーターの適用

元素	波長 [nm]	バーナーヘッド [mm]	フレーム種類
Au	242.7950	50	C ₂ H ₂ /air
B	249.7733	50	C ₂ H ₂ /N ₂ O
Cr	359.3488	50	C ₂ H ₂ /N ₂ O
Cu	324.7540	100	C ₂ H ₂ /air
Fe	248.3270	50	C ₂ H ₂ /air
K	766.4908	50 (90°)	C ₂ H ₂ /air
Ni	232.0030	50	C ₂ H ₂ /air
P	213.6175	50	C ₂ H ₂ /N ₂ O
Pb	217.0005	100	C ₂ H ₂ /air
Rh	343.4893	100	C ₂ H ₂ /air
Sn	224.6050	50	C ₂ H ₂ /N ₂ O
Zn	213.8570	50	C ₂ H ₂ /air
Zn (亜鉛浴)	213.8570	50 (90°)	C ₂ H ₂ /air
Zr	360.1193	50	C ₂ H ₂ /N ₂ O

検量線

全ての分析対象元素は適切な濃度範囲の溶液標準を使用して検量線を引きました。検量線標準溶液は適切なストック標準から AS-FD オートサンプラーにより 2% 塩酸および 0.1% (w/w) 塩化セシウムを用いて自動的に調製しました (ジルコニウムの場合、検量線溶液はサンプル調製によって別に調製します (2 ページの “サンプルと試薬” 参照))。得られた検量線は線形または非線形の合理的適用によって評価され、決定係数 R^2 (adj.) > 0.998 が得られました。図 1 にそれぞれ線形および非線形有理検量線の例を示します。

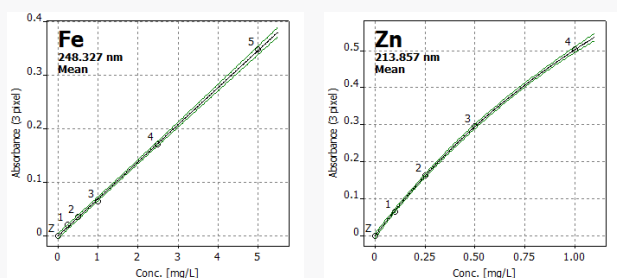


図1: 鉄の線形検量線 $R^2(\text{adj.}) = 0.9993$ と亜鉛の非線形検量線 $R^2(\text{adj.}) = 0.9998$

スペクトル

contrAA 800 の CCD アレイ検出器では、図 2a-e に示すように分析線をそのスペクトル近傍とともに記録します。図 2a は、例としてスペクトル幅 2 nm の 359 nm におけるクロム (Cr) の分析線を示しています。図 2b では、リン (P) の分析線がニッケル (Ni) の第 2 波長とともに検出されています。検出器の分解能が高いので、ニッケルの吸収は分析線とはよく分離されており、スペクトル干渉はありませんでした。図 2c では、2 本のホウ素 (B) のスペクトルが示され、より感度の高い吸収線を測定に使用しました。図 2d ではスペクトル干渉を引き起こすマトリックス中の亜鉛 (Zn) のスペクトルを示しています。これらのスペクトル干渉は結果に影響を及ぼしますが、ソフトウェアの CSI (スペクトル干渉の補正) ツールを使用して簡単に補正できます。亜鉛の分析線の補正スペクトルを図 2e に示します。

