

1 マグネシウム合金中の微量成分分析における 前処理としての固相抽出法の検討

菅坂義和

Study of pretreatment method using the solid phase extraction for determination of trace elements in magnesium alloy

SUGESAKA Yoshikazu

Solid phase extraction is usually applied to a pretreatment method instead of liquid-liquid extraction because of its simplicity, rapidity, and high efficiency for extracting trace amount of analytes. In this paper, iminodiacetate chelating resin was applied to separation of iron, nickel and copper from about 1,000 times amount of magnesium as a solid phase extraction method for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES). The optimum condition of sample solution was pH 5.0. As the eluent, 5cm³ of 1kmol/m³ hydrochloric acid were used.

キーワード：固相抽出，マグネシウム合金，微量成分，ICP 発光分析

1 結 言

軽量，高比強度，振動吸収性など様々な特徴を有するマグネシウムは，近年，需要が増加している。総需要の半分はアルミニウム合金への添加材であるが，構造材料としても 20%程度の需要が存在する¹⁾。よって今後の高機能マグネシウム合金開発の進展に伴い，微量不純物元素分析の重要性が高まることが予想される。

誘導結合プラズマ発光分析法 (ICP-AES) は多元素同時定量が可能で迅速分析に適しているが，試料溶液中にマトリックス (本件ではマグネシウム) が多量に存在すると，分光干渉，物理干渉などにより分析に悪影響がある。そのため，多量のマトリックス中の微量元素を分析する場合，試料溶液からマトリックスを分離し，かつ濃縮する前処理が重要となる。

JIS (日本工業規格) では，目的元素を錯体として有機溶媒により抽出する分離，濃縮法が採用されているが^{2) -4)}，ICP-AES に適用する場合，有機溶媒系の検量線用溶液を調製する，あるいは有機溶媒を水溶液に転換するなど工程が煩雑である。また作業環境上，有機溶媒を用いないことが望ましい。

分析対象成分を選択的に保持する固相抽出技術は環境分析等での実績は多いが⁵⁾，金属分析においては研究例が限られている^{6) -11)}。

そこで，マグネシウム合金中の微量元素分析における，従来のキレート生成/溶媒抽出に替わる前処理として，

固相抽出技術の適用可能性を検討した。

2 試料と実験方法

2.1 装置

ICP-AES 装置は島津製作所製 ICPS-7510 を用いた。

2.2 試薬

目的元素の回収率の検討および検量線溶液調製のため，標準溶液の作製にメルク製の鉄および銅，関東化学製のニッケル，それぞれ 1kg/m³ (1,000ppm) 標準溶液を用いた。これらを適宜塩酸で希釈し，鉄，ニッケルおよび銅の混合溶液を得た。マグネシウム溶液は片山化学製 99.99% マグネシウム (削状) を塩酸で溶解して調製した。塩酸，硝酸，アンモニア水および酢酸アンモニウムは和光純薬製特級試薬を用いた。メタノールは片山化学製高速液体クロマトグラフィー用を，水はヤマト科学製オートスチル WG222 型純水製造装置で精製したものを用いた。

固相抽出カートリッジはジーエルサイエンス製 InertSep® ME-2 を用いた。

2.3 実験方法

実験操作はジーエルサイエンス社推奨の方法を基本とした。

固相剤のコンディショニングは，メタノール 5cm³，2kmol/m³ (2mol/L) 硝酸 20cm³，水 10cm³ および

100mol/m³ 酢酸アンモニウム 5cm³ を順次、固相抽出カートリッジに通して行った。

鉄、ニッケルおよび銅の混合溶液並びにマグネシウム溶液の一定量をビーカーにとり、1.1kmol/m³ 酢酸アンモニウム 3cm³、アンモニア水および水を適量加え、pH5.6 の試料溶液約 30cm³ を得た。

この試料溶液をコンディショニングの完了した固相剤に通し、目的元素を固相に保持させた。水 5cm³ で 4 回洗浄（脱マグネシウム）し、溶離液として 1kmol/m³ 硝酸 2.5cm³ を 2 回通して目的元素を溶出した。この洗浄水および溶出液を ICP-AES で測定した。

