

レアメタルの高純度化及び利用技術に関する研究 (第2報)

—イオン交換分離— ICP 発光分析法による高純度ニオブ中の微量金属不純物の分析—

高野 明富, 高橋 徹
富田 恵一, 作田 庸一Refining and Utilization Technology of Rare Metals(Part II)
— Microanalysis of Metal Impurities in High Purity Niobium by Inductively Coupled
Plasma Atomic Emission Spectrometry with Ion Exchange Method —Aketomi TAKANO, Toru TAKAHASHI
Keiichi TOMITA, Youichi SAKUTA

抄 録

ICP 発光分析法により高純度ニオブ中の 20 種類の微量不純物元素の分析を目的として、ニオブの分光干渉を除去するためのイオン交換分離法及び最適測定条件について検討した。その結果、塩基性陰イオン交換樹脂ダウエックス 1x8 10g を使用することにより、溶離液 A (4.1 N 硝酸 + 7.8 N ふっ化水素酸) 50 ml で、Mo, Bi, Zn, Cd, Pb, Ni, W, Sn, Fe, Co, Mn, Cr, Mg, V, Cu, Ti, Zr, Ca, Al が回収率 95~108% で溶離し、溶離液 B (4.1 N 硝酸 + 0.97 N ふっ化水素酸) 50 ml で Nb が完全に分離除去できた。更に、溶離液 C (12 N 硝酸 + 3 N ふっ化水素酸) 100 ml で Ta が回収率 100% で溶離できることが分かった。また、高純度ニオブ中の 15 種類の元素について、高周波出力、観測高さ及びキャリアガスのパラメータを検討した結果、最適な測定条件を見い出した。

1. はじめに

ニオブに含有する微量金属不純物元素をニオブを分離することなく ICP 発光分析法により直接定量する方法については、昨年度検討した。その結果、測定対象とした 21 元素の内、タンタル、鉄、タングステン、チタン、ニッケル、クロム、マンガン、亜鉛、バナジウム、カルシウム、コバルト、カドミウム、錫、マグネシウム、ジルコニウムの元素は感度の高い 3 本の発光線の内、いずれかを使用することにより、ニオブの分光干渉を受ずに測定できるが、銅、アルミニウム、鉛、ビスマスについては 3 本の発光線のいずれもがニオブの分光干渉を受け、測定が不可能なことを明かにした¹⁾。

このようなニオブの分光干渉を避ける方法には、イオン交換分離法や溶媒抽出法等の化学的分離法が考えられる。

イオン交換分離法をニオブあるいはニオブ化合物の分析に利用した例は、今北ら²⁾による高純度ニオブ、高純度酸化ニオブ中のマグネシウム、クロム、マンガン、チタン、タングステン、モリブデン、鉄、タンタルの定量及び JIS G 1328 フェロニオブ分析方法のタンタル、けい素、錫、アルミニウムの定量にみられる程度で、その報告数も少なく、また、分析対象とする元素数も比較的少ない。

このような背景から、今年度は、ニオブの分光干渉のため ICP 発光分析法による測定が不可能な元素やその他の元素も含めて 20 元素を対象として、イオン交換分離及び ICP 発光分析法による測定条件について検討した。

2. 実験方法

2.1 装置及び試薬

微量金属元素及びマトリックスのニオブの測定にはセイコー電子工業(株)製の ICP 発光分析装置 SPS 1200 AR を使用した。

マトリックスのニオブとしては、東ソー(株)製の高純度ニオブ線 (0.5 mm φ, 99.9998%) を使用した。

微量金属元素は関東化学(株)製原子吸光用を所定の濃度に希釈して使用した。

硝酸、硫酸、ふっ化水素酸はいずれも関東化学(株)製原子吸光用を使用した。

溶離液 A 及び B は JIS G 1328 フェロニオブの分析方法に従って調製した。すなわち、溶離液 A は硝酸 308 ml とふっ化水素酸 296 ml を 1 l のポリエチレン製メスフラスコに入れて水で標線まで薄めた後、使用した。溶離液 B は硝酸 308 ml とふっ化水素酸 37 ml を 1 l のポリエチレン製メスフラスコに入れて水で標線まで薄めた後、使用した。

2.2 試料溶液の調製

ニオブ 0.5 g を使用の場合はふっ化水素酸 8 ml と硝酸 (1 + 1) 2 ml を、ニオブ 1.0 g の場合はふっ化水素酸 16 ml と硝酸 (1 + 1) 4 ml を、ニオブ 2.0 g の場合はふっ化水素酸 32 ml と硝酸 (1 + 1) 8 ml をそれぞれ加え加熱溶解した。その後、硫酸 (1 + 1) 2 ml を加え、硫酸白煙を発生させる。更に、ふっ化水素酸 8 ml と硝酸 (1 + 1) 2 ml を加え、加熱溶解した後、試料溶液とした。

2.3 イオン交換樹脂による微量金属元素の分離

2.2 に示す方法で調製したニオブ 0.5 g の試料溶液に 20 種類の微量金属元素の添加量がそれぞれ 10 μg, 100 μg, 1,000 μg になるように加えた後、塩基性陰イオン交換樹脂ダウエックス 1x8 (粒径 74~149 μm) を 10 g 用い、長さ 300mm、内径 10mm のポリエチレン製カラムに充填して作製したイオン交換分離カラムに通した。なお、この時のイオン交換分離カラムの流出速度は 0.6 ml/min であった。次に、イオン交換樹脂に吸着した 20 元素の内、タンタルを除く他の 19 元素を溶離するために、溶離液 A 50 ml を通した。続いて、溶離液 B 50 ml を通してニオブを分離除去した後、4~12 N 硝酸 + 0~5 N ふっ化水素酸溶離液 100 ml でタンタルを溶離した。このようにして得られた溶離液について、ICP 発光分光分析法により微量金属元素を測定し、その分離状況を調べた。

2.4 ICP 発光分析法における測定条件の検討

各元素の濃度が 1 μg/ml (硝酸濃度：0.1 N) の溶液を用いて、高周波出力を 1.0~1.7 kW、観測高さを 8~20 mm、キャリアガス流量を 0.45~1.0 l/min に変化させて測定し、測定条件を調べた。

