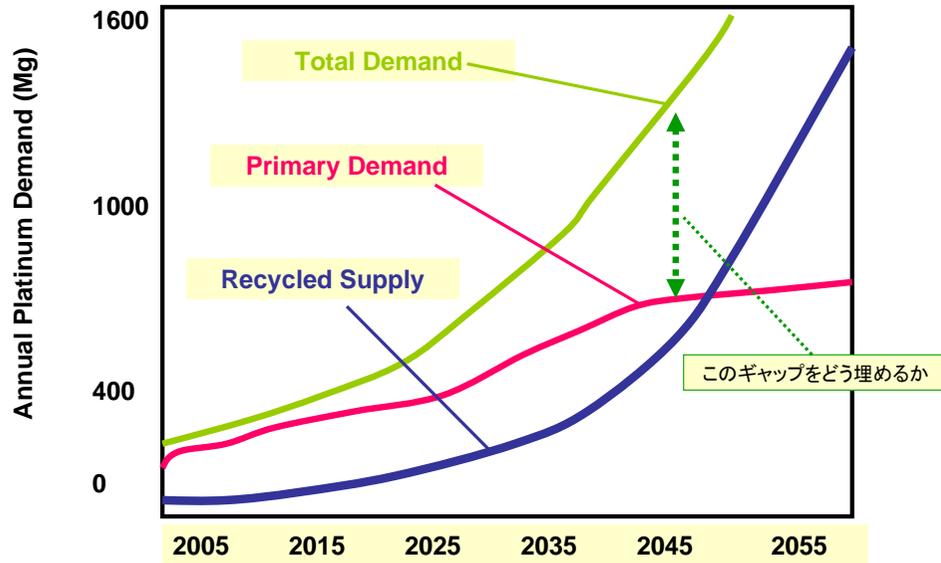


Ptの需要とリサイクルの供給の必要性



求められる試料マトリックス

- 天然資源金属製造におけるバイプロダクトの精製
 - ベースメタル製造の副産物として、いかに精製するか
- 燃料電池で利用される触媒中からの貴金属類
 - 主たる利用のPt、Ruのリサイクルの需要増大
- ディーゼル燃料などの排ガス浄化触媒 (Pt, Rh)
- ハードディスクで使用されるRu
- 焼却作業にともなう、スラグ、燃えがらなど

検討されるマトリックス

- ベースの組成
 - 電解液、プレーティング溶液
 - 酸分解液、酸抽出液
 - オイル、有機溶剤
- 主成分と分離したい競合共存物質
 - 塩類 (Na, K, Cl, SO₄, NO₃, ...)
 - 主成分元素 (Al, Fe, Ca, Mg, K, ...)
- 対象となるターゲット元素
 - レアメタル (希少元素、Pt, Pd, Ru, Rh, Au, Ag, Li, ...)
 - レアアースメタル (希土類元素、U, Th, ...)
 - ベースメタル (Cu, Ni, Co, Zn, ...)
 - 重金属類 (Pb, Cd, Hg, As, ...、除去目的)

