

溶媒抽出-誘導結合プラズマ発光分析法による リン酸塩鉱石中のスカンジウムの定量

藤野 治^{①*}, 平木 敬三^{**}, 松井 正和^{***}

(1986 年 3 月 20 日受理)

リン酸塩鉱石(ゼノタイム, モナズ石及びアパタイト中)のスカンジウムの溶媒抽出-ICP-AES についての基礎的研究を行った。これら試料中のスカンジウムに対しては, 多くの共存元素, 特に希土類からの分光干渉があり高濃度のリン酸カルシウム(アパタイトの主成分)及び 0.1 M 以上の無機酸類などによって, 減感干渉が生じた。従って, スカンジウムの定量には干渉元素からの分離前処理操作が必要であった。本研究では, リン酸塩鉱石試料溶液において, 沈殿が生じない pH 1 以下の領域で, スカンジウムを溶媒抽出分離する方法を提案した。キレート剤として 1-フェニル-3-メチル-4-トリフルオロアセチル-5-ピラゾロン (pK_a 2.70) を, 抽出溶媒には ICP の消滅や石英トーチへの炭素の付着が生じにくい *n*-ブチルエーテルを採用した。この方法により, リン酸塩鉱石中のスカンジウムの定量を行った結果, $(0.52 \sim 8.7) \times 10^{-2}\%$ の含有値が得られた。

1 緒 言

ゼノタイムやモナズ石はイットリウム族やセリウム族を主成分としたリン酸塩希土鉱石であり, 希土類元素(以後 REE と略記)の原料でもある¹⁾²⁾。又アパタイト鉱物はカルシウムを主成分としたリン酸塩鉱物であり, 1% 程度の REE を含有し, その分布はモナズ石型である³⁾。

各 REE の化学的性質が極めて類似していることから, 精度, 感度とも良く, 更に迅速に定量できる分析法は数少なく, 今日まで蛍光法⁴⁾, XRF 分析法⁵⁾ 及び放射化分析法⁶⁾ などが用いられてきた。一方, ICP-AES は, 多くの REE に対して高感度であるなど, 大きな利点を有し, 鉱物や原材料などの分析にも適用されている⁷⁾。著者らは, 既に ICP-AES によりゼノタイムやモナズ石中の全 REE の定量を行い, これらの鉱石を硫酸を用いて溶解し, 直接 ICP に導入する(以後直接法と略記)ことによって多くの REE の定量が可能であることを報告した⁸⁾。しかしスカンジウムは含有量が少ないうえに共存する REE, ウラン, トリウムなどによって

分光干渉を受けるので, その補正を行っても, 精度の良い値を得ることは困難であった。

本研究では, リン酸塩鉱石中のスカンジウムを正確に定量するために, 1-フェニル-3-メチル-4-トリフルオロアセチル-5-ピラゾロン(以後 HPMTFP と略記)-*n*-ブチルエーテルによる抽出分離を前処理とする ICP-AES について基礎的研究を行い, 良い結果を得たので報告する。

2 実 験

2.1 装置と試薬

発光強度測定には既報の装置⁹⁾を用いた。放射能測定にはメトロ製 NaI(Tl) 井戸型シンチレーションカウンタを, pH メーターは東亜電波工業製 HM20B 型を使用した。スカンジウム及び他の REE はアルファプロダクツ製の酸化物(99.99~99.999%)を, セリウムは Merck 製の特級硫酸塩を, それぞれ硝酸又は塩酸に溶解したものを用いた。スカンジウム-46 は米国ニューイングランドニュークリアー製を用いた。HPMTFP は Jensen らの方法¹⁰⁾に従って合成した。

2.2 実験操作

試料の分解は既報に従って行った⁸⁾⁹⁾。

抽出操作: 試料溶液の鉱石 10 mg に相当する量を分液漏斗に採取し, pH 0.6 に調節し, 10 ml とする。これに 0.1 M-HPMTFP を含む *n*-ブチルエーテル 10 ml

* 近畿大学理工学総合研究所: 577 大阪府東大阪市小若江 3-4-1

** 近畿大学理工学部化学教室: 577 大阪府東大阪市小若江 3-4-1

*** 京都大学化学研究所: 611 京都府宇治市五ヶ庄

を加え 15 分間振り混ぜ、静止後、水相は捨てる。有機相は 0.63 M 塩酸 (pH 0.2) 10 ml を加えて振り混ぜ、遠沈管に移し、遠心分離後 ICP に導入する。スカンジウムに対する測定条件を Table 1 に示す。