2.5 実際試料の分析

高純度化の出発原料として用いた中国産ニオブ及び室蘭工業大学で精製したニオブをふっ化水素酸と硝酸で溶解した後、イオン交換樹脂でマトリックスのニオブから分離した 20 種類の微量金属元素について、ICP 発光分光分析法で測定した。

表 1 微量金属元素の回収

| 元素 | 添加量10μg | | 添加量100μg | | 添加量1,000μg | |
|----|---------|-------|----------|-------|------------|-------|
| | 回収量μg | 回収率% | 回収量μg | 回収率% | 回収量μg | 回収率% |
| Mo | 10.26 | 102.6 | 98.2 | 98.2 | 1,014 | 101.4 |
| Bi | 9.83 | 98.3 | 98.7 | 98.7 | 1,007 | 100.7 |
| Zn | 9.97 | 99.7 | 97.5 | 97.5 | 984 | 98.4 |
| Cd | 9.78 | 97.8 | 98.1 | 98.1 | 983 | 98.3 |
| Pb | 9.89 | 98.9 | 99.7 | 99.7 | 948 | 94.8 |
| Ni | 10.65 | 106.5 | 97.9 | 97.9 | 1,010 | 101.0 |
| W | 9.73 | 97.3 | 100.7 | 100.7 | 1,043 | 104.3 |
| Sn | 9.92 | 99.2 | 103.8 | 103.8 | 1,023 | 102.3 |
| Fe | 10.28 | 102.8 | 101.1 | 101.1 | 1,079 | 107.9 |
| Co | 9.84 | 98.4 | 97.0 | 97.0 | 1,013 | 101.3 |
| Mn | 9.76 | 97.6 | 97.8 | 97.8 | 991 | 99.1 |
| Cr | 9.98 | 99.8 | 101.0 | 101.0 | 1,011 | 101.1 |
| Mg | 10.20 | 102.0 | 100.3 | 100.3 | 975 | 97.5 |
| V | 9.63 | 96.3 | 99.3 | 99.3 | 989 | 98.9 |
| Cu | 10.23 | 102.3 | 101.2 | 101.2 | 990 | 99.0 |
| Ti | 9.80 | 98.0 | 102.6 | 102.6 | 1,008 | 100.8 |
| Zr | 9.82 | 98.2 | 102.9 | 102.9 | 975 | 97.5 |
| Ca | 10.32 | 103.2 | 102.3 | 102.3 | 983 | 98.3 |
| Al | 10.16 | 101.6 | 102.2 | 102.2 | 972 | 97.2 |

3. 実験結果及び考察

3.1 イオン交換樹脂による微量金属元素の分離

3.1.1 イオン交換樹脂量の決定

一定量のイオン交換樹脂に吸着するニオブ量を知るとは、分離操作に必要なイオン交換樹脂の量を決定する上で必要なことである。そのため、イオン交換樹脂 10 g

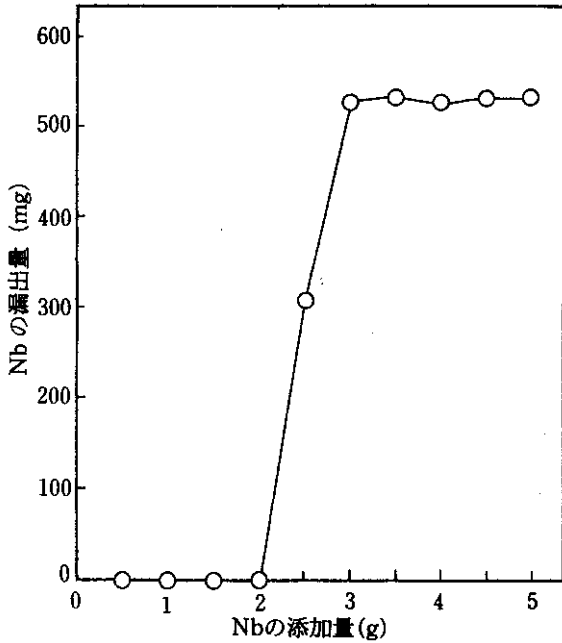


図1 ニオブの漏出曲線

を用いてニオブの漏出曲線を求めた。その結果を図1に示す。この図から、イオン交換樹脂10gは2gのニオブを吸着することが分かった。

今回の分析では1g以下の試料量を用いることが多いことから、以後の実験では、イオン交換樹脂量を10gに設定して行った。

3.1.2 溶離液Aによる微量金属元素の回収及びマトリックスのニオブの挙動

イオン交換樹脂法で、目的元素を溶離するためには溶離液の種類や濃度の選択が重要な因子とされている³⁾。

本実験ではJIS G 1328 フェロニオブ分析方法に用いられている溶離液について、高純度ニオブへの適用性を検討した。すなわち、ニオブ共存量0.5gにおいて、タンタルを除く19種類の微量金属元素について、添加量をそれぞれ10 μ g, 100 μ g, 1,000 μ gと変えた場合の溶離曲線を求めた。なお、けい素については、試料溶液の調製にふっ化水素酸を用いることから、けい素がけいふっ化水素酸として揮散する可能性があるため測定の対象外とした。その結果を図2~4に示す。図4の添加量1,000 μ gについてみると、その溶離パターンは3つの特徴的なパターンに分かれる。すなわち、溶離が階段状に進行するマグネシウム、カルシウム、アルミニウムのグループ、

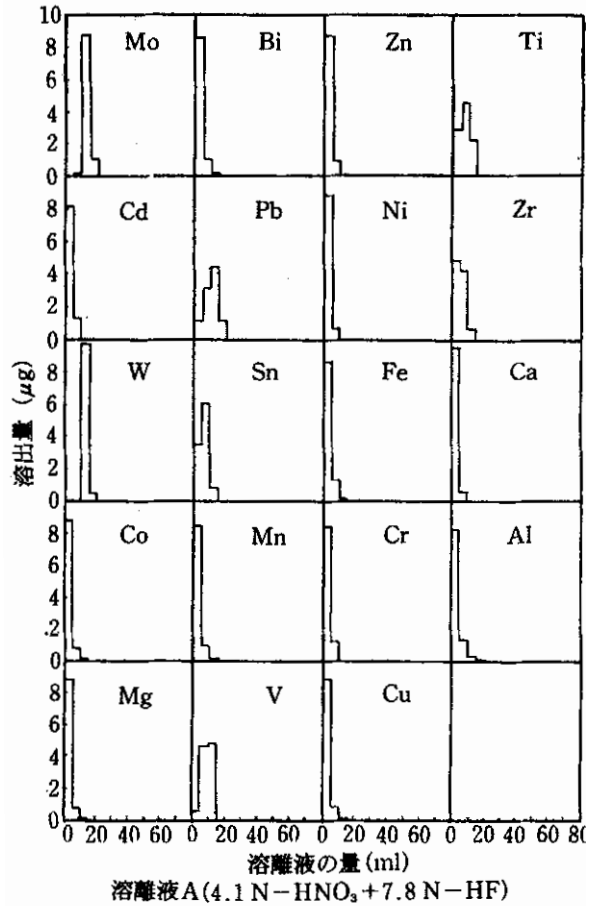


図2 溶離曲線 (添加量10 μ g)

