

エマルション分離-誘導結合プラズマ質量分析法による 高純度鉄中の微量不純物元素の定量

松宮 弘明*・平出 正孝*

Separation of Trace Metals from an Iron Matrix with Emulsion Globules for Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry

Hiroaki MATSUMIYA and Masataka HIRAIDE

Synopsis : A water-in-oil type emulsion containing 7-dodeceny-8-quinolinol (Kelex-100) was prepared from 1.0 mol dm⁻³ HCl and a (1+2) mixture of toluene and *n*-heptane using sorbitan monooleate (Span-80) as an emulsifier. The resulting emulsion was gradually injected into the sample solution and dispersed by stirring for 10 min as numerous tiny globules. When an iron(III) matrix was converted into the colloidal hydroxides by adjusting the sample pH to 3.5, traces of Ti(IV), Cu(II), Ga(III), In(III), and Bi(III) were selectively transported into the internal aqueous phase of the emulsion, leaving the iron matrix in the sample solution. After collecting the dispersed emulsion globules, they were demulsified and the metals in the segregated aqueous phase were determined by inductively coupled plasma-mass spectrometry. The detection limits (in μg g⁻¹) were 0.05 for Ti, 0.08 for Cu, 0.02 for Ga, 0.01 for In, and 0.02 for Bi. The proposed method was successfully applied to the analysis of high-purity iron.

Key words : elemental analysis; separation; emulsion; high-purity iron; inductively coupled plasma-mass spectrometry.

1. 緒言

有機相に微細な水相を分散させた w/o (water-in-oil) エマルションは界面化学的性質を巧みに利用した分離媒体であり、湿式精錬や排水からの有価金属回収プロセスで利用されてきた^{1,2)}。キャリアとなる化合物(例えばキレート試薬)をエマルションの有機相に含有させ、これを試料溶液に投与し液滴として分散させると、試料溶液中の目的元素はキャリアとの錯形成/解離反応を介してエマルション液滴の内水相へと輸送される(Fig. 1)。従って、通常の液-液抽出法における抽出操作と逆抽出操作を同時に速やかに行なうことができる。

当研究室では、このエマルション分離法を機器分析に先立つ分離濃縮法として系統的に検討し、材料分析や環境分析へ応用してきた³⁻⁹⁾。その過程で、エマルション液滴が通常の液-液抽出法では見られない特異な分離特性を有することを近年見出している^{4,6)}。例えば、オキシシン(8-キノリノール)含有エマルションを試料溶液に分散させた場合、水和イオンやヒドロキソ錯体は速やかにエマルションに取り込まれたが、粒径1 μm以上の粒子状化学種はほとんどが試料溶液に残存していた^{4,5)}。さらに、この存在形態識別能を利用して高純度鉄中の微量Cuを分離回収し、黒鉛炉原子吸光分析法により定量することも可能であった⁶⁾。即ち、鉄マトリックスを加水分解して含水酸化鉄

(III)粒子に変換することにより、水和イオンとして溶存している微量Cu(II)を選択的に回収することができた。しかし、最終溶液には大量のオキシシンも移行しており、誘導結合プラズマ質量分析法(ICP-MS)など、他の高感度な機器分析法へ適用することは困難であった。また、既報⁶⁾では対象元素はCuに限られていた。

