

レアメタルの高純度化及び利用技術に関する研究 (第3報)

—イオン交換分離による高純度ニオブ中の微量金属不純物元素の高感度分析法—

高野明富, 高橋 徹, 富田恵一, 作田庸一

Refining and Utilizing Technology of Rare Metals (Part III)

-Microanalysis of Metal Impurities in High Purity Niobium by Ion Exchange Method-

Aketomi TAKANO, Toru TAKAHASHI
Keiichi TOMITA, Youichi SAKUTA

抄 録

高純度ニオブ中の20種類の微量金属元素を高感度に分析することを目的として、イオン交換樹脂を増加して試料量を多くする方法及び高感度分析が期待できるフレイムレス原子吸光法を用いる方法について検討した。その結果、塩基性陰イオン交換樹脂(ダウエックス1 x 8)の使用量を50gと昨年度の5倍量に増加した場合も、樹脂に吸着した金属イオンは、硝酸一ふっ化水素酸系の3種類の溶離液を用いることにより、測定元素とマトリックスのニオブを分離することができた。このことから、試料量を2.5gまで増やすことができ、定量下限を1/5に下げることが可能となった。さらに、高純度ニオブ中の20種類の微量金属元素の中から10元素について、フレイムレス原子吸光分析法における共存元素の影響及び検出限界を測定した。

これらの結果から、イオン交換分離後、ICP発光分光分析法とフレイムレス原子吸光分析法を併用することにより、99.99%の高純度ニオブの分析評価が可能であることを明らかにした。

1. はじめに

平成元年度は、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発光分光分析法により直接定量する方法について検討した。その結果、測定対象とした20元素の内、タンタル、鉄、タングステン、モリブデン、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16元素は感度の高い3本の発光線のうち、いずれかを使用することにより、ニオブの分光干渉を受けずに測定できることを明らかにした¹⁾。

平成2年度は、上記以外の元素でニオブの分光干渉を受ける銅、鉛、アルミニウム及びビスマス、更に最高感度の発光線を使用できなかった元素を対象に、ニオブの分光干渉を除去した高感度分析法について検討した。このようなニオブの分光干渉を避ける方法として、イオン交換分離法を用いて、ニオブを分離除去した溶液について、ICP発光分光分析法により20元素を分析する方法を確立した。この方法を高純度化の出発原料として用いた中国産ニオブの分析に適用した結果、定量下限以下の元素が20元素中13元素みられた²⁾。

このような背景から、今年度は、ニオブ中に含有する微量金属元素の定量下限の向上を目的として、イオン交

換樹脂を増加することにより、試料量を多く秤り取る方法及び ICP 発光分光分析法よりもフレームレス原子吸光分析法での高感度分析が期待できる元素については、フレームレス原子吸光分析法による測定条件を検討した。その結果、高感度分析法を確立したので報告する。

2. 実験方法

2.1 装置及び試薬

20 種類の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 発光分光分析装置 SPS 1200 AR を使用した。

20 種類の微量金属元素の内、鉄、ビスマス、カドミウム、鉛、ニッケル、コバルト、マンガン、クロム、銅、モリブデンの測定には、Varian Instruments Ltd (株)製 AA-475 型原子吸光分析装置を使用し、原子化部にはグラファイトチューブアトマイザー GTA-95 型を使用した。バックグラウンドの補正には、重水素放電ランプを使用した。

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 (0.5mmφ, 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、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 G1328 フェロニオブの分析方法にしたがって調製した。すなわち、溶離液 A は硝酸 308ml とふっ化水素酸 296ml を 1l 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 308ml とふっ化水素酸 37ml を 1l 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 2.5g に対し、ふっ化水素酸 40ml と硝酸 (1 + 1) 10ml を加え加熱溶解後、蒸発乾固した。引き続いて、乾固物が熱いうちに、ふっ化水素酸 8ml と硝酸 (1 + 1) 2ml を加え、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の試料溶液に 20 種類の微量金属元素をそれぞれ 100 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 50g 用い、長さ 330mm、内径 20mm 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約 1.8ml/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 を 10~100ml 通した。続いて、溶離液 B を 10~200ml 通してニオブを分離除去した後、12N 硝酸と 3N ふっ化水素酸の溶離液 20~500ml 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 フレームレス原子吸光分析法における共存元素の影響の検討

フレームレス原子吸光分析法により高感度分析が期待できる 10 種類の測定元素に対して、18 種類の共存元素を 1,000ng/ml 濃度でそれぞれ単独及び混合して添加した場合の共存元素の影響を検討した。

また、フレームレス原子吸光分析法における乾燥、灰化、原子化温度及び中空陰極ランプの電流値等の測定条件は実験に使用したバリアン GTA-95 に付属のマニュアルに記載されている条件に準じた。その測定条件を表 1 に示す。なお、吸光度の測定に際しては、重水素放電ランプでバックグラウンドの補正を行った。また、測光方式にはダブルビーム方式を用いた。

表 1 測定条件

元 素	ランプ電流 (mA)	波 長 (nm)	原子化温度 (℃)
Fe	6	248.3	2,300
Bi	8	223.1	2,000
Cd	4	228.8	1,800
Pb	6	217.0	2,000
Ni	4	232.0	2,400
Co	10	240.7	2,300
Mn	5	279.5	2,400
Cr	5	357.9	2,500
Cu	4	324.8	2,300
Mo	10	313.3	2,650

注 1) 各元素とも、スリット幅は 0.5 nm、乾燥温度は 90℃、灰化温度は 120℃ とした。

注 2) 試料注入量は 20 μl とした。

2.5 実際試料の分析

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、イオン交換分離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、その内、10 元素についてフレームレス原子吸光分析法で測定した。

