報 文

混合配位子含有エマルションを用いるアルミニウムマトリックスからの微量コバルト、ニッケル、及び銅の同時分離/黒鉛炉原子吸光定量

中尾 一紀¹, 松宮 弘明^{®1}, 平出 正孝¹

Simultaneous separation of traces of cobalt, nickel, and copper from an aluminum matrix with an emulsion containing mixed ligands for graphite-furnace atomic absorption spectrometry

Motonori NAKAO¹, Hiroaki MATSUMIYA¹ and Masataka HIRAIDE¹

¹ Department of Molecular Design and Engineering, Graduate School of Engineering, Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya-shi, Nagoya 464-8603

(Received 28 April 2004, Accepted 20 July 2004)

Water-in-oil (w/o) type emulsions were prepared by dissolving 0.10 mmol of chelating agent and 0.03 ml of non-ionic surfactant Span-80 in 2.0 ml of toluene and vigorously mixing with 0.5 ml of 1.0 mol l⁻¹ hydrochloric acid by ultrasonic irradiation. The resulting emulsions were gradually injected into 25 ml of sample solution and dispersed by stirring as numerous tiny globules. Traces of heavy metals (*e.g.* Co, Ni, and Cu) were diffused through the toluene layer into the small droplets of hydrochloric acid encapsulated in the emulsion. When thenoyltrifluoroacetone was employed as a chelating agent, the recovery of cobalt and nickel increased synergistically with the addition of 1,10-phenanthroline into the toluene layer, allowing the quantitative collection of these metals at pH 4. At this pH, the present emulsion enabled the simultaneous separation of cobalt, nickel, and copper from an aluminum matrix, and was successfully employed as a separation medium for the determination of these metals in high-purity aluminum and alumina by graphite-furnace atomic absorption spectrometry.

Keywords : emulsion; synergistic effect; thenoyltrifluoroacetone; 1,10-phenanthroline; determination of cobalt, nickel and copper in aluminum samples.

1 緒 言

有機相中に微細な水相を分散させた w/o (water-in-oil) エマルションは、界面化学的性質を巧みに利用した分離媒体であり、湿式精錬や排水からの有価金属回収プロセスで利用されてきた^{1,2)}。キャリアーとして機能するような化合物 (例えば疎水性キレート試薬) を w/o エマルションの有機相中に含有させ、これを水溶液 (外水相) に投与し液滴として分散させると、外水相中の目的元素はエマルシ

ョン液滴の有機相を経由して内水相へと輸送される (Fig. 1)。したがって、通常の液-液抽出法における抽出操作と逆抽出操作を同時に行うことが可能となる。当研究室では、この w/o エマルションを機器分析に先立つ分離濃縮媒体として系統的に検討し、材料分析や環境分析へ応用してきた^{3)~7)}。

一般に、キレート試薬を用いて多元素を同時に捕集するには、試料溶液の pH が高いほうが有利となる。しかしながら、高純度金属分析など、多量のマトリックス元素を伴う試料溶液から微量元素を回収する場合、そのマトリックス元素の加水分解により多量の沈殿物が析出するため、分

¹ 名古屋大学大学院工学研究科: 464-8603 愛知県名古屋市千種区不老町

離操作が妨げられることも少なくない。液-液抽出法では、抽出可能な pH 領域を酸性側へ移動させる方法として、キレート試薬に併せて中性配位子（補助配位子）を有機相に添加し抽出能の向上を図る協同抽出がしばしば行われている⁸⁾。

本研究では、キレート試薬含有エマルジョンに種々の補助配位子を添加し、エマルジョン内水相への重金属元素の捕集に及ぼすその添加効果を検討した。更に、本研究で検討した協同効果を利用するエマルジョン分離法の応用例として、高純度アルミニウム及びアルミナ中のコバルト、ニッケル、銅を分離回収し、黒鉛炉原子吸光法（GFAAS）により定量した。

2 実 験

2.1 装 置

原子吸光分析装置：パーキンエルマー製 AAnalyst 600 型黒鉛炉原子吸光分析装置に中空陰極ランプを装着して使用し、コバルト、ニッケル、銅を定量した。Table 1 に測定波長や加熱プログラムなどの操作条件をまとめて示す。

超音波ホモジナイザー：プランソン製 Sonifier 450 型超音波発生装置（20 kHz, 80 W）にチタン製ホーンを装着して使用し、w/o エマルジョンを調製した。