Table 1 ICP operating parameters for measurements of scandium in organic solvents†

Wavelength	424.68 nm
RF power	2.0~2.2 kW
Carrier gas	0.47 l/min
Plasma gas	1.20 l/min
Coolant gas	20.0 l/min
Observation height	18 mm above load coil

† *n*-Butyl ether

3 結果と考察

3.1 有機溶媒中のスカンジウムの測定条件

有機溶媒(*n*-ブチルエーテル)中のスカンジウムの発光強度測定において高周波出力及びキャリアガス流速の効果について検討した。Fig. 1 と Fig. 2 にはスカンジウム 10 ppb におけるシグナルとバックグラウンドの比 (I_{Sc}/I_{BG})、検出限界 (I_{BG} の標準偏差の 3 倍に相当する濃度) 及び繰り返し測定 (10 回) の相対標準偏差 (R. S. D.) と高周波出力及びキャリアガス流速との関係を示した。

3.2 検量線

Table 1 の測定条件下における 有機溶媒中のスカン

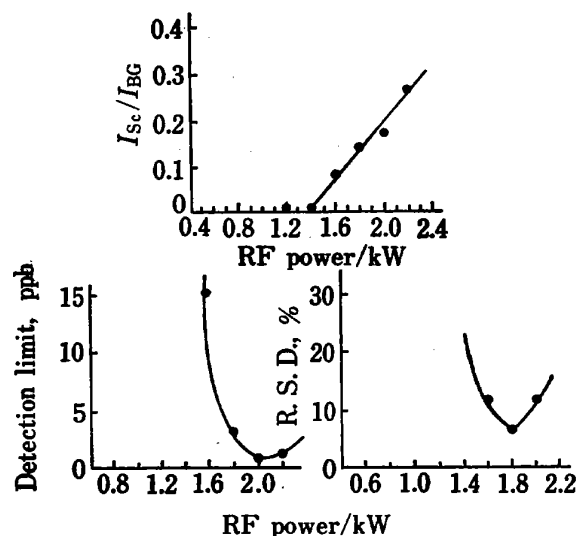


Fig. 1 Effect of radio frequency power on intensity of scandium with 1-phenyl-3-methyl-4-trifluoroacetyl-5-pyrazolone (HPMTFP)-*n*-butyl ether

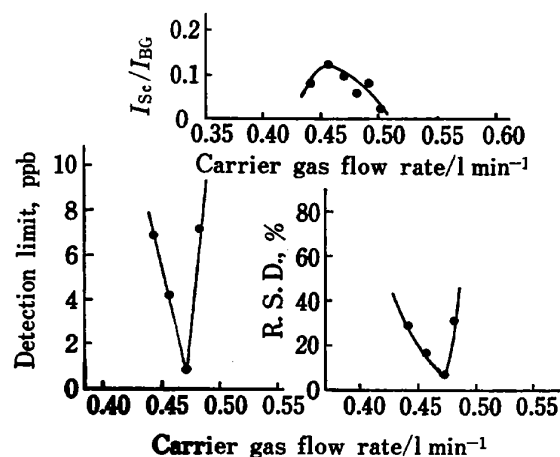


Fig. 2 Effect of carrier gas flow rate on intensity of scandium with HPMTFP-*n*-butyl ether

RF power : 2.0 kW (org. solv.), Sc : 10 ppb

ジウムの検出限界は約 1 ppb と極めて感度が高い。ここでは実試料分析を考慮して有機溶媒中のスカンジウム 5~200 ppb の範囲で検量線を作成した結果、発光強度と濃度は直線関係にあることが分かった。

3.3 直接法における問題点

3.3.1 無機酸類の影響 試料の溶解には無機酸類を用いるのが普通であり、最も簡単な場合にはこれらの試料をそのままあるいは希釈するだけで ICP に導入する。そこでスカンジウムの定量における無機酸類の濃度の影響について検討した。その結果ユウロピウム、ジスプロシウム、イッテルビウム⁸⁾ などと同様に塩酸、硝酸、硫酸及びリン酸はいずれも 0.1 M 以上になると濃度増加に伴い、発光強度は減少することが分かった。

3.3.2 共存元素による干渉 ゼノタイムやモナズ石中の全 REE の ICP-AES における分光干渉については既に報告した⁸⁾。この結果に基づきモナズ石、ゼノタイム及びアパタイト中で想定される干渉度 (I_X/I_{Sc}) を共存元素についてまとめ、その結果を Table 2 に示した。ここで選択したスカンジウムの分析線 (424.68 nm) は最適であるにもかかわらず、いずれの試料中のスカンジウムも多く共存元素からの干渉を受ける。特にモナズ石中のセリウムやネオジムの干渉度は約 $10^3 \sim 10^4\%$ と極めて大きいことを示している。