著者らは最近、キャリアの分子設計に関する基礎的研究⁸⁾の過程で、オキシシンの長鎖アルキル誘導体7-ドデセニ

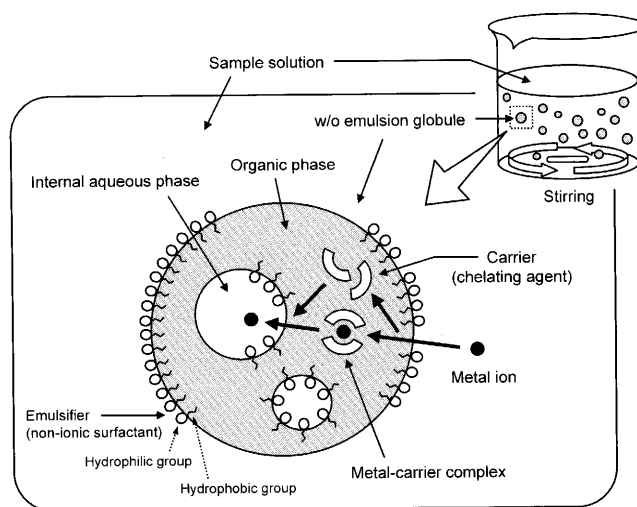


Fig. 1. Collection of trace metals in water with chelating agent-impregnated w/o emulsion globules.

ル-8-キノリノール (Kelex-100) がエマルジョン分離法において最終溶液にはほとんど移行しないことを見出した。そこで本研究では、7-ドデセニル-8-キノリノールをキャリアーとするエマルジョン分離法に ICP-MS を組み合わせることにより、高純度鉄中微量不純物の多元素同時分析を試みた。その結果、微量の Ti(IV), Cu(II), Ga(III), In(III), Bi(III) を鉄マトリックスから良好に分離し ICP-MS により同時定量できたので以下に報告する。

2. 実験

2.1 装置

ICP-質量分析装置：セイコーインスツルメンツ製 SPQ-6500 型 ICP-質量分析装置を用いた。高周波出力は 1.2 kW、サンプリング深さは 12 mm、アルゴンガス流量は $18 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ (外側), $0.8 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ (中間), $1.0 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ (キャリアー) とした。測定に用いたイオンは $^{48}\text{Ti}^+$, $^{63}\text{Cu}^+$, $^{71}\text{Ga}^+$, $^{90}\text{Zr}^+$, $^{98}\text{Mo}^+$, $^{115}\text{In}^+$, $^{184}\text{W}^+$, $^{209}\text{Bi}^+$ である。

紫外-可視分光光度計：日本分光製 V-550 型分光光度計を用い、1,10-フェナントロリン吸光光度法¹⁰⁾による鉄の定量を行なった。

超音波ホモジナイザー：Branson 製 Sonifier 450 型超音波発生装置 (20 kHz, 80 W) にチタン製テーパ型ホーンチップを装着して使用し、エマルジョンを調製した。

クリーンベンチ：日立製作所 ECV-843 BY 型クリーンベンチを使用し、試薬の調製および分離操作を行った。

2.2 試薬

キレート試薬：7-ドデセニル-8-キノリノール (Kelex-100, 佐賀大学理工学部より提供) を文献記載の方法¹¹⁾に従って精製し使用した。

乳化剤：ソルビタンモノオレイン酸エステル (Span-80, ナカライテスク, 1級試薬) を使用した。

解乳化剤：*n*-オクタノール (関東化学) を使用した。

硝酸：Ultrapur-100 (70%, 16 mol dm^{-3} , 関東化学) を使用した。

塩酸：Ultrapur-100 (36%, 12 mol dm^{-3} , 関東化学) を使用した。

金属元素標準溶液 ($10 \mu\text{g cm}^{-3}$)：市販標準溶液を 0.1 mol dm^{-3} 硝酸で希釈して調製した。これを使用の都度水でさらに希釈した。

鉄(III)溶液 (20 mg cm^{-3})：高純度鉄粉末 (Johnson Matthey, 99.998%) 1.0 g を水 5 cm^3 に湿らせた後、 12 mol dm^{-3} 塩酸 5 cm^3 および 16 mol dm^{-3} 硝酸 5 cm^3 を加え加熱溶解した。放冷後、水で希釈して 50 cm^3 とした。

高純度鉄試料：チップ状試料 (NIST 2168, National Institute of Standard & Technology) および粉末状試料 (CMSI 1010b, China Metallurgical Standardization Research Institute) を使用した。

