MIBK 抽出—炎光分析法による アルミニウム地金中のガリウムおよび鉄の定量*

山内 文雄**・五十石 清**・野沢 明義**

MIBK extraction-flame photometric determination of gallium
and iron in aluminum metal*

UDC 543.42:546.72.681

YAMAUCHI Fumio**, ISOISHI Kiyoshi** and NOZAWA Akiyoshi**

Gallium and iron in aluminum metal were extracted with methyl isobutyl ketone from the solution of the specimen in 6N hydrochloric acid. Then, the both elements were determined by flame photometric method.

The extract was directly atomized into oxy-hydrogen flame (under the pressure of oxygen, 1.0 kg/cm² and of hydrogen, 0.1 kg/cm²) and flame intensities were measured at 417.2 m μ for gallium and at 372.0 m μ for iron. The accuracy and precision of the results were examined with ALCOA standard samples and were proved satisfactory.

This procedure was rapider and simpler than other analytical methods such as fluorometric analysis and absorptiometric method; and the lower limit of analysis was 0.0002% for both of gallium and iron.

(Received March. 9. 1970)

1. 緒 言

現在一般に行なわれているアルミニウム地金中のガリウムの分析手法は、塩酸酸性で、エチルエーテルもしくはイソプロピルエーテルで数回抽出をくり返した後、溶媒を揮散させてから残留物を酸に溶かし、蛍光光度法¹⁾もしくは吸光光度法²⁾³⁾により定量するもので操作が複雑である。ガリウムが塩酸酸性でメチルイソブチルケトン（以下、MIBKという）に抽出されること⁴⁾⁵⁾および、ガリウムの炎光分析法^{6)~13)}についてはすでに報告されているが、両者を組みあわせ、アルミニウム地金の分析に適用した例は報告されていない。そこで、アルミニウム地金中のガリウムのMIBK抽出と、炎光分析の際の諸条件を検討したところ、試料1gを用いた場合0.0002%以上のガリウムが簡単迅速に定量できることがわかった。また、鉄のMIBK抽出—炎光分析はすでに報告されているが¹⁴⁾ガリウムと全く同一の条件で定量できることがわかり、その定量下限も0.0002%であつた。本法により、アルコア製の分光分析用標準試料を分析したところ、正確度、精度とも満足のできる結果がえられた。以下、測定条件の検討結果を報告する。^注

2. 装置および試薬

2.1 装 置

炎光分光分析装置は、日本ジャーレルアッシュ社製、原子吸光／炎光兼用光電光度計 AA-IE 型を用いた。本装置の概要はつぎの通りである。

分光器：0.5mエバート式モノクロメーターで、入口出口スリットは各々 100 μ の固定スリットである。光電子増倍管は浜松テレビ製 R106 を用いた。

バーナー：全消費式バーナーで、その高さは 3.0cm調節できる。

中間光学系：炎中を 5 回反覆通過するマルチパス方式を特徴とする。

2.2 試 薬

ガリウム標準溶液 (0.1 mg/ml)；ジョンソンマセイ社製分光分析用標準物質の Ga₂O₃ 0.134g を塩酸 30 ml に溶解後、水で 1 l とした。

鉄標準溶液 (1 mg/ml)；電解鉄粉 (99.9%) 1,000 g を少量の塩酸に溶解後、水で 1 l とした。

これらは、使用に際し、適宜希釈して用いた。また、MIBKなどの試薬は、すべて特級品を用いた。

3. 実験および結果

3.1 標準操作法と検量線

試料 0.5g をピーカー (200 ml) にはかりとり、塩酸 (1+1) 20 ml を加え、加熱して分解し、塩酸 (1+1) 30 ml で分液漏斗 (100 ml) に移し入れる。MIBK 20 ml を加

^注 軽金属協会規格 LIS AO5-2-1969 は、本法を骨子として、分析委員会で共通試料の分析検討後採用されたものである。

* 第34回軽金属学会春期大会 (43-5-29) において発表

**三菱化成工業㈱中央研究所(東京) Central Research Laboratory, Mitsubishi Chemical Industries, Ltd. (Tokyo)

えて1分間よくふりまぜて抽出する。別に対照液としてガリウムと鉄の各 $20\mu\text{g}$ 、 $200\mu\text{g}$ を抽出する。抽出液は、酸素圧 1.0 kg/cm^2 、水素圧 0.1 kg/cm^2 、バーナーの高さ 1.0 cm の条件で噴霧し発光させ、ガリウムは $417.2\text{ m}\mu$ 、鉄は $372.0\text{ m}\mu$ の波長で炎光強度を測定し、対照液と比較して、あらかじめ作成した検量線からガリウム量、鉄量を求め、おのおのの含量を算出する。なお、検量線はガリウム、鉄ともに $20\mu\text{g}$ 以下と $200\mu\text{g}$ 以下の場合とで、光電子増倍管のダイノード電圧、ゲインを変えて、 $20\mu\text{g}$ 、 $200\mu\text{g}$ がおのおのの炎光強度の100目盛近くになるようにし、炎光強度とガリウム、鉄量との関係線を作成

