

安定同位体希釈-ICP 質量分析法による廃電子基板王水浸出液中の Pd 及び Ag の高精度定量 High-precision determination of Pd and Ag in aquatic leachate of waste printed circuit boards by stable isotope dilution-ICP Mass Spectrometry

ABSTRACT

富田 恵一*・若杉郷臣*・明本靖広*

TOMITA Keiichi*, WAKASUGI, Motoomi*,
AKEMOTO Yasuhiro*

受付：2021 年 11 月 22 日

受理：2022 年 6 月 29 日

* 循環資源部

A highly accurate analysis method using isotope dilution-ICP mass spectrometry for Pd and Ag present in the aqua regia leachate of waste electronics, such as printed circuit boards, was investigated.

As the chemical separation and removal of the interfering substances, contained in the waste electronic substrate aqua regia leachate, were performed, coprecipitation separation by Fe (III) was effective, and the optimum operating conditions were clarified. Furthermore, by optimizing the measurement conditions of the ICP mass spectrometer, an accurate analysis method for precious metals in urban mines was established, and the RSD of the concentration was reduced to approximately 0.3% from 2.8% in the conventional method.

Corresponding Author TOMITA Keiichi
tomita-keiichi@hro.or.jp

Keywords: Stable Isotope Dilution, ICP Mass Spectrometry, Printed Circuit Board, Waste, High-Precision Analysis

1. はじめに

電子基板は、その部品や端子等に貴金属類が使用されているものがあり、例えば、パソコン用電子基板は Ag が数百～千 mg/kg, Pd が数十～百 mg/kg, Au も数百 mg/kg 程度含有¹⁾しており、現在、廃電子基板は都市鉱山として回収が行われ資源化されている。廃電子基板から貴金属類を回収するため、湿式処理プロセスにおいては王水等による浸出工程が行われている。貴金属類は単価が高いために、取引時にわずかな濃度差で取引価格が変動する要因となることから、浸出液中の貴金属濃度を精確に知る必要がある。

一般に、合金や鉱石類等において対象元素が高濃度の場合には重量法²⁾や滴定法等、煩雑ながら高精度な手法が確立している。しかし、廃電子基板王水浸出液は多様な共存元素を含む一方で、貴金属類は低濃度のためこれらの手法を適用することが難しい。

一方、同位体希釈質量分析法 (Isotope Dilution Mass Spectrometry, 以下 IDMS) は、対象元素が非常に低濃度な場合でも適用でき、かつ一次標準分析法と位置づけられる精確な分析方法³⁾で、環境関連標準物質濃度の値付け等に多くの検討例⁴⁾がある。また、地金等の貴金属の定量において

同重体による干渉を分離することができる高分解能型二重収束型 ICP 質量分析装置を用いた IDMS による高精確な Ag の定量法⁵⁾が開発されている。しかし、この研究で用いられた分析装置は高額であり、ほとんど普及していない。また、一般的に普及している四重極型 ICP 質量分析装置は、その質量分解能が 1/300 程度であり同重体干渉を排除できないことから、そのまま IDMS を適用するのは難しい。

そこで本研究では、廃電子基板王水浸出液中の価格が高い Pd 及び Ag を対象とし、四重極型 ICP 質量分析装置を使用して IDMS による高精度な定量を行うため、測定対象以外の元素及び酸化物同重体による干渉物質の化学的分離方法及び測定方法を検討した。

2. 実験

2.1 試薬および試料

本研究で用いた試薬を表 1 に示す。Pd の spike (金属、粉末状) は、5 mg を 50 mL ポリプロピレン (以下 PP) 製専用分解容器にとり精秤後、塩酸 (ultrapure) 3 mL 及び硝酸 1 mL を加え黒鉛製ヒートブロック加熱分解装置 (SCP

表1 使用した濃縮安定同位体 (spike)、分析用標準試薬及び干渉除去検討用試薬

Table. 1 Enriched stable isotopes (spike), analytical standard reagents and reagents for removal of interference

試薬	メーカー	グレードまたは純度
標準用試薬		
¹⁰⁶ Pd spike	ISOFLEX USA	¹⁰⁶ Pd 99.3%(±0.1%)、 ¹⁰⁵ Pd 0.47%
¹⁰⁷ Ag spike	ISOFLEX USA	¹⁰⁷ Ag 99.12%(±0.09%)、 ¹⁰⁹ Ag: 0.88%
Pd標準液(1000 mg/L) 塩酸10%	SPEX	assuranceグレード
Ag	ニラコ	99.9999%
他の単元素標準液 (Co, Y, Ti, Na, Mg, Si, P, K, Ca)	SPEX	assuranceグレード
XSTC-622混合標準液 (各10 mg/L)元素等は表4参照	SPEX	assuranceグレード
その他の試薬		
純鉄(フレーク状)		99.9% 特級
チオ硫酸ナトリウム	キンダ化学	
過酸化水素水	関東化学	原子吸光分析用
塩酸	関東化学	ultrapureまたは原子吸光分析用
硝酸	関東化学	電子工業用ELグレード
アンモニア水	関東化学	特級
ふっ化水素酸	関東化学	原子吸光分析用
酢酸	関東化学	原子吸光分析用
硫酸	関東化学	特級

SCIENCE Co., DigiPREP Jr, 以下ヒートブロック) を用いて加熱溶解後乾固し、塩酸 (ultrapure) 約 15. mL と超純水で約 50 mL に希釈し、約 1M 塩酸性とした。

Ag の spike (金属、薄片状) は、50 mg を精秤後、硝酸を加えてヒートブロックで溶解した。その際に塩化物と思われる白濁が見られたため、チオ硫酸ナトリウムを加え硫化銀とした後、5 種 C ろ紙でろ過、沈殿をろ紙ごと強熱し、金属として精製回収した。その後、ふっ化水素酸と純水で二酸化けい素及び水溶性の不純物を洗浄後、別の 50 mL PP 製専用分解容器に移し、再度硝酸 1.6 mL に溶解し超純水で 50 mL に定容した。