水：井水をイオン交換後、さらに Millipore 製 Milli-Q Gradient A-10 純水製造装置で精製して使用した。

なお、特記しない限り試薬は市販特級品をそのまま使用した。

2.3 エマルジョンの調製

キレート試薬 10 mg と乳化剤 50 mg を 20 cm^3 パイレックスガラス容器に採り、トルエン 0.5 cm^3 と *n*-ヘプタン 1.0 cm^3 を加えて溶解した。この溶液に 1.0 mol dm^{-3} 塩酸 0.5 cm^3 を加え、超音波ホモジナイザーのホーンチップを液面から 1 mm の深さに浸し、15 秒間の超音波照射を行って乳化した。なお、エマルジョンは使用の都度調製した。

2.4 エマルジョン分離および定量操作

試料溶液 25 cm^3 (pH 1~2) を 50 cm^3 パイレックスガラスビーカーに採り、マグネチックスターラーで攪拌 (480 rpm, 20 mm 攪拌子を使用) しながら $0.1\sim 5 \text{ mol dm}^{-3}$ 水酸化ナトリウム水溶液を徐々に加えて pH 3.5 に調整した。

攪拌を続けながら、パストールピペットを用いて 2.3 で調製したエマルジョンの全量を試料溶液に注入した。10 分間攪拌した後、 50 cm^3 分液漏斗に移し、5 分間静置した。液面に浮上合一したエマルジョンを 10 cm^3 試験管に回収し、解乳化剤 0.5 cm^3 を添加した後、約 90°C で 5 分間加熱して有機相と塩酸相に解乳分離した。

塩酸相を 5 cm^3 メスフラスコに回収し、水で標線まで希釈した後、ICP-MS により目的微量元素を定量した。検量線は目的微量元素を含む 0.1 mol dm^{-3} 塩酸を用いて作成した。

3. 結果と考察

3.1 エマルジョンによる微量元素の回収

本研究で使用したエマルジョンの組成や調製方法は既報⁹⁾に準拠した。内水相には 1.0 mol dm^{-3} 塩酸を用いた。なお、内水相を硝酸酸性とした場合、攪拌中にエマルジョン液滴がしばしば凝集し、攪拌子に付着することが問題となった。

まず、7-ドデセニル-8-キノリノールの親化合物であるオキシンと弱酸性領域において錯形成することが知られている¹²⁾ Ti(IV), Cu(II), Ga(III), Zr(IV), Mo(VI), In(III), W(VI), Bi(III) について、試料溶液の pH がこれらの元素の回収に及ぼす影響を調べた。上記の元素を各々 100 ng ずつ含む試料溶液 25 cm^3 を調製し、水酸化ナトリウムで任意の pH に調整した後、エマルジョンを投入し 10 分間攪拌した。その後、エマルジョンを分離、解乳化し、内水相へ取り込まれた金属元素を定量した。

Fig. 2 に示すように、pH 3.0 以上で Ti(IV), Cu(II), Ga(III), In(III), Bi(III) を 90% 以上回収することができた。一方、Zr(IV), Mo(VI), W(VI) の回収率は 5% 以下であった。エマルジョン分離後に残存した水溶液を分析したところ、これらの元素は検出されなかった。従って、Zr(IV), Mo(VI),

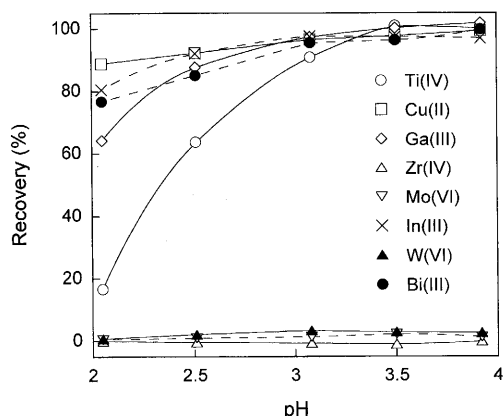


Fig. 2. Effect of the sample pH on the recovery of 100 ng each of Ti(IV), Cu(II), Ga(III), Zr(IV), Mo(VI), In(III), W(VI), and Bi(III).