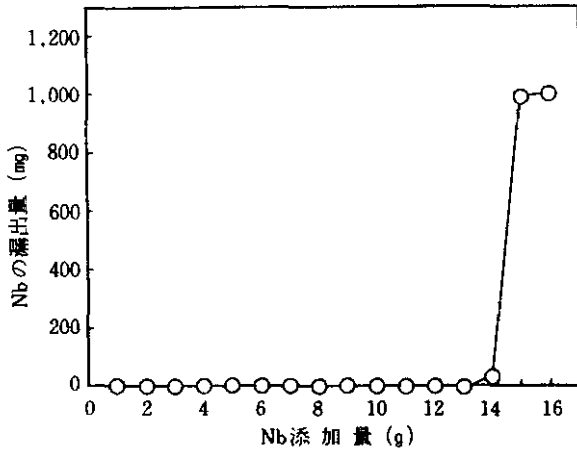


図1 ニオブの漏出曲線

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 ニオブの漏出曲線

昨年度の検討結果に基づいて、5 倍程度の感度向上を目的として、イオン交換樹脂ダウエックス 1x8 を 50g に増加した時の漏出曲線を測定した。その結果を図 1 に示す。

この図から、イオン交換樹脂 50g は 13g までのニオブを吸着することが分かった。

3.1.2 溶離液 A による微量金属元素の溶離及びマトリックスニオブの挙動

ニオブ秤り取り量 2.5g 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 100 μg とした場合の溶離液 A による溶離曲線を求めた。その結果を図 2 に示す。

亜鉛、ニッケル、コバルト、クロムが溶離液 A40ml で、ビスマス、カドミウム、マンガン、アルミニウム、マグネシウム、銅が 50ml で、タングステン、錫、鉄、

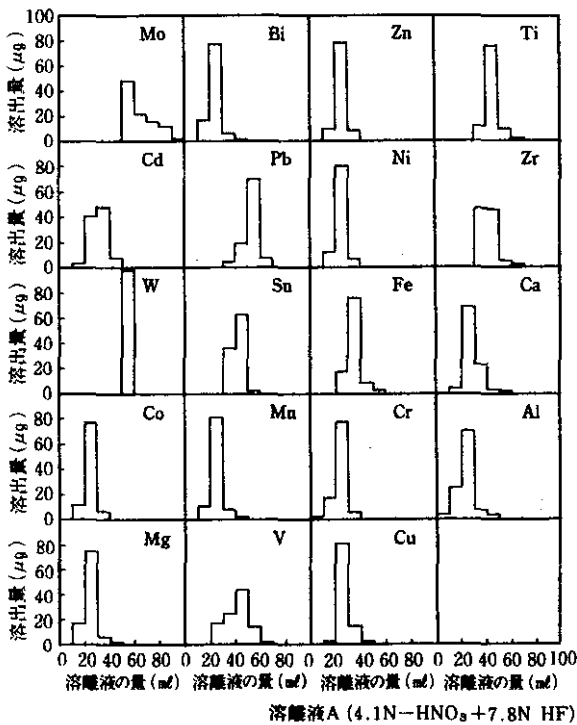


図2 溶離曲線 (添加量 100 μg)

表2 微量元素の回収

元 素	添加量 100 μg	
	回収量 μg	回収率 %
Mo	97.6	97.6
Bi	102.5	102.5
Zn	97.8	97.8
Cd	100.8	100.8
Pb	101.0	101.0
Ni	99.4	99.4
W	99.2	99.2
Sn	100.3	100.3
Fe	103.0	103.0
Co	97.6	97.6
Mn	99.5	99.5
Cr	102.7	102.7
Mg	97.8	97.8
V	100.2	100.2
Cu	98.6	98.6
Ti	100.3	100.3
Zr	102.9	102.9
Ca	97.1	97.1
Al	102.4	102.4

カルシウムが 60ml で、モリブデンが 100ml で完全に溶離することが分かった。以上のことから、全ての元素を溶離させるための溶離液 A の必要量は 100ml であることが分かった。

また、溶離液 A100ml を使用した時のそれぞれの元素の回収率を測定した。その結果を表 2 に示す。19 元素いづれについても回収率が 97 ~ 103% と満足すべき結果が得られた。

さらに、微量金属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 3 に示す。ニオブ秤り取り量 2.5g の場合は溶離液 A300ml 以上で、5.0g の場合は 140ml 以上で、10.0g の場合は 30ml 以上でニオブの溶離がみられた。図 2 から明らかなように、微量金属元素は溶離液 A100ml 以下で溶離する。この結果から、ニオブ秤り取り量 10g の場合は溶離液 A30ml で既にニオブの溶離が開始され、このニオブ秤り取り量ではニオブの微量金属元素への混入が避けられないことが分かった。したがって、50g のイオン交換樹脂を使用した場合はニオブ秤り取り量は 5g が上限と考えられる。

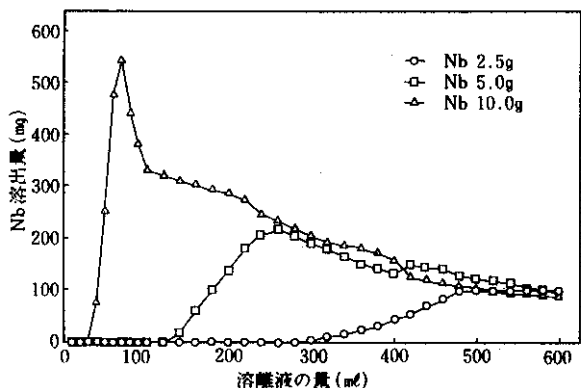


図 3 溶離液 A (4.1N-HNO₃+7.8N-HF) によるニオブの溶離

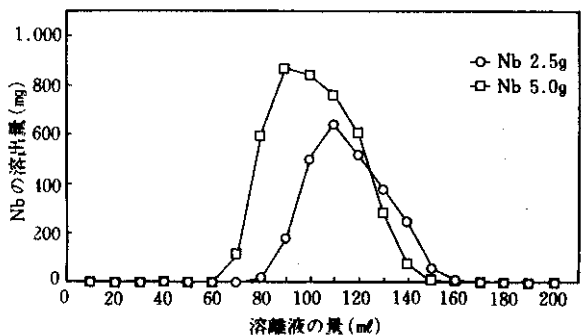


図 4 溶離液 B (4.1N-HNO₃+0.97N-HF) によるニオブの溶離

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溶離液 B を用いて、ニオブ秤り取り量 2.5g 及び 5.0g の場合のニオブの溶離を検討した。その結果を図 4 に示す。ニオブ 2.5g の場合は溶離液が 70ml より溶離が開始され、170ml で完了する。また、ニオブ 5.0g の場合は、ニオブ 2.5g と類似の傾向にあり、60ml で溶離が開始され 160ml で完了する。