Fig. 1 Working curves for gallium

Fig. 2 Working curves for iron

する。Fig. 1, Fig. 2 に、ガリウムと鉄の検量線を示した。

3. 2 抽出条件の検討

ガリウムが $4\sim 9\text{ N}$ の塩酸性で MIBK に定量的に抽出されることはすでに報告されている⁴⁾⁵⁾ が、 8 N 以上では有機相の減少が肉眼的にもみられたので、塩酸濃度の影響をしらべた。

ガリウム $100\mu\text{g}$ を、水相 50 ml 中から MIBK 20 ml に抽出した時の塩酸濃度と炎光強度との関係を Fig. 3 に示した。 $5\sim 6.5\text{ N}$ の間では、ほぼ一定であるが、 7 N 以上では炎光強度がしだいに増加する。これは、MIBK の

Fig. 3 Effect of HCl concentration

Fig. 4 Multi-pass optics

$M_1\sim M_4$ Mirror

L_1, L_2 Lens

水相への溶解度が増加し、有機相の液量が減少して濃縮された結果である。なお、アルミニウムが共存する時にも、共存しない時ほど顕著ではないが、同様な現象が認められた。本法では、抽出液をそのまま炎光分析するため、酸性度の影響が少ない6Nを用いることとした。

鉄の抽出も、文献¹⁴⁾と同じ6Nを用いた。

抽出時間および抽出回数は、1分間1回で、ほぼ100%抽出できたので、1分間1回とした。

3.3 炎光強度測定条件の検討

3.3.1 マルチパスとシングルパスの比較およびバーナーの高さ

用いた分析装置は、原子吸光の際には、マルチパスで測定するのを特色としている(Fig. 4)が、炎光分析でのマルチパスとシングルパスの差およびバーナーの高さの影響をしらべた。

Fig. 5 にバーナーの高さを変えてガリウムの炎光強度を測定した結果とバックグラウンドの様子を示した。シングルパスは、マルチパスの70%程度の炎光強度を示すがバックグラウンドの状態には顕著な差は見られなかった。このため、実験を簡単にするためにシングルパスを用いた。またバーナーの高さは、2.0cmのとき、炎光強度が

Fig. 5 Effect of burner height

最大となったが、バックグラウンドが大きく変動するので、1.0 cm で測定することにした。

鉄の炎光強度とバーナーの高さとの関係も Fig. 5 に示したが、ガリウムの場合よりも1.0 cm と2.0 cm では差が小さい。ガリウムと同一の条件で分析することとし、1.0 cm とした。

3.3.2 分析線

ガリウムと鉄の炎光スペクトルを Fig. 6 に示した。ガリウムは417.2および403.0mμのスペクトル線が分析に使用されているが、403.0mμはMIBKのスペクトル線と重なるのに対し、417.2mμではスペクトル線は重ならず強度も25%ほど大きいので、417.2mμを用いるこ

Fig. 6 Flame emission spectra of Ga and Fe in MIBK extract

- (1) 2.5 ppm of Ga and Fe in MIBK. The base line was moved for easy explanation.
 (2) Blanktest of MIBK

Fig. 7 Effect of oxygen pressure (Hydrogen pressure, 0.1 kg/cm²)

Table 1 Effect of aluminum on gallium

Ga added (μg)	Al added (g)	Emission Intensity* of Ga	Ga added (μg)	Al added (g)	Emission Intensity** of Ga
10	0	32.5	100	0	32.0
"	0.1	32.5	"	0.1	31.2
"	0.5	33.0	"	0.5	31.2
"	1.0	33.0	"	1.0	31.3

* Dynode voltage 700 V, gain 1000 scale division

** Dynode voltage 600 V, gain 100 scale division

Fig. 8 Effect of hydrogen pressure
(Oxygen pressure, 1.0 kg/cm²)

とした。また、鉄は文献¹⁴⁾と同様に 372.0 m μ を用いた。

3.3.3 酸素—水素圧

ガリウムについてガス圧を検討した結果を Fig. 7 Fig. 8 に示した。水素圧を 0.1 kg/cm² と一定にし酸素圧を変化させると、酸素圧が大となるほど試料の吸引量が増加するため炎光強度は大になるが、バックグラウンドの変動も大となる傾向がみられた。また、酸素圧を 1.0 kg/cm² と一定にし、水素圧を変化させると、水素圧が小さいほど、炎光強度が大となった。なお、水素圧 0.1kg/cm² 以下は圧を一定とできず、実験を行なわなかった。以上の結果より、酸素圧 1.0 kg/cm² 水素圧 0.1 kg/cm² で測定することにした。

