N-ベンゾイル-N-フェニルヒドロキシルアミンを用いるニッケル中の微量の高原子価元素の抽出-逆抽出による分離

小野 浩† 清水得夫 四條好雄

宇都宮大学工学部応用化学科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 61, No. 11 (1997), pp. 1234-1240

Separation of Trace Amounts of High-Valence Elements in Nickel with Extraction and Back-Extraction Using N-Benzoyl-N-Phenylhydroxylamine

Hiroshi Ono†, Tokuo Shimizu and Yoshio Shijo

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Utsunomiya University, Utsunomiya 321

The separation and determination of trace amounts of Ti, Zr, Mo, Sn and Hf in Ni were studied. After the sample was dissolved with nitric acid, 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. The recoveries of Ti, Zr, Mo, Sn and Hf were satisfactory throughout the extraction with $4.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ BPA in benzene from $1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ nitric acid- $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ trichloroacetic acid solution and the back-extraction with 60% nitric acid. The separation factors ($S_M = D_M/D_{Ni}$, D =distribution ratios) of Ti, Zr, Mo, Sn and Hf from Ni were 9.9×10^3 for Ti, 3.2×10^4 for Zr, 3.2×10^4 for Mo, 1.3×10^3 for Sn and 4.0×10^4 for Hf. The recoveries of Ti, Zr, Mo, Sn and Hf decreased somewhat with increasing the added amount of Ni. The detection limits by ICP-MS were found to be $0.031 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ for Ti, $0.046 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ for Zr, $0.014 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ for Mo, $0.7 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ for Sn and $0.006 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ for Hf using 0.5 g of Ni sample. The proposed method was applied to analysis of the real sample.

(Received April 16, 1997)

Keywords: titanium, zirconium, molybdenum, tin and hafnium, separation and determination, nickel, N-benzoyl-N-phenylhydroxylamine, inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry, inductively coupled plasma mass spectrometry, extraction and back-extraction

I. 緒 言

近年、二次電池に対する必要性が高まり、生産量および開発が急速に進められている。金属ニッケルは、二次電池材料の主成分として大量に使用されている。現在ニッケルを主成分とする二次電池ではニッケル水素電池が注目をされており、寿命、放電性、容量、コストの改良のために、安定な水素化物を形成させる目的で、負極材料に種々の金属を添加して、ジルコニウムはニッケル水素電池の容量を大きくする微量成分として添加されている。一方、微量成分が電池性能に与える影響も懸念される。特にチタン、バナジウムなどの高原子価元素は、安定な水素化物を生成するために、そのニッケル原料中の含有量の分析は電池の正確な性能を把握するためにも必要になってくる。

ニッケルおよびニッケル合金中の微量元素の分析には、吸

光光度法⁽¹⁾、蛍光光度法⁽²⁾、原子吸光法⁽³⁾、蛍光X線分析法⁽⁴⁾等が使用されているが、近年、微量元素を感度良く多元素同時定量できる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)が注目されている。ICP-AESを使用して分析した報告としては、水素化物発生装置とICP-AESを結合させ、銅-ニッケル合金中のヒ素を定量する方法⁽⁵⁾、陰イオン交換分離後、ニッケルの耐熱性合金中の微量成分を同時定量する方法⁽⁶⁾、ニッケル合金を王水とフッ酸でマイクロ加熱炉で溶解し、分離操作なしに直接ICP-AESで測定する方法⁽⁷⁾がある。ICP-MSを使用した方法には、ニッケル合金中のppmレベルのトリウム、ビスマス、鉛をフローインジェクションを用い分析する方法⁽⁸⁾、ニッケル合金中の鉛を同位体希釈法により分析する方法⁽⁹⁾がある。しかし、高純度ニッケル中のチタン、バナジウム、ジルコニウム、モリブデン、スズ、ハフニウム、タングステン等を分析した報告はあまりない。これらの微量元素をICP-AESやICP-MSで定量する場合、ニッケルを酸に溶解して直接定量する方法では、多量のニッケルの影響で感度が悪

† 宇都宮大学大学院生(Graduate Student, Utsunomiya University)