又アパタイト鉱石はゼノタイムやモナズ石と異なり主成分である $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ の占める割合は 90% 以上であり、スカンジウム ($10^{-4} \sim 10^{-3}\%$) の $10^6 \sim 10^8$ 倍に相当する。従って、ここではフッ素の代わりに水酸基を含有し、かつ合成が容易なヒドロキシアパタイト $\{Ca_{10}$

Table 2 Spectral interference in the determination of scandium at 424.68 nm

Possible interfering element			
3~10	10~10 ²	10 ² ~10 ³	10 ³
Xenotime			
U, Pr, Sm	Nd, Gd, Dy	Ce	
Tb, Er			
Monazite			
Tb, Er	U, Gd, Dy	Th, Pr, Sm	Ce, Nd
Apatite			
Pr, Gd	Nd, Ca	Ce	

(I_X/I_{Sc}) $\times 100$ (%); I_{Sc} : emission intensity for Sc, I_X : emission intensity for coexisting element

(PO_4)₆(OH)₂ を用いスカンジウムの定量における主成分の影響について検討し, その結果を Fig. 3 に示した. I_{Apa} はアパタイトのみからの発光強度であり, I_{Sc+Apa} はスカンジウム (0.1 ppm) とアパタイトの混合溶液からの発光強度を示す. 得られた結果はサマリウム⁹⁾ の場合と同様, 多量のカルシウムによる分光干渉と減感干渉が同時に生じることを示した. 以上の結果からリン酸塩鉱石中のスカンジウムの定量には干渉元素からの分離が必要であり, ここでは操作が容易で迅速な溶媒抽出分離法を採用した.

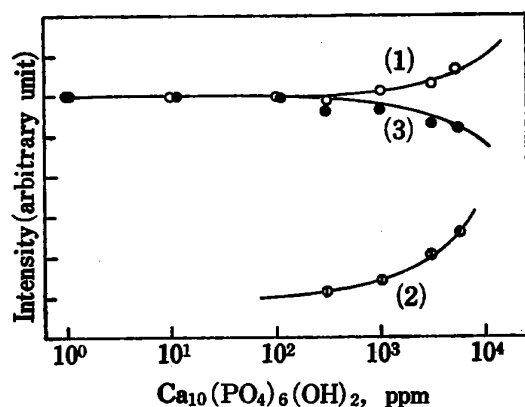


Fig. 3 Effect of hydroxyapatite concentration on emission intensity of scandium

(1) $I_{Sc+Apa.}$, (2) $I_{Apa.}$, (3) $I_{Sc+Apa.} - I_{Apa.}$; Wavelength: 424.68 nm, Sc: 0.10 ppm

3.4 スカンジウムの溶媒抽出法

3.4.1 スカンジウムに対するキレート試薬と有機溶媒の選択 リン酸塩を主体とした試料溶液は pH 1 前後で沈殿を生じるため, この pH 以下でスカンジウムを定量的に抽出し得るキレート剤が必要である. そこで本研究では β -ジケトン類に属する 4-アシル-5-ピラゾロン類の中で酸解離定数 (pK_a 2.7) が大きい HPMTFP

を抽出試薬に用いることにした¹⁰⁾¹¹⁾. この試薬はリン酸塩の沈殿が生じない pH 領域において, スカンジウムと安定なキレートを生成する. 抽出有機溶媒は ICP を消滅させたり, 石英トーチへの炭素の付着がなく, スカンジウム錯体が定量的に抽出されるものでなければならない. まず ICP に適合する有機溶媒については炭素数の高いもの⁹⁾ 又は蒸気圧が低いものほど良いことが報告されている¹²⁾. ここではこれらの結果に基づきアルカン, ケトン, 芳香族及びエーテルの中より炭素数の多い *n*-デカン ($C_{10}H_{22}$), ジイソブチルケトン ($C_8H_{18}O$), エチルベンゼン (C_8H_{10}) 及び *n*-ブチルエーテル ($C_8H_{18}O$) を選択し, これら溶媒の ICP への適合性を Table 1 の測定条件下で調べた. その結果, これらの溶媒はすべて ICP の維持は可能であり, 又バックグラウンドの高さ及びノイズの大きさはエチルベンゼン>水>*n*-デカン>ジイソブチルケトン>*n*-ブチルエーテルの順であった. 更に *n*-ブチルエーテルに対し HPMTFP が最もよく溶解し, 0.1 M まで可溶であることから, 本抽出系有機溶媒には *n*-ブチルエーテルを用いた.