Ag 標準液は、金属 Ag 80 mg をヒートブロック用 50 mL PP 製専用分解容器に精秤後、硝酸 1.23 mL を加えヒートブロックにより加熱溶解後超純水で 50.5 g に希釈した (Ag 濃度: 1.556 mg/kg)。

上記の操作で作成した金属溶液及び用いた市販の標準液は、塩酸 (以下すべて原子吸光分析用を使用) または硝酸を添加して沈殿が生じないように留意しながら、液の密度を基に質量比で適宜希釈して用いた。

共沈処理に用いた Fe(III) 溶液 (Fe: 50,000 mg/L) は、純鉄 5 g を塩酸 30 mL 及び過酸化水素水 5 mL で加熱溶解し煮沸後 100 mL に定容し、そのまま、または適宜希釈して使用した。

なお、溶解・希釈等に使用した純水は、すべて超純水製造システム (オルガノ株式会社, PURELAB ultra) で精製したものを使用した。

また、試験に使用した実電子基板王水浸出液は、金属回収を実施している企業から、廃電子基板からの貴金属湿式回収工程中の王水浸出液を入手した。

2.2 装置および測定条件

沈殿分離操作のための遠心分離機は 2 mL チューブ用小型

表2 ICP-MS 測定条件

Table 2 Operating conditions of ICP-MS

測定	同位体希釈定量	半定量
測定質量数(m/e)	各元素2質量数	2-260(6点/質量数)
計算に使用する質量数	中心1点のみ	←
滞在時間(ms)	1	←
各点ごとの測定時間(s)	1	0.1
繰り返し回数	10	1
試料液導入法	負圧吸引	←
キャリアガス流量(L/min)	0.85	←
メイクアップガス流量(L/min)	0.4	←
コリジョンガス	He	←
コリジョンガス流量(mL/min)	4.2	←

表3 Pd 及び Ag に干渉する元素及び酸化物イオン

Table 3 Several elements and oxides as interferences for Pd or Ag analyzed by ICP-MS

測定元素 と質量数	干渉イオン	
	元素	酸化物
¹⁰⁵ Pd	-	⁸⁸ Y ¹⁶ O, ⁸⁷ Sr ¹⁸ O, ⁸⁷ Rb ¹⁸ O, ⁸⁸ Sr ¹⁷ O
¹⁰⁶ Pd	¹⁰⁶ Cd	⁹⁰ Zr ¹⁶ O, ⁸⁹ Y ¹⁶ O, ⁸⁸ Sr ¹⁸ O
¹⁰⁷ Ag	-	⁸⁹ Y ¹⁸ O, ⁹¹ Zr ¹⁶ O, ⁹⁰ Zr ¹⁷ O
¹⁰⁹ Ag	-	⁹³ Nb ¹⁶ O, ⁹¹ Zr ¹⁸ O, ⁹² Zr ¹⁷ O

太字はそれぞれの元素における主要な同位体

遠心分離機 (ARGOS Technologies Inc., Mini Centrifuge) を使い、高速モード (9,200 rpm, 4,731G 相当) で使用した。

質量分析装置は ICP-MS (アジレント・テクノロジー株式会社, Agilent 7700x) を使用した。この装置の質量分析計はシングルコレクター四重極型である。主な測定条件を表 2 に示す。同位体比の測定では、質量毎のイオンカウントの安定性が重要なことから、試料導入には、脈動が生じる可能性のあるペリスタリックポンプを使用せず、負圧による吸引を行った。それに伴い、質量検出計における安定性を向上させるためにメイクアップガスを導入し、Co, Y, Ti 1 μg/L 溶液を噴霧させたとき 0.1 sec ごとの信号の相対標準偏差が 1 ~ 2% になるように調整した。さらに、同位体比の測定に必要な 2 つの質量測定間の測定時間の差によるばらつきも小さくするため、質量数毎の滞在時間を通常の測定 (滞在時間 10 msec) に対して、短く高速に測定質量数を切り替え (滞在時間 1 msec), 1 質量数当たりの合計積分時間は 1 sec とし、10 回繰り返しにより測定した。それ以外は装置の標準的な測定条件とした。

従来法の測定との比較のため、ICP 発光分光分析法による定量を行った。ICP 発光分光分析装置 (島津製作所, ICPS-8100), (以下 ICP-AES) を使用し、測定波長はそれぞれ Pd: 355.308 nm, Ag: 328.068 nm, バックグラウンド補正は両側、積分時間は 1 sec, 3 回の測定とし、それ以外は装置の標準的な測定条件で測定した。

2.3 質量分析測定操作

ICP-MS 測定においてイオン化部及び質量分析計で生じる質量差別効果を補正するためには、同位体比が既知の試料の

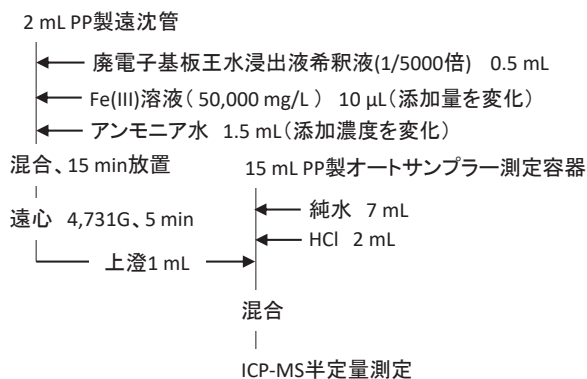


図1 FeOOH 共沈分離処理条件検討フロー
Fig. 1 Examination flow for FeOOH-Coprecipitation separation processing condition