溶離が比較的遅く開始するモリブデン、タングステン、鉛、錫、バナジウム、チタン、ジルコニウムのグループ、溶離が速く進行するカドミウム、コバルト、ビスマス、マンガン、亜鉛、ニッケル、鉄、クロム、銅のグループの3つに分類することができる。なお、カルシウム、マグネシウム、アルミニウムのグループは冶金学的に活性な金属に、モリブデン、タングステン、バナジウム、チタン、ジルコニウムのグループは高融点金属にそれぞれ帰属するが、その相関性については不明である。一方、図2, 3についてみると、その溶離パターンはカルシウム、マグネシウム、アルミニウムを除くと、ほとんど図4と同じであることが分かった。

また、溶離液の必要量をみると、カルシウム、マグネシウム、アルミニウムは1,000 μ gの添加量では溶離液45ml必要であるが、10 μ g及び100 μ gでは溶離液が15~20mlで十分であった。他の元素については、その添加量が10 μ g~1,000 μ gの範囲では、添加量に関係なく

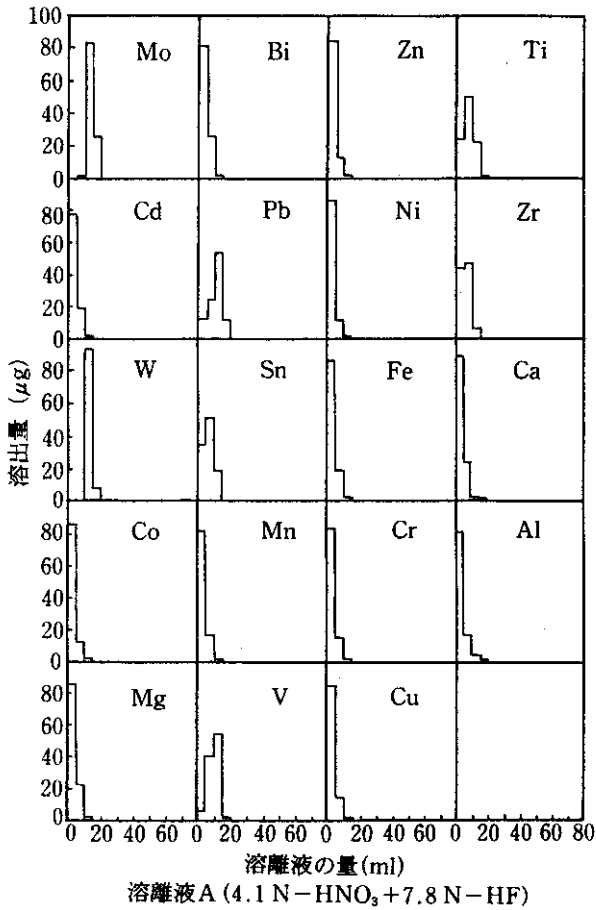


図3 溶離曲線 (添加量100 µg)

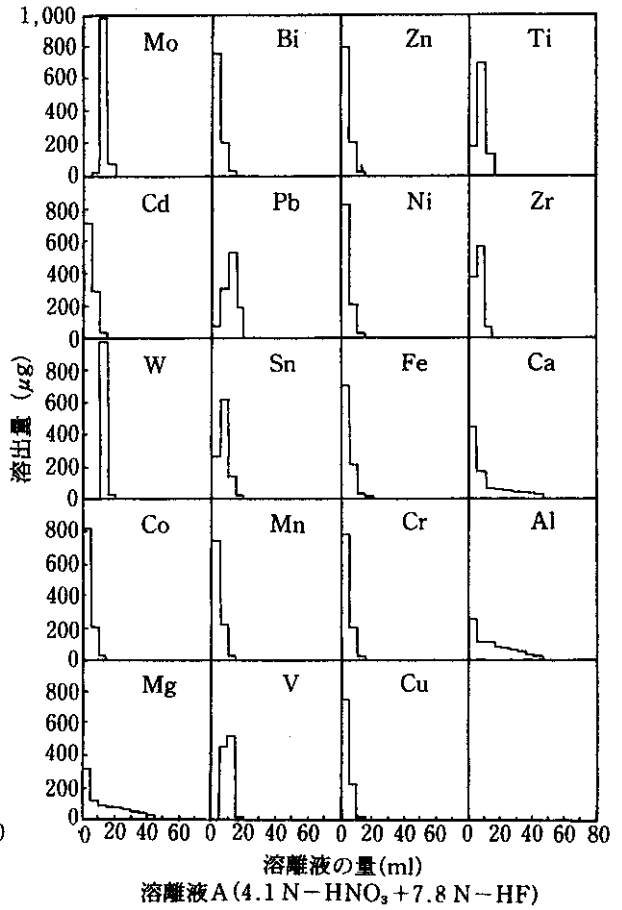


図4 溶離曲線 (添加量1,000 µg)

溶離液 15~20 ml で溶離が可能であった。以上の結果から、溶離液の必要量は 50 ml とした。

次に、微量元素元素の添加量を 10 µg, 100 µg, 1,000 µg と変えて溶離液量 50 ml を使用した場合の回収率を測定した。その結果を表 1 に示す。19 元素いずれについても添加量 10 µg, 100 µg, 1,000 µg において回収率が 97~108% とほぼ満足すべき結果が得られた。

