博士論文要録

非鉄金属製錬における工程管理分析の迅速化及び高度化に関する研究

佐 山 恭 正

学位授与：東京大学 (1996 年 6 月 13 日)

非鉄金属は、銅、鉛、亜鉛などのいわゆるベースメタルにおいても、高純度化によって新たに機能性素材としての利用が展開されつつあり、微量分析による高度な各製錬工程及び製品の管理が重要となっている。一方、各製錬工程では生産性の向上、合理化、省力化に鋭意取り組んでおり、分析部門においても分析要求が難度化・高度化する中で、ニーズに即応しながら、コストの低減、省力化を求められるという厳しい状況にある。

本研究は、新しい分析手段を確立し、これらをシステム化あるいは自動化することによって、非鉄金属製錬における工程及び製品管理分析の迅速化、高度化及び省力化を目的として行ったものである。

第 1 章“緒言”では、本研究の背景、目的及び研究の概要を述べた。

第 2 章“高速液体クロマトグラフィー/ICP 発光分析法による銅電解液中のアンチモン(III, V)の分別定量”では、不動態化現象等の要因となる銅電解工程液中のアンチモンの化学形態を迅速かつ定量的に把握するため、高速液体クロマトグラフィー (HPLC) を利用して、Sb(III) と Sb(V) を分離し、流出液を直接誘導結合プラズマ発光分析装置 (ICP-AES) に導入するシステムを構築した¹⁾。迅速なデータ取得によって、工程解析及び安定操業に寄与した。

第 3 章“ダイオードアレー検出器を用いた微分分光光度法による精製工程液中の希土類元素の分別定量”では、塩酸溶液における各希土類元素の特性吸収スペクトルを測定し、この一次微分スペクトルから等吸収点法と二波長分光法を組み合わせることで各希土類元素濃度を算出した。特別な分離操作を行わずに分離工程液中の希土類 6 元素 (Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy) を、従来の ICP-AES に比べ、迅速かつ高精度に同時定量可能とした²⁾。

第 4 章“フローインジェクション分析法を利用する亜鉛浄液工程液中の銅及びカドミウムの吸光光度定量とその自動化”及び第 5 章“フローインジェクション分析法を利用する亜鉛電解工程液中の微量コバルト及び銅の

オンライン定量”では、工程管理分析を迅速化及び高度化するために、吸光光度法を検出法とするフローインジェクション分析法 (FIA) を利用して自動分析化した³⁾。数百 ppm レベルの銅⁴⁾の定量には、非分散ゾーンにおける銅(II)の水和イオンの吸光度を測定するシステムを、0.1 ppm レベルの銅⁵⁾の定量には、パソクプロインスルホン酸ナトリウムを発色試薬とするシステムを構築した。0.1 から 1000 ppm の広範囲にわたって定量する必要があるカドミウムには、陰イオン交換分離/カジオン吸光光度法によるシステム⁶⁾を構築し、高濃度カドミウムは、試料注入体積をコンピュータによって正確に制御し、同一のシステムを利用して定量することに成功した⁷⁾。0.1 ppm レベルのコバルト⁸⁾⁹⁾には、発色試薬としてニトロソ R 塩及び 2-(5-ブロモ-2-ピリジルアゾ)-5-[N- π -プロピル-N-(3-スルホプロピル)アミノ]アニリン (5-Br-PSAA) を用いたシステムを各々構築した。更に、各システムの変動補正及び洗浄機構を考案し、湿式亜鉛製錬の総合的な全自動工程管理分析システムを確立した。

第 6 章“超音波ネブライザー導入/ICP 発光分析法による銅地金中の微量不純物の定量”では、銅地金の製品管理分析を迅速化するため、超音波ネブライザー導入による高感度化及び内標準法の適用による高精度化を検討した。黒鉛炉原子吸光法 (GF-AAS) と同程度の感度とこれを上回る精度で、0.1 ppm レベルの不純物 6 元素 (As, Bi, Pb, Se, Sn, Te) の迅速な定量に成功した¹⁰⁾。又、微量硫黄の定量に、銅を硝酸溶液から電解分離した後、本法を適用し、硫黄の高感度な定量 (定量下限 0.5 $\mu\text{g/g}$) を可能とした。