分離剤を利用した 金属濃縮回収技術基礎

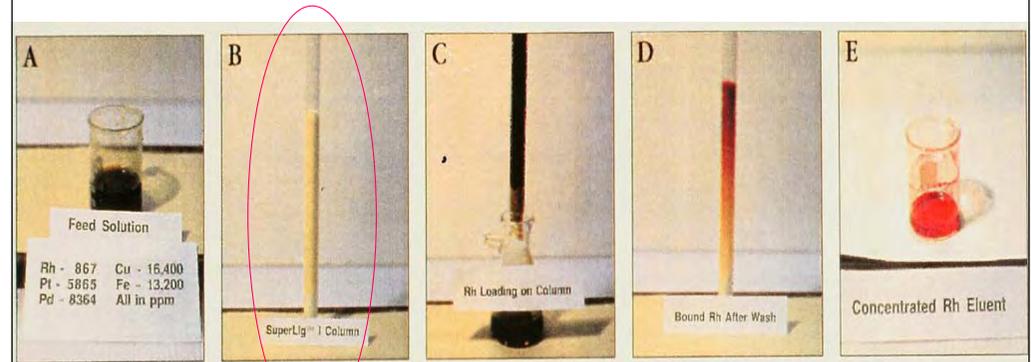
イオン交換樹脂
キレート樹脂
分子認識樹脂

の利用の仕方

分析の分野ではすでに

- 貴金属、重金属をはじめとする濃縮分離技術はすでに、機器分析の前処理として確立されています
 - イオン交換樹脂によるオープンクロマト法
 - キレート樹脂による脱塩濃縮技術
 - 樹脂を利用した固相抽出技術の進歩
- さらに、
単元素分離濃縮が可能な分子認識技術の台頭

