

### キーワード

電子廃棄物中の貴金属の測定

### 概要

卓越した感度と高分解能光学系を搭載した高分解能 ICP-OES による干渉の無い貴金属分析

### 対象とする読者

電子廃棄物をリサイクルする廃棄物管理会社および重工業企業

## 高分解能 ICP-OES による電子廃棄物中の貴金属分析

### はじめに

電子廃棄物における貴金属リサイクルでは、廃棄された電子機器から金、銀、プラチナ、パラジウムなどの貴重な金属が回収されます。このプロセスは、電子廃棄物の削減と天然資源の保護に役立つと同時に、貴金属の持続可能な供給源にもなります。電子廃棄物は、電子機器の使用の増加とそのライフサイクルの短さから、世界的に急速に拡大している問題です。しかしその一方で、電子廃棄物は、優れた導電性と外部影響に対する耐性により電子部品によく使用される貴金属のリサイクルの素晴らしい機会でもあります。したがって、電子廃棄物から貴金属をリサイクルすることは、採掘による環境への影響を軽減し、天然資源を保護するため、持続可能な開発の重要な側面となります。さらに、新しい電子機器の生産に不可欠な貴金属の、安全で持続可能な供給源にもなります。

しかし、電子廃棄物から貴金属をリサイクルするには、安全かつ効率的に金属を抽出するための専門設備と専門知識が必要です。したがって、人間の健康と環境を保護しながら貴金属を安全に回収できるよう、電子廃棄物の取り扱いと処理に関するベストプラクティスに従っている認定電子廃棄物リサイクル会社と協力することが重要です。リサ

イクルのプロセスでは、電子廃棄物を収集・選別し、化学的浸出、製錬、電気分解などのさまざまな技術を使って貴金属を回収します。これらの技術の環境負荷率は、使用される固有の方法、処理される材料の種類と量、使用されるエネルギー源によって異なります。たとえば、化学浸出には、電子廃棄物から貴金属を溶解するために酸やシアン化物などの化学物質が使用されます。このプロセスは効果的ですが、適切に処理および廃棄しないと、有毒な廃棄物が生成され、環境に悪影響を与える可能性があります。製錬では、材料を加熱して溶かして貴金属を抽出します。このプロセスには大量のエネルギーが必要であり、エネルギー源として化石燃料を使用した場合、温室効果ガスやその他の汚染物質を排出する可能性があります。電気分解では、電流を使用して貴金属を抽出します。このプロセスには大量の電力が必要であり、エネルギー源が再生可能でない場合、多大な温室効果ガスの排出やその他の環境への影響が生じる可能性があります。

このような貴金属リサイクル工程が環境に与える影響を軽減するためには、リサイクル品の処理に適した効率的な方法と、微量の貴金属も検出できる測定装置を使用すること

が重要です。これにより、環境に有害な化学物質の使用を最小限に抑え、リサイクル率を最大限に高めることができます。

技術的な観点からは、ICP 発光分光分析は、リサイクル品の金属化合物中の正確な貴金属濃度の検出に特に適しています。多くの ICP 発光分光分析装置は卑金属の分析に容易に対応できますが、感度の限界と複雑なマトリックスからの深刻なスペクトル干渉により、貴金属の検出がしばしば困難になります。PlasmaQuant 9100 Elite の堅牢なプラズマは冶金サンプルを容易に処理し、高い長期安定性を提供します。

このアプリケーションノートでは、 $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$  を使用してマイクロウェーブ分解した電子廃棄物の微粉碎試料中の Ag, Au, Pd, Pt の分析について紹介します。分析には、耐フッ酸キットを使用した高分解能 (HR) ICP-OES PlasmaQuant 9100 Elite を使用しました。

## サンプルと測定条件

### サンプル前処理

すべての実験機器は、PURELAB システム (18.2 M  $\Omega$ -cm, ELGA LabWater, High Wycombe, England) の脱イオン (DI) 水で洗浄しました。化学薬品は分析試薬グレードのものを使用しました。

微粉碎した電子廃棄物試料約 0.25 g を正確に秤量 (0.0001 g) し、分解容器 (DAK-100) に入れました。その後、硝酸 2 mL、塩酸 6 mL、フッ酸 2 mL を加えました。混合物を注意深くかき混ぜ、15 分以上置いてから容器を閉めました。その後の speedwave XPERT マイクロウェーブ試料分解装置で段階的に加熱しました (160 °C で 5 分間、190 °C で 5 分間、210 °C で 5 分間、230 °C で 30 分間)。その後、泡立ちや飛び散りを避けるために、容器を室温まで冷却しました。10mL の飽和ホウ酸溶液を加え、190 °C の温度で遊離フッ酸の錯体化を行いました。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 50mL に希釈し、遠心分離しました (1125xg, 10 分間)。上清を直接分析に使用しました。