Fig. 1 Schematic diagram of the metal-collection with chelating agent-impregnated w/o emulsion globules

pH メーター：堀場製 F-11 型 pH メーターを使用した。

クリーンベンチ：日立製 ECV-843 BY 型クリーンベンチを使用し、試薬の調製及び分離操作を行った。

2.2 試 薬

キレート試薬：8-ヒドロキシキノリン（HQ，ナカライテスク製）及びテノイルトリフルオロアセトン（TTA，同仁化学研究所製）を用いた。

補助配位子：トリ-*n*-オクチルホスフィンオキシド（TOPO），ピリジン（Pyr），4-ベンゾイルピリジン（Bz-Pyr），及び 1,10-フェナントロリン（Phen）を用いた。TOPO と Phen は同仁化学研究所製を，Pyr と Bz-Pyr は和光純薬製を用いた。

乳化剤：スパン-80（ソルビタンモノオレイン酸エステル，ナカライテスク製 1 級試薬）を用いた。

解乳化剤：*n*-オクタノール（関東化学製）を用いた。

金属元素標準溶液：それぞれ市販標準溶液（1000 µg/ml）を水又は 0.01 mol/l 硝酸で希釈して用いた。

アルミニウム溶液（0.050 g Al/ml）：塩化アルミニウム六水和物（関東化学製）を 0.2 mol/l 塩酸に溶解し、全量を水で 100 ml（0.1 mol/l 塩酸）として調製した。

pH 緩衝剤溶液（0.1 mol/l）：ギ酸（pH 3～4.5 で使用），酢酸（pH 4.5～5.5 で使用），2-モルホリノエタンスルホン酸（MES，pH 5.5～6.5 で使用），2-ヒドロキシ-3-モルホリノプロパンスルホン酸（MOPSO，pH 6.5～7.5 で使用）をそれぞれ水に溶解して調製した。ギ酸と酢酸は和光純薬製を，MES と MOPSO は同仁化学研究所製を用いた。

水：原水をイオン交換後，更にミリポア製 Milli-Q 純水製造装置で精製した。

なお，試薬は特記しない限り，市販特級品をそのまま使用した。

2.3 w/o エマルジョンの調製

既報⁴⁾に準拠し，次のように調製した。スパン 80 を 0.03 ml，キレート試薬及び補助配位子をそれぞれ 0.10

Table 1 Operating conditions for GFAAS

	Co	Ni	Cu
Lamp settings			
Wavelength/nm	242.5	232.0	324.8
Spectral band width/nm	0.2	0.2	0.7
Lamp current/mA	30	25	15
Furnace temperature, °C			
Drying 1 (ramp 1 s, hold 30 s)	110	110	110
Drying 2 (ramp 5 s, hold 30 s)	130	130	130
Ashing (ramp 10 s, hold 20 s)	800	600	700
Atomizing (ramp 0 s, hold 5 s)	2400	2300	2000
Clean-up (ramp 1 s, hold 3 s)	2450	2450	2450

Fig. 2 Effect of pH on the recovery of (a) cobalt, (b) nickel, and (c) copper with HQ-impregnated emulsion

Additives: (○) none, (●) TOPO, (□) Pry, (■) Bz-Pry, (◆) Phen

mmol ずつバイレックスガラス容器に取り, トルエン 2.0 ml を加えて溶解した. この溶液に 1.0 mol/l 塩酸 0.5 ml を加え, 超音波ホモジナイザーのチタン製ホーンの先端を 1 mm ほど浸し, 超音波を 15 秒間照射した. なお, w/o エマルションは使用の都度調製した.

2.4 w/o エマルションを用いる重金属元素の捕集

試料溶液に pH 緩衝剤溶液 2.5 ml を加え, 0.1~5 mol/l 水酸化ナトリウムを用いて任意の pH に調整した後, 水で全量を 25 ml とした. この溶液を 50 ml ビーカーに移し, マグネチックスターラー (500 rpm, かくはん子長さ 2 cm) でかくはんしながら, w/o エマルションを 5 ml ピペットを用いて注入した. 10 分間かき混ぜた後, 50 ml 分液漏斗に移し, 2~3 分間静置してエマルション液滴を浮上合—させ, 液面上に分離した. 分液漏斗の二方コックを開け水相を除去した後, エマルション相を 10 ml 試験管に回収した. *n*-オクタノール 0.5 ml を添加し軽く振り混ぜ, 2~3 分間静置してトルエン相と塩酸相に解乳分離した. ピペットを用いて塩酸相 (外水相の拡散により約 1 ml に増加) を 5 ml メスフラスコに回収した後, 水で標線まで希釈した. この溶液 (必要なら 0.1 mol/l 塩酸で希釈) から 20 μ l を分取し, 黒鉛炉に注入後, GFAAS により目的微量元素を定量した. 測定は 3 回行い, 得られた吸光度を平均した. 検量線はナノグラム量の目的元素を含む 0.1 mol/l 塩酸溶液 5 ml を用いて作成した.