クロマトグラフィーを金属抽出に利用する



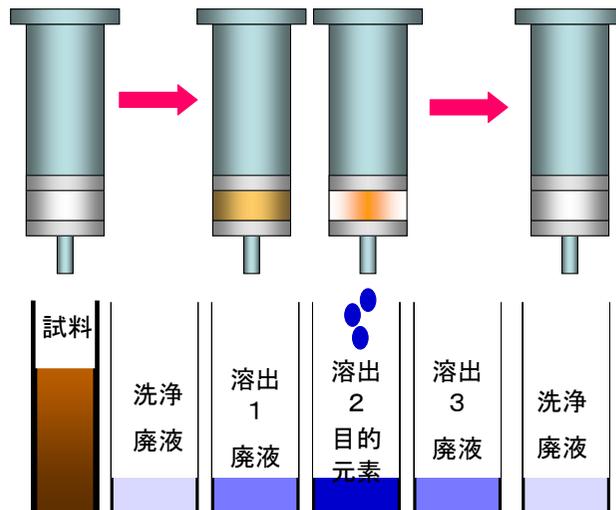
クロマトグラフィーの技術
分離剤とクロマト管を利用する

Rh、Pt を Cu、Fe 混合マトリックスから分離する



オープンクロマト管

固相抽出
カラムへ



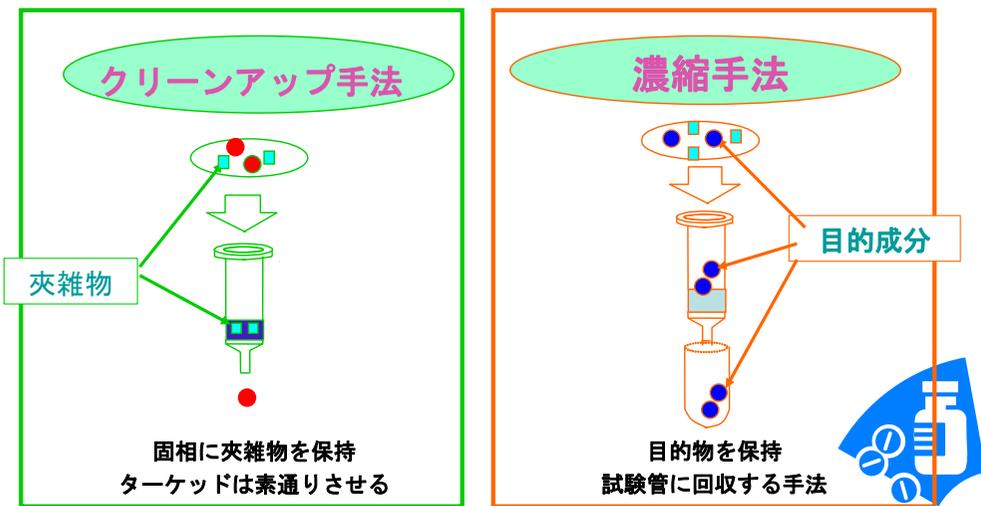
固相抽出とは、分離剤を利用した 固液抽出方法の一つ



実際に市販されている製品写真

固相抽出剤を利用した無機イオン分離とは？

ポリマー、化学結合型シリカゲルなどの分離剤を充填したミニカラムでサンプル中の目的成分を抽出、精製する手法。→スケールアップが可能



無機分析で適用される分離剤



高濃度の酸のマトリックスから金属を分離回収する

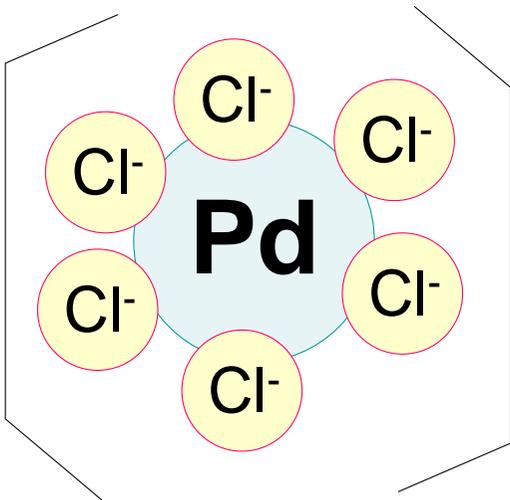
イオン交換
キレート
分子認識

イオン交換分離剤によるクロマト分離 ＜無機錯化剤の名称と組成＞

名称	組成	名称	組成
塩酸	HCl	チオ硫酸イオン	S ₂ O ₃ ²⁻