W(VI)については、試料溶液から有機相には移行するが、内水相への逆抽出がほとんど進行していないものと考えられる。

3.2 鉄マトリックスからの分離回収

次に、希薄溶液から回収することのできたTi(IV), Cu(II), Ga(III), In(III), Bi(III)について、鉄マトリックスが共存する試料溶液からこれらの元素を分離回収することを試みた。

微量元素を選択的に回収するには、鉄マトリックスを水酸化鉄(III)コロイドの状態にしておくことが重要であり、このコロイドが凝集して沈殿物となると微量元素が共沈損失してしまう⁹⁾。ミリグラム量の鉄(III)を含む水溶液25 cm³(pH 1.5)にTi(IV), Cu(II), Ga(III), In(III), Bi(III)を各々50 ngずつ添加して試料溶液を調製した。水酸化ナトリウムを用いてpHを徐々に上昇させたところ、pH 2~3.5ではチンダル現象を呈する均一溶液であったが、さらにpHを上げると嵩高い綿状沈殿が析出した。従って、鉄マトリックスからの分離回収はpH 3.5で行った。

微量元素の回収率および鉄についての分離係数*S*をTable 1に示す。

$$S = (Q_{Fe}/Q_T)/(Q_{Fe}^0/Q_T^0)$$

なお、 Q_{Fe}^0 と Q_{Fe} はそれぞれ分離前後の鉄の量、 Q_T^0 と Q_T はそれぞれ分離前後の目的微量元素の量である。Table 1に示すように、試料溶液中の鉄(III)の共存量が5.0~20 mgの場合、90%以上の回収率が得られた。また、分離係数は 9.2×10^{-3} ~ 1.4×10^{-2} であり、鉄マトリックスからの分離も良好であった。しかし、鉄(III)の共存量を30 mgとした場合、回収率は73~86%に低下した。

そこで、鉄(III)を20 mg含む水溶液25 cm³にナノグラム量の目的元素を添加して合成試料を調製し、エマルジョン分離を行なった。Table 2に示すように、いずれの場合も目的微量元素をほぼ定量的に回収することができた。なお、7-ドデセニル-8-キノリノールを用いて通常の液-液抽出分離も試みたが、微量元素と共に鉄マトリックスも抽出され、

Table 1. Effect of the amount of iron(III) on the recovery of trace metals^a.

Fe(III) taken (mg)	Metals recovered (%)				
	Ti(IV)	Cu(II)	Ga(III)	In(III)	Bi(III)
5.0	96	99	98	96	99
	(1.4×10^{-2}) ^b	(1.3×10^{-2})	(1.4×10^{-2})	(1.4×10^{-2})	(1.3×10^{-2})
10	98	99	93	91	95
	(9.2×10^{-3})	(9.9×10^{-3})	(9.7×10^{-3})	(9.9×10^{-3})	(9.5×10^{-3})
20	95	97	92	95	97
	(1.2×10^{-2})	(1.2×10^{-2})	(1.2×10^{-2})	(1.2×10^{-2})	(1.2×10^{-2})
30	78	86	80	73	82
	(1.5×10^{-2})	(1.4×10^{-2})	(1.5×10^{-2})	(1.1×10^{-2})	(1.4×10^{-2})

^a 50 ng each of metals were added.

^b Separation factors in parentheses.

Table 2. Recovery of trace metals in the presence of 20 mg of iron(III).

Metals added (ng)	Metals found (ng)				
	Ti(IV)	Cu(II)	Ga(III)	In(III)	Bi(III)
5	5	4	5	5	4
10	9	10	10	10	11
20	20	21	23	18	21
50	48	49	46	47	48

Table 3. Analytical results for high-purity iron.