更に、微量元素元素を溶離する際のマトリックスであるニオブの挙動を検討した。その結果を図 5 に示す。ニオブ共存量 0.5 g の場合は溶離液 80 ml 以上で、ニオブ共存量 1.0 g の場合は 40 ml 以上で、ニオブ共存量 2.0 g の場合は 10ml 以上でニオブの溶離がみられた。図 2~4 から、微量元素元素の多くは溶離液 15~20 ml で溶離することが明らかである。両者の結果から、ニオブ共存量 2.0 g の場合は溶離液 10 ml ですでにニオブの溶離が始まっており、このニオブ量ではニオブの混入が避けられないことから、10 g のイオン交換樹脂を使用する場

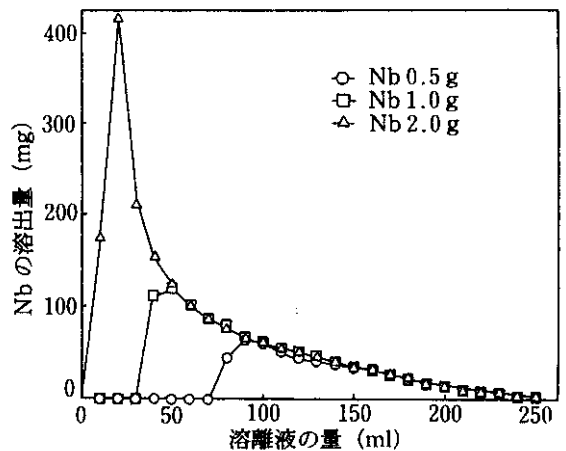


図5 溶離液A (4.1N-HNO₃+7.8N-HF)によるニオブの溶離

合はニオブのサンプリング量としては、1 g が上限と思われる。

3.1.3 溶離液Bによるニオブの溶離

溶離液Aで微量金属元素を溶離した後のイオン交換樹脂にはニオブとタンタルが吸着されている。このイオン交換樹脂について、JIS G 1328のフェロニオブの分析方法においてニオブの溶離に使用されている溶離液Bを用いて、ニオブ共存量0.5g及び1.0gの場合のニオブの溶離を検討した。その結果を図6に示す。ニオブ共存量0.5g及び1.0gいずれの場合もほぼ同じ傾向を示した。すなわち、溶離液の量が10mlより急速に溶離が増大し、30mlで最高になり、50mlで完全に溶離が終了した。以上の結果よりニオブの溶離に必要な溶離液の量はニオブ共存量に関係なく50mlであることが分かった。

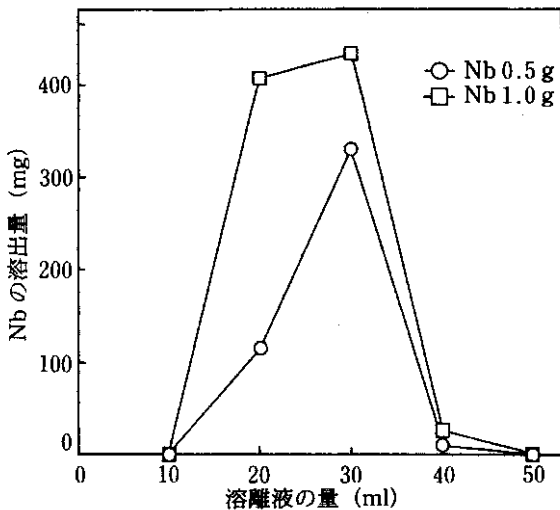


図6 溶離液B(4.1N-HNO₃+0.97N-HF)によるニオブの溶離

3.1.4 硝酸-ふっ化水素酸系溶離液によるタンタルの溶離

JIS G 1328 フェロニオブ分析方法ではタンタルの溶離液にアンモニウム塩を用いているが、一般的に、塩はその中に含まれている不純物濃度が高く分析値の誤差を招きやすく、また、ICP 発光分析法では塩濃度が高いとネプライザーの目詰まりの心配がある等のため塩の使用は好ましくないとされている⁴⁾。そこで、これらの欠点を改善するためにタンタルの溶離に酸の溶離液について検討した。E. A. Huff⁵⁾はタンタルは12N硝酸+5Nふっ化水素酸で溶離できることを報告しているが、その詳細については検討されていない。このようなことから、硝酸-ふっ化水素酸系の溶離液を用いて添加量100μgのタンタルについて溶離を検討した。図7はタンタルの溶

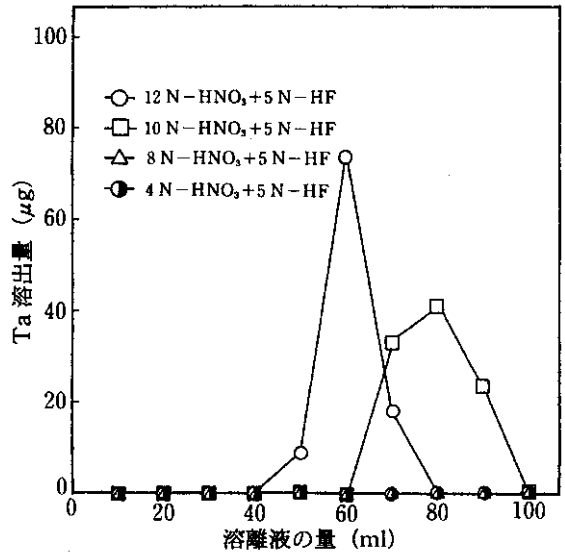


図7 タンタルの溶離に及ぼす硝酸濃度の影響

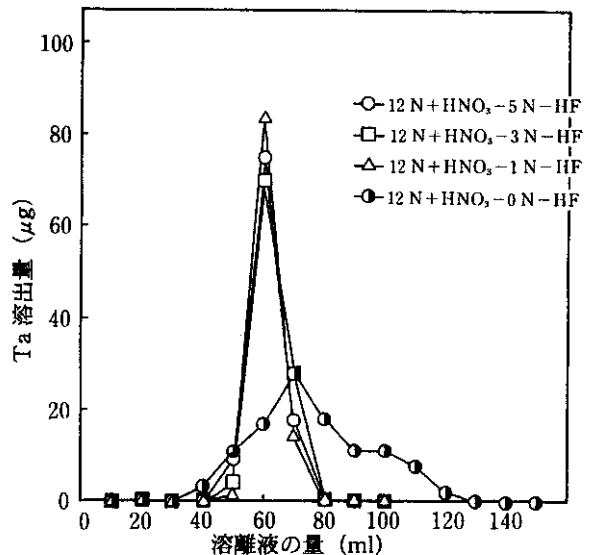


図8 タンタルの溶離に及ぼすふっ化水素酸濃度の影響

離に及ぼす硝酸濃度の影響を示したものである。10N硝酸以上でタンタルの溶離がみられ、10N硝酸では70~90mlで溶離するのに対し、12N硝酸では50~70mlで溶離し、溶離が速まる。図8はタンタルの溶離に及ぼすふっ化水素酸濃度の影響を示したものである。ふっ化水素酸が1N以上含まれていると溶離液の量が80mlで溶離が完了するが、ふっ化水素酸が含まれていないと溶離液の量が130mlも必要とし、溶離が遅くなる傾向にある。以上の結果から、タンタルの溶離には硝酸濃度が12N、ふっ化水素酸濃度は3Nが適正な条件であることが分

