

博士論文要録

金属材料中の微量元素の多元素同時分析に関する研究

小 野 浩

学位授与：宇都宮大学（1998年3月24日）

近年、工業材料としての金属の新しい機能開発に関連して、金属の高純度化の必要性が高まってきており、それに伴って、金属材料中の微量元素の優れた分析法の確立が望まれている。エネルギー及び環境問題から注目されているニッケル水素電池や、青色発光する半導体として開発されているセレン化亜鉛についても、微量不純物の性能への影響が懸念されている。しかし、これら製品の原料であるニッケルや亜鉛中の微量不純物を簡便かつ迅速に分析する方法は、まだ確立されていない。このような背景から、本論文はニッケルや亜鉛中の微量元素を、溶媒抽出法やイオン交換法でマトリックスより分離し、誘導結合プラズマ発光分析法（ICP-AES）や誘導結合プラズマ質量分析法（ICP-MS）で同時定量するための基礎的諸条件を明らかにし、有効な分析法を確立する目的で行った研究についてまとめたものである。

第1章“序論”では、本研究の背景及び目的を明確にするために、機能性材料の主成分であるニッケル及び亜鉛の最先端技術との関連及び高純度化の必要性を述べ、ニッケル及び亜鉛中の微量元素の分析法及び微量成分の分離濃縮法を説明した。

第2章“ニッケル中の微量元素 Ti, Zr, Mo, Sn, Hf の抽出分離後同時定量”では、ニッケル中の微量元素の Ti, Zr, Mo, Sn, Hf を抽出分離し、ICP-AES 等で同時定量する方法について述べた。抽出試薬及び有機溶媒の検討を行った結果、Ti, Zr, Mo, Sn, Hf は、*N*-ベンゾイル-*N*-フェニルヒドロキシルアミン（BPA）のベンゼン溶液で硝酸溶液から抽出後、硝酸でベンゼン相から逆抽出することにより、ニッケルから分離できることを見いだした。抽出条件及び逆抽出条件などを詳しく検討し、これら微量元素の抽出挙動を明らかにし、ICP-AES 又は ICP-MS で同時定量する方法を確立した。また、錯体組成についても検討を加え、Ti, Zr, Sn, Hf の場合の組成比は金属：BPA = 1：2 であると推定した。ICP-AES によりニッケル 0.5 g を分析する場合の検出限界は、各元素 0.071(Ti)～3.2(Sn) $\mu\text{g g}^{-1}$ の範囲であり、ICP-MS の場合は、各元素 0.006(Hf)～0.70(Sn) $\mu\text{g g}^{-1}$ の範囲であった。この方法を実際試料の分析に適用し、その有用性を評価した。

第3章“ニッケル中の微量元素 Cu, As, Sb, Pb, Bi 及び

亜鉛中の微量元素 Cu, Ag, Cd の抽出分離後同時定量”では、ニッケル中の微量元素の Cu, As, Sb, Pb, Bi 及び亜鉛中の微量元素の Cu, Ag, Cd を抽出分離し、ICP-AES 等で定量する方法について述べた。第2章とは異なる S, S 配位の抽出試薬ジエチルジチオカルバミン酸ジエチルアンモニウム（DDDC）のキシレン溶液を使用して抽出した後、硝酸でキシレン相から逆抽出することにより Cu, As, Sb, Pb, Bi をニッケルから分離できることを明らかにした。この方法について抽出/逆抽出の諸条件を最適化し、ICP-AES 又は ICP-MS で同時定量する方法を確立した。また、同じ抽出試薬を用いて、亜鉛中の微量元素の Cu, Ag, Cd を抽出/逆抽出して亜鉛から分離し、ICP-AES 又は ICP-MS で同時定量する方法を確立した。抽出試薬濃度と金属濃度の和を一定にし、両者のモル分率を変化させた連続変化法により抽出される錯体の組成を検討し、結合比は金属：DDDC が Ag で 1：1, Cu, Pb, Cd で 1：2, Sb と Bi で 1：3 であると推定した。DDDC による抽出分離は、ニッケル中の Cu, As, Sb, Pb, Bi を分析する場合、ニッケルとの競争反応により、ニッケルの共存量が増加すると、As, Sb, Pb に回収率の低下が見られるが、亜鉛中の Cu, Ag, Cd を分析する場合は 1 g の亜鉛の共存においても目的元素の回収率の低下は見られなかった。この方法の検出限界は ICP-MS でニッケル 0.1 g を分析する場合、各元素 0.010 (Bi)～0.43(Pb) $\mu\text{g g}^{-1}$ の範囲であり、亜鉛試料 1 g を ICP-AES で分析する場合の検出限界は 0.17(Cu), 0.12(Ag), 0.070(Cd) $\mu\text{g g}^{-1}$ であった。これらの方法を実際試料に適用し、方法の有用性を評価した。