### 検量線

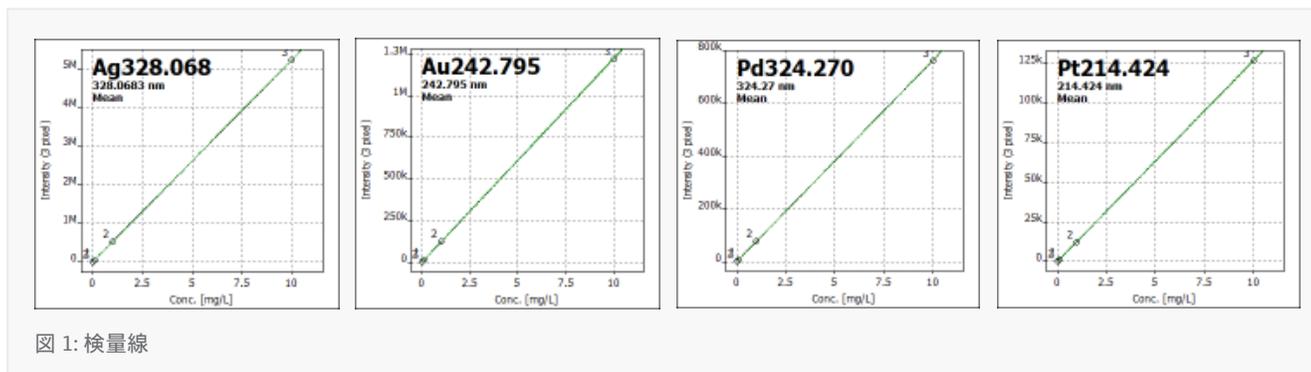
すべての多元素ストック溶液は、単一元素標準溶液 (Merck, Sigma-Aldrich) を使用して作成しました。標準は、4% (v/v) 硝酸、12% (v/v) 塩酸、4% (v/v) フッ酸 および 20% (v/v) ホウ酸の酸混合溶液を使用して、ストック溶液をポリプロピレンチューブ内で容量 / 容量希釈することによって調製しました。各元素の検量線レベルは、予想される濃度範囲に基づいて選択しました。表 1 に示すように、各元素について 3 種類の検量線標準溶液を使用しました。検量線を図 1 に示します。

検量線標準は同じ酸混合溶液から調製し、元素ごとに複数の発光線を用いて添加回収率から堅牢性のチェックを行いました。

各元素 2 波長から約 1200 (Ag)、80 (Au)、10 (Pd)、および 1 mg/kg (Pt) の含有量が一貫して検出され、マトリックス固有の検出限界は 14  $\mu\text{g}/\text{kg}$  (Ag)、60  $\mu\text{g}/\text{kg}$  (Au)、100  $\mu\text{g}/\text{kg}$  (Pd)、および 140  $\mu\text{g}/\text{kg}$  (Pt) でした。

表 1: 検量線標準濃度

元素	単位	Cal. 0	Std. 1	Std. 2	Std. 3
Ag, Au, Pd, Pt	mg/L	0	0.1	1	10



## 装置

分析には PlasmaQuant 9100 Elite ICP-OES と耐フッ酸キットを使用しました。サンプル導入系は、フッ酸に対する耐久性があり、高マトリックスサンプル中の微量元素に対して高感度分析が行えるものを選択しました。また、Teledyne CETAC ASX-560 オートサンプラーも使用しました。個々の設定と構成の概要を表 2 に示します。

表 2: 装置条件

パラメーター	設定
パワー	1,200 W
プラズマガス	12 L/min
補助ガス	0.5 L/min
ネブライザーガス	0.7 L/min
ネブライザー	パラレルパスネブライザー 1.0 mL/min, PFA
スプレーチャンバー	サイクロンチャンバー, 50 mL, PTFE
アウター/インナー	サイアロン/アルミナ
インジェクション	アルミナ, 内径: 2 mm
サンプルチューブ	PVC (black/black)
ポンプ流量	1.00 mL/min
ファスト流量	4.00 mL/min
遅延時間/洗浄時間	45 s/45 s
トーチ位置	0 mm