フッ化水素酸	HF	チオシアン酸イオン	CNS ⁻
硝酸	HNO ₃	リン酸	H ₃ PO ₄
硫酸	H ₂ SO ₄	炭酸イオン	CO ₂ ²⁻
臭化水素酸	HBr	過酸化水素	H ₂ O ₂
ヨウ化水素酸	HI		

酸濃度が高くなると錯体が精製する。

貴金属類は、高濃度塩酸溶液中で Cl錯体を形成する

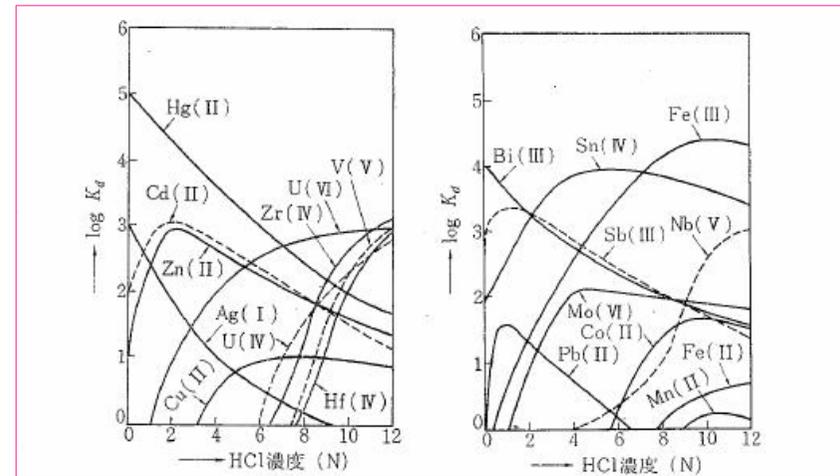


陰イオン交換樹脂で保持分離する

全体としてマイナスイオンとして存在

陰イオン交換剤と無機錯化剤

<金属分離のヒントになる>



塩酸濃度の変化に伴う陰イオン交換樹脂における各元素の保持係数の変化

引用：無機分離化学、p39 (技報堂)

塩酸マトリックス中の各種金属の保持挙動例

陰イオン交換樹脂



図1 塩酸溶液から強塩基性陰イオン交換樹脂による各元素の吸着¹⁾

Ref. K.A. Kraus et al. Intern. Conf. Peaceful Uses Atomic Energy, Genova., 7, 113, 1956