測定が必要である。稲垣らの方法⁶⁾と同様、天然の同位体比を有すると考えられる金属試薬や通常の元素標準液(同位体比はIUPACにより報告されている各同位体存在度⁷⁾の各質量数のイオンカウント値より算出した。実際の測定では、測定する試料の1つまたは2つおきにこの元素標準液を測定して装置の質量差別効果の変動を補正した。

spike濃度は、これを未知として標準液濃度から同位体希釈(Isotope Dilution, 以下ID)により求める逆同位体希釈(Reverse Isotope Dilution, 以下RID)により求めた。ただし、実際の試料溶液の定量にはID質量分析法とRID質量分析法を同時に行うdouble同位体希釈質量分析法(以下double-IDMS)を実施した。この場合、試料に添加するspikeはその同位体比のみが正確にわかっており、IDとRID測定時において添加するspike溶液濃度が同じであれば、添加するspike溶液濃度は試料濃度算出式でキャンセルされspike溶液の正確な濃度値を求める必要がなくなる。

各種希釈操作において精度が重要な場合は、全て天秤で計測し質量比で行った。途中の試料溶液等の希釈は、質量比(0.1 mgの桁まで測定)で行い、さらに、分取量は必ず0.5 g以上として、複数段の希釈による精度の低下を極力避けるようにした。

また、今回対象としたPd, Agは、試薬及び実験環境からの汚染は十分小さいと考えられることから、空試験は実施しなかった。

2.4 FeOOH 共沈による夾雑物分離の検討

電子基板水浸出液はPdまたはAgに対して直接同重体による干渉を起こす可能性のある表3の元素⁸⁾以外にも分析精度を低下させる多くの金属元素を含んでいる。そのため、Pd, Ag以外の元素の除去方法としてFeOOH共沈分離^{9, 10)}を試みた。多くの金属元素はFeOOHと共沈するが、アンモニア水を添加するとPd, Agのいずれもアンミン錯体の生成により沈殿しない。このことを利用して目的元素と夾雑物を分離し、測定時の物理干渉及びイオン化干渉等の影響をなくす

ことで、分析の精確性を向上させるための諸条件を検討した。

また、Agは塩化物イオンと塩化銀を生成して沈殿することが広く知られているが、高濃度の塩化物イオン共存下ではクロロ錯体を形成して溶解する。本研究で用いた電子基板水浸出液は高濃度の塩化物イオンを含むため、Agは溶解している。ID法においては、定量操作に伴って行われる試料の希釈等、spikeを添加して同位体平衡に達するまではAgClの沈殿生成による不均化は厳に避ける必要がある。そのため、Ag濃度が十分低い最終の測定液を除き、電子基板浸出液に含まれるAgが沈殿しないよう、溶液中のCl濃度が常に2.4 M以上になるように塩酸を添加して希釈した。

希釈後の共沈分離処理フローを図1に示す。また、沈殿分離前の濃度を知るため、Fe(III)溶液を添加せず試薬の添加順を変えて沈殿を生じさせないように希釈した溶液も調製し、ICP-MSによる半定量測定を行った。なお、半定量測定に関してはXSTC-622混合標準液及びNa, Mg, Si, P, K, Ca 1,000 mg/L各単元素標準液を用い、前者の29元素は5 µg/L、後者の6元素は1000 µg/Lに希釈した標準液を調製し、これにより感度補正した。直接濃度計算に用いた元素とその質量数については表4に、質量数ごとのイオンのカウント数をもとに、質量数間の補間、装置内蔵の感度表及び同位体比から濃度を算出した元素とその質量数を表5に示す。

2.4.1 アンモニア水添加濃度の影響

目的及び妨害元素のFeOOH共沈操作におけるアンモニア水の濃度の影響を調べた。電子基板水浸出液希釈液に添加するFe(III)濃度を一定(249 mg/L)にして、沈殿生成時のアンモニア水の添加濃度を段階的に変化させて共沈処理を行

表4 半定量分析での校正に使用した希釈標準液に含有する元素と質量数及び濃度

Table 4 Elements, mass numbers and concentrations in standard solution using for calibration of ICP-MS semi-quantitative analysis

元素	測定質量数	濃度(µg/L)	元素	測定質量数	濃度(µg/L)
Li	7	5	Ga	69	5
B	11	5	Ge	72	5
Na	23	1000	As	75	5
Mg	24	1000	Se	78	5
Al	27	5	Rb	85	5
Si	28	1000	Sr	88	5
P	31	1000	Zr	90	5
K	39	1000	Mo	95	5
Ca	43	1000	Ag	107	5
Ti	47	5	Cd	111	5
V	51	5	Sn	115	5
Cr	52	5	Sb	121	5
Mn	55	5	Cs	133	5
Fe	56	5	Ba	137	5
Co	59	5	W	182	5
Ni	60	5	Pb	208	5
Cu	63	5	U	238	5
Zn	66	5			

下線は結果を示した元素

表5 半定量時において補間により感度計算した元素及び質量数
Table 5 Elements and mass numbers calculated for sensitivity by interpolation on ICP-MS semi-quantitative analysis

元素	測定質量数	元素	測定質量数
Be	9	Eu	153
C	12	Gd	157
N	14	Tb	159
S	34	Dy	163
Cl	35	Ho	165
Sc	45	Er	166
Br	79	Tm	169
Y	89	Yb	172
Nb	93	Lu	175
Ru	101	Hf	178
Rh	103	Ta	181
Pd	105	Re	185
In	115	Os	189
Te	125	Ir	193
I	127	Pt	195
La	139	Au	197
Ce	140	Hg	202
Pr	141	Tl	205
Nd	146	Bi	209
Sm	147	Th	232

下線は結果を示した元素

い、分離後の Pd, Ag 及び共存元素の濃度について ICP-MS による半定量測定を行った。

2.4.2 共沈用 Fe(III) 溶液の添加濃度の影響

FeOOH 共沈時に添加する Fe(III) 濃度の影響を確認するため、アンモニア濃度を概ね一定 (11 mol/L) にして、電子基板王水浸出液希釈液に添加する Fe(III) 添加濃度を段階的に変化させて共沈処理を行った。分離後の Pd, Ag 及び共存元素の濃度について ICP-MS による半定量測定を行った。