3 実験結果および考察

3.1 試験溶液の pH の影響

添加するアンモニア水の量を調整して得た、pH がそれぞれ 4.1、5.6、7.3 の試験溶液を 2.3 項に示した方法により測定した結果を図 1 に示す。

なお、ここではマグネシウム溶液は添加していない。

pH5.6 でニッケル、銅は定量的に固相に保持され、のち溶出、回収できることが分かった。しかし、鉄については回収率が 90% であった。

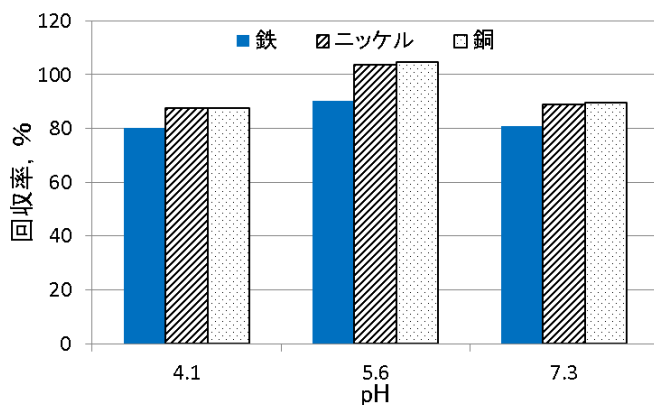


図 1 試料溶液 pH の影響

3.2 鉄の低回収率原因の調査

別に調製した pH5.6 の試料溶液を固相に移したあとのビーカーを 2kmol/m³ 硝酸で洗い、その洗液を測定したところ、鉄の 13% がビーカーに残留していた。このことから、ビーカーへの残留が低回収率の主原因であることが確認できた。

3.3 ビーカーへの残留抑制の検討

試料溶液調製の際にアンモニア水を最後に加えると、アンモニア水が滴下された近傍が瞬間的に濃アルカリ状

態になり、鉄の水酸化物が生成することでビーカー器壁へ吸着することを仮定し、目的元素混合溶液を最後に加えること、またはポリプロピレン製ビーカーを使用することでも、まだ、前者で 11%、後方で 5% の鉄の残留があった。

そこで、ガラス表面のシラノール基への鉄イオンの吸着を仮定し、より酸性条件にすることを検討した結果、pH5.0 にすることで、ビーカーへの残留はなくなった。

3.4 pH5.0 での固相抽出実験

pH5.0 に調製した試料溶液を用いて固相抽出を実施した。その際、溶離液として 2kmol/m³、4kmol/m³ および 7kmol/m³ の硝酸各 5cm³ を順次、固相に通した。各分画の回収率を表 1 に示す。なお、ここではマグネシウム溶液は添加していない。

ニッケルは 2kmol/m³ 硝酸で定量的に溶出した。鉄および銅は 2kmol/m³ 硝酸では溶出せず、4kmol/m³ で溶出したが、回収率は 90% 程度にとどまった。

表 1 溶離液濃度（硝酸）の影響

	(回収率, %)		
	鉄	ニッケル	銅
2kmol/m ³ 硝酸	0	106	0
4kmol/m ³ 硝酸	92	0	94
7kmol/m ³ 硝酸	0	0	0

3.5 溶離液の種類の見直し

溶離液として 1kmol/m³ 塩酸、6kmol/m³ 塩酸、4kmol/m³ 硝酸、3kmol/m³ 塩酸+3.5kmol/m³ 硝酸各 5cm³ を順次、固相に通した。水洗浄（脱マグネシウム）の分画も含め、各分画の回収率を表 2 に示す。

目的元素はいずれも 1kmol/m³ 塩酸で定量的に溶出した。また、マグネシウムは水により定量的に固相から除去できることが確認できた。

表 2 溶離液種類、濃度の影響

	(回収率, %)			
	鉄	ニッケル	銅	マグネシウム
水	0	0	0	99
1kmol/m ³ 塩酸	106	102	103	0
6kmol/m ³ 塩酸	0	0.3	0.9	0
4kmol/m ³ 硝酸	0.8	0.2	0.5	0
3kmol/m ³ 塩酸+ 3.5kmol/m ³ 硝酸	0	0	0.4	0

4 結 言

マグネシウム合金中の微量元素分析の前処理として、固相抽出技術の適用可能性を検討したところ、以下の結果を得た。

- (1) pH を 5.0 に調整することで、試料溶液中の鉄、ニッケルおよび銅は定量的に固相に保持され、マグネシウムは捕捉されなかった。これによりマグネシウムを鉄などから分離することができた。
- (2) 固相に保持された鉄、ニッケルおよび銅は 1kmol/m^3 の塩酸で定量的に溶出された。

マグネシウムを除去し、少量の酸で目的元素を回収できるので、濃縮効果により高感度分析が可能となる。今後は、マグネシウム合金の実試料において精確な分析値を得られるかを検証するなど、技術確立に努めたい。

文 献

- 1) (一社) 日本マグネシウム協会ホームページ (<http://magnesium.or.jp/>)
- 2) JIS H 1338, マグネシウム及びマグネシウム合金中の鉄定量方法 (1999)
- 3) JIS H 1337, マグネシウム及びマグネシウム合金中のニッケル定量方法 (1999)
- 4) JIS H 1336, マグネシウム及びマグネシウム合金中の銅定量方法 (1999)
- 5) 本水他：分析化学, 57(2008), 969
- 6) 長谷川他：日本金属学会誌, 63(1999), 1497
- 7) 長谷川他：日本金属学会誌, 64(2000), 1212
- 8) 長谷川他：鉄と鋼, 89(2003), 958
- 9) 長谷川他：分析化学, 52(2003), 533
- 10) 藤本他：分析化学, 55(2006), 245
- 11) 長谷川他：日本金属学会誌, 73(2009), 15