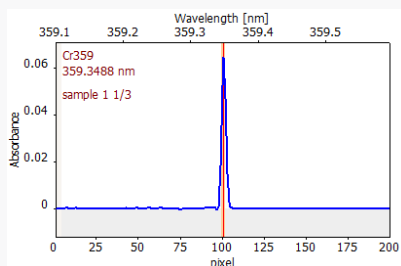


図 2a: クロム浴中のクロムのスペクトル

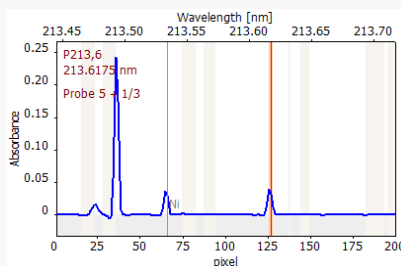


図 2b: ニッケル浴中のリンのスペクトル
リンの分析線はオレンジでマークし、左側の吸収はニッケルによるものです。

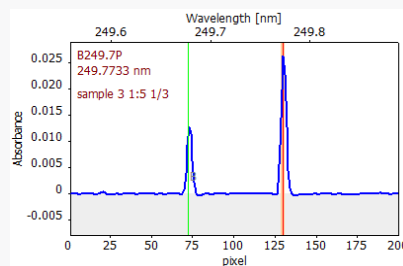


図 2c: 電気浴中のホウ素のスペクトル
どちらの吸収もホウ素によるもので、より強度の強い線を測定に用いました。

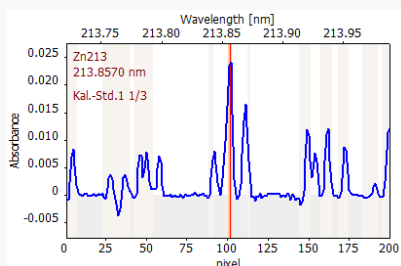


図 2d: スペクトル干渉を引き起こすマトリックス中の亜鉛のスペクトル

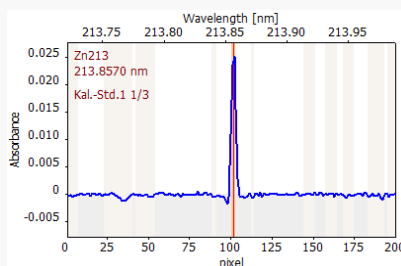


図 2e: CSIソフトウェアツールを使用して補正した同じ亜鉛のスペクトル

結果と考察

さまざまな電気めっき浴、化学浴、電気めっきプロセスからの廃水中の Au, B, Cr, Cu, Fe, K, Ni, P, Pb, Rh, Sn, Zn, Zr の分析の典型的な結果を表 3 に示します。一部のサンプルにはマトリックスの影響を確認するため、既知濃度の分析対象元素を添加しました。得られた回収率は 91 ~ 105% の範囲で、有意なマトリックスの影響はありませんでした。相対標準偏差 (RSD) はほとんどの元素で 2.5% 以下で、全ての元素で 4.5% 以下であり、高い測定精度を示しています。金浴中の金 (Au)、銅浴中の鉄 (Fe)、ニッケル浴中のリン (P) の ICP-OES との比較測定により、この結果を確認し、AAS の結果の正しさを強調することができました。