2.5 double-IDMS による実試料の定量

以上の検討結果を基に図2、図3に示すフローを用いて試料の Pd と Ag の定量を行い、既存の方法である ICP-AES による定量値と比較した。

double-IDMS により定量値を計算するには、式1 (Appendix 1) によるのが一般的である¹¹⁾が、Pd や Ag のように、天然の同位体比と試料、標準液の同位体比のずれが ICP-MS による同位体比測定精度に比べて小さい場合は、2つの質量数における測定のみで定量が可能⁶⁾である。そのため、今回の定量では、天然の同位体比として文献値 R_{nat} を用い、これらの同位体比の測定に伴う質量差別効果の補正值 (K_{std} , K_x , K_{spike} , K_{x_i} , K_{std_i}) は全て1として簡略化した式2 (Appendix 2)¹²⁾を用いた。

同位体比の測定の誤差が定量値へ与える影響を少なくするためには、spike において濃縮された同位体の添加により濃度が高くなった質量数のカウントが、spike において濃縮されていない同位体で添加により濃度の変化が小さい質量数のカウントに対して概ね1倍から10倍程度になるのが望ましい¹²⁾。そこで、今回の試験で添加した spike 溶液の濃度は、

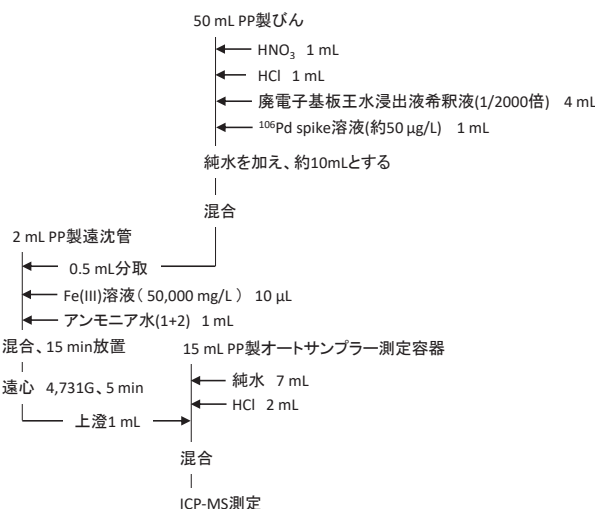


図2 廃電子基板王水浸出液の Pd 分析フロー

Fig. 2 Determination flow for Pd in waste printed circuit board aqua regia leachate

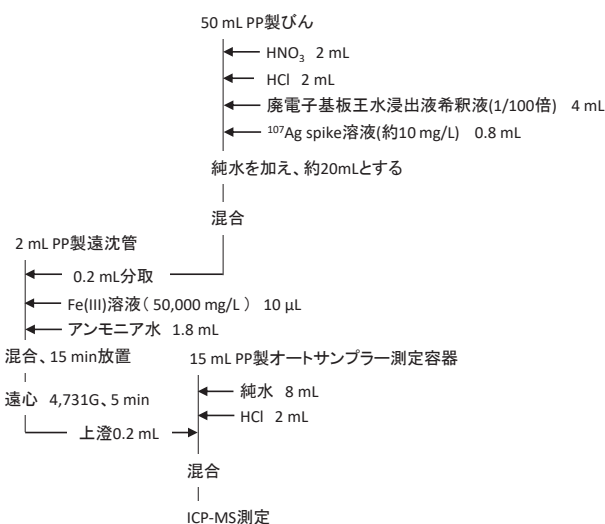


図3 廃電子基板王水浸出液の Ag 分析フロー

Fig. 3 Determination flow for Ag in waste printed circuit board aqua regia leachate

Pd については天然の ¹⁰⁵Pd 同位体組成が 22.33% と少ないため、希釈液中で試料濃度の約 1/4 程度、Ag については天然の ¹⁰⁹Ag 同位体組成が 48.161% のため、試料濃度と同程度となるようにした。

測定質量数は、Pd 定量時は 105, 106, 111 (Cd の干渉補正のため)、Ag 定量時は 107, 109 とした。添加に用いた spike の濃縮同位体の質量数は、それぞれ 106, 107 である。Pd 測定時、実試料に含まれる Cd は今回の試料ではほぼ無視できる量 (<0.026 µg/L) のため、計算時にあらかじめ ¹⁰⁶Pd への ¹⁰⁶Cd による影響を ¹¹¹Cd のカウントと天然の Cd 同位体比 (1.25%/12.8%) から計算し、測定された質量数 106 のカウント値から減算補正した。

また、四重極型 ICP-MS での測定においては、ばらつきを抑えるため、ID 試料や RID 試料を1つまたは2つ測定する

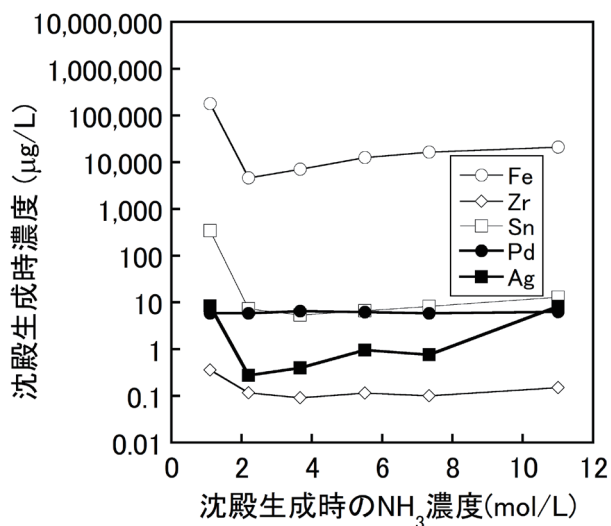


図4 鉄共沈分離の沈殿生成時の試料溶液の各元素濃度に対するアンモニア水濃度の影響

Fig. 4 Each element concentration of the sample solution by iron coprecipitation separation vs. ammonia concentration