## メソッドパラメーター

測定条件を表 3 に示します。

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
Ag	328.0683	axial	ピーク	10	3	ABC <sup>1</sup>	-
Ag	338.2891	axial	ピーク	10	3	ABC	-
Au	197.7440	axial	ピーク	10	3	ABC	-
Au	242.7950	axial	ピーク	10	3	static	CSI <sup>2</sup>
Pd	324.2700	axial	ピーク	10	3	static	-
Pd	360.9550	axial	ピーク	10	3	static	-
Pt	214.4240	axial	ピーク	10	3	static	-
Pt	265.9450	axial	ピーク	10	3	static	-

1 ... 自動ベースライン補正

2 ... スペクトル干渉を補正するソフトウェアツール (図2および図3参照)

## 結果と考察

銅、鉄、その他の金属や遷移金属の輝線が特定の元素の分析線を妨害することはよく知られています。このようなマトリクスでは、特に貴金属や PGM (白金族金属) の定量が妨げられます。通常、このような問題を排除するには、標準溶液のマトリクスマッチングが推奨されています。しかしこの目的のためには、測定する元素の含有量の非常に少ない純標準物質または標準物質が必要です。アプリケーションの問題を克服する可能性の 1 つは、目的の分析線からスペクトル干渉を分離する機能を備えた高分解能な分析装置を使用することです。ここで示した結果は、PlasmaQuant 9100 Elite の高分解能 (2 pm @ 200 nm) により、低分解能の装置と比較してほとんどの元素について適切で高感度な分析線を選択できたという、アプリケーションの大きな利点を明確に示しています。プラズマ形状と、アルゴン (光学系パーズの再利用) をカウンターガスとして用いたプラズマテール of 効率的な除去が、装置の感度を向上させています。

この高分解能な分析装置でも、最も感度の高い 242.795 nm の金の分析線は、電子廃棄物の複雑なマトリクス中では十分に分離できていません。金標準物質と試料のスペクトルを重ね合わせると、2 つのスペクトルが正確に同じ波長ではなく、発光スペクトルの形状が明らかに異なることがわかります。これは、サンプルのスペクトルが金だけではないことを示しています (図 2 参照)。ソフトウェアに搭載された波長ライブラリーの機能を用いて、242.794 nm の Mn を妨害元素として確認することができました。

高分解能光学系と CCD 検出器 (電荷結合素子) が優れたスペクトル分解能を提供します。

これにより、十分に分離された波長による干渉のない分析が可能になります。CCD 検出器は同時に強度を表示し、分析線とバックグラウンドの補正を行い、自動バックグラウンド補正を可能にします。PlasmaQuant 9100 Elite の高分解能光学系により、Au 242 以外のすべての分析線は干渉を受けませんでした。マンガンによる Au 242 の直接のオーバーラップは、CSI ソフトウェアツールによって補正されました。すべての金属の回収率は 95% から 110% の範囲であり、内標準を使用することでさらに改善される可能性があります。

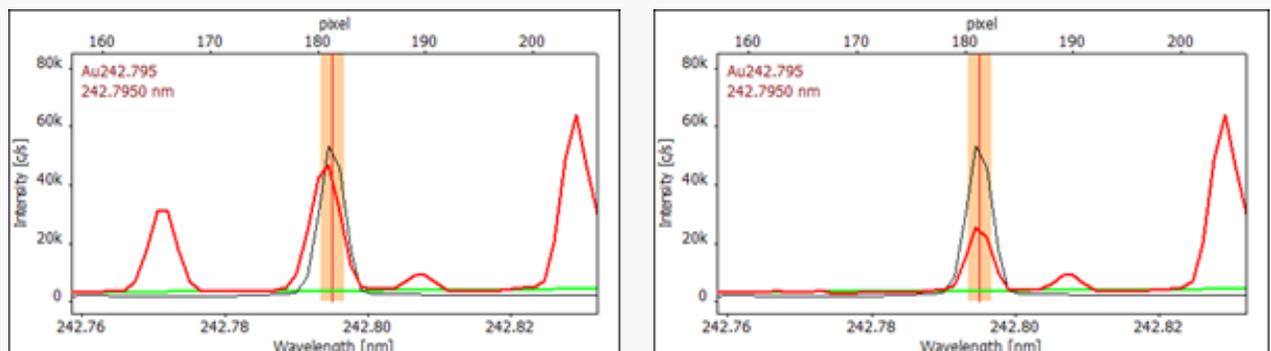


図 2: マンガンの干渉を示す金 242.795 nm の高分解能スペクトル (左) と CSI 補正 (右)  
(赤: サンプル, 黒: 検量線標準 1 mg/L 金, 緑: ベースライン補正 (ABC)).