3.4.2 HPMTFP-*n*-ブチルエーテル系によるスカンジウムの抽出率 水溶液 (蒸留水) 及び実試料 (10 mg) を含有した溶液からのスカンジウムの HPMTFP-*n*-ブチルエーテル系による抽出率を放射性核種スカンジウム-46 をトレーサーとして検討した. 抽出操作は 2.2 に従い, 又抽出率 E (%) は有機相と水相中の放射能を測定して, 両相間の分配比 (D) を求めた後, 次式より算出した. $E = 100D / (D + V_a/V_o)$ ただし, V_a , V_o はそれぞれ水相容量と有機溶媒容量を表す.

i) pH の影響 実試料の溶液において, 沈殿を生じない pH 領域すなわち pH 1 以下において, スカンジウムの抽出率を検討し, その結果を Fig. 4 に示した. 水溶液中のスカンジウムは pH 0.2 において分配比 (D) が 250 と極めて大きく, 抽出率 (E) は 99.6% であった. しかし実試料溶液になると抽出率は低下し, 定量的にスカンジウムを抽出するには pH 0.6 以上が必要であった.

ii) 試料量の影響 実試料ではモナズ石及びゼノタムは 0.1 ~ 10² mg/10 ml, アパタイト鉱石については 0.1 ~ 10³ mg/10 ml の範囲でスカンジウムの抽出を検討した. その結果, Fig. 5 に示すように, 0.1 M HPMTFP-*n*-ブチルエーテル 10 ml に対し試料量 10 mg/10 ml まではその中のスカンジウムは定量的によく抽出された. これ以上の試料量では HPMTFP の試薬不足が考えられる.

iii) 共存元素の抽出 実試料中の共存元素とスカンジ

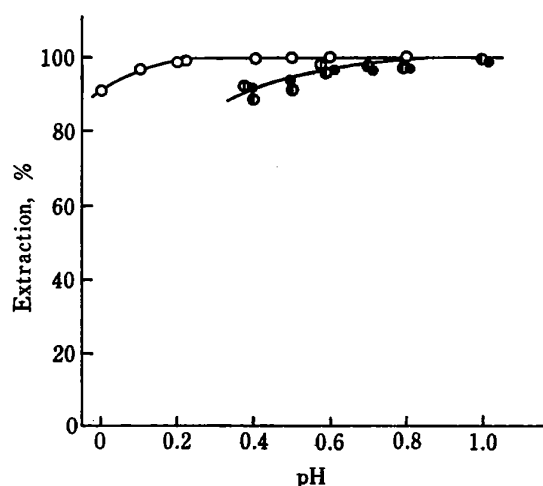


Fig. 4 Effect of pH on the extraction of scandium with HPMTFP-*n*-butyl ether

● xenotime (10 mg), ◐ monazite (10 mg),
○ apatite (10 mg), ○ Sc 10 ppb in distilled
water; HPMTFP: 0.10 M, $V_a/V_o=1$

ウムとの分離を目的として、リン酸塩鉱石中で比較的多量含有されていると考えられる REE, ウラン, トリウム, 鉄, マンガン, カルシウム及びリンの抽出について調べた。Fig. 5 の結果に基づき, pH 0.6 (塩酸 0.25 M) 及び pH 0.2 (塩酸 0.63 M) において検討し, 得られた結果を Table 3 に示した。pH 0.6 ではスカンジウム以外にウラン, トリウム, 鉄などが定量的に抽出され, ジルコニウム及び重希土類が数十%抽出された。一方, pH 0.2 の場合はスカンジウム, ジルコニウム,

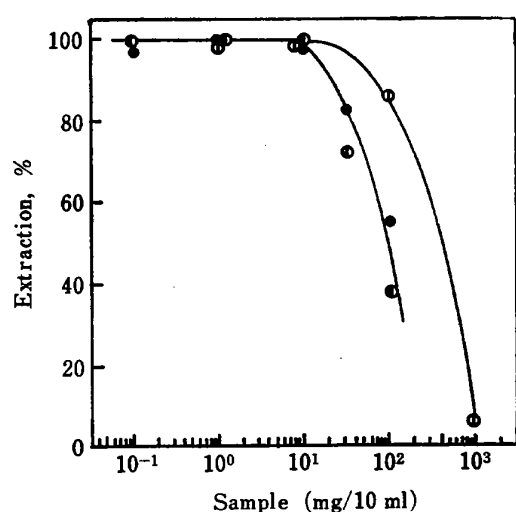


Fig. 5 Effect of sample amount on the extraction of scandium with HPMTFP-*n*-butyl ether