元素	濃度(μg/L)
Fe	69
Rb	0.04
Sr	0.38
Y	<0.01
Zr	0.20
Nb	0.02
Cd	0.20
Sn	362
Pd	6.2
Ag	8.8

表6 沈殿処理なしで希釈した試料溶液の濃度(沈殿生成時に換算)
Table 6 Concentrations of sample solution diluted without precipitation treatment (converted at the time of precipitation formation)

たびに、同位体標準液(本研究では、天然の同位体比を反映していると考えられるPdまたはAg単元素標準液を用いた)を測定した。その同位体比の測定値を天然の同位体比の文献値と比較することで、質量差別効果の補正值(K_{std})を算出し K_{mix} 、または K'_{mix} を求めた。実際には、試料測定の前後の標準液の測定により計算した2つの K_{std} の値から比例按分して、試料液測定の K_{mix} 、または K'_{mix} として適用した。ただし、濃度計算式中における K_{std} については、 R_{nat} が文献値であり、すでに補正されていることから前述のとおり1とした。また、装置に起因する感度のドリフトの影響をキャンセルするため、一連の試料等の測定順を正順と逆順の2回測定し両者を平均して定量値を算出した。

また、FeOOH共沈処理の有無で結果を比較するため、Fe(III)溶液添加を行わなかった試料も同様に分析した。

さらに、従来法との比較のため、ICP-AESによる定量も行った。Pdは2.26 M塩酸酸性、Agは1.13 M塩酸酸性としてそれぞれ1/100に希釈し標準添加法により定量した。

3. 結果と考察

3.1 FeOOH共沈による夾雑物分離の検討

3.1.1 アンモニア水添加濃度の影響

Fe(III)を添加したときの濃度を249 mg/Lに固定し、アンモニア水の濃度を変化させたときの測定液中の金属濃度(沈殿生成時)を図4に示す。また、Fe(III)溶液添加をせず試薬の添加順を変えて沈殿を生成させないように希釈した溶液の濃度を表6に示す。測定は1/10に希釈して行い、沈殿生成時の濃度に換算した。これらの結果から、沈殿生成後の溶液中のPdは、いずれも沈殿処理なしで希釈した試料溶液の濃度と同程度で、沈殿生成時のアンモニア水の濃度の影響は受けず、一定の濃度を示すことがわかった。これは、Pdはアンミン錯体生成により安定化し、FeOOHによる共沈が抑えられたためと考えられる。この結果から、共沈分離のためのアンモニア水添加量が1.10~11.0 mol/Lの範囲内では、Pdは安定して溶存していることがわかった。

それに対して、Agは測定時の希釈液で沈殿処理前は8.8 μg/L溶存しているが、アンモニア水濃度2.2 mol/L添加でFe(III)が完全に沈殿したとき、沈殿生成後の溶液中のAg濃度は、もとの溶液に対して1/30程度まで低下した。それ以上のアンモニア水濃度では濃度が増加するにつれて溶存Agが増加する傾向が見られ、11.0 mol/L濃度で溶存濃度が処理前と同程度になった。このことから、Agは本来安定なアンモニア存在下でもFeOOHによる共沈が起こるため、Agを安定的に液中に溶存させるためには11.0 mol/Lのアンモニア濃度が必要ことがわかった。

また、今回使用した廃電子基板浸出液は、同重体干渉を与える元素(Rb, Sr, Y, Nb, Cd)の濃度は十分低いため、Pd, Agの定量に影響を及ぼさない。Zrは0.4 μg/L程度含まれており、同重体干渉が生じる可能性があるが、2.2 mol/Lアンモニア水によりFe(III)が完全に沈殿するとほぼ完全に除去されることがわかった。また、試料に高濃度で含まれるSn, FeもZrと同様の傾向で、沈殿処理によって液中から除去された。

3.1.2 共沈用Fe(III)溶液の添加濃度の影響

アンモニア水の濃度を概ね11 mol/Lに固定し、Fe(III)添加時の濃度を変化させたときの測定液中の金属濃度(沈殿生成時)を図5に示す。ICP-MS測定は約1/10に希釈して行い、沈殿生成時の濃度に換算した。沈殿生成後の溶液中のPdは、いずれも沈殿処理なしで希釈した試料溶液の濃度と同程度で、沈殿生成時のFe(III)の濃度の影響は受けなかった。よって、共沈分離のためのFe(III)濃度は2.49~4,550 mg/Lの範囲内のいずれでも良いことがわかった。

それに対して、Ag濃度はFe(III)の添加濃度1,220 mg/L以上の領域で、添加前に対し1/10以下になり、大部分は

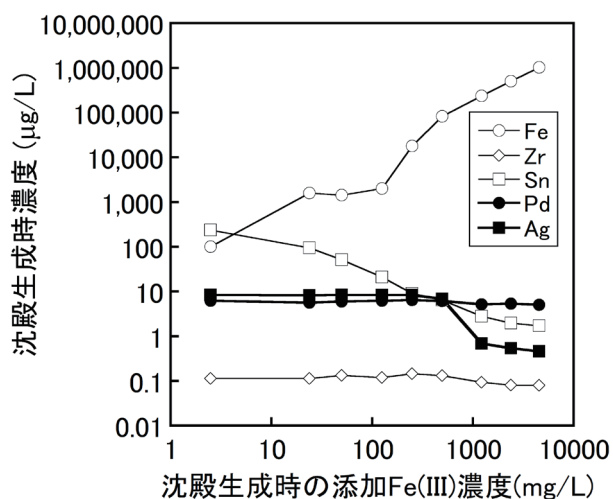


図5 鉄共沈分離の沈殿生成時の試料溶液の各元素濃度に対する Fe(III) 濃度の影響
Fig. 5 Each element concentration of the sample solution by iron coprecipitation separation vs. Fe(III) concentration