第 7 章“オンラインマトリックス分離/ICP 質量分析法による超高純度亜鉛の分析”では、超高純度亜鉛の分析に誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS) を適用するため、塩酸系での Ni, Co, Cu, Th, U¹¹⁾ 及びヨウ化カリウム系での Cd, Bi のイオン交換分離法¹²⁾¹³⁾を各々確立した。更に、空試験値低減のため、ミニカラムによってオンラインでマトリックスを分離後、流出液を直接 ICP-MS に導入する FI/ICP-MS システムを構築した。試料溶解以降の全操作を密閉系で自動化することによ

て、7~8 N グレードの超高純度亜鉛中の不純物 7 元素の迅速かつ高精度な定量に成功した。

第 8 章“結言”では、本研究の総括を行うとともに今後の展望を述べた。

公表論文

- 1) 佐山 恭正, 深谷 忠広, 久野 義夫: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **44**, 569 (1995).
- 2) 林部 豊, 竹谷 実, 佐山 恭正: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **42**, T99 (1993).
- 3) 林部 豊, 佐山 恭正, 小熊 幸一: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **45**, 1 (1996).
- 4) 佐山 恭正, 徳田 昌弘, 林部 豊: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **44**, 491 (1995).
- 5) 林部 豊, 竹谷 実, 佐山 恭正: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **40**, T179 (1991).
- 6) Y. Hayashibe, Y. Sayama: *Analyst* (London), **121**, 7 (1996).
- 7) Y. Hayashibe, Y. Sayama, K. Oguma: *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **355**, 144 (1996).
- 8) 林部 豊, 竹谷 実, 佐山 恭正: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **41**, 633 (1992).
- 9) Y. Hayashibe, M. Takeya, Y. Sayama: *Talanta*, **41**, 531 (1994).
- 10) T. Fukaya, M. Takeya, Y. Sayama: *Anal. Sci.*, **9**, 727 (1993).
- 11) M. Fukuda, Y. Hayashibe, Y. Sayama: *Anal. Sci.*, **11**, 13 (1995).
- 12) Y. Sayama, M. Tokuda, Y. Hayashibe: *Anal. Sci.*, **11**, 25 (1995).
- 13) Y. Sayama, Y. Hayashibe, M. Fukuda: *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **353**, 162 (1995).

Digest of Doctoral Dissertation

Studies on rapid and high-performance analytical systems for the process quality and quantity control of the nonferrous metal-refining industry

Yasumasa SAYAMA

Materials Characterization Center, Central Research Institute, Mitsubishi Materials Co.,
1-297, Kitabukuro-cho, Omiya-shi, Saitama 330
(Awarded by Tokyo University dated June 13, 1996)

The current state of analysis for process-control is considered to be insufficient to overcome severe demands on rapidity, precision and cost-performance. This thesis presents several analytical techniques for applications in nonferrous metal-refining industry. Flow-injection (FI) techniques in combination with a spectrophotometric method were developed for the determination of copper, cadmium and cobalt in hydrometallurgical zinc. In this FI technique, several new devices were developed for the overall automation of the process control, including a method utilizing a non-dispersion sample zone, a correction method for system variation, an on-line matrix separation by mini-column anion-exchange and a computer-controlled variable-volume injector. In addition, ICP-MS with on-line anion-exchange matrix separation was developed for determining of trace impurities in ultra-high-purity zinc metal. In the field of copper refining, for the determination of Sb(III, V) in copper electrolyte, HPLC/ICP-AES was developed. A cation exchange column with a mobile phase of thiourea was used to separate Sb(III) from Sb(V). Ultra-sonic nebulization ICP-AES for trace impurities in high-purity copper was also studied. A separation method using indium co-precipitation for metal impurities and electrolytic deposition for sulfur, in copper metal were developed. Furthermore, a method based on first-derivative spectrophotometry for the simultaneous determination of rare-earth elements was also developed. In conclusion, a variety of rapid and high-performance analytical techniques concerning the non-ferrous metal-refining industry have been developed and successfully applied to process and quality control.

(Received 6 February, 1997)

Keywords nonferrous metal; spectrophotometry; HPLC; ICP-AES; ICP-MS; ion-exchange; FIA; on-line analysis; antimony; arsenic; bismuth; cadmium; copper; cobalt; indium; lead; nickel; REEs; sulfur; thorium; tin; uranium; zinc.