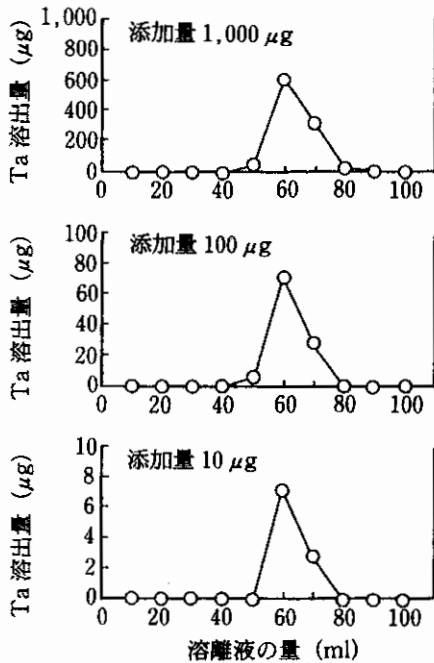


図9 タンタル添加量異なる場合のタンタルの溶離

かった。

次に、この組成の溶離液を用いてタンタル添加量を変えた場合の溶離を検討した。その結果を図9に示す。

タンタルの溶離速度はその添加量にほとんど左右されずに、40~50 mlで開始し、60 mlで最高となり、80~90 mlで完了することが分かった。

3.1.5 イオン交換樹脂による分析フローシート

これまでの結果から確立したイオン交換分離のフローシートを図10に示す。

分析方法は次の通りである。試料0.5gをテフロン製ビーカ(200 ml)に秤り取り、ふっ化水素酸8 ml及び硝酸(1+1) 2 mlを加え、穏やかに加熱分解した後、陰イオン交換カラムに通す。次に溶離液A 50 mlをカラムに通し、溶出液をテフロンビーカ(200 ml)に受け、続いて溶離液B 50 mlをカラムに通し、分析の対象でないニオブを分離除去する。更に、12 N硝酸+3 Nふっ化水素酸溶離液を100 ml通し溶出液をテフロンビーカ(200 ml)に受ける。溶離液Aで得た溶出液は蒸発乾固した後硝酸(1+1) 2 mlに溶解して、50 mlメスフラスコに定容する。また、12 N硝酸+3 Nふっ化水素酸溶離液で

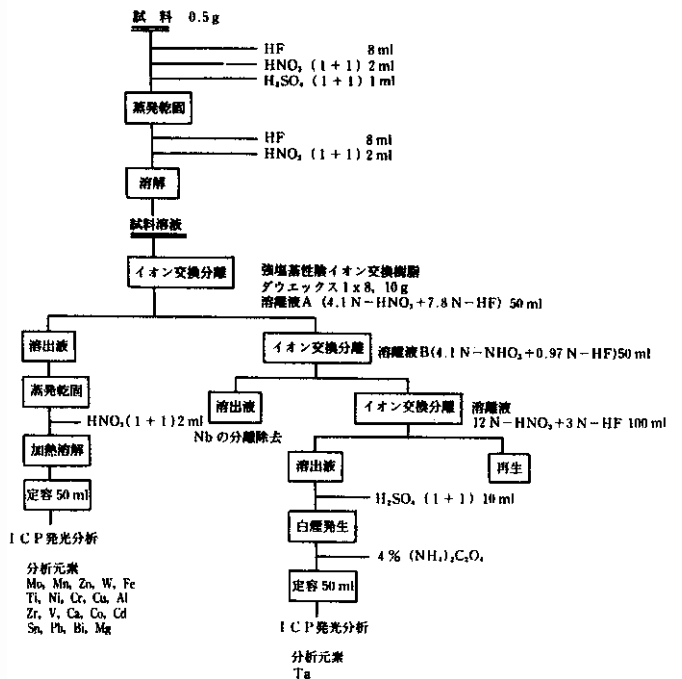


図10 確立した分析フローシート

得た溶出液は硫酸(1+1) 10 mlを加えた後、硫酸白煙が発生するまで加熱し、4%しゅう酸アンモニウムで50 mlメスフラスコに定容する。これらの試料溶液についてICP発光分析法により微量金属元素の分析を行った。

3.2 ICP発光分析法における測定条件の検討

3.2.1 検出限界の測定

昨年度はニオブの分光干渉のある測定元素の波長については検出限界の測定は行えなかったが、今年度はイオン交換樹脂によりニオブを分離除去したため、強度の強い順の3本の波長のいずれもが使用できるようになった。そのため、再度、検出限界を求めた。その結果を表2に示す。