FeOOH と共沈してしまうことがわかった。

以上の検討から、Pd の溶存濃度には Fe(III) もアンモニア水濃度も大きな影響は与えないが、Ag については添加する Fe(III) 濃度、アンモニア水濃度いずれも大きな影響を与えることが示された。

酸化物が同重体となる Zr に関しては Fe(III) 2.49 mg/L と少量の添加でも完全に除去されることがわかった。また、試料に多く含まれる Sn は Fe(III) 添加量の増加に伴い、共沈除去された。本方法では、添加した Fe(III) の約 1/10 が溶存または懸濁して分離できないため、ICP-MS 装置への影響を考えると、Fe(III) 添加量は Sn 等を分離可能な量に少し余裕を見込んだ量にとどめるのが望ましい。

以上より、FeOOH 沈殿分離時、Pd 定量には、Fe(III) の添加量は 331 mg/L、アンモニア水の濃度は 3.3 mol/L、Ag 定量には、Fe(III) の添加量は 249 mg/L、アンモニア水の濃度は安全を見て 13.2 mol/L とした。

3.2 double-IDMS による実試料の定量

図2及び図3のフローにより計測された試料の同位体比、試料および spike の添加量等を表7、8に示す。

spike を添加した試料溶液の、spike に濃縮されている質量数のカウントに対する spike に濃縮されていない質量数のカウントの比 (同位体比 R に相当する) が、Pd については、概ね ID 試料で 0.5、RID 試料で 0.15、Ag については概ね ID 試料で 0.4、RID 試料で 0.5 になっており、spike 添加量としては適切であると考えられる。

同一の電子基板浸出液を希釈するところから3回の独立した操作を行った測定値 (Fe(III) 溶液添加あり及びなし) を式2に代入して計算し、原液中に換算した Pd と Ag 濃度及びその平均と標準偏差、また、比較のために通常の ICP-AES

表7 測定値と文献値及び算出された Pd 定量値の例
Table 7 Parts of concentration of Pd and measured or literature values for calculation

パラメータ	No.1試料, 1回目	備考
Rmix	0.4699	
R'mix	0.15514	4回測定の平均値
Rnat	0.8171	文献値 (IUPAC) より算出
Kmix	1.0292	
K'mix	1.0304	
Cstd (mg/kg)	0.09088	
Rspike	0.0047331	
mx (g)	0.0027269	試料原液質量相当値
mspike (g)	1.1156	
m'spike (g)	2.2362	
mstd (g)	1.0340	
Cx (mg/kg)	104.62	式2による計算結果
試料の密度 (kg/L)	1.2404	25mL実測による
C (mg/L)	129.77	

表8 測定値と文献値及び算出された Ag 定量値の例
Table 8 Parts of concentration of Ag and measured or literature values for calculation

パラメータ	No.1試料, 1回目	備考
Rmix	0.4116	
R'mix	0.55572	2回測定の平均値
Rnat	0.9290	文献値 (IUPAC) より算出
Kmix	0.9525	
K'mix	0.9541	
Cstd (mg/kg)	0.15262	
Rspike	0.0088781	
mx (g)	0.049533	試料原液質量相当値
mspike (g)	0.7969	
m'spike (g)	0.0039421	spike原液質量相当値
mstd (g)	0.4989	
Cx (mg/kg)	169.65	式2による計算結果
試料の密度 (kg/L)	1.2404	25mL実測による
C (mg/L)	210.44	

による定量値を表9、10に示す。

両方法の結果を比較すると、測定のばらつきは、通常用いられている既存の標準添加 ICP-AES の相対標準偏差 (以下 RSD) 数%と比較して 0.3~0.7%と小さくなり、また、FeOOH 共沈分離処理により、さらに RSD が 0.2~0.3%と小さくなっており、定量精度を大きく向上できることがわかった。

3.3 分析法の精確性

本測定における定量値のばらつきの要因のなかで主要なものは各同位体のカウントから計算される ID 試料及び RID 試料の同位体比の測定値、検出器の質量差別効果の補正項、次に大きな要因としては標準液の濃度のばらつき、元素によっては試料等の天然の同位体比のばらつき¹³⁾である。

まず、最も定量値に与える影響の大きい、測定した同位体比や質量差別効果の補正項のばらつきを低減する方法として、ガス流量、各種電極の電圧の最適化、試料等の質量数のカウント数の最適化がある。しかし、一般的な四重極型 ICP-MS を使用する場合、0.1%のばらつきより低減させるのは困難と考えられる。このため、本分析法全体の定量値のばらつきは、この要因のばらつきに大きく依存すると考えられ

表9 各分析法によるPd定量値
Table 9 Analytical results of Pd by ICP-AES (conventional method) and this method

	ICP-AES(従来法)		ID-ICP-MS	
			FeOOH共沈処理なし	FeOOH共沈処理あり
1回目	136.3		129.8	130.4
2回目	131.0		129.7	130.7
3回目	—		131.3	129.8
平均	133.7		130.3	130.3
標準偏差	3.7		0.91	0.43
変動係数	2.80%		0.70%	0.33%

(mg/L)

る。

また、市販の標準液のばらつきについて、多くは標準不確かさとして標準液の検査成績書に示されており、一般に±0.25%程度である。これは、同位体比の測定の際のばらつきに対して無視できず、標準液の濃度のばらつきが分析値のばらつきに与える影響は比較的大きい。ただし、信頼のおける高純度の金属を0.5 g程度精秤して溶解し、希釈時の質量も精秤して質量濃度を計算して標準液を調製することで、この要因によるばらつきを1桁程度小さくすることができる。