Metal	Concentration in sample ($\mu\text{g g}^{-1}$)		
	Determined (mean \pm sd, $n = 6$)	Certified	Other method ^a
<i>NIST 2168</i>			
Ti	ND	(<3) ^b	<0.03
Cu	4.7 ± 0.1	5	4.9 ± 0.2
Ga	ND		
In	ND		
Bi	0.11 ± 0.02	(<3)	0.12 ± 0.02
<i>CMSI 1010b</i>			
Ti	0.61 ± 0.07	(<1)	0.55 ± 0.05
Cu	1.3 ± 0.1	1.4	1.4 ± 0.1
Ga	ND		
In	ND		
Bi	0.23 ± 0.04	(<1)	0.21 ± 0.01

^a Separated by the PONPE-20 method and determined by ICP-MS (ref. 13).

^b Reference values in parentheses.

両者を分離することはできなかった。

3.3 高純度鉄分析への応用

鉄試料500 mgに水2 cm³, 12 mol dm⁻³塩酸2 cm³および

16 mol dm⁻³硝酸 2 cm³を加えて加熱溶解した後、水で 25 cm³に希釈した。その 1/25 を分取し、水で体積を 25 cm³とした後、2・4に記載した操作に従ってエマルジョン分離を行なった。得られた最終溶液(5 cm³)を ICP-MS に供し、目的元素の定量を行なった。

鉄鋼認証標準物質 (NIST 2168 および CMSI 1010b) の分析結果を Table 3 に示す。分析結果は、認証値又は参考値とほぼ良好な一致をみた。また、著者らが以前報告した PONPE-20 アドミセル分離法¹³⁾による分析結果とも良好に一致した。また、本分析で検出されなかった元素については、分離操作に先立ち 5.0 ng (Ga, In) または 10 ng (Ti) を添加したが、これらも 90% 以上が回収された。全操作を通しての空試験値は Ti で 4 ng (0.8 ng cm⁻³)、その他の元素では検出下限以下であった。この Ti の空試験値は、エマルジョン調製の際に用いたチタン製超音波ホーンチップによるものと考えられる。鉄試料 20 mg を用いた時の本法の検出下限は 0.05 μg g⁻¹ (Ti), 0.08 μg g⁻¹ (Cu), 0.02 μg g⁻¹ (Ga), 0.01 μg g⁻¹ (In), 0.02 μg g⁻¹ (Bi) であった。また、エマルジョン分離および ICP-MS での測定に要する全所要時間は約 30 分であった。

7-ドデセニル-8-キノリノールをご提供下さった佐賀大学理工学部井上勝利教授に謝意を表します。

文 献

- 1) F.Nakashio: *J. Chem. Eng. Jpn.*, **26** (1993), 123.
- 2) A.M.Sastre, A.Kumar, J.P.Shukla and R.K.Singh: *Sep. Purif. Methods*, **27** (1998), 213.
- 3) M.Hiraide, K.Ishikawa and H.Kawaguchi: *Fresenius J. Anal. Chem.*, **356** (1996), 155.
- 4) M.Hiraide and K.Hasegawa: *Fresenius J. Anal. Chem.*, **363** (1999), 261.
- 5) M.Hiraide, M.Ogoh, S.Itoh and T.Kageyama: *Talanta*, **57** (2002), 653.
- 6) T.Kageyama and M.Hiraide: *Bunseki Kagaku*, **51** (2002), 741.
- 7) H.Matsumiya, T.Kageyama and M.Hiraide: *Anal. Chim. Acta*, **507** (2004), 205.
- 8) H.Matsumiya, R.Ohkouchi and M.Hiraide: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **78** (2005), 1810.
- 9) H.Matsumiya, R.Ohkouchi and M.Hiraide: *Anal. Chim. Acta*, **556** (2006), 438.
- 10) 新実験化学講座9 (分析化学I), 日本化学会編, 丸善, 東京, (1976), 331.
- 11) S.P.Bag and H. Freiser: *Anal. Chim. Acta*, **135** (1982), 319.
- 12) J.Stary: *The Solvent Extraction of Metal Chelates*, Pergamon Press, Oxford, (1964), 84.
- 13) H. Matsumiya, S. Furuzawa and M. Hiraide: *Anal. Chem.*, **77** (2005), 5344.