以上の結果より、ニオブの溶離に必要な溶離液 B の量はニオブ 2.5g 及び 5.0g の場合 160 ~ 170ml であることが分かった。以後の実験では確実性を見込んで溶離液 B は 200ml 通した。

3.1.4 硝酸-ふっ化水素系溶離液によるタンタルの溶離

昨年度検討して良好な結果が得られた 12N 硝酸と 3 N ふっ化水素酸を用いて、タンタルの添加量が 100 μg における溶離曲線を求めた。その結果を図 5 に示す。タンタルは溶離液量が 300ml より溶離が開始され、460ml で完了する。

以上の結果より、タンタルの溶離に必要な溶離液量は 500ml であることが分かった。なお、この溶離液量 500 ml でのタンタルの回収率は 100.3% と満足できるものであった。

3.1.5 イオン交換分離フローシート

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 6 に示す。

操作手順は次の通りである。試料 2.5g をテフロン製ビーカー (容量 300ml) に秤り取り、ふっ化水素酸 40ml

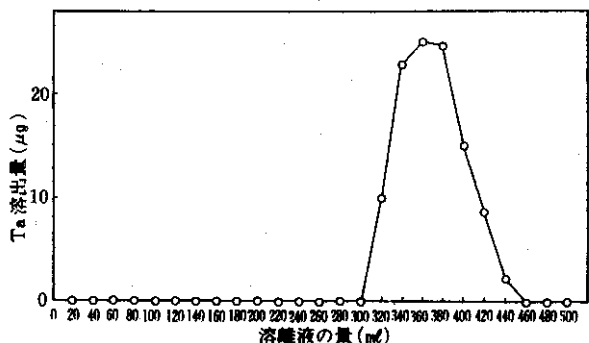


図 5 12N-HNO₃ + 3N-HF 溶離液によるタンタルの溶離

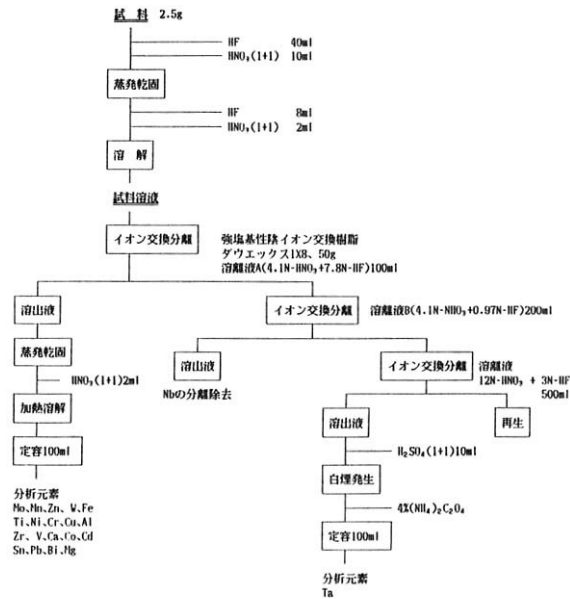


図6 確立したイオン交換分離フローシート

を加えた後、硝酸(1+1)10mlを徐々に加え、穏やかに溶解した後、蒸発乾固する。引き続き、乾固物が熱いうちに、ふっ化水素酸8ml及び硝酸(1+1)2mlを加え溶解し、放冷する。これをイオン交換カラムに通し、マトリックスのニオブと微量金属元素を吸着する。次に溶離液A100mlをカラムに通し、微量金属元素を含有する溶出液をテフロンビーカー(容量200ml)に受け、続いて、溶離液B200mlをカラムに通し、ニオブを含有する溶出液をテフロンビーカー(容量200ml)に受ける。この段階で、分析の対象でないニオブは分離除去される。さらに、12N硝酸と3Nふっ化水素酸の溶離液を500ml通し、タンタルを含有する溶出液をテフロンビーカー(容量500ml)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)2mlに溶解して、100mlのメスフラスコに定容する。また12N硝酸と3Nふっ化水素酸で得た溶出液は硫酸(1+1)10ml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50mlに定容する。これらの試料溶液についてICP発光分光分析法及びフレームレス原子吸光分析法により微量金属元素の分析を行った。

3.2 フレームレス原子吸光分析法における測定条件の検討

3.2.1 測定元素の選定理由

これまでICP発光分光分析法により測定の対象とした20元素の中から、フレームレス原子吸光分析法での高感度分析が期待できる元素として、鉄、ビスマス、カドミウム、鉛、ニッケル、コバルト、マンガン、クロム、銅、モリブデンの10元素を選定した。なお、タンタル、タングステン、ジルコニウム、バナジウムについては、いずれも高融点金属のため、原子化されにくく、フレームレス原子吸光分析法での高感度測定が非常に困難なため、測定の対象外とした。また、亜鉛、カルシウム、マグネシウムは環境中に比較的多い元素で、しかも、測定感度が非常に高いため、現状の実験室では空試験値の制御が難しく、正確な結果が得られにくいことから、対象外とした。