3 結果及び考察

3.1 8-ヒドロキシキノリン含有 w/o エマルションによる微量重金属元素の捕集

当研究室ではこれまで, キレート試薬として HQ を含有させた w/o エマルションについて, その重金属元素の捕集挙動を検討してきた^{3)~7)}. そこで本研究では, まず, HQ 含有 w/o エマルションに種々の補助配位子 (TOPO,

Pyr, Bz-Pyr, 及び Phen) を添加し, その捕集挙動に及ぼす影響を検討した.

コバルト, ニッケル及び銅を各々 0.050 μ g ずつ含む試料溶液を種々の pH に調整し, w/o エマルションを添加して 10 分間かき混ぜた. この間, エマルションは直径 0.05~0.1 mm 程度の液滴 (写真撮影により測定) となって分散していた. エマルションを分離, 解乳化した後, GFAAS で各重金属元素を定量し, それぞれの回収率を求めた.

Fig. 2 に示すように, コバルトやニッケルでは, 補助配位子の添加により回収率の増大が見られた. また, 銅については, 検討した pH 範囲では, 補助配位子の添加の有無によらず, ほぼ 100% の回収率が得られた. 対照実験として, HQ を含まない w/o エマルションに補助配位子を添加し, 同様の操作により各重金属元素の回収率を求めた. Fig. 3 に示すように, 補助配位子のみを含有させても重金属元素がある程度回収された. その回収率が, HQ 含有 w/o エマルションに補助配位子を添加した際に見られた回収率の増大分におおむね一致することから, この回収率の増大に対して補助配位子の添加による協同効果の寄与は少ないと考えられる.

3.2 テノイルトリフルオロアセトン含有 w/o エマルションによる微量重金属元素の捕集

本研究では HQ のほかに, 分析化学的に広く用いられている抽出試薬 TTA⁹⁾ を含有させた w/o エマルションを用いて微量の重金属元素を捕集することを試みた. HQ 含有 w/o エマルションを用いた場合と同様の操作により, 種々の補助配位子を添加した TTA 含有 w/o エマルションへの微量重金属元素の回収率を, pH 3~7 の範囲で検討した.

Fig. 4 に示すように, TTA のみを含有させた場合, pH 5 以上でコバルト, ニッケル, 銅の 3 元素が同時かつほぼ

Fig. 3 Effect of pH on the recovery of (a) cobalt, (b) nickel, and (c) copper with emulsion containing no chelating-agent

Additives: (●) TOPO, (□) Pry, (■) Bz-Pry, (◆) Phen

Fig. 4 Effect of pH on the recovery of (a) cobalt, (b) nickel, and (c) copper with TTA-impregnated emulsion

Additives: (○) none, (●) TOPO, (□) Pry, (■) Bz-Pry, (◆) Phen

定量的 (95% 以上) に回収された。補助配位子を添加した場合、pH 3~4 の範囲でコバルト及びニッケルの回収率の増大が見られた。この増大分は、補助配位子のみを含有させた w/o エマルションによる回収率 (Fig. 3) よりも大きく、協同効果により回収率が増大したと考えられる。特に Phen を添加した場合にその効果は大きく、pH 3 ではほとんど回収されなかったコバルトが 80% まで回収されるようになった。また、ニッケルの pH 4 における回収率が 10% 程度から 100% 近くにまで改善された。Phen は 2 座で配位することから、効果的に配位水を排除しているものと考えられる。