フッ酸マトリックス中の各種金属の保持挙動例

陰イオン交換樹脂

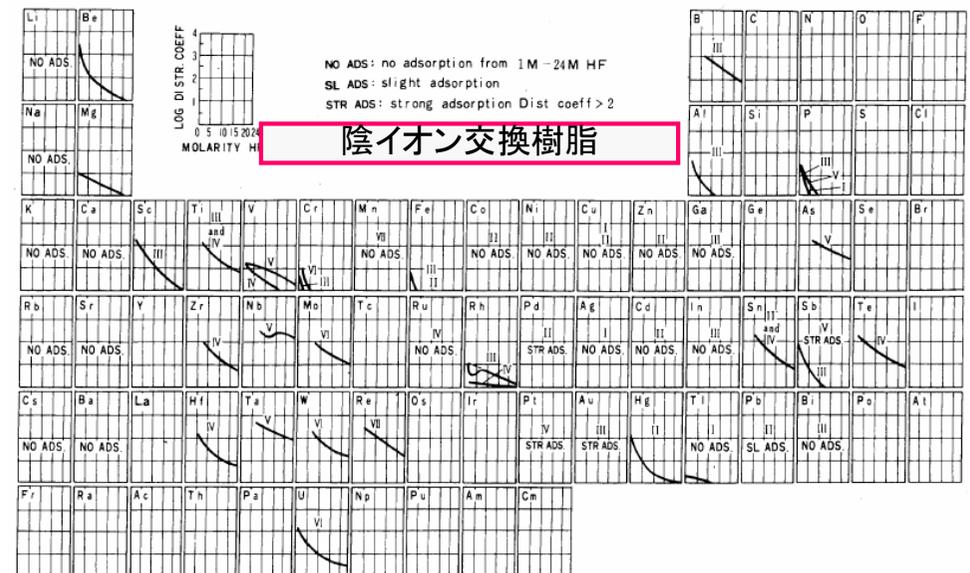


図2 フッ酸溶液から強塩基性陰イオン交換樹脂による各元素の吸着²⁾

Ref. J.P. Faris, Anal. Chem., 32, 520 (1956)

硝酸マトリックス中の各種金属の保持挙動例

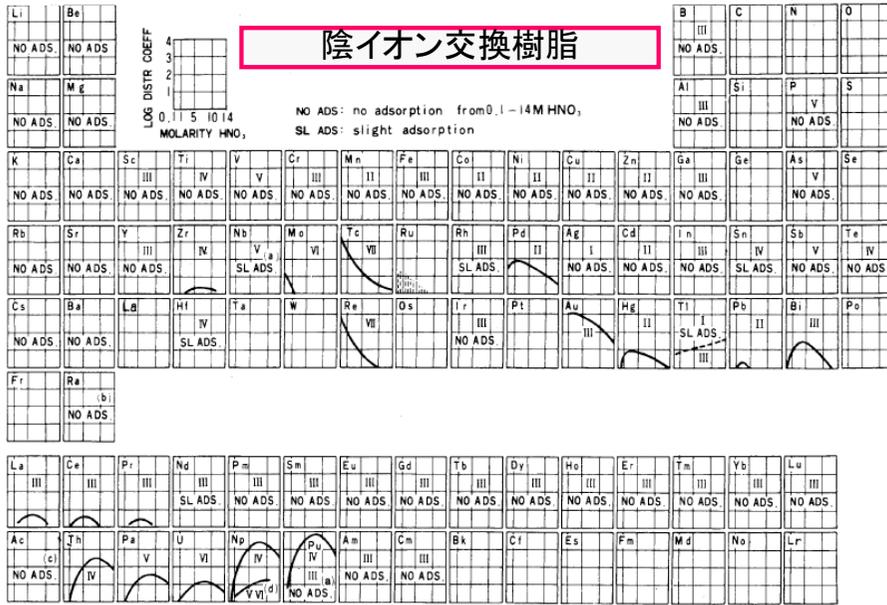
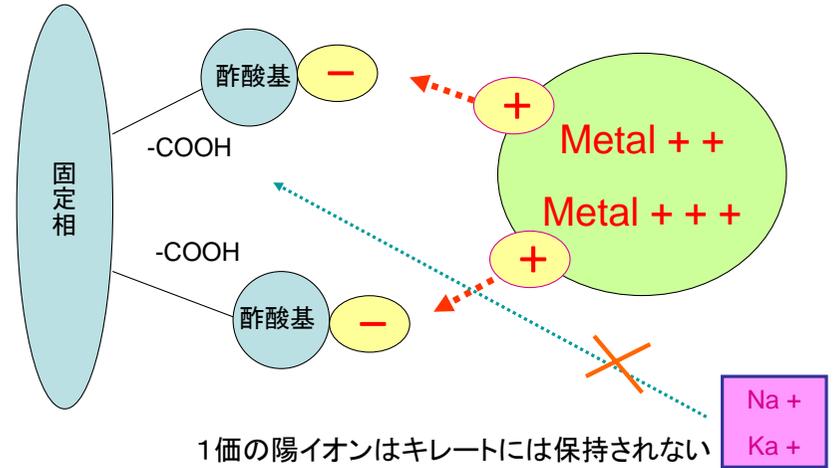