3.2.2 検量線の作成

前述の10元素について、検量線を作成した。その結果を図7～16に示す。モリブデン、鉛の検量線は直線性を示したが、その他の元素は濃度が高くなるにしたがい、若干、放物線状に曲りを示した。その中でも、コバルト、鉄、ニッケルは曲りの程度が著しかった。以上の結果から、それぞれの元素の適正な測定濃度範囲はビスマスが0～80ng/ml、カドミウムが0～2ng/ml、コバルトが0～40ng/ml、クロムが0～10ng/ml、銅が0～20ng/ml、鉄が0～20ng/ml、マンガンが0～5ng/ml、モリブデンが0～30ng/ml、ニッケルが0～50ng/ml、鉛が0～20ng/mlであることが分かった。これらの元素の内、数ng/mlの微量濃度の領域まで測定できる元素として、カドミウム、マンガンが、これに対して、微量濃度での測定が困難な元素として、ビスマス、コバルト、ニッケルがあげられる。

3.2.3 共存元素の影響

測定元素(1～40ng/ml)に対して1,000ng/mlの元素がそれぞれ単独及び混合した場合の共存元素の影響を検討した。共存元素は昨年度検討した20元素の内、タンタルを除く19元素をその対象とした。その結果を表3～15に示す。

この表から、ビスマスが40ng/ml、カドミウムが1ng/ml、コバルトが20ng/ml、クロムが5ng/ml、銅が10ng/ml、マンガンが2.5ng/ml、ニッケルが25ng/ml、鉛が10ng/mlの測定濃度に対して40～1,000倍濃度の