く、 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 以下のレベルの分析は困難である。したがって、これらの微量元素をあらかじめニッケルから分離濃縮する必要がある。ニッケル中の微量元素をニッケルより分離濃縮する代表的な方法としては、水酸化鉄共沈分離法⁽¹⁰⁾、水酸化ランタン共沈分離法⁽¹¹⁾、陰イオン交換分離法⁽⁶⁾、ネオクロロインによる溶媒抽出法⁽¹²⁾等があるが、いずれも一長一短である。著者らは溶媒抽出法の簡易迅速性に注目し、二、三の抽出試薬について予備実験したところ、硝酸酸性下で、N-ベンゾイル-N-フェニルヒドロキシルアミン(BPA)のベンゼン溶液で抽出すれば、ニッケルはほとんど抽出されず、チタン、ジルコニウム、モリブデン、スズ、ハフニウム等は効率良く抽出されることを見出した。しかし、抽出した有機相をICP-AESやICP-MSに直接導入することは困難であるから、抽出後、有機相の目的元素を硝酸で逆抽出し、これに塩酸を加えて測定すれば、ニッケルの影響を除去でき、目的元素を効率良く回収できることがわかった。そこで、この方法の基礎的諸条件について検討し実際試料の分析に適用したところ、ICP-MSで測定すれば $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 以下のレベルのチタン、ジルコニウム、モリブデン、スズ、ハフニウムの定量が可能であることが明らかになったので報告する。

II. 実 験

1. 試 薬

ニッケル標準溶液は、99.99%スポンジ状ニッケル(キンダ化学株式会社製)1.0000 gを秤量し、硝酸(1+1)30 cm³に溶解して、全容1 dm³とし、この溶液を適宜希釈して使用した。ハフニウム標準溶液(1000 g·dm⁻³)は、Aldrich Chemical Company, Inc製を使用した。チタン、ジルコニウム、モリブデン、タングステン、バナジウムの標準溶液(1000 g·dm⁻³)は、原子吸光用標準溶液(和光純薬製)を用い、この溶液を適宜希釈して使用した。スズ標準溶液(1000 g·dm⁻³)は、試薬特級金属スズ(和光純薬工業製)1.0000 gを35%塩酸50 cm³に溶解し、35%塩酸と水で、6 mol·dm⁻³塩酸溶液とし、全容1 dm³とした。この溶液を適宜希釈して使用した。4×10⁻² mol·dm⁻³ BPA溶液は、BPA(東京化成製)4.2648 gをベンゼンに溶解し、全容500 cm³とした。1 mol·dm⁻³トリクロロ酢酸溶液は、特級トリクロロ酢酸(和光純薬製)40.84 gを水に溶解し、全容250 cm³とした。

2. 装 置

ICP-AES装置は、セイコー電子工業製SPS1100型を用い、ICP-MS装置は、横河アナリティカルシステムズ製PMS200を使用した。それぞれの測定条件をTable 1, 2に示す。振とう機はIUCHI製MW-1を使用した。

3. 実験操作

抽出-逆抽出の基礎的條件の検討は次の操作で行った。分液ロートに、チタン、バナジウム、ニッケル、ジルコニウ

Table 1 Operating conditions and analytical lines of ICP-AES.

Output power(kW)	1.2
Coolant gas (Ar dm ³ ·s ⁻¹)	0.28
Plasma gas (Ar dm ³ ·s ⁻¹)	0.013
Carrier gas (Ar dm ³ ·s ⁻¹)	0.007
Observation height above load coil(mm)	14
Wavelength used(nm)	
Sn : 190.0 Mo : 202.0 Ni : 221.6	
W : 224.9 Hf : 277.3 V : 309.3	
Ti : 334.9 Zr : 339.2	

Table 2 Operating conditions of ICP-MS.