表中、固体試料中の検出限界は、昨年度と同様に試料0.5gに対してのものである。

なお、微量金属元素の測定には、3本の波長の内、最高感度を示す波長を用いた。

3.2.2 最適測定条件の検討

昨年度はタンタル、亜鉛、モリブデン、鉄、タングステン5元素について測定条件を検討し、共通の最適条

表 2 各元素の検出限界

| 元素 | 測定波長 (nm) | 検 出 限 界 | | 元素 | 測定波長 (nm) | 検 出 限 界 | |
|----|--------------|-------------------------|------------------------|----|--------------|-------------------------|------------------------|
| | | 溶液中($\mu\text{g/ml}$) | 試料中($\mu\text{g/g}$) | | | 溶液中($\mu\text{g/ml}$) | 試料中($\mu\text{g/g}$) |
| Ta | II226.230 | 0.016 | 3 | Zn | I 213.856 | 0.007 | 1 |
| | II240.063 | 0.013 | 3 | | II202.548 | 0.005 | 1 |
| | II268.517 | 0.011 | 2 | | II206.200 | 0.005 | 1 |
| Fe | II238.204 | 0.009 | 2 | V | II310.230 | 0.005 | 1 |
| | II239.562 | 0.009 | 2 | | II292.402 | 0.004 | 0.8 |
| | II259.940 | 0.007 | 1 | | II311.071 | 0.007 | 1 |
| W | II207.911 | 0.011 | 2 | Ca | II393.366 | 0.003 | 0.6 |
| | II224.875 | 0.013 | 3 | | II396.847 | 0.007 | 1 |
| | II218.935 | 0.051 | 10 | | II317.933 | 0.010 | 2 |
| Mo | II202.036 | 0.010 | 2 | Co | II238.892 | 0.001 | 0.2 |
| | II203.844 | 0.018 | 4 | | II228.616 | 0.002 | 0.4 |
| | II204.598 | 0.014 | 3 | | II237.862 | 0.002 | 0.4 |
| Ti | II334.941 | 0.004 | 0.8 | Cd | II214.438 | 0.005 | 1 |
| | II336.121 | 0.008 | 2 | | II228.802 | 0.002 | 0.4 |
| | II323.452 | 0.008 | 2 | | II226.502 | 0.002 | 0.4 |
| Ni | II221.647 | 0.006 | 1 | Sn | II189.989 | 0.008 | 2 |
| | I 232.003 | 0.014 | 3 | | I 235.484 | 0.058 | 12 |
| | II231.604 | 0.010 | 2 | | I 242.949 | 0.034 | 7 |
| Cr | II205.552 | 0.012 | 2 | Pb | II220.353 | 0.011 | 2 |
| | II206.149 | 0.011 | 2 | | I 216.999 | 0.034 | 7 |
| | II267.716 | 0.018 | 4 | | I 261.418 | 0.043 | 9 |
| Mn | II257.610 | 0.002 | 0.4 | Mg | II279.553 | 0.0003 | 0.1 |
| | II259.373 | 0.004 | 0.8 | | II280.270 | 0.0004 | 0.1 |
| | II260.569 | 0.004 | 0.8 | | I 285.213 | 0.0010 | 0.2 |
| Cu | I 324.754 | 0.005 | 1 | Zr | II343.823 | 0.005 | 1 |
| | II224.700 | 0.005 | 1 | | II339.198 | 0.002 | 0.4 |
| | I 327.396 | 0.010 | 2 | | II257.139 | 0.003 | 0.6 |
| Al | I 396.152 | 0.010 | 2 | Bi | I 223.061 | 0.018 | 4 |
| | I 237.312 | 0.031 | 6 | | I 222.825 | 0.043 | 9 |
| | I 308.215 | 0.016 | 3 | | I 206.170 | 0.003 | 0.6 |

I : 中性原子線 II : イオン線

※ 試料0.5g に対する検出限界

件を見いだした。今年度は残りの15元素について最適条件を検討した。

検討項目は、検出限界を支配するS/B比に対する高周波出力、観測高さ、キャリアガス流量である。

各元素の測定波長は3.2.1の検討結果からチタンは334.941nm、ニッケルは221.647nm、クロムは206.149nm、マンガンは257.610nm、銅は324.754nm、アルミニウムは396.152nm、バナジウムは292.402nm、カルシウムは393.366nm、コバルトは238.892nm、カドミウム

は228.802nm、錫は189.989nm、鉛は220.353nm、マグネシウムは279.553nm、ジルコニウムは339.198nm、ビスマスは206.170nmを用いて測定した。

これらパラメータによる各元素のS/B比の変化を図11~19に示す。

図11~13に高周波出力の影響を示す。

鉛、マグネシウム、コバルト、カドミウム、ジルコニウム、マンガンは1.0~1.3kWで、ビスマス、ニッケル、クロムは1.1~1.4kWでS/B比が0.8以上になる。ア

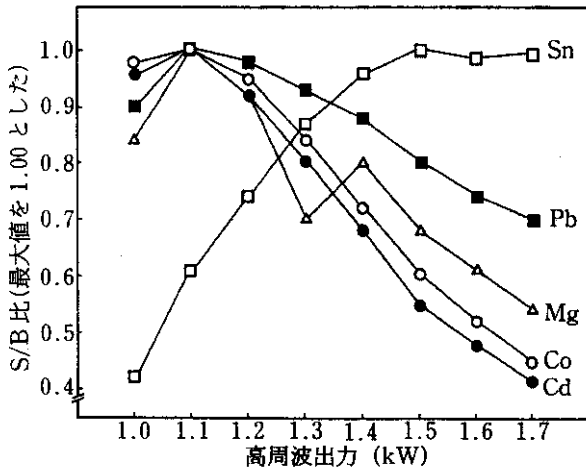


図11 S/B比に及ぼす高周波出力の影響(1)

ルミニウム, 銅, チタン, カルシウム, バナジウムは高周波出力が大きくなるにしたがいS/B比は直線的に減少し, 1.0~1.3 kWでS/B比が0.4以上になる。錫は高周波出力が大きくなるにしたがいS/B比は増加し, 1.3~1.7 kWでS/B比が0.8以上になる。

一般的に, 高周波出力が低いと発光強度が弱く, 高いと発光強度が強くなるがS/B比は悪くなる傾向にある。そのため, 測定元素に対する最適な高周波出力は発光強度とS/B比の両者から求めるべきものである。以上の結果から総合的に判断して, 15元素に対する共通的な適正高周波出力は1.3 kWとした。

図14~16に観測高さの影響を示す。

マグネシウム, コバルト, カドミウム, 鉛, 錫, マンガン, ビスマス, クロム, ニッケルについては, 8~12

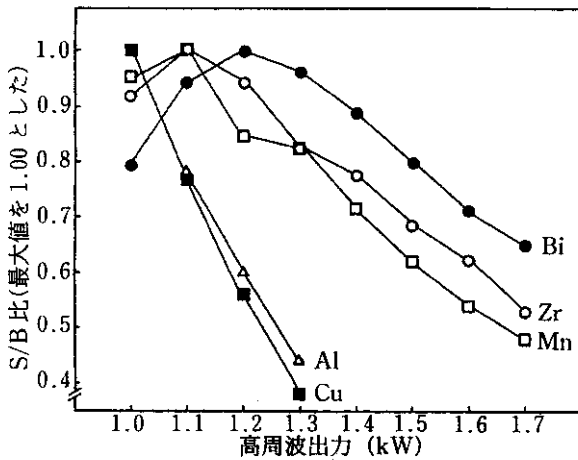


図12 S/B比に及ぼす高周波出力の影響(2)