図3 硝酸溶液から強塩基性陰イオン交換樹脂による各元素の吸着³⁾

Ref. Ref. J.P. Faris and R. F. Buchanan; Anal. Chem., 36, 1157 (1964)

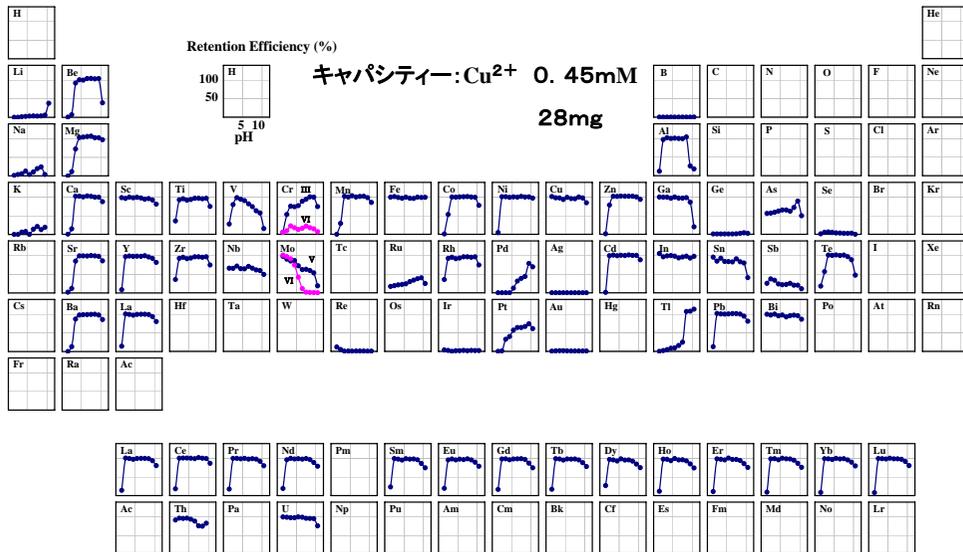
キレート樹脂固相抽出の使いこなし

重金属イオンを選択的にトラップするには、
キレート樹脂=イミノニ酢酸基を利用する



1価の陽イオンはキレートには保持されない

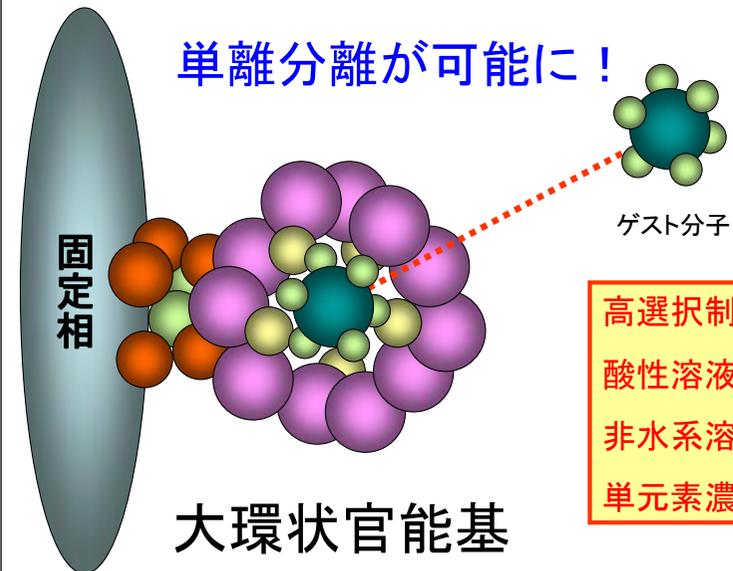
pHにおける各種金属のキレート樹脂保持挙動



Sample Load: 0.025mg/L, 200ml

分子認識固相の使いこなし

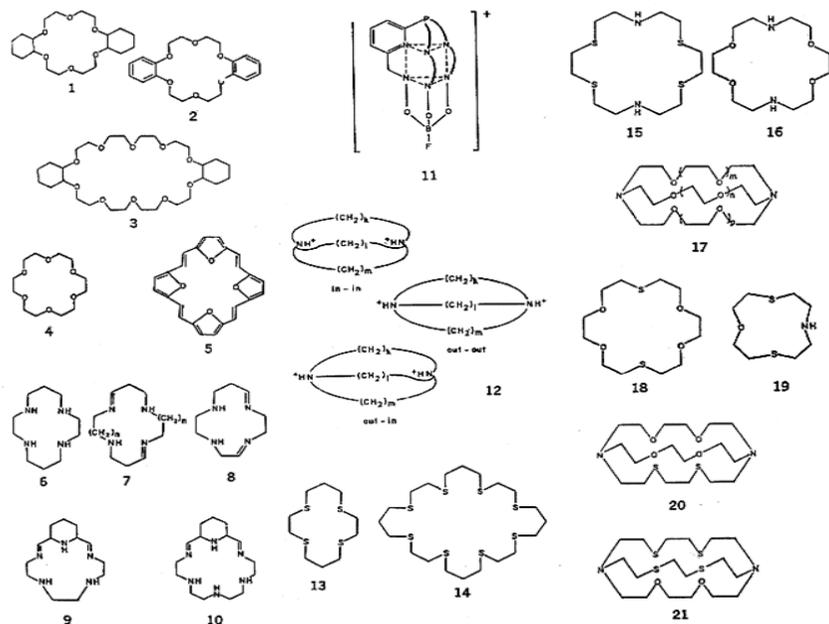
単離分離が可能に!



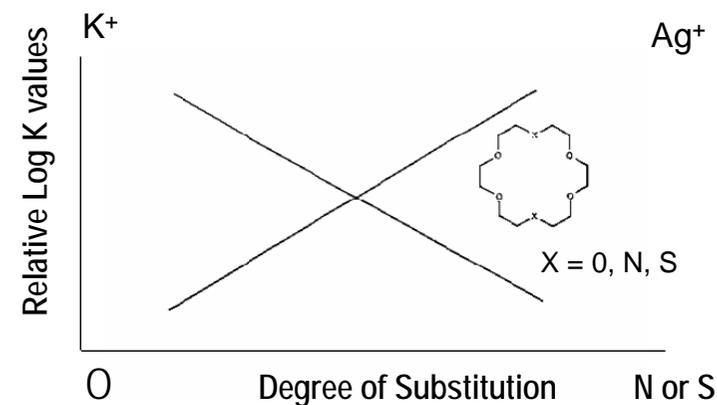
- 高選択制 捕捉
- 酸性溶液からの抽出
- 非水系溶媒からの抽出
- 単元素濃縮分離