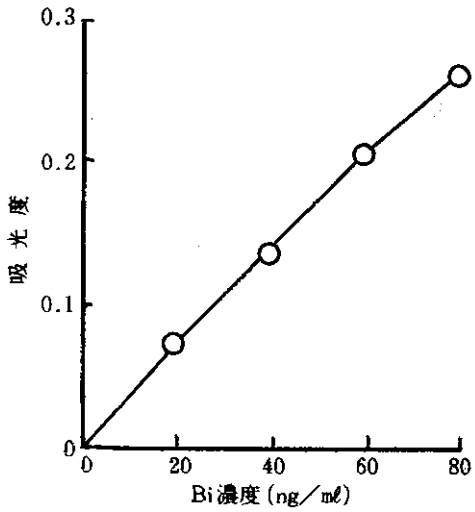


図7 ビスマスの検量線

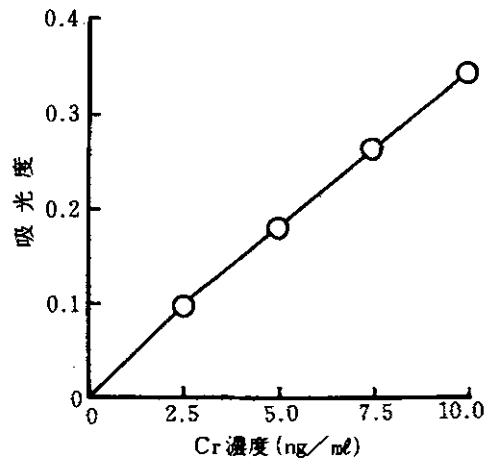


図10 クロムの検量線

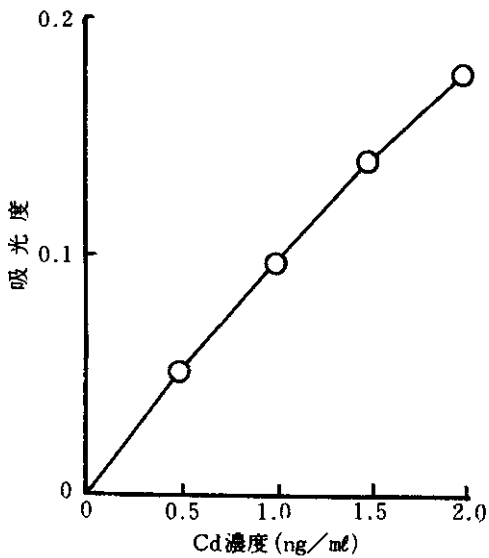


図8 カドミウムの検量線

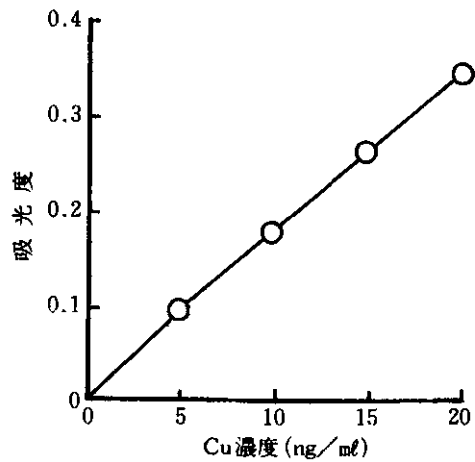


図11 銅の検量線

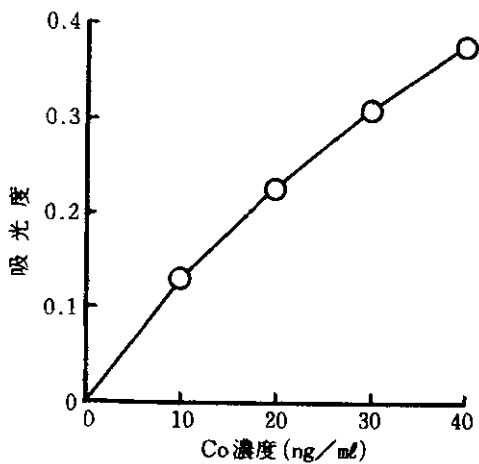


図9 コバルトの検量線

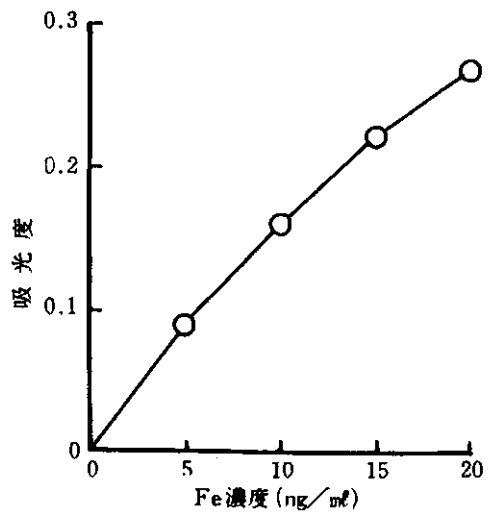


図12 鉄の検量線

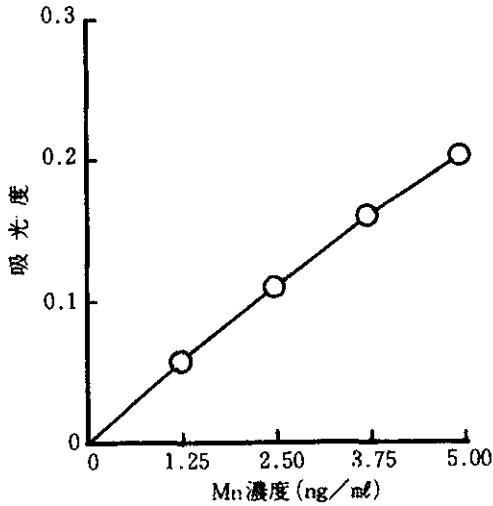


図13 マンガンの検量線

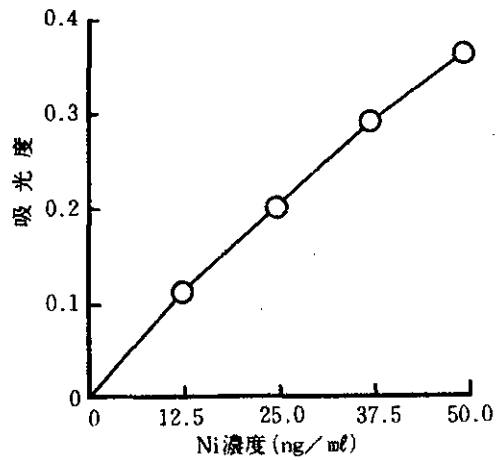


図15 ニッケルの検量線

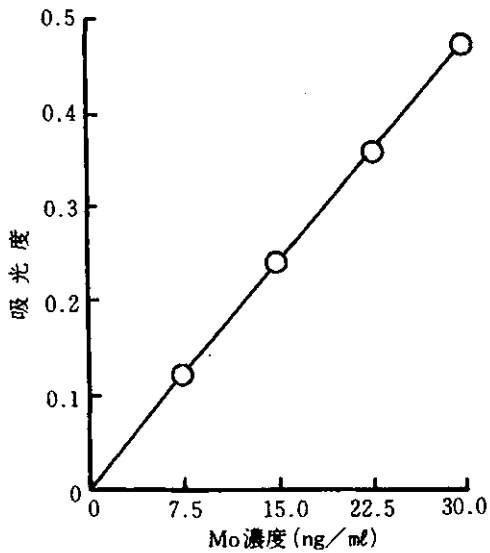


図14 モリブデンの検量線

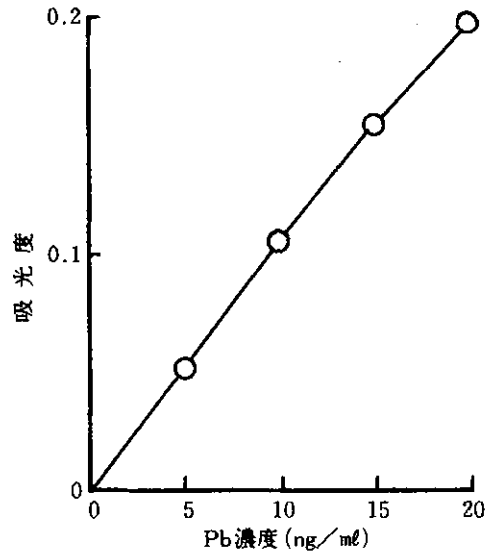


図16 鉛の検量線

18種類の元素がそれぞれ単独及び混合して共存しても、ほとんど共存元素の影響は認められなかった。

ただし、鉄については、ビスマス、カドミウム、銅、マンガン、チタンがそれぞれ単独に1,000ng/ml含む場合と18元素が混合して含む場合は10%程度のプラスの共存元素の影響を示した。しかし、共存元素の濃度を、100ng/mlと1/10量に少なくした時は、いずれの場合も、共存元素の影響はほとんど認められなかった。

また、モリブデン15ng/mlに対して1,000ng/mlのタングステン、亜鉛、ジルコニウムは著しい共存元素の

影響を示した。しかも、18元素を混合した場合はそれぞれ単独に共存する場合よりも共存元素の影響が著しかった。このようにモリブデンに対する共存元素の影響についての原因解析は今後検討を要する課題である。なお、共存元素が500ng/mlの場合は亜鉛、ジルコニウムの共存元素の影響は認められなかったが、タングステンはややマイナスの共存元素の影響が認められた。また、18元素を混合した場合は1,000ng/mlの場合と同様にそれぞれ単独に共存する場合よりも共存元素の影響が著しかった。しかし、共存元素の濃度を200ng/mlと少なくし

表3 ビスマスに対する共存元素の影響

測定元素	共存元素	共存元素濃度	回収率(%)
Bi 40 ng/ml	Al	1,000 ng/ml	103.4
	Ca	"	102.7
	Cd	"	97.3
	Co	"	104.7
	Cr	"	106.7
	Cu	"	99.4
	Fe	"	109.2
	Mg	"	100.7
	Mn	"	103.3
	Mo	"	99.4
	Ni	"	104.0
	Pb	"	98.7
	Sn	"	104.0
	Ti	"	101.3
	V	"	105.3
	W	"	96.0
	Zn	"	99.3
	Zr	"	102.6
Bi 40 ng/ml	混合 1	測定元素を除く	101.3
	標準液 2	18 元素を 1,000	102.6
	3	ng/ml の濃度で	98.1
	4	混合	101.2
	5		96.3