一方、分析値の系統誤差の大きな要因としては、化学反応により同位体組成が変化する同位体分別効果が考えられる。沈殿分離等の化学分離操作でも同位体分別効果が生じることが知られているが、重元素ではその影響は小さく¹⁴⁾、例えばAgでは<0.028%の報告があるなど¹⁵⁾、シングルコレクター四重極型ICP-MSでの同位体比測定精度(>0.1%)に比べ十分小さいと考えられる。よって、化学分離時での回収率が著しく低い場合を除き、定量値のばらつきや偏りへはほとんど影響を及ぼさないと考えられる¹¹⁾。

さらに、本試料のように、酸濃度に留意しspike添加混合を行うまで溶液が沈殿生成等による不均一化がなく、混合後の同位体平衡が達成されている場合は、その後の処理での回収率が極端に低い場合以外では、定量値のばらつきや偏りに対して大きな影響を与えない⁶⁾。

以上の検討より、本方法においては同位体比(測定値)及び質量差別効果の補正項のばらつきに起因する程度と同程度の精度で、定量が可能と考えられる。

3.4 分析操作の煩雑さ及びコスト

本法における実際の分析操作の煩雑さとspikeのコストについて考察した。

先述のように多段階の希釈操作が必要となるため、定量値のばらつきが増加する懸念がある。そのため、天秤上で溶液の蒸発に留意しながら溶液を秤量することで希釈によるばらつきを低減する必要があり、マイクロピペットとメスフラスコを用いた通常の希釈操作と比較し、操作は煩雑になる。

一方で、測定時間は、2質量数、積分時間1sec、10回繰り返しで1元素あたり安定時間を含めても2~3min程度と通常のICP質量分析法と変わらない。ただし、シングル

表10 各分析法によるAg定量値
Table 10 Analytical results of Ag by ICP-AES (conventional method) and this method

	ICP-AES(従来法)		ID-ICP-MS	
			FeOOH共沈処理なし	FeOOH共沈処理あり
1回目	197		212.0	209.9
2回目	223		212.4	210.8
3回目	—		211.3	210.5
平均	210		211.9	210.4
標準偏差	18		0.56	0.44
変動係数	8.7%		0.27%	0.21%

(mg/L)

コレクター型のICP-MSでは質量差別効果が大きく、その変動は定量値に与える誤差の中で主要なものである。そのため、同位体比較用試料を頻繁に(2試料ごとに1回程度)測定する必要があり、分析時間が長くなることでArガス等の消費量は大きくなる、しかし、試料の調製は測定全体を通じて1回ですむため、オートサンプラー等を使用する場合、操作の煩雑さは通常測定とほぼ変わらない。

分析コストに関して、spikeは一般に非常に高価であるが、分析誤差を小さくするためには、十分希釈した試料にその濃度と同程度の濃度になる量を添加することになる¹⁶⁾ため、1試料に対しての添加量は小さくなる。そのため、spikeとしては比較的高価な¹⁰⁶Pdでも一試料あたり100円未満であり、測定に必須なArガス等のコストと比較して分析全体のコストへの影響は小さい。

さらに、double-IDMSでの定量においては、2.3で述べたように、添加するspike溶液は概ねの濃度がわかっているればよく、厳密な濃度を知る必要はない。そのため、spikeは一度酸溶解しておけば、沈殿生成等の不均一化が生じない限り、蒸発による多少の濃度変化があっても使用可能である。そのため、頻繁に溶液の再調製をする必要もなく、金属標準液より長期間保管ができると考えられる。

まとめ

ID-ICP-MSにおいて、Fe(III)溶液とアンモニア水を添加することにより生成するFeOOHを共沈担体として、測定対象のPd、Agと試料溶液に含まれる多くの夾雑元素を分離除去する条件について検討した。その結果を以下にまとめる。

- 1) Pd、Agを共沈させないための条件として、Pd定量においては分離時のFe(III)濃度、アンモニア水濃度とも影響はないが、Ag定量については、Fe(III)濃度は249 mg/L、アンモニア水濃度は13.2 mol/Lが最適であることがわかった。
- 2) ICP-MSでの試料導入を負圧吸引とし、メイクアップガス流量等、測定の際のばらつきが小さくなるように調整することで、double-IDMSによる測定の際のばらつきは0.3%となり、既存のICP-AESの1/10程度に小さくなった。
- 3) 分析における煩雑さとspikeのコストについては、通常

の定量と比較してやや煩雑になるが、著しく操作時間が増加することではなく、使用する spike も少量ですむため大きなコスト増にならないことがわかった。

以上の検討から、共沈分離による夾雑物除去 ID-ICP-MS により、実廃電子基板王水浸出液中の貴金属である Pd 及び Ag の高精度定量が、大きなコスト増なしに可能であることがわかった。本方法は、Pd 及び Ag を含む廃棄物の商取引を行う上で、一定の期間ごとに定量値の確認を行う場合や、通常の分析を行った場合の結果に疑義があるような場合に、定量値の妥当性を確認できる分析法として有効な手法と考えられる。

謝辞

株式会社マテック 第二 OA 部長 佐藤輝様より、実際の回収プラント中の廃電子基板王水浸出液を提供いただきました。ここに記して感謝致します。また、本研究で使用しました純水・超純水製造システム、ICP-MS 及び ICP-AES は競輪の補助を受けて整備されました。期して感謝申し上げます。

文献

- 1) 貴田晶子, 白波瀬朋子, 川口光夫: 使用済みパソコン中のレアメタル等の存在量と金属分析, 廃棄物資源循環学会誌, 20, (2009), pp.59-69
- 2) 例えば, JIS Z3906-1988 パラジウムろう分析方法, JIS M8111:1998 鉱石中の金及び銀の定量方法など
- 3) 河口広司, 中原武利編: 日本分光学会 測定法シリーズ 28 プラズマイオン源質量分析 第2版, 学会出版センター, (1995), pp.115-122
- 4) 例えば, 国立研究開発法人産業技術総合研究所計量標準総合センター標準物質認証書 NMIJ CRM 7302-a 海底質 (有害元素分析用-) (2020)
- 5) 上本道久: 同位体希釈法による貴金属合金の高精度高確度主