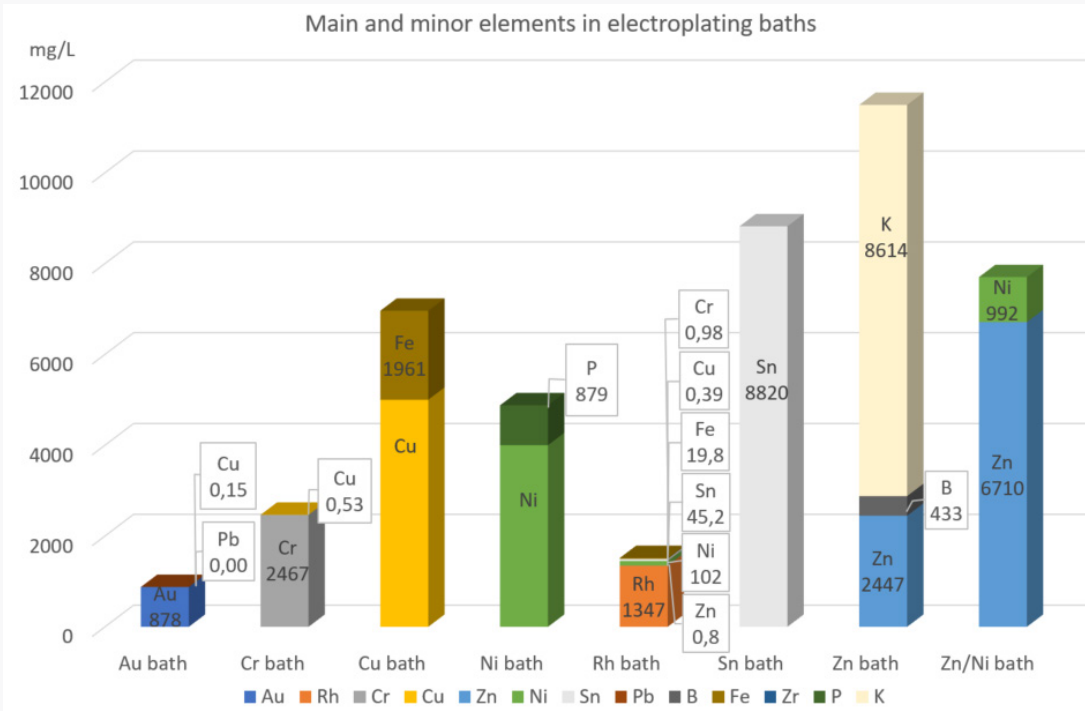


図 3: 電気浴中の主要元素および微量元素 (詳細な結果は表3参照)