Forward power(kW)	1.2
Coolant gas (Ar dm ³ ·s ⁻¹)	0.23
Auxiliary gas (Ar dm ³ ·s ⁻¹)	0.013
Carrier gas (Ar dm ³ ·s ⁻¹)	0.014
Observation height above load coil(mm)	10

ム、モリブデン、スズ、ハフニウム、タングステンをそれぞれ125 μg 添加し、60%硝酸を適量、1 mol·dm⁻³トリクロロ酢酸溶液を5 cm³添加し、水で全量を50 cm³とした。これに4×10⁻² mol·dm⁻³ BPAベンゼン溶液を10 cm³添加し、900 s振り混ぜて有機相へ抽出した。300 s静置後、分液ロート内を純水で洗浄した。これに、60%硝酸10 cm³を添加し、900 s振り混ぜ、逆抽出した。水相を分取し、容器内を洗浄し、35%塩酸2 cm³を添加し、この溶液を加熱して乾固近くまで蒸発し、60%硝酸10 cm³、35%塩酸3 cm³および水で全容を20 cm³とした。この溶液の金属濃度をICP-AESで測定した。抽出-逆抽出の回収率は、チタン、バナジウム、ニッケル、ジルコニウム、モリブデン、スズ、ハフニウム、タングステンが100%回収された場合と同一濃度にした標準溶液の発光強度と比較して求めた。

すべての操作において、上記操作をチタン、バナジウム、ニッケル、ジルコニウム、モリブデン、スズ、ハフニウム、タングステンを添加しないで行う空試験を行った。

III. 実験結果および考察

1. 抽出試薬および溶媒の選択

抽出試薬は、酸性領域で主成分であるニッケルを抽出せず、種々の高原子価元素を抽出する能力があると考えられるクペロン、ネオクペロンおよびBPAについて検討した。その結果、有機溶媒への溶解度が大きく、酸に対して安定であるBPAを選択した。有機溶媒については、BPAを用い、ベンゼン、クロロホルム、トルエン、キシレン、2,6-ジメチル-4-ヘプタノンおよび酢酸ブチルについて検討した。その結果、キシレン、トルエン、クロロホルムおよびベンゼンで高原子価元素の十分な抽出結果が得られた。その結果、BPAの溶解度が高く、水相をICP-AESで分析することから、水相が下相となるベンゼンを選択した。

2. 抽出および逆抽出における諸条件の検討

(1) 抽出における硫酸濃度の影響

金属試料は、一般に酸に溶解して分析に供するので、使用する酸の種類と濃度の影響について検討する必要がある。チタン、バナジウム、ニッケル、ジルコニウム、モリブデン、スズ、ハフニウム、タングステンを添加した水相中の硫酸濃度を $0.1 \sim 1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ と変化させ、抽出における硫酸濃度の影響を調べた。結果を Fig. 1 に示す。ジルコニウム、モリブデン、スズ、ハフニウムの回収率は、検討した硫酸濃度では、ほぼ一定で90%以上の値を示した。一方チタンは、硫酸濃度が濃くなるに従い回収率は下がってきた。タングステンの回収率は、検討した硫酸濃度では70%ではほぼ一定となった。バナジウムは、検討した硫酸濃度では、回収率が低く $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 以上ではほぼ0%となった。ニッケルはほとんど回収されなかった。この結果から、硫酸溶液は使用しないことにした。

(2) 抽出における塩酸濃度の影響

チタン、バナジウム、ニッケル、ジルコニウム、モリブデン、スズ、ハフニウム、タングステンを添加した水相中の塩酸濃度を $0.1 \sim 1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ と変化させ、抽出における塩酸濃度の影響を調べた。結果を Fig. 2 に示す。チタン、ジルコニウム、モリブデン、スズ、ハフニウムの回収率は、検討した塩酸濃度では、ほぼ一定で70%以上の値を示した。タングステンの回収率は、検討した塩酸濃度では60%前後であり、塩酸濃度が高くなるにつれて低くなった。バナジウムは、検討した塩酸濃度では、回収率が低く $0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 以上では20%以下となった。ニッケルはほとんど回収され

Fig. 1 Effect of sulfuric acid concentration on the extraction of metals.
○: Ti, ■: V, ◆: Ni, ▲: Zr, □: Mo, △: Sn, ●: Hf, ◇: W
Each metal: 125 μg , Aqueous phase: 50 cm^3 ,
Organic phase: $4 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ BPA in benzene, 10 cm^3 ,
Back-extracting reagent: 60% nitric acid, 10 cm^3 .