● xenotime, ◐ monazite, ○ apatite; pH:
0.6; HPMTFP: 0.10 M; Aq. phase: 10 ml

Table 3 Extraction of rare earth elements, uranium, thorium, zirconium, iron, manganese, calcium and phosphorus with 0.1 M-HPMTFP^{a)} in *n*-butyl ether

	pH 0.6 (HCl, 0.25 M)		pH 0.2 (HCl, 0.63 M)	
	<i>D</i> ^{b)}	<i>E</i> ^{c)}	<i>D</i> ^{b)}	<i>E</i> ^{c)}
Sc	250	99.9	66.5	98.5
Y	0.40	28.3	0.048	4.58
La	0.018	1.8	<0.001	<0.1
Ce	0.036	3.5	<0.001	<0.1
Pr	0.039	3.7	<0.001	<0.1
Nd	0.053	5.0	0.005	0.50
Sm	0.36	26.2	0.032	3.15
Eu	0.43	30.1	0.021	2.08
Gd	0.45	31.0	0.036	3.49
Tb	0.72	41.8	0.037	3.57
Dy	0.89	47.2	0.070	6.53
Ho	0.77	43.5	0.029	2.80
Er	0.70	41.2	0.049	4.67
Tm	0.96	48.9	0.078	7.23
Yb	1.03	50.9	0.079	7.31
Lu	0.96	48.9	0.256	20.4
Ca	<0.001	<0.1	<0.001	<0.1
P	<0.001	<0.1	<0.001	<0.1
U	136	99.3	3.74	78.9
Th	449	99.8	3.36	77.0
Zr	5.60	84.8	9.61	90.6
Fe	269	99.6	58.2	98.3
Mn	0.006	0.60	0.12	1.15

a) 1-phenyl-3-methyl-4-trifluoroacetyl-5-pyrazolone; b) Distribution ratio, c) $E = D \times 100 / (D + V_a/V_o)$, $V_a/V_o=1$, where V_a and V_o are the volumes of aqueous and organic phases, respectively.

鉄, トリウム, ウラン以外の元素の抽出率は大きく低下した。以上の結果から, 実試料分析ではまず pH 0.6 において, スカンジウムを抽出する。この際, 多くの共存元素が同時に抽出されるため, この抽出後の有機相を 0.63 M-塩酸溶液 (pH 0.2) と振り混ぜ, 干渉元素などを逆抽出する。スカンジウムは有機相に残り, これをそのまま ICP に導入することが可能である。従って, ここに提案した抽出系はリン酸塩鉱石試料中のスカンジウムの ICP-AES による定量においては極めて有用性のある前処理法であることが判明した。ただし, 本抽出系では Table 3 に示したように逆抽出によるトリウムやウランの完全な除去は困難なため, モナズ石のように, トリウム, ウランを多量に含む試料では分光干渉の補正が必要であった。

3.5 実試料中のスカンジウムの定量

2.2 に従いゼノタイム, モナズ石及びアパタイト中のスカンジウムを定量した。得られた結果を Table 4 に

Table 4 Analytical results of scandium in phosphate minerals by ICP-AES with and without solvent extraction

Sample	Without solvent extraction, %	With solvent extraction, %
Xenotime(1)	$(3.08 \pm 0.81) \times 10^{-3}$	$(2.82 \pm 0.21) \times 10^{-3}$
Xenotime(2)	$(9.01 \pm 1.10) \times 10^{-3}$	$(8.70 \pm 0.62) \times 10^{-3}$
Monazite(1) (Indonesia)	$<1 \times 10^{-3}$	$(6.32 \pm 0.45) \times 10^{-4}$
Monazite(2) (Malaya)	$<1 \times 10^{-3}$	$(8.93 \pm 0.98) \times 10^{-4}$
Apatite(1) (USA)	$<1 \times 10^{-3}$	$(5.21 \pm 0.78) \times 10^{-4}$
Apatite(2) (China)	$<1 \times 10^{-3}$	$(6.72 \pm 0.55) \times 10^{-4}$