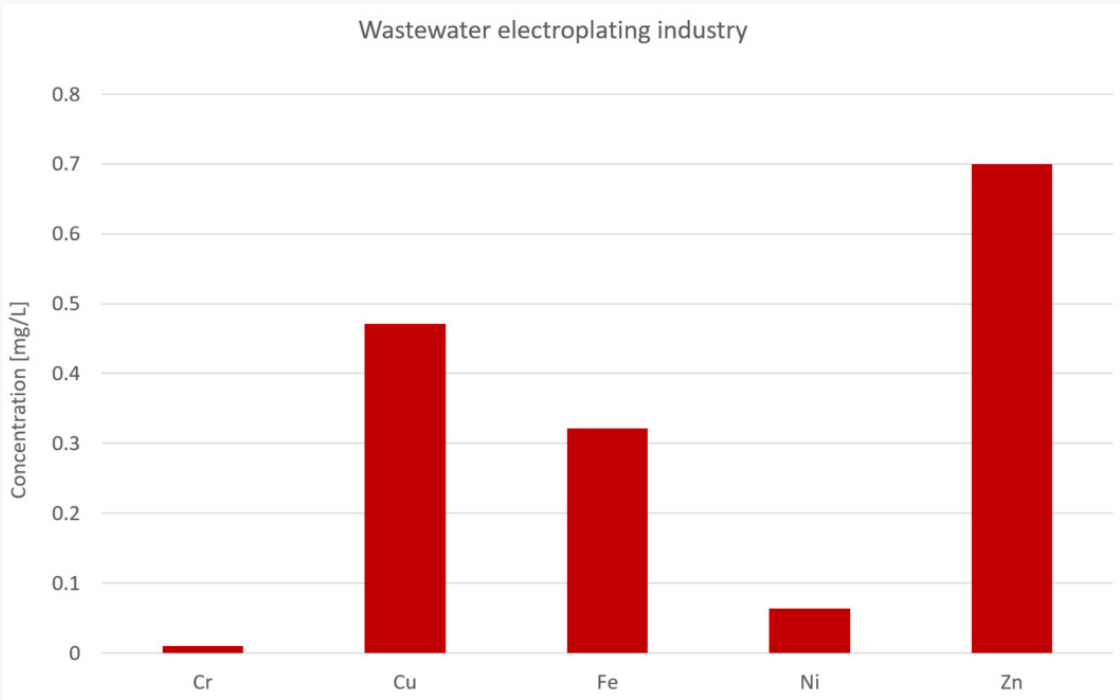


図 4: 廃水中の測定元素の濃度

表 3: 測定結果

サンプル マトリックス	元素	希釈倍率	濃度 [mg/L]	RSD ^a [%]	回収率 ^b [%]	添加濃度 [mg/L]	LOQ ^c [mg/L]
金浴	Au	500	878	1.0	100	1.5	0.0105
	Cu	3	0.1545	0.5	93	1.0	0.0042
	Pb	3	< LOD	-	92	1.0	0.0153
クロム浴	Cr	500	2467	2.2	98	1.0	0.0171
	Cu	30	0.533	0.2	93	0.25	0.0042
銅浴	Fe	1000	1961	0.2	99	1.0	0.0048
化学浴	B	5	746	1.5	91	50	8.6
化学浴	Zr	3.75	401	1.8	95	40	10.5
ニッケル浴	P	1	978	1.1	93	2500	28.2
ロジウム浴	Cr	3	0.984	1.0	-	-	0.0171
	Cu	3	0.391	0.8	103	0.25	0.0042
	Fe	3	19.8	1.0	-	-	0.0048
	Ni	105	102	1.4	-	-	0.0045
	Rh	1000	1347	0.5	-	-	1.8
	Sn	3	45.2	0.9	-	-	117
	Zn	3	0.88	1.1	102	0.25	0.0021
すず浴	Sn	500	8820	2.1	0.7		117
亜鉛浴	B	250	4332	1.0	-	-	8.6
	K	20000	86140	1.0	-	-	0.0018
	Zn	20000	24470	2.1	-	-	0.0021
亜鉛/ニッケル浴	Ni	500	992	1.1	-	-	0.0045
	Zn	4000	6710	1.1	-	-	0.0021
廃水	Cr	2	< LOQ	-	105	0.25	0.024
	Cu	1	0.471	1.3	97	1.0	0.0042
	Fe	2	0.322	1.5	93	1.0	0.009
	Ni	1	0.0639	0.2	103	0.5	0.0045
	Zn	10	0.70	4.1	95	0.5	0.006

^a RSD = 3回繰り返し測定の相対標準偏差^b マトリックスの影響を確認するための添加サンプルの回収率^c LOQ = LODの3倍を取って計算した装置定量限界

結論

高分解能連続光源フレイム原子吸光分析装置 contrAA 800 F を使用してさまざまな電気浴、化学浴、電気めっき産業の廃水の幅広い元素を測定することができます。91 ~ 105%の回収率は有意なマトリックスによる干渉はなく、ほとんどの元素で 2.5%未満の相対標準偏差は測定精度が高いことを示しています。連続光源を使用することにより、185 ~ 900 nm の全ての吸収線を分析に使用することができ、ランプの交換は必要ありません。キセノンショートアークランプは輝度が高いため、環境基準を容易に満たす低い定量下限を実現しています。ホウ素やリンのような半金属や非金属でも分析できます。高分解能と組み合わせられた CCD アレイ検出器により、分析線の近傍のスペクトルを可視化でき、スペクトル干渉の可能性を特定し、ソフトウェアにより自動的に補正することができます。自動希釈機能付きのオートサンプラーは手動のサンプル調製の手間を最小限にすることができます。検量線は自動的に作成することができます。サンプル濃度が検量線範囲を超えるとサンプルはオートサンプラーで自動希釈され、測定を繰り返します。希釈機能と、必要に応じてバーナーヘッドの回転やサイドピクセル評価オプションを使用することにより、主成分と微量元素を同じメソッドで分析することができます。contrAA 800 フレイム装置の高い柔軟性により、電気めっき浴や廃水のようなさまざまなマトリックスのルーチン分析が確実かつ容易に行うことができます。

デュアルアトマイザーシステムにより、contrAA 800 D は最高の分析柔軟性を提供します。1つの装置にフレイムとグラファイトファーンエス技術を統合し、さらに、ppb レベルの最低元素濃度の分析を可能にします。

この文書は、発行時の情報とデータに基づき作成しており、情報は変更される可能性があります。技術的な変更や修正など、他の文書がこの文書より優先される場合があります。