3.3 アルミニウムマトリックスからの微量重金属元素の分離

当研究室では近年、水和イオンやヒドロキシ錯体として外水相中に存在する金属元素は速やかにエマルション内水相へ回収されるのに対し、比較的粒径の大きな懸濁物 (例えば 1 μm 以上) として存在する場合はエマルションへほとんど取り込まれないという、存在形態別の分離が

w/o エマルションにより可能であることを見いだしている^{4)~6)}。今回、TTA 含有 w/o エマルションに Phen を添加することにより、pH 4 でコバルト、ニッケル、銅の 3 元素を同時に回収することが可能となった。この pH 領域ではアルミニウムは水酸化コロイドとして存在することから¹⁰⁾、本法によりアルミニウムマトリックスからの微量コバルト、ニッケル、銅の同時分離が可能であると考えられる。そこで、アルミニウムの共存量がこれらの重金属元素の回収率に及ぼす影響を調べた。

ミリグラム量のアルミニウムを含む試料溶液を pH 4 に調整し、ナノグラム量のコバルト、ニッケル、銅を回収した。結果を Table 2 に示す。ここで、アルミニウム 1 g 当たり 0.36 μg の銅が含まれていたため、これを補正した。また、エマルション内水相へ取り込まれたアルミニウムの量を 8-ヒドロキシ-5-スルホン酸蛍光法¹¹⁾により定量し、式 (1) で定義する分離係数 S を算出した。

$$S = (Q_M/Q_T)/(Q_M^0/Q_T^0) \quad (1)$$

Table 2 Recoveries (%) of cobalt, nickel, and copper from aluminum matrix^{a)}

Al added/g	Emulsion method ^{c)}			Solvent extraction method ^{b)}		
	Co	Ni	Cu	Co	Ni	Cu
0.050	96 (3.2×10^{-2})	93 (3.3×10^{-2})	98 (3.1×10^{-2})	27	8	78
	98 (3.1×10^{-2})	95 (3.2×10^{-2})	98 (3.1×10^{-2})			
0.10	95 (2.3×10^{-2})	90 (2.5×10^{-2})	99 (2.2×10^{-2})	13	8	54
	96 (2.3×10^{-2})	93 (2.4×10^{-2})	99 (2.2×10^{-2})			
0.15	68 (0.18)	39 (0.31)	95 (0.13)	—	—	—
	72 (0.17)	47 (0.26)	96 (0.13)			

a) 0.050 μg each of Co, Ni, and Cu were added; b) With toluene containing TTA and Phen; c) Separation factor in parentheses

Table 3 Analytical results for high-purity aluminum and alumina

Metal	Spiked/ μg	Found/ μg	Concentration in sample/ $\mu\text{g g}^{-1}$
Aluminum (99.999 %; 0.052 g taken)			
Co	0	ND	ND
	0.025	0.024	ND
	0.050	0.050	ND
Ni	0	0.006 ± 0.001 ($n = 3$)	0.1 ± 0.0
	0.025	0.031	0.1
	0.050	0.057	0.1
Cu	0	0.065 ± 0.003 ($n = 3$)	1.3 ± 0.1
	0.025	0.087	1.2
	0.050	0.111	1.2
Alumina (99.995 %; 0.048 g taken)			
Co	0	0.017 ± 0.001 ($n = 3$)	0.35 ± 0.02
	0.025	0.043	0.38
	0.050	0.066	0.33
Ni	0	0.027 ± 0.001 ($n = 3$)	0.56 ± 0.02
	0.025	0.051	0.54
	0.050	0.077	0.56
Cu	0	0.086 ± 0.003 ($n = 3$)	1.8 ± 0.1
	0.025	0.11	1.8
	0.050	0.14	1.9

ND: Not detected

ここで, Q_M^0 と Q_M はそれぞれ分離前後のマトリックス元素の量, Q_T^0 と Q_T はそれぞれ分離前後の目的微量元素の量である.

アルミニウム添加量 0.10 g までは, 90% 以上の回収率でコバルト, ニッケル, 銅の 3 元素を同時に回収することができた. また, 分離係数も 10^{-2} 程度であり, アルミニウムからの分離も良好であった. しかし, アルミニウム添加量が 0.15 g となると回収率の低下が見られた. 添加したアルミニウムの 10% 以上がエマルション内水相へ取り込まれていたことから, アルミニウムマトリックスの一部と TTA が疎水性キレートを生じトルエン相中の TTA の有効濃度が低下したため, 回収率が低下したものと考えられる. また, 試料溶液の pH を更に上げた場合, 多量の沈殿物が析出し, その後の操作を行えなかった.