なかった。

(3) 抽出における硝酸濃度の影響

チタン、バナジウム、ニッケル、ジルコニウム、モリブデン、スズ、ハフニウム、タングステンを添加した水相中の硝酸濃度を $0.1 \sim 1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ と変化させ、抽出における硝酸濃度の影響を調べた。結果を Fig. 3 に示す。チタン、ジ

Fig. 2 Effect of hydrochloric acid concentration on the extraction of metals.
○: Ti, ■: V, ◆: Ni, ▲: Zr, □: Mo, △: Sn, ●: Hf, ◇: W
Each metal: 125 μg , Aqueous phase: 50 cm^3 ,
Organic phase: $4 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ BPA in benzene, 10 cm^3 ,
Back-extracting reagent: 60% nitric acid, 10 cm^3 .

Fig. 3 Effect of nitric acid concentration on the extraction of metals.
○: Ti, ■: V, ◆: Ni, ▲: Zr, □: Mo, △: Sn, ●: Hf, ◇: W
Each metal: 125 μg , Aqueous phase: 50 cm^3 ,
Organic phase: $4 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ BPA in benzene, 10 cm^3 ,
Back-extracting reagent: 60% nitric acid, 10 cm^3 .

ルコニウム、モリブデン、スズ、ハフニウムの回収率は、検討した硝酸濃度では、ほぼ一定で90%以上の値を示した。タングステンの回収率は、検討した硝酸濃度では60%前後であった。バナジウムは、硝酸濃度 $0.4 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ で最大70%となった。ニッケルはほとんど回収されなかった。金属ニッケル溶解時には、硝酸濃度は濃い方が適しているが、BPAは濃硝酸により分解されるので硝酸濃度は $1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ を使用することにした。

(4) 抽出における硝酸と塩酸の混合比の検討

金属ニッケル溶解時には、硝酸と塩酸の混酸を用いる方が、溶解時間を短縮することができる。そこで硝酸と塩酸の濃度の和を $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ とした混合溶液中の硝酸濃度を1.0から $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ まで変化させてチタン、バナジウム、ニッケル、ジルコニウム、モリブデン、スズ、ハフニウム、タングステンの回収率に与える影響を調べた。結果を Fig. 4 に示す。検討した範囲では、チタン、ジルコニウム、モリブデン、スズ、ハフニウムの回収率は硝酸単独の場合と変わらず90%以上の回収率を示した。タングステンは、硝酸の割合が大きくなるに従い、回収率が大きくなったが、最大で60%であった。

(5) 抽出における BPA 濃度の影響

ベンゼン中の BPA 濃度を $1 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ と変化させ、抽出における BPA 濃度の影響について調べた。他の操作は上述した操作と同様である。結果を Fig. 5 に示す。ジルコニウム、モリブデン、ハフニウムは BPA 濃度 $2.5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 以上で回収率が95%以上で一定とな

った。チタン、スズは、 $2 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ まで BPA 濃度が高くなるに従い、回収率が高くなりそれ以上の濃度では、回収率が95%以上で一定となった。一方、バナジウムは BPA 濃度 $5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ では回収率が80%以上を示すものの、BPA 濃度が高くなるに従い回収率は低下し、 $4 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ では回収率は、20%以下となった。これは、V-BPA 錯体の化学種が条件によって変化することを示唆している。ニッケルは検討した範囲では、回収率は2%以下であった。なお、BPA は、ベンゼンには $5 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 以上は溶解が困難であるため、BPA 濃度は $4 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ とした。有機相に抽出されたバナジウムが抽出時の振り混ぜ時間が長くなるにつれて、水相へ戻り、その影響で有機相と水相の分相性が悪くなった。そのため本実験より BPA 抽出系において協同効果の知られているトリクロロ酢酸を添加し、相の分相性を改良した。