大環状官能基

Representative Macrocyclic Compounds

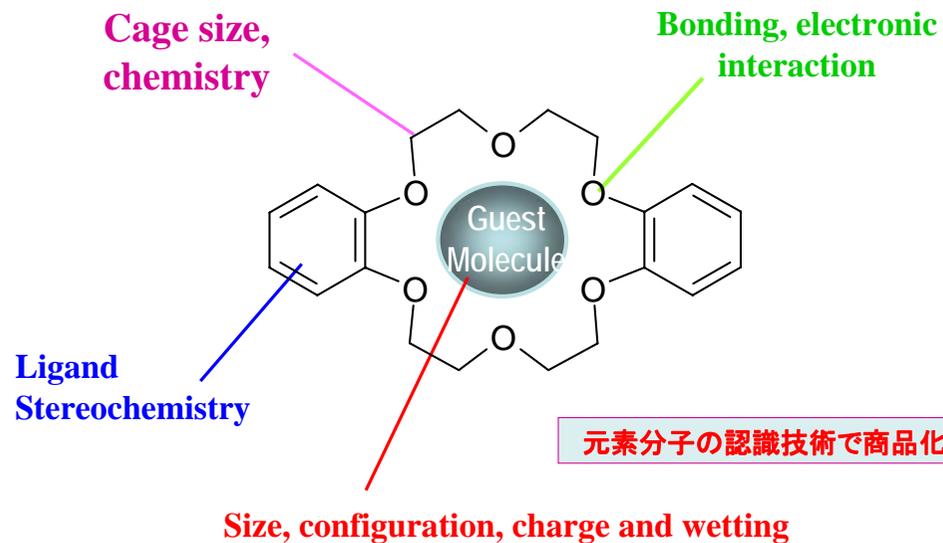


元素選択性

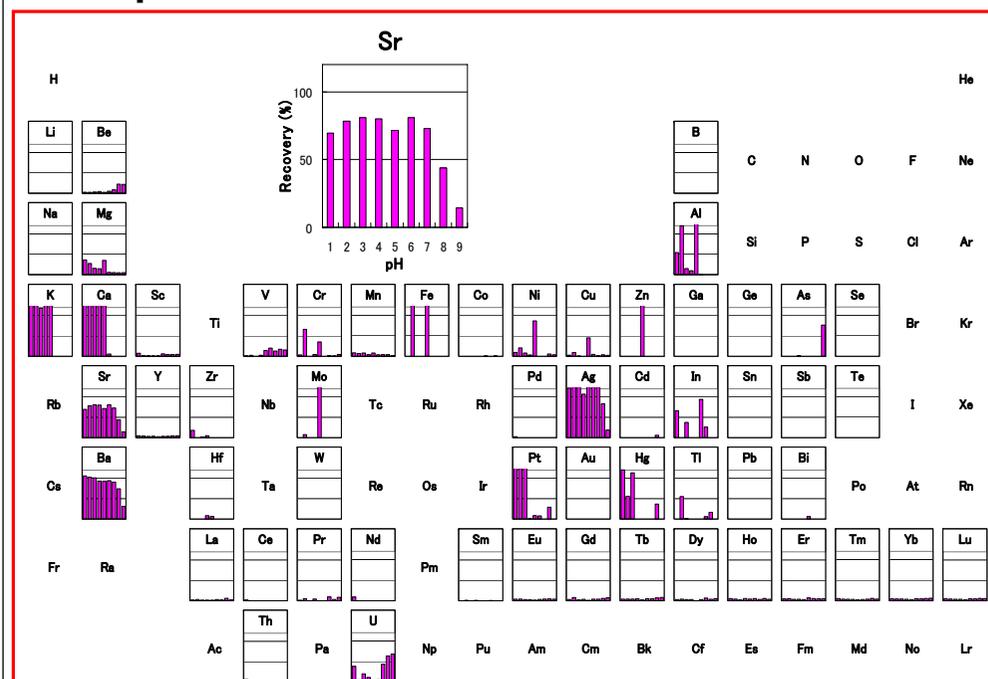


Change of selectivity as measured by log K for M^+ -ligand donor atom.
Where $X=O$, K^+ forms the most stable complex. Where $X=N$ or S , Ag^+ forms the most stable complex.