表5 コバルトに対する共存元素の影響

測定元素	共存元素	共存元素濃度	回収率(%)
Co 20 ng/ml	Al	1,000 ng/ml	102.1
	Bi	"	101.2
	Ca	"	104.5
	Cd	"	98.4
	Cr	"	100.8
	Cu	"	98.4
	Fe	"	96.7
	Mg	"	97.6
	Mn	"	97.6
	Mo	"	102.0
	Ni	"	100.0
	Pb	"	97.1
	Sn	"	100.5
	Ti	"	99.5
	V	"	99.1
	W	"	108.0
	Zn	"	94.6
	Zr	"	102.7
Co 20 ng/ml	混合 1	測定元素を除く	101.0
	標準液 2	18 元素を 1,000	100.5
	3	ng/ml の濃度で	98.9
	4	混合	97.9
	5		101.0
	6		101.0

表4 カドミウムに対する共存元素の影響

測定元素	共存元素	共存元素濃度	回収率(%)
Cd 1 ng/ml	Al	1,000 ng/ml	94.4
	Bi	"	101.0
	Ca	"	94.4
	Co	"	101.0
	Cr	"	102.0
	Cu	"	102.9
	Fe	"	106.1
	Mg	"	95.3
	Mn	"	105.1
	Mo	"	100.0
	Ni	"	100.0
	Pb	"	101.9
	Sn	"	101.9
	Ti	"	103.8
	V	"	107.9
	W	"	100.0
	Zn	"	100.0
	Zr	"	98.0
Cd 1 ng/ml	混合 1	測定元素を除く	99.1
	標準液 2	18 元素を 1,000	99.1
	3	ng/ml の濃度で	100.0
	4	混合	99.1
	5		98.1
	6		95.4

表6 クロムに対する共存元素の影響

測定元素	共存元素	共存元素濃度	回収率(%)
Cr 5 ng/ml	Al	1,000 ng/ml	103.3
	Bi	"	98.4
	Ca	"	99.0
	Cd	"	92.7
	Co	"	101.6
	Cu	"	94.8
	Fe	"	95.8
	Mg	"	96.2
	Mn	"	97.3
	Mo	"	99.5
	Ni	"	100.0
	Pb	"	93.8
	Sn	"	103.9
	Ti	"	100.0
	V	"	95.8
	W	"	100.0
	Zn	"	102.2
	Zr	"	107.8
Cr 5 ng/ml	混合 1	測定元素を除く	97.8
	標準液 2	18 元素を 1,000	92.9
	3	ng/ml の濃度で	91.8
	4	混合	100.0
	5		102.4
	6		100.0

表7 銅に対する共存元素の影響

測定元素	共存元素	共存元素濃度	回収率(%)
Cu 10 ng/ml	Al	1,000 ng/ml	98.9
	Bi	"	100.0
	Ca	"	99.5
	Cd	"	98.4
	Co	"	96.2
	Cr	"	95.7
	Fe	"	96.2
	Mg	"	104.9
	Mn	"	97.8
	Mo	"	97.3
	Ni	"	95.7
	Pb	"	102.2
	Sn	"	97.3
	Ti	"	97.8
	V	"	97.3
	W	"	99.5
	Zn	"	97.3
Zr	"	98.4	
Cu 10 ng/ml	混合 1	測定元素を除く	103.3
	標準液 2	18元素を1,000	101.9
	3	ng/mlの濃度で	105.2
	4	混合	100.5
	5		100.9
	6		100.5

表9 鉄に対する共存元素の影響 (2)

測定元素	共存元素	共存元素濃度	回収率(%)
Fe 10 ng/ml	Al	100 ng/ml	102.3
	Bi	"	100.0
	Ca	"	104.1
	Cd	"	96.3
	Co	"	99.0
	Cr	"	97.8
	Cu	"	100.4
	Mg	"	102.9
	Mn	"	100.0
	Mo	"	98.8
	Ni	"	100.6
	Pb	"	101.8
	Sn	"	95.3
	Ti	"	99.1
	V	"	98.6
	W	"	102.9
	Zn	"	107.5
Zr	"	100.6	
Fe 10 ng/ml	混合 1	測定元素を除く	97.1
	標準液 2	18元素を100ng/ml	98.5
	3	の濃度で混合	98.2
	4		97.7
	5		97.1
	6		97.1

表8 鉄に対する共存元素の影響 (1)

測定元素	共存元素	共存元素濃度	回収率(%)
Fe 10 ng/ml	Al	1,000 ng/ml	103.1
	Bi	"	110.2
	Ca	"	105.6
	Cd	"	113.1
	Co	"	97.0
	Cr	"	107.2
	Cu	"	109.4
	Mg	"	95.2
	Mn	"	109.3
	Mo	"	103.6
	Ni	"	106.9
	Pb	"	103.8
	Sn	"	106.7
	Ti	"	110.5
	V	"	107.3
	W	"	98.9
	Zn	"	96.0
Zr	"	102.3	
Fe 10 ng/ml	混合 1	測定元素を除く	115.8
	標準液 2	18元素を1,000	111.5
	3	ng/mlの濃度で	111.5
	4	混合	115.6
	5		109.6
	6		109.0

表10 マンガンに対する共存元素の影響

測定元素	共存元素	共存元素濃度	回収率(%)
Mn 2.5 ng/ml	Al	1,000 ng/ml	102.8
	Bi	"	98.2
	Ca	"	103.8
	Cd	"	100.0
	Co	"	96.4
	Cr	"	92.7
	Cu	"	101.0
	Fe	"	101.9
	Mg	"	101.9
	Mo	"	102.9
	Ni	"	104.7
	Pb	"	97.1
	Sn	"	101.0
	Ti	"	96.2
	V	"	93.3
	W	"	98.0
	Zn	"	96.0
Zr	"	95.0	
Mn 2.5 ng/ml	混合 1	測定元素を除く	97.9
	標準液 2	18元素を1,000	92.7
	3	ng/mlの濃度で	95.8
	4	混合	98.0
	5		103.1
	6		103.1