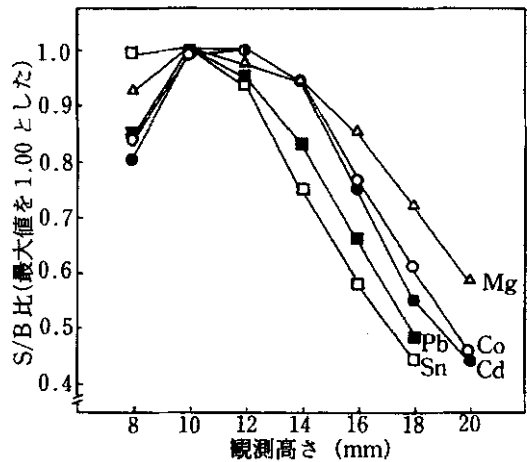


図14 S/B比に及ぼす観測高さの影響(1)

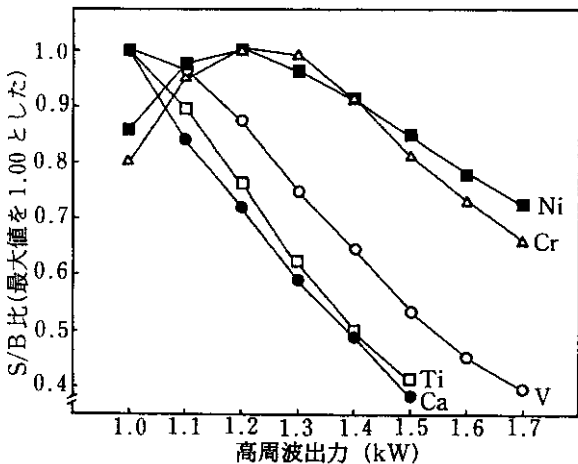


図13 S/B比に及ぼす高周波出力の影響(3)

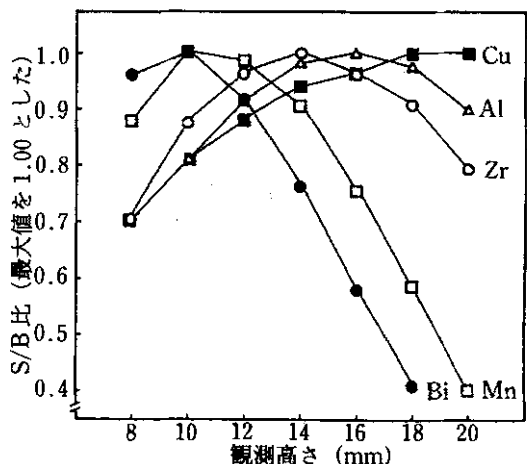


図15 S/B比に及ぼす観測高さの影響(2)

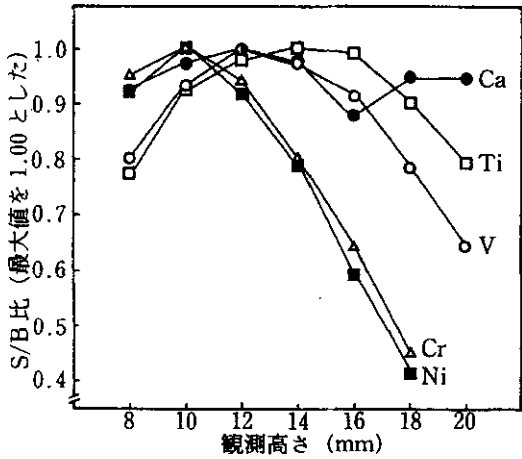


図16 S/B比に及ぼす観測高さの影響(3)

mmで、アルミニウム、ジルコニウム、カルシウム、チタン、バナジウムは12~16mmで、銅は10~20mmでS/B比が0.8以上になる。以上の結果から総合的に判断して、15元素に対する共通的な適正観測高さは12mmとした。

図17~19にキャリアガス流量の影響を示す。

銅は0.45~0.60 l/minでS/B比が0.8以上に、鉛、ビスマス、クロム、ニッケルは0.55~0.70 l/minでS/B比が0.8以上に、コバルト、カドミウム、マンガン、バナジウムは0.60~0.80 l/minでS/B比が0.8以上、マグネシウム、ジルコニウム、チタンは0.60~0.90 l/minでS/B比が0.7以上、銅、カルシウムは0.60~1.00 l/minでS/B比が0.5以上、アルミニウムは0.6~1.00 l/minでS/B比が0.4以上になる。以上結果から総合的に判断

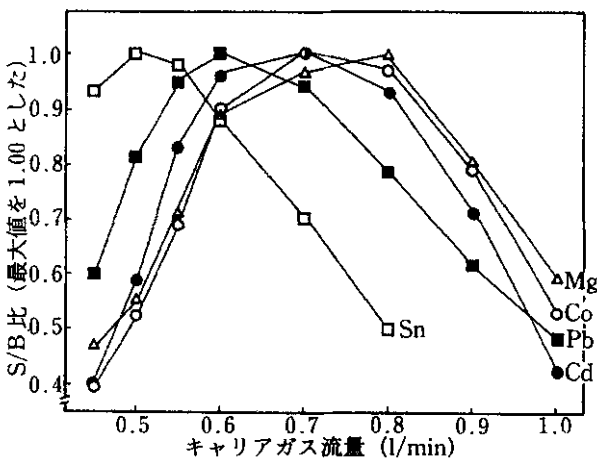


図17 S/B比に及ぼすキャリアガス流量の影響(1)