Analytical wavelength : 424.68 nm

示す。ゼノタイム(1), (2) では直接法と溶媒抽出法による分析結果とは良く一致している。

ゼノタイム(1), (2) では分光干渉を与える元素とその含有量が既知であり, しかも分光干渉の程度が相対的に小さいために, 直接法でも, 含有値が得られたと考えられる。しかし溶媒抽出法に比較して, 多くの分光干渉の補正を行うためか, 定量精度はかなり劣ることを示している。

又モナズ石やアパタイト鉱石では Table 2 や Fig. 3 に示したように分光干渉を与える元素の種類が多く, 干渉の程度も大きいことに加え, 減感干渉も存在するため, 直接法による定量は極めて困難であった。これに対し溶媒抽出法では, モナズ石において, トリウムやウランの補正は必要とするものの, 共存 REE や他の干渉元素からはそれらがスカンジウムに対して干渉しない程度に分離が可能のため, 信頼性のある値が得られるものと考えられる。

本研究遂行に当たり, 御指導御教示頂きました京都大学化学研究所梅谷重夫博士に厚く御礼を申し上げます。又本研究の一部は近畿大学研究助成金によったことを付記して謝意を表する。

文 献

- 加納 剛, 柳田博明: “レア・アース”, (1983), (技報堂).
- 塩川二郎, 足立吟也共訳: “希土類元素の化学”, (1974), (化学同人); {{N. E. Topp: “Chemistry of the Rare-Earth Elements”, (1965), (Elsevier, Amsterdam)}}.
- D. McConnell: “Apatite”, (1973), (Springer-Verlag, New York).
- 黄 漢国, 平木敬三, 西川泰治: 分化, **30**, 452 (1981).
- I. Roelandts: *Anal. Chem.*, **53**, 676 (1981).
- T. Shigematsu, M. Tabushi, T. Aoki, O. Fujino, Y. Nishikawa, S. Gohda: *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, **45**, 307 (1967).
- J. A. C. Broekaert, F. Leis, K. Laqua: *Spectrochim. Acta*, **34B**, 73 (1979).
- 藤野 治, 荒木克則, 米谷欣宣, 杉山雅人, 松井正和: 分化, **34**, 386 (1985).
- 藤野 治, 米谷欣宣, 杉山雅人, 松井正和: 分化, **33**, 465 (1984).
- B. Jensen: *Acta Chem. Scand.*, **13**, 1668 (1959).
- M. Matsui, J. Tōei, S. Umetani, T. Shigematsu: *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, **57**, 337 (1979).
- A. Miyazaki, A. Kimura, K. Bansho, Y. Umezaki: *Anal. Chim. Acta*, **144**, 213 (1982).

☆

Determination of scandium in phosphate minerals by solvent extraction-ICP-AES. Osamu FUJINO*, Keizo HIRAKI** and Masakazu MATSUI*** (*Research Institute for Science and Technology, Kinki University; **Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Kinki University, 3-4-1, Kowakae, Higashiosaka-shi, Osaka 577; ***Institute for Chemical Research, Kyoto University, Gokasho, Uji-shi, Kyoto 611)

ICP-AES was applied to the determination of scandium in phosphate minerals. When the aqueous solution of mineral samples were used without any separation for scandium, the correction of spectral interferences from coexisting elements were necessitated. However, the correction was difficult because the amounts of coexisting elements were generally unknown. More than 0.1 M of inorganic acids decreased the emission intensity of scandium. In order to separate scandium from matrix elements, therefore, the solvent extraction using 1-phenyl-3-methyl-4-trifluoroacetyl-5-pyrazolone (HPMTFP)-*n*-butyl ether system was adopted. This solvent was suitable for ICP. Phosphate minerals were treated with hot concentrated sulfuric or nitric acid. Insoluble residue was removed by filtration. Scandium was extracted with 0.1 M HPMTFP-*n*-butyl ether at pH 0.6, and the organic phase was then shaken with 0.63 M (pH 0.2) to remove co-extracted elements including rare earth elements. The organic thus obtained was injected directly into ICP under the following operating conditions: 2.0 kW RF power, 0.47 l/min carrier gas, 20 l/min coolant gas and 1.2 l/min plasma gas. The detection limit ($S/N=3$) of scandium was *ca.* 1 ppb. The scandium containing in real phosphate minerals was determined to be $(0.52 \sim 8.7) \times 10^{-3}\%$.

(Received March 20, 1986)

Keyword phrases

scandium in xenotime, monazite, apatite; ICP-AES; solvent extraction.