比較のために, TTA 及び Phen を含むトルエンを用いて液-液抽出分離を試みたが, 十分な回収率は得られな

った.

3.4 高純度アルミニウム及びアルミナ分析への応用

本法がアルミニウムマトリックスからの微量コバルト, ニッケル, 銅の同時分離に有効であることが分かったので, 高純度アルミニウム及びアルミナの GFAAS 分析に先立つ分離法として, その適用を試みた. なお, 試料の溶解後直ちに GFAAS に導入した場合, マトリックス干渉が著しく, 目的元素を定量することはできなかった.

試料 0.5 g を, 高純度アルミニウムの場合では 12 mol/l 塩酸 15 ml を用いて, 高純度アルミナの場合では 4.5 mol/l 硫酸 8 ml を用いて加圧酸分解し (230°C, 21 時間), 水で全量をそれぞれ 50 ml とした. その 1/10 を分取し, 2.4 に記す操作に従って微量重金属を分離回収後, GFAAS で定量した.

分析結果を Table 3 に示す. 分離操作の直前に添加した

重金属元素も定量的に回収され、本法の有効性が確認された。なお、全操作を通しての空試験値は検出下限以下であった ($\text{Co} < 0.002 \mu\text{g}$, $\text{Ni} < 0.002 \mu\text{g}$, $\text{Cu} < 0.001 \mu\text{g}$)。

4 結 言

本研究では、キレート試薬含有 w/o エマルションによる微量金属元素の捕集に及ぼす中性補助配位子の添加効果を検討した。TTA を有機相へ含有させたエマルションを用いた場合、補助配位子として Phen を併せて添加すると、コバルトやニッケルの回収率が協同効果的に増大した。w/o エマルションの存在形態識別能を併せて利用することにより、高純度アルミニウム及びアルミナ中のコバルト、ニッケル、銅を同時に分離回収することができ、GFAAS 分析へ適用可能であった。現在当研究室では、材料分析や環境分析への適用性を拡張すべく、w/o エマルションの更なる高性能化を検討中である。

文 献

- 1) F. Nakashio: *J. Chem. Eng. Jpn.*, **26**, 123 (1993).
- 2) A. M. Sastre, A. Kumar, J. P. Shukla, R. K. Singh: *Sep. Purif. Methods*, **27**, 213 (1998).
- 3) M. Hiraide, K. Ishikawa, H. Kawaguchi: *Fresenius J. Anal. Chem.*, **356**, 155 (1996).
- 4) M. Hiraide, K. Hasegawa: *Fresenius J. Anal. Chem.*, **363**, 261, (1999).
- 5) M. Hiraide, M. Ogoh, S. Itoh, T. Kageyama: *Talanta*, **57**, 653 (2002).
- 6) 景山知洋, 平出正孝: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **51**, 741 (2002).
- 7) H. Matsumiya, T. Kageyama, M. Hiraide: *Anal. Chim. Acta*, **507**, 205 (2004).
- 8) 赤岩英夫: “抽出分離分析法”, p. 77 (1972), (講談社).
- 9) J. Stary: “*The Solvent Extraction of Metal Chelates*”, p. 70 (1964), (Pergamon Press, Oxford).
- 10) C. F. Baes, Jr., R. E. Mesmer: “*The Hydrolysis of Cations*”, p. 112 (1976), (Wiley, New York).
- 11) 西川泰治, 平木敬三, 森重清利, 堅木照久: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **26**, 365 (1977).

要 旨

キレート試薬 0.10 mmol と非イオン性界面活性剤 (スパン-80) 0.03 ml をトルエン 2.0 ml に溶解後、1.0 mol/l 塩酸 0.5 ml を加え超音波照射により w/o (water-in-oil) エマルションを調製した。これを試料溶液 25 ml に添加しかき混ぜることにより、微量の重金属元素をエマルション内水相へ捕集した。テノイルトリフルオロアセトンを経験試薬として用いた場合、1,10-フェナントロリンを経験試薬に併せて添加するとコバルトやニッケルの回収率が協同効果的に増大し、pH 4 でこれらの重金属元素を定量的に回収することができた。この pH 条件では、アルミニウムマトリックスからコバルト、ニッケル、銅の 3 元素を同時に分離することが可能であった。本法を黒鉛炉原子吸光法と組み合わせることにより、高純度アルミニウム及びアルミナ中のこれらの重金属元素を定量した。