スペクトル補正は、純度の高い干渉元素のスペクトルを使用して行いました。補正スペクトルは、希釈した単元素マンガン標準溶液 (例: 100 mg/L Mn) を、補正する特定の分析ラインで測定することで得られました。図 3 は、242.795 nm における補正スペクトルと補正モデルを示しています。スペクトル補正の CSI アルゴリズムを適用することで、この高感度な金の波長が定量に利用できるようになります。

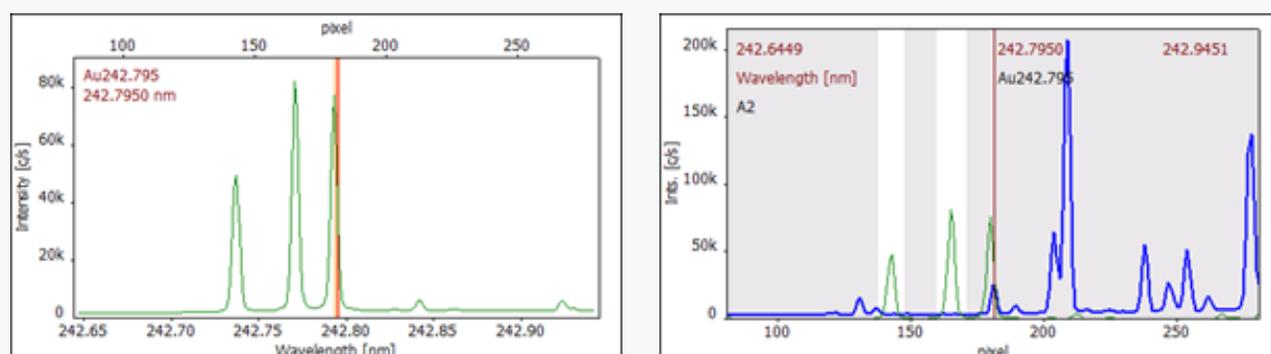


図 3: 100 mg/L Mn の補正スペクトル (左) と CSI 補正モデル (右) (緑: 100 mg/L Mn, 青: サンプルの補正スペクトル)

測定結果を表 4 に示します。分析溶液中の低濃度から  $\mu\text{g/L}$  未満の濃度の検出能力は、分析したすべての元素について  $\text{mg/kg}$  未満の範囲のメソッド検出限界に相当します。このメソッドの精度は、分析溶液に  $1 \text{ mg/L}$  を添加した回収率試験によって検証されました。結果に示すように、分析したすべての元素で  $95 \sim 110\%$  の回収率でした。

表 4: 分析結果

元素	波長 [nm]	固体中濃度 [mg/kg]	RSD <sup>1</sup> [%]	装置検出限界 <sup>2</sup> [ $\mu\text{g/L}$ ]	方法検出限界 <sup>3</sup> [mg/kg]	添加回収率 [%]
Ag	328.068	1200	2	0.07	0.014	110
Ag	338.289	1250	1	0.08	0.016	110
Au	197.744	82.6	1	2.0	0.4	101
Au	242.795	84.3	0.8	0.3	0.06	104
Pd	324.270	9.5	0.7	0.8	0.16	102
Pd	360.955	7.6	1.5	0.5	0.10	103
Pt	214.424	1	6	0.7	0.14	96
Pt	265.945	(0.6) <sup>4</sup>	(14) <sup>4</sup>	1.2	0.24	95

1 ... 各サンプルにつき3回の繰り返し測定から得られた相対標準偏差

2 ... 検量線用ブランクより算出

3 ... メソッドの検出限界は、50mL中0.25gのサンプルを基準としている

4 ... 値は定量下限 (LOQ =  $3 \times \text{LOD}$ ) 以下であるため、RSD値はノイズの影響を受けている。

## まとめ

以上の結果から、PlasmaQuant 9100 Elite は電子廃棄物分析に適していることがわかりました。高分解能、高感度、高度なソフトウェアツールにより、このような材料中の貴金属の定量を容易に行うことができます。システムの適合性は、元素ごとに2つの異なる波長を使用し、スパイク回収テストを行うことで実証されました。

## 推奨する機器の構成

表 5: 装置, アクセサリー, 消耗品の概要

品名	品番	内容
PlasmaQuant 9100 Elite	818-09101-2	高分解能 ICP-OES
speedwave XPERT	819-5005000-2	マイクロウェーブ試料分解装置



図 6: PlasmaQuant 9100 Elite

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。