(6) 抽出における振り混ぜ時間の影響

上述した実験操作に従い、抽出における振り混ぜ時間を30~1800 s と変化させ、チタン、バナジウム、ニッケル、ジルコニウム、モリブデン、スズ、ハフニウム、タングステンの回収率への影響を調べた。結果を Fig. 6 に示す。ジルコニウム、モリブデン、ハフニウムは振り混ぜ時間30 s から回収率は95%以上で一定となった。チタン、スズは振り混ぜ時間300 s まで回収率が上昇し、それ以降は一定となった。バナジウムは、振り混ぜ時間が長くなるに従い、回収率は低くなり、振り混ぜ時間30 s の回収率85%から、振り混ぜ時間1800 s の回収率5%まで変化した。これは、有機相

Fig. 4 Effect of molar ratio of nitric acid and hydrochloric acid on the extraction of metals.
○: Ti, ■: V, ◆: Ni, ▲: Zr, □: Mo, △: Sn, ●: Hf, ◇: W
Each metal: 125 μg , Aqueous phase: 50 cm^3 ,
Total acid concentration: $1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$,
Organic phase: $4 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ BPA in benzene, 10 cm^3 ,
Back-extracting reagent: 60% nitric acid, 10 cm^3 .

Fig. 5 Effect of BPA concentration on the extraction of metals.
○: Ti, ■: V, ◆: Ni, ▲: Zr, □: Mo, △: Sn, ●: Hf, ◇: W
Each metal: 125 μg , Aqueous phase: 50 cm^3 ,
Nitric acid: $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, Trichloroacetic acid: $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$,
Organic phase: $4 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ BPA in benzene, 10 cm^3 ,
Back-extracting reagent: 60% nitric acid, 10 cm^3 .

に抽出された V-BPA 錯体が不安定で、振り混ぜ中に化学種が変化し、再び水相に戻るためと考えられる。タングステンの回収率は、振り混ぜ時間 60 s 以降回収率 50% で一定となった。ニッケルは、検討した範囲では、回収率は 2% 以下であった。

(7) 逆抽出における硝酸濃度の影響

逆抽出における硝酸濃度を $2 \sim 13.4 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ と変化させ、各元素の回収率を調べた。結果を Fig. 7 に示す。チタン、ジルコニウム、モリブデン、スズおよびハフニウムは硝酸濃度が濃くなるに従い回収率は増加した。硝酸濃度 $2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ では各金属は回収されなかった。バナジウムとニッケルはほとんど回収されなかったが、これは有機相に抽出されていないためと考えられる。タングステンの回収率は、硝酸濃度が濃くなるにつれて $6 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ まで増加し、その後は減少した。この結果より、逆抽出時の硝酸濃度は、 $13.4 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ とした。

(8) 逆抽出における振り混ぜ時間の影響

上述した実験操作に従い、逆抽出における振り混ぜ時間を $60 \sim 1800 \text{ s}$ と変化させ、チタン、バナジウム、ニッケル、ジルコニウム、モリブデン、スズ、ハフニウム、タングステンの回収率を調べた。結果を Fig. 8 に示す。ジルコニウム、スズおよびハフニウムは振り混ぜ時間 60 s 以上ではほぼ一定の回収率となった。チタンは 300 s 以上、モリブデンは 900 s 以上で回収率が一定となったので振り混ぜ時間は 900 s とした。バナジウムとニッケルは、検討した範囲では、ほとんど回収されなかったが、これは有機相に抽出されていないためである。タングステンは、振り混ぜ時間が長くなるほど回

収率が増加した。

(9) ニッケル共存量の影響

主成分のニッケルの共存量は、分析する微量元素の回収率および逆抽出した試料溶液を ICP-AES および ICP-MS で測

Fig. 7 Effect of nitric acid concentration on the back-extraction of metals.

○: Ti, ■: V, ◆: Ni, ▲: Zr, □: Mo, △: Sn, ●: Hf, ◇: W
Each metal: 125 μg , Aqueous phase: 50 cm^3 ,
Nitric acid: $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, Trichloroacetic acid: $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$,
Organic phase: $4 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ BPA in benzene, 10 cm^3 ,
Back-extracting reagent: Nitric acid, 10 cm^3 .

Fig. 6 Effect of shaking time on the extraction of metals.