鉄に対しては詳細な検討を行なわなかったが、ガリウムとほぼ同様でよく、同一条件で分析することにした。

Table 2 Recovery of gallium and iron

	added, %	Found, %
Ga	0.0020	0.0021
Fe	0.10	0.10 ⁶
Ga	0.020	0.020
Fe	0.10	0.10 ²

Aluminum metal, 0.5 g

3. 4 アルミニウム地金への適用

3.4.1 共存元素の影響

主成分であるアルミニウムの影響をしらべるため、ガリウム 10 μg , 100 μg に対してアルミニウムを 1 g まで添加した結果を Table 1 に示した。少なくとも、1 g の共存は影響がないことがわかった。

また、アルミニウム地金中に通常含有される他の成分として、一応、銅、亜鉛、マンガン、マグネシウム、チタンなどを検討したが、影響はなかった

3.4.2 アルミニウム地金への添加

高純度アルミニウム地金 (99.99 %以上) で、あらかじめガリウム、鉄が 0.0002%以下であったもの 0.5 g にガリウム 10 μg と鉄500 μg , およびガリウム 100 μg と鉄 500 μg を同時に添加し3.1により分析した結果を Table 2 に示した。この結果から、いずれも正しく回収されることがわかった。なお、鉄の定量においては、抽出液をあらかじめ抽出条件と同様に 2.5 倍容積の 6 N塩酸とふつて塩酸について平衡とした MIBK で10倍にうすめて炎光強度を測定した。

Table 3 Determination of gallium and iron in ALCOA standard samples

Sample		Certified value (%)		Found (%)		
ALCOA #1075 Ga series	GA2	Ga	0.005	0.005 ₅ ,	0.005 ₅ ,	0.005 ₇
	GA3	Ga	0.020	0.021,	0.020,	0.020
	GA6	Ga	0.052	0.052,	0.052,	0.055
ALCOA		Ga	0.013	0.014,	0.014,	0.014
SS 1075		Fe	0.061	0.063,	0.061,	0.060

3.4.3 正確度, 精度および定量下限

正確度および精度をしらべるため, アルコア製の標準試料を 3.1 により分析した結果を **Table 3** に示した。正確度, 精度共に, いずれも満足できる結果である。

定量下限は, 実験で確かめたものは 0.001% が最も低いものであるが, **Fig. 1** から, $2\mu\text{g}$ のガリウム, 鉄は容易に測定できることがわかる。もし, 試料を 1 g とした時には $2\mu\text{g}$ は 0.0002% にあたるので, 定量下限は 0.0002% とした。

4. 結 言

アルミニウム地金中のガリウムと鉄を塩酸酸性で, MIBK に抽出後, 炎光分析法による定量法を検討し, つぎの結果をえた。

(1) ガリウムと鉄は塩酸酸性 4 ~ 9 N で MIBK に定量的に抽出されるといわれているが, 抽出液をそのまま炎光分析するためには, 抽出液量に変化のない 5 ~ 6.5 N にする必要がある。

(2) 測定波長は, ガリウム $417.2\text{ m}\mu$, 鉄 $372.0\text{ m}\mu$ で, ガス圧は共に酸素 1.0 kg/cm^2 , 水素 0.1 kg/cm^2 でよい。

(3) アルミニウムは少なくとも 1.0 g までの共存は影響しない。また, アルミニウム地金中に通常含有される他の成分も影響しない。

(4) 本法の正確度, 精度は, アルコア製標準試料を用い検討したが, 実用に十分満足できるものである。また, 定量下限は, ガリウム, 鉄ともに 0.0002% である。

(5) 本法は MIBK 抽出液をそのまま噴霧するので, 従来一般に行なわれていたように抽出液を乾固する必要

がなく, 操作が非常に簡単である。

(6) 本法の分析所要時間は, 1 試料約 1 時間程度で, 従来の分析法に比較して迅速である。

参 考 文 献

- 1) 向井: 分化, **9**, (1960) 631
- 2) 鈴木: 同誌, **12**, (1963) 655
- 3) G. Parissakis, P. B. Issopoulos: *Mikrochim. Acta*, **1965**, 28
- 4) W. Doll, H. Specker: *Z. Anal. Chem.*, **161**, (1958) 354
- 5) 後藤, 柿田, 一瀬: 日化, **87**, (1966) 962
- 6) J. A. Dean: "Flame Photometry" (1960) P. 234 (McGraw-Hill Book Co., New York)
- 7) P. Herrmann, C. T. J. Alkemade: "Chemical Analysis by Flame photometry" 2nd Ed. (1963) P. 396, P. 556 (Interscience Publishers, New York)
- 8) E. M. Bulemicz, T. M. Sudgen: *Trans. Faraday Soc.*, **54**, (1958) 830
- 9) V. W. Meloche, B. L. Beck: *Anal. Chem.*, **28**, (1956) 1890
- 10) H. Bode, H. Fabian: *Z. Anal. Chem.*, **170**, (1959) 387
- 11) H. Brandenberger, H. Bader: *Helv. Chim. Acta*, **47**, (1964) 353
- 12) 後藤, 須藤: 分化, **10**, (1961), 456
- 13) K. H. Neeb: *Z. Anal. Chem.*, **184**, (1961), 414
- 14) 後藤, 須藤: 分化, **9**, (1960) 213