表11 モリブデンに対する共存元素の影響 (1)

測定元素	共存元素	共存元素濃度	回収率(%)
Mo 15 ng/ml	Al	1,000 ng/ml	96.9
	Bi	"	105.3
	Ca	"	93.5
	Cd	"	111.0
	Co	"	99.6
	Cr	"	100.0
	Cu	"	96.5
	Fe	"	101.2
	Mg	"	96.8
	Mn	"	97.2
	Ni	"	96.2
	Pb	"	100.4
	Sn	"	100.4
	Ti	"	95.0
	V	"	102.9
	W	"	67.1
	Zn	"	89.0
Zr	"	72.4	
Mo 15 ng/ml	混合 1	測定元素を除く	57.0
	標準液 2	18元素を1,000	44.3
	3	ng/mlの濃度で	34.2
	4	混合	29.8
	5		22.8
	6		20.2

表14 ニッケルに対する共存元素の影響 (3)

測定元素	共存元素	共存元素濃度	回収率(%)
Ni 25 ng/ml	Al	1,000 ng/ml	101.4
	Bi	"	102.0
	Ca	"	99.5
	Cd	"	101.5
	Co	"	107.2
	Cr	"	102.5
	Cu	"	100.5
	Fe	"	98.6
	Mg	"	99.2
	Mn	"	99.0
	Mo	"	99.0
	Pb	"	98.6
	Sn	"	99.5
	Ti	"	100.0
	V	"	100.2
	W	"	97.6
	Zn	"	101.0
Zr	"	100.0	
Ni 25 ng/ml	混合 1	測定元素を除く	98.7
	標準液 2	18元素を1,000	97.3
	3	ng/mlの濃度で	97.8
	4	混合	100.0
	5		100.5
	6		101.8

表12 モリブデンに対する共存元素の影響 (2)

測定元素	共存元素	共存元素濃度	回収率(%)
Mo 15 ng/ml	W	500 ng/ml	85.1
	Zn	"	98.6
	Zr	"	101.3
Mo 15 ng/ml	混合 1	測定元素を除く	82.4
	標準液 2	18元素を500ng/	59.9
	3	mlの濃度で混合	53.0
	4		50.4
	5		49.3
	6		46.6

表13 モリブデンに対する共存元素の影響 (3)

測定元素	共存元素	共存元素濃度	回収率(%)
Mo 15 ng/ml	W	200 ng/ml	98.0
	Zn	"	99.3
	Zr	"	98.7
Mo 15 ng/ml	混合 1	測定元素を除く	100.0
	標準液 2	18元素を200ng/	99.4
	3	mlの濃度で混合	101.2
	4		101.5
	5		102.4
	6		103.3

表15 鉛に対する共存元素の影響

測定元素	共存元素	共存元素濃度	回収率(%)
Pb 10 ng/ml	Al	1,000 ng/ml	101.0
	Bi	"	99.0
	Ca	"	98.1
	Cd	"	101.9
	Co	"	97.1
	Cr	"	101.9
	Cu	"	99.0
	Fe	"	103.0
	Mg	"	102.1
	Mn	"	102.0
	Mo	"	100.0
	Ni	"	103.8
	Sn	"	106.0
	Ti	"	103.0
	V	"	107.5
	W	"	103.5
	Zn	"	102.3
Zr	"	109.0	
Pb 10 ng/ml	混合 1	測定元素を除く	102.3
	標準液 2	18元素を1,000	100.8
	3	ng/mlの濃度で	102.3
	4	混合	99.2
	5		104.7
	6		97.9

た場合にはタングステン、亜鉛、ジルコニウムがそれぞれ単独及び 18 元素を混合した場合も共存元素の影響は認められなかった。以上の結果から、ビスマスは 25 倍、カドミウムは 1,000 倍、コバルトは 50 倍、クロムは 200 倍、銅は 100 倍、鉄は 10 倍、マンガンは 400 倍、モリブデンは 13 倍、ニッケルは 40 倍、鉛は 100 倍までの 18 種類の元素が混合して存在した場合も共存元素の影響はないことが分かった。

したがって、高純度ニオブ中の微量金属元素を分析する場合には、微量金属元素間の含有量の比率が 10 倍量以下の場合が多いことから³⁾、共存元素の影響を考慮せずに微量金属元素の測定が可能であることが分かった。

3.2.4 検出限界の測定

フレームレス原子吸光分析法における検出限界を求めた。その結果を表 16 に示す。なお、比較のため、昨年度検討した ICP 発光分光分析法の結果も表中に示した。

この表から、フレームレス原子吸光分析法において、カドミウム、マンガンが他の元素に比べて高感度で測定できることが分かった。また、フレームレス原子吸光分析法と ICP 発光分光分析法の検出限界を比較すると、フレームレス原子吸光分析法の方が、カドミウム、マンガン、クロムでは 10～20 倍良くなることが分かった。ただし、ビスマス、コバルトの検出限界は ICP 発光分光分析法とほぼ同程度であった。このようにフレームレス原子吸光分析法は ICP 発光分光分析法に比べて 2～3 の元素を除くと感度が数倍から数十倍良くなることが

表 16 検出限界

元素	測定波長 (nm)	フレームレス原子吸光分析における検出限界		測定波長 (nm)	ICP-発光分光分析における検出限界	
		溶液中 (μg/ml)	試料中 (μg/g)		溶液中 (μg/ml)	試料中 (μg/g)
Fe	248.3	0.0006	0.12	259.940	0.007	1.0
Bi	223.1	0.0025	0.5	206.170	0.003	0.6
Cd	228.8	0.0001	0.02	226.502	0.002	0.4
Pb	217.0	0.0024	0.48	220.353	0.011	2.0
Ni	232.0	0.0018	0.36	221.647	0.006	1.0
Co	240.7	0.0015	0.3	238.892	0.001	0.2
Mn	279.5	0.0002	0.04	257.610	0.002	0.4
Cr	357.9	0.0007	0.14	206.149	0.011	2.2
Cu	324.8	0.0013	0.26	324.754	0.005	1.0
Mo	313.3	0.0015	0.3	202.036	0.010	2.0