○: Ti, ■: V, ◆: Ni, ▲: Zr, □: Mo, △: Sn, ●: Hf, ◇: W
Each metal: 125 μg , Aqueous phase: 50 cm^3 ,
Nitric acid: $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, Trichloroacetic acid: $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$,
Organic phase: $4 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ BPA in benzene, 10 cm^3 ,
Back-extracting reagent: 60% nitric acid, 10 cm^3 .

Fig. 8 Effect of shaking time on the back extraction of metals.

○: Ti, ■: V, ◆: Ni, ▲: Zr, □: Mo, △: Sn, ●: Hf, ◇: W
Each metal: 125 μg , Aqueous phase: 50 cm^3 ,
Nitric acid: $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, Trichloroacetic acid: $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$,
Organic phase: $4 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ BPA in benzene, 10 cm^3 ,
Back-extracting reagent: 60% nitric acid, 10 cm^3 .

Fig. 9 Effect of Ni content in aqueous phase on the extraction of metals.

○: Ti, ■: V, ▲: Zr, □: Mo, △: Sn, ●: Hf, ◇: W
Each metal: 125 μg , Aqueous phase: 50 cm^3 , Nitric acid: 1 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, Trichloroacetic acid: 0.1 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, Organic phase: $4 \times 10^{-2} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ BPA in benzene, 10 cm^3 , Back-extracting reagent: 60% nitric acid, 10 cm^3 .

定するときの機器への汚染の程度に影響する。そこで、抽出時のニッケル共存量を $0 \sim 0.04 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ と変化させ、チタン、バナジウム、ジルコニウム、モリブデン、スズ、ハフニウムおよびタングステンの回収率を調べた。結果を Fig. 9 に示す。チタン、ジルコニウム、モリブデン、ハフニウムは検討した範囲では、回収率は一定であった。スズおよびタングステンはニッケル含有量 $0.04 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ の時に回収率が低下した。結果として、実用上 $0.03 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ までのニッケルの共存が許容されることがわかった。

3. 分配比および分離係数

溶媒抽出において、2つの金属イオン(M_1, M_2)の分離の程度を表す分離係数 S は、2つの金属イオンの分配比(D)の比で示される。すなわち、 $S = D_{M_1}/D_{M_2}$ となる。主成分であるニッケルと、上述の操作ではほぼ定量的に回収されるチタン、ジルコニウム、モリブデン、スズ、ハフニウムの分離係数を求めるため、これらの分配比を次の操作により求めた。チタン、ニッケル、ジルコニウム、モリブデン、スズ、ハフニウム各 125 μg を含む $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 硝酸- $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ トリクロロ酢酸溶液 50 cm^3 に $4 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ BPA ベンゼン溶液 10 cm^3 を加えて、900 s 振り混ぜた。水相を取り出し、ホットプレート上で加熱し、水相に溶存している有機溶媒を除去した後、50 cm^3 定容とした。この溶液について、ICP-MS でチタン、ジルコニウム、モリブデン、スズ、ハフニウムの濃度を測定し、ICP-AES でニッケルの金属濃度を測定した。得られた分配比は、 $D_{\text{Ti}}=99$, $D_{\text{Zr}}=3.2 \times 10^2$, $D_{\text{Mo}}=3.2 \times 10^2$, $D_{\text{Sn}}=13$, $D_{\text{Hf}}=4.0 \times 10^2$, $D_{\text{Ni}}=1.0 \times 10^{-2}$ であっ

Table 3 Analytical results of trace metals in high-purity Nickel by ICP-MS.