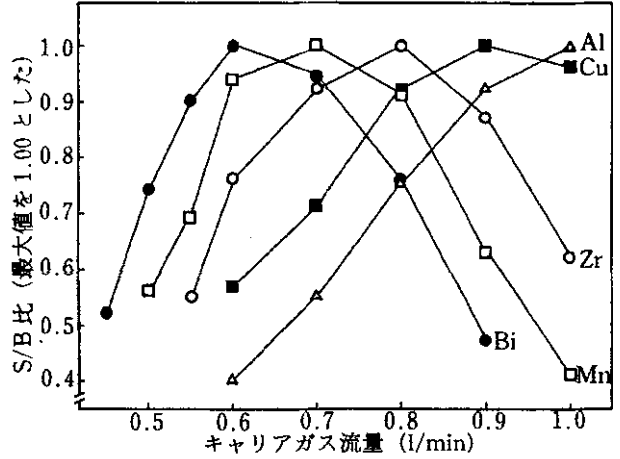


図18 S/B比に及ぼすキャリアガス流量の影響(2)

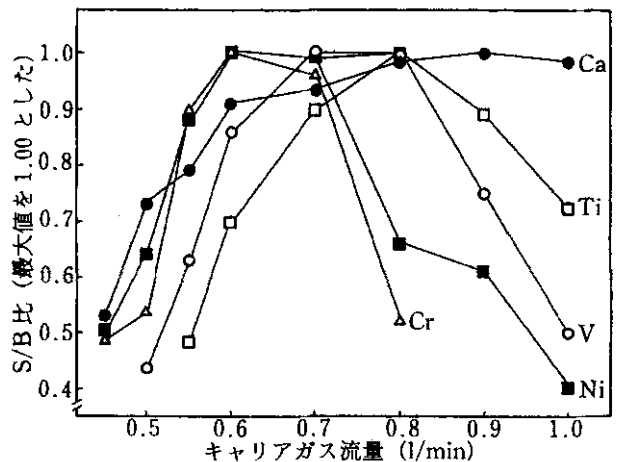


図19 S/B比に及ぼすキャリアガス流量の影響(3)

して、15元素に対する共通的な適正キャリアガス流量は0.60 l/minとした。

表3 最適測定条件

| | |
|--------|-----------|
| 高周波出力 | 1.3kW |
| 観測高さ | 12mm |
| キャリアガス | 0.60l/min |

以上の実験で得られた最適測定条件を表3で示す。

3.3 実際試料の分析

以上のイオン交換分離及びICP測定条件の検討結果に基づいて、高純度化の出発原料として用いた中国産二

表4 金属ニオブの分析結果

| 元素 | 中国産ニオブ(μg/g) |
|----|--------------|
| Ta | 1600 |
| Mo | 16.6 |
| Zn | <5 |
| W | 56.2 |
| Fe | 35.4 |
| Cr | <11 |
| Bi | <3 |
| Pb | <11 |
| Ni | <6 |
| Cd | <2 |
| Co | <1 |
| Sn | <8 |
| Mn | <2 |
| Mg | 0.37 |
| V | <4 |
| Cu | <5 |
| Ti | <4 |
| Zr | 1.68 |
| Ca | <3 |
| Al | 3.70 |

オブ及び室蘭工業大学で精製したニオブについて、微量金属元素を定量した。

その内、中国産ニオブの分析結果を表4に示す。

タンタル、モリブデン、タングステン、鉄、マグネシウム、ジルコニウム、アルミニウムについては、本法により定量可能であったが、その他の元素はいずれも定量下限以下であった。なお、前報¹⁾で述べたように、一般的に定量下限は検出下限の5倍の値と言われていることから、表4においても表2に示した検出下限を基に、定量下限を算出した。また、室蘭工業大学で精製したニオブの分析値の中には本法の分析法では定量下限以下の元素もいくつかみられた。

以上のように、中国産ニオブ及びより高純度化された精製ニオブに対して、今年度検討したイオン交換樹脂-ICP発光分析法では感度不足の元素もみられた。そこで、来年度はイオン交換樹脂-ICP発光分析法による微量元素分析の高感度化及びICP発光分析法では高感度分析が期待できない元素については、フレームレス原子吸光法を中心に分析法を検討する予定である。

4. まとめ

ICP発光分析法によニオブ中の微量元素元素を直接定量する場合に、分光干渉のため測定不可能な元素やその他の元素も含めて20元素を対象として、イオン交換樹

脂による分離及び測定条件について検討した結果は、次のように要約される。

- 1) 塩基性陰イオン交換樹脂ダウエックス1x8 10gを使用することにより、溶離液A(4.1N硝酸+7.8Nふっ化水素酸)50mlでモリブデン、ビスマス、亜鉛、カドミウム、鉛、ニッケル、タングステン、錫、鉄、コバルト、マンガン、クロム、マグネシウム、バナジウム、銅、チタン、ジルコニウム、カルシウム、アルミニウムが回収率95~108%で溶離し、溶離液B(4.1N硝酸+0.97Nふっ化水素酸)50mlでニオブが完全に分離除去が可能であり、12N硝酸+3Nふっ化水素酸100mlでタンタルが回収率100%で溶離できることが明らかとなった。
- 2) 金属ニオブ中の20の微量金属元素の内、昨年度検討していない15の元素について、高周波出力、観測高さ及びキャリアガスのパラメータを検討した結果、最適測定条件は高周波出力が1.3kW、観測高さが12mm、キャリアガス流量が0.60ml/minであることが分かった。
- 3) 高純度化の出発原料として用いた中国産ニオブ中のタンタル、モリブデン、タングステン、鉄、マグネシウム、ジルコニウム、アルミニウムについては、本法により定量可能であったが、その他の元素はいずれも定量下限以下であった。

以上、今年度は中国産ニオブを対象として、主に、イオン交換分離法を検討したが、来年度は、より高純度化された金属ニオブ中の微量元素元素の分析について本分析法の適用性を検討するとともにICP発光分析法では高感度分析が期待できない元素についてフレームレス原子吸光法等で検討する予定である。

引用文献

- 1) 作田庸一, 高野明富, 高橋 徹, 富田恵一; 北海道立工業試験場報告, No 289, 13 (1990)
- 2) Noriko Fudagawa, Masaaki Kubota; Analyst, 115, 1185 (1990)
- 3) 深沢 力; 分析化学, 22, 453 (1973)
- 4) Muneyuki Kohri, Osamu Kujirai, Kei Yamada, Haruno Okochi; Analytical sciences, 4, 293 (1988)
- 5) Edmund A. Huff; Anal. Chem., 36, 1921 (1964)