注) 試料中の検出限界は試料 0.5 g に対してのものである。

表 17 定量下限

(μg/g)

元 素	ICP 発光分光分析法	フレームレス原子吸光分析法
Zn	1	...
W	2	...
Sn	2	...
Mg	0.1	...
V	0.8	...
Ti	0.8	...
Zr	0.4	...
Ca	0.6	...
Al	2	...
Ta	3	...
Mo	...	0.3
Fe	...	0.1
Bi	...	0.5
Cd	...	0.02
Pb	...	0.5
Ni	...	0.4
Co	...	0.3
Mn	...	0.04
Cr	...	0.1
Cu	...	0.3
合 計*		15.26

*: ICP 発光分光分析法と原子吸光分析法の定量下限を合計した値を示す。

注) 定量下限は固体試料 2.5 g に対して算出した。

表 18 精製ニオブの分析結果

(μg/g)

元 素	ICP 発光分光分析法	フレームレス原子吸光分析法
Zn	< 5	...
W	< 10	...
Sn	< 10	...
Mg	< 0.5	...
V	< 4	...
Ti	< 4	...
Zr	24.8	...
Ca	< 3	...
Al	< 10	...
Ta	21.7	...
Mo	...	< 1.5
Fe	...	7.83
Bi	...	< 2.5
Cd	...	< 0.1
Pb	...	< 2.4
Ni	...	< 1.8
Co	...	< 1.5
Mn	...	< 0.2
Cr	...	< 0.7
Cu	...	< 1.3

注) 表中の<は定量下限値を示す。

分かった。

以上の結果、本研究で検討したイオン交換分離-ICP 発光分光分析法及びフレームレス原子吸光分析法を組み合わせた時の各不純物元素の定量下限は表 17 に示すようになる。

したがって、本分析法を用いることにより、99.99%の高純度ニオブの分析評価が可能なが分かった。

3.3 精製ニオブの分析

これまでの検討の結果、確立されたイオン交換分離-ICP 発光分光分析法及びフレームレス原子吸光分析法を用いて、室蘭工業大学で精製したニオブ中の金属不純物元素を分析した結果の一例を表 18 に示す。

この試料は粗ニオブを熔融塩電解精製後、電子ビームで6回精製したものである。

その結果、ジルコニウムとタンタルがICP 発光分光分析法で、鉄がフレームレス原子吸光分析法で定量できた以外は全て定量下限以下であった。したがって、これら3元素の不純物濃度と17元素の定量下限値を合計すると112.7 $\mu\text{g/g}$ になり、精製ニオブの純度は99.98873%になる。

ただし、この試料は量が少なかったために試料量が0.5gしか取れず、定量下限が表17に示した値の5倍の値となり、99.99%が保証できなかったが、試料量が十分あれば99.99%は保証できたものと思われる。

4. まとめ

高純度ニオブ中の微量金属元素を高感度に定量するために、イオン交換樹脂を増加することにより、試料の秤り取り量を多くする方法及び高感度分析が期待できるフレームレス原子吸光分析法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 50gを使用することにより、溶離液A(4.1N-HNO₃+7.8N-HF)100mlで添加量100 μg のモリブデン、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97~103%で溶離し、溶離液B(4.1N-HNO₃+0.97N-HF)でニオブが完全に分離除去が可能であり、12N硝酸と3Nふっ化水素酸の

500mlで添加量100 μg のタンタルが回収率100.3%で溶離できることが明かになった。

2) フレームレス原子吸光分析法により、適正な測定濃度範囲について検討した結果、ビスマスが0~80ng/ml、カドミウムが0~2ng/ml、コバルトが0~40ng/ml、クロムが0~10ng/ml、銅が0~20ng/ml、鉄が0~20ng/ml、マンガンが0~5ng/ml、モリブデンが0~30ng/ml、ニッケルが0~50ng/ml、鉛が0~20ng/mlであることが分かった。

3) 共存元素の影響について検討した結果、ビスマスは25倍、カドミウムは1,000倍、コバルトは50倍、クロムは200倍、銅は100倍、鉄は10倍、マンガンは400倍、モリブデンは13倍、ニッケルは40倍、鉛は100倍までの18種類の元素がそれぞれ単独及び混合して存在しても共存元素の影響はなかった。

4) 鉄、ビスマス、カドミウム、鉛、ニッケル、コバルト、マンガン、クロム、銅、モリブデンについて、フレームレス原子吸光分析法により検出限界を測定した結果、カドミウム、マンガンが他の元素に比べて、高感度に分析できることが分かった。また、フレームレス原子吸光分析法はICP 発光分光分析法に比べて、2~3の元素を除くと、感度が数倍から数十倍良いことが分かった。

5) 精製ニオブについてイオン交換分離-ICP 発光分光分析及びフレームレス原子吸光分析法で分析した結果、ジルコニウム、タンタル、鉄が定量可能であったが、その他の元素は定量下限以下まで精製されていた。

以上、本研究の結果、イオン交換樹脂を用いて20元素のイオン交換分離した後、ICP 発光分光分析法及びフレームレス原子吸光分析法を併用することにより、99.99%の高純度ニオブの分析法を確立した。

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) 高野明富、高橋 徹、富田恵一、作田庸一；北海道立工業試験場報告、No.290、27(1991)
- 3) 高野明富、高橋 徹、富田恵一、作田庸一；平成2年度北海道産学間共同研究報告書「レアメタルの高純度化及び利用技術に関する研究」、35(1991)