第4章“ニッケル中の微量元素 Fe, Cu, Zn, Ga, Mo, Cd, In, Sn のイオン交換分離後同時定量”では、ニッケル中の Fe, Cu, Zn, Ga, Mo, Cd, In, Sn を陰イオン交換分離後 ICP-AES 等により同時定量する方法について述べた。第2章、第3章で述べた溶媒抽出分離では分析できる微量元素の種類及び数が限られるため、更に多くの微量元素を分離定量する目的でイオン交換分離法を試みた。ニッケル中に含まれるこれらの微量元素を、塩酸溶液中でクロロ錯イオンとして陰イオン交換樹脂（交換基- $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$ ）に吸着させ、硝酸で溶離しマトリックスのニッケルから分離するための諸条件を最適化し、ICP-AES 又は ICP-MS で同時定量する方法を確立した。この方法のニッケル 1 g 使用における ICP-AES による検出限界は、亜鉛以外の元素は、0.034(Ga)～1.7(Fe) $\mu\text{g g}^{-1}$ の範囲

現連絡先の機関 三井金属上尾分析技術センター：362-0021
埼玉県上尾市原市 1333-2

学会受付 1999年11月29日

であり、ICP-MSの場合は、各元素 0.004(In)~0.60(Sn) $\mu\text{g g}^{-1}$ の範囲であることを確認した。この方法をニッケルの認証標準物質中の微量元素の分析に適用し、有用性を実証した。

第5章“総括”では結果の概要を各章ごとに示し、更に本研究の今後の課題及び展望、そして高感度多元素同時分析法の工業的重要性について述べた。

公表論文

- 1) 小野 浩, 菅家紀子, 上原伸夫, 清水得夫, 四條好雄: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **46**, 153 (1997).
- 2) 小野 浩, 清水得夫, 四條好雄: 日本金属学会誌, **61**, 1234 (1997).
- 3) 小野 浩, 清水得夫, 四條好雄: 日本金属学会誌, **62**, 283 (1998).
- 4) Y. Shijo, E. Yoshimoto, T. Kitamura, H. Ono, N. Uehara, T. Shimizu: *Anal. Sci.*, **12**, 959 (1996).



Digest of Doctoral Dissertation

Simultaneous determination of trace amounts of multielements in metallic materials

Hiroshi ONO

Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd., Corporate R&D Center, 1333-2, Haraichi,
Ageo-shi, Saitama 362-0021

(Awarded by Utsunomiya University dated March 24, 1998)

Separation and determination methods were studied for the simultaneous determination of trace amounts of multielements in metallic materials. In the first study, the separation and determination of trace Ti, Zr, Mo, Sn and Hf in Ni were studied. Ti, Zr, Mo, Sn and Hf were separated from Ni by extracting into benzene with *N*-benzoyl-*N*-phenylhydroxylamine (BPA) and subsequently back-extracted into nitric acid for the determination by ICP-AES or ICP-MS. In the second study, the separation and determination of Cu, As, Sb, Pb and Bi in Ni and that of Cu, Ag and Cd in Zn were studied. Trace amounts of these elements were separated from Ni or Zn by extraction into xylene as diethyldithiocarbamate complexes using diethylammonium diethyldithiocarbamate (DDDC), and then back-extracted into nitric acid for the determination by ICP-AES or ICP-MS. In the third study, the method of anion-exchange separation was studied. Trace amounts of Fe, Cu, Zn, Ga, Mo, Cd, In and Sn were separated from Ni by adsorption on an anion-exchange resin column as their chloro complexes in hydrochloric acid media, and then eluted with nitric acid, followed by determinations with ICP-AES or ICP-MS. As a result, sub $\mu\text{g g}^{-1}$ levels of multielements in Ni or Zn could be successfully determined by the proposed methods.

(Received November 29, 1999)

Keywords : solvent extraction; ion-exchange; ICP-AES; *N*-benzoyl-*N*-phenylhydroxylamine; diethylammonium diethyldithiocarbamate.