Element	Found* ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)
Ti	0.43 ± 0.030
Zr	0.28 ± 0.011
Mo	0.10 ± 0.0094
Sn	0.34 ± 0.026
Hf	0.010 ± 0.0016

* Mean $\pm$ standard deviation ($n=3$)

Sample: INCO nickel pelets

た。これらの値から求めた分離係数は、 $S_{\text{Ti}}=D_{\text{Ti}}/D_{\text{Ni}}=9.9 \times 10^3$, $S_{\text{Zr}}=D_{\text{Zr}}/D_{\text{Ni}}=3.2 \times 10^4$, $S_{\text{Mo}}=D_{\text{Mo}}/D_{\text{Ni}}=3.2 \times 10^4$, $S_{\text{Sn}}=D_{\text{Sn}}/D_{\text{Ni}}=1.3 \times 10^3$, $S_{\text{Hf}}=D_{\text{Hf}}/D_{\text{Ni}}=4.0 \times 10^4$ であり、いずれも高い値を示している。

4. 検出限界

本法により、チタン、ジルコニウム、モリブデン、スズ、ハフニウムの検出限界を測定した。検出限界は、2, 3 の実験操作に従い、金属を含まない溶液についての空試験を10回を行い、その空試験値の標準偏差の3倍の信号を示す濃度として求めた。ニッケル 0.5 g 使用における検出限界は、ICP-AES の場合は、チタン $0.071 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, ジルコニウム $0.18 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, モリブデン $0.14 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, スズ $3.2 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, ハフニウム $0.36 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ であり、ICP-MS の場合は、チタン $0.031 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, ジルコニウム $0.046 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, モリブデン $0.014 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, スズ $0.7 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, ハフニウム $0.006 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ であった。

5. 実際試料の分析

INCO の高純度ニッケル 20.0040 g をビーカーに採り、60% 硝酸 100 cm^3 , 35% 塩酸 15 cm^3 を加え、時計皿をのせ、ホットプレート上で加熱溶解した。冷却後、1 dm^3 メスフラスコに移し、純水で定容にした。この溶液を5個の分液ロートに 25 cm^3 ずつ分取し、これにチタン、ジルコニウム、モリブデン、スズ、ハフニウムを、0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 μg に相当する量を添加した。この溶液について前述と同様に操作し、チタン、ジルコニウム、モリブデン、スズ、ハフニウムの濃度を ICP-AES で測定した。しかし、いずれの元素も ICP-AES の定量下限以下であり、信頼できる定量結果が得られなかった。そこで、同一のニッケル試料を同様に処理し、ICP-AES より検出限界の低い ICP-MS により定量した。結果を Table 3 に示す。定量値はスズ以外定量下限以上の値を示し、精度も比較的良好であった。

本法は、多量のニッケル共存において微量のチタン、ジルコニウム、モリブデン、スズ、ハフニウム等を溶媒抽出してニッケルと分離した後、硝酸で逆抽出して ICP-AES や ICP-MS で測定できるので操作が簡易迅速である。また、溶媒抽出する際の諸条件を変えれば、これらの元素以外の、高純度ニッケル中の微量元素の分析にも応用できると考えられる。

文 献

- (1) B. Berglund, R. W. Karlsson and C. Wichardt: *Anal. Chem.*, **330**(1988), 498.
- (2) M. Torre, F. Fernandez, F. Lazaro, M. D. Luque de Castro and M. Valcarcel: *Analyst*, **116**(1991), 81.
- (3) R. Irwin, A. Mikkelsen, R. G. Michel, J. P. Dougherty and F. R. Preri: *Spectrochim. Acta*, **45B**(1990), 903.
- (4) 伊藤真二, 佐藤幸一, 高橋順次, 大河内春乃: 日本金属学会誌, **54**(1990), 575.
- (5) A. Menendez Garcia, E. Sanchez Uria and A. Sanz-Medel: *Anal. Chim. Acta*, **234**(1990), 133.
- (6) M. Kohri, O. Kujirai, K. Yamada and H. Okochi: *Anal. Sci.*, **4**(1988), 293.
- (7) P. A. Vozzella and D. A. Condit: *Anal. Chem.*, **60**(1988), 2497.
- (8) T. Mochizuki, A. Sakashita, H. Iwata, Y. Ishibashi and N. Gunji: *Anal. Sci.*, **6**(1990), 191.
- (9) 伊藤浩一, 久保山 繁, 大黒 紘, 中村精次, 室住正世: 分析化学, **38**(1989), 697.
- (10) JIS H1151-1993, 311.
- (11) O. Kujirai and K. Yamada: *Anal. Chem.*, **348**(1994), 719.
- (12) JIS H1424-1996, 790.