Molecular Recognition Technology (分子認識 MRT) とは？



Adsorption Profile of AE-04



Sample: 20 ppb ; Eluent: 0.03M EDTA ; Flow rate of each sample and eluent: 1.8 ml min⁻¹

Adsorption Profile of TE-03



GLSで販売しているMetaSEP AnaLigシリーズ

	IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIII	IR	IIR	IIIR	IVR	VR	VIR	VIIR	0		
1	H															He		
2	Li	Be									B	C	N	O	F	Ne		
3	Na	Mg									Al	Si	P	S	Cl	Ar		
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Uun	Uuu	Uub		Uuq		Uuh		Uuo

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Fr

 AnaLig Series
 青字 AnaLigで専用ゲルがあるもの

 Comarcial Bench Work

分子認識固相抽出を利用した ニッケルプレATING浴からの 重金属Pbの回収事例

MRT-SPEによるPbの抽出 Pb専用カラムの利用



MetaSEP AnaLig® Pb-02

カラムサイズ 500mg/3mL

コンディショニング

精製水 5mL

0.03M EDTA 5mL

精製水 10-15 mL (良く洗う)

1M 硝酸 5mL

試料負荷

試料 毎分約1mL程度で

洗浄

1M硝酸 5mL (他金属除去)

精製水 10mL (脱塩)

回収

0.03M EDTA 2.5mL x 2回

回収液をロードしたら、コックを閉じて、1~2分回収溶液をゲルになじませてから、ゆっくり回収する。これを2回繰り返す。

ニッケルメッキ液中のWEEE, RoHS対応Pbの抽出

ex) MetaSEP AnaLig® Pb



AnaLig Pb-01 is highly selective for Pb collection

Conditioning : H₂O

Sample Loading : pH 0 – 9.5

Rinse 1st : H₂O

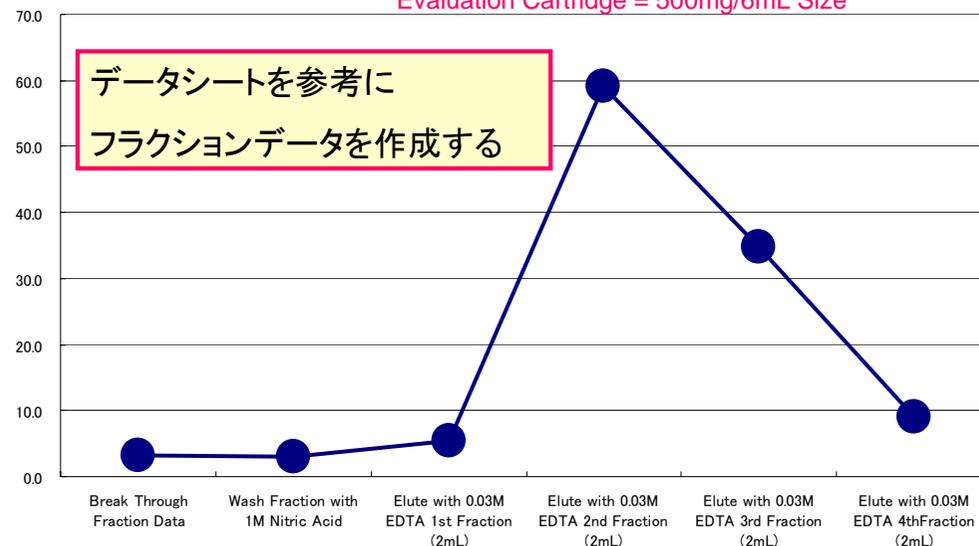
Rinse 2nd : 0.1-1.0M HNO₃

Elution : 0.03M EDTA

Quantitative removal of Ni from sample

Niメッキ溶液中Pb抽出例:フラクションデータ

Evaluation Cartridge = 500mg/6mL Size



Pb was retained by AnaLig Pb-02 with pH 0-9.5. Water and 1M acid rinse can be used as removing high matrix contents from sample solution.



自動ロボットを使ってバリデーションをおこなう

検討した固相抽出行程