- 成分分析, 東京都立産業技術研究所研究報告第5号 (2002), pp.9-12
- 6) 稲垣和三, 高津章子, 仲間純子, 内海昭, 岡本研作: 同位体希釈誘導結合プラズマ質量分析法によるたい積物中のカドミウム及び鉛の定量, 分析化学, 50, (2001), pp.829-835
- 7) 常田佐久編: 理科年表 2021, 丸善出版 (2020), pp.486-490 (J. Meija et al., Pure and Applied Chemistry, 88 (2016), pp.293からの引用)
- 8) J. Ignacio García, Alonso, Pablo Rodríguez-González: Isotope Dilution Mass Spectrometry, RSC Publishing, (2013), pp.207-208
- 9) (公社) 日本分析化学会編 千葉光一, 沖野晃俊, 宮原秀一, 大橋和夫, 成川智弘, 藤森英治, 野呂純二: 分析化学実技シリーズ機器分析編 4 ICP 発光分光, 共立出版, (2013), pp.150-152
- 10) 稲垣和三, 朱彦北, 三浦勉, 千葉光一: 共沈による微量元素の分離・濃縮法, ぶんせき, (2010), pp.330-337
- 11) (公社) 日本分析化学会編 田尾博明, 飯田豊, 稲垣和三, 高橋純一, 中里哲也: 分析化学実技シリーズ機器分析編 17 誘導結合プラズマ質量分析, 共立出版, (2015), pp.166-170
- 12) J. Ignacio García, Alonso, Pablo Rodríguez-González: Isotope Dilution Mass Spectrometry, RSC Publishing, (2013), pp.45-48
- 13) 野津憲治: 朝倉化学体系 6 宇宙・地球化学, 朝倉書店, (2010), pp.42-46
- 14) 馬淵久夫, 宮崎章, 山下信義: 同位体環境分析, 丸善出版 (2013), pp.128-129
- 15) Yan Luo, Ewa Dabek-Zlotorzynska, Valbona Celo, Derek C. G. Muir, and Lu Yang: Accurate and Precise Determination of Silver Isotope Fractionation in Environmental Samples by Multicollector-ICPMS, Anal. Chem., 82, (2010), pp.3922-3928
- 16) (公社) 日本分析化学会編 田尾博明, 飯田豊, 稲垣和三, 高橋純一, 中里哲也: 分析化学実技シリーズ機器分析編 17 誘導結合プラズマ質量分析, 共立出版, (2015), pp.171-175

要旨

廃電子基板等の廃棄物 (都市鉱山) の王水浸出液に含まれる Pd, Ag を対象に, 同位体希釈-ICP 質量分析法による高精度な分析法について検討した。

廃電子基板王水浸出液に含まれる干渉物質の化学分離除去について検討した結果, Fe(III) による共沈分離による分離が有効であり, その最適操作条件を明らかにした。さらに ICP 質量分析装置の測定条件も最適化することで, 都市鉱山中の貴金属等の精確な分析法を確立し, 定量値のばらつきは通常法での RSD 数% に対して 0.3% 程度まで減少した。

Appendix 1 一般的な double-IDMS による定量値計算式

$$C_x = C_{std} \cdot \frac{m_{std}}{m_x} \cdot \frac{m_{spike}}{m'_{spike}} \cdot \frac{K_{std} \cdot R_{std} - K'_{mix} \cdot R'_{mix}}{K'_{mix} \cdot R'_{mix} - K_{spike} \cdot R_{spike}} \cdot \frac{K_{spike} \cdot R_{spike} - K_{mix} \cdot R_{mix}}{K_{mix} \cdot R_{mix} - K_x \cdot R_x} \cdot \frac{\sum K_{xi} \cdot R_{xi}}{\sum K_{std i} \cdot R_{std i}}$$

C_x : 試料の元素濃度[mol/kg]

C_{std} : 標準液の元素濃度[mol/kg]

m_x : 試料の質量[g]

m_{std} : 標準液の質量[g]

m_{spike} : 濃縮安定同位体(以下 spike)溶液の添加質量[g]

m'_{spike} : 逆同位体希釈(以下 RID)測定時、spike 溶液の添加質量[g]

R_x : 試料の同位体比[mol/mol]

R_{std} : 標準液の同位体比[mol/mol]

R_{mix} : 試料に spike 溶液を添加した時の同位体比[mol/mol]

R_{spike} : spike の同位体比[mol/mol]

R'_{mix} : RID 測定での spike 溶液と標準液の混合液の同位体比[mol/mol]

K : 各項目測定時の質量差別効果の補正項

K_x : 試料の同位体比測定時

K_{std} : 標準液の同位体比測定時

K_{mix} : 試料に spike 溶液を添加した時の同位体比測定時

K_{spike} : spike 溶液の同位体比測定時

K'_{mix} : RID 測定で spike 溶液と標準液の混合液の同位体比測定時

R_{xi} : 試料の各同位体の同位体比[mol/mol]

$R_{x std}$: 標準液の各同位体の同位体比[mol/mol]

K_{xi} : 試料の各同位体の同位体比測定時の質量差別効果の補正項

$K_{std i}$: 標準液の各同位体の同位体比測定時の質量差別効果の補正項

Appendix 2 標準液と試料の同位体比が同一の場合の double-IDMS による定量値計算式

$$C_x = C_{std} \cdot \frac{m_{std}}{m_x} \cdot \frac{m_{spike}}{m'_{spike}} \cdot \frac{R_{nat} - K'_{mix} \cdot R'_{mix}}{K'_{mix} \cdot R'_{mix} - R_{spike}} \cdot \frac{R_{spike} - K_{mix} \cdot R_{mix}}{K_{mix} \cdot R_{mix} - R_{nat}}$$

R_{nat} : 天然(試料及び標準液)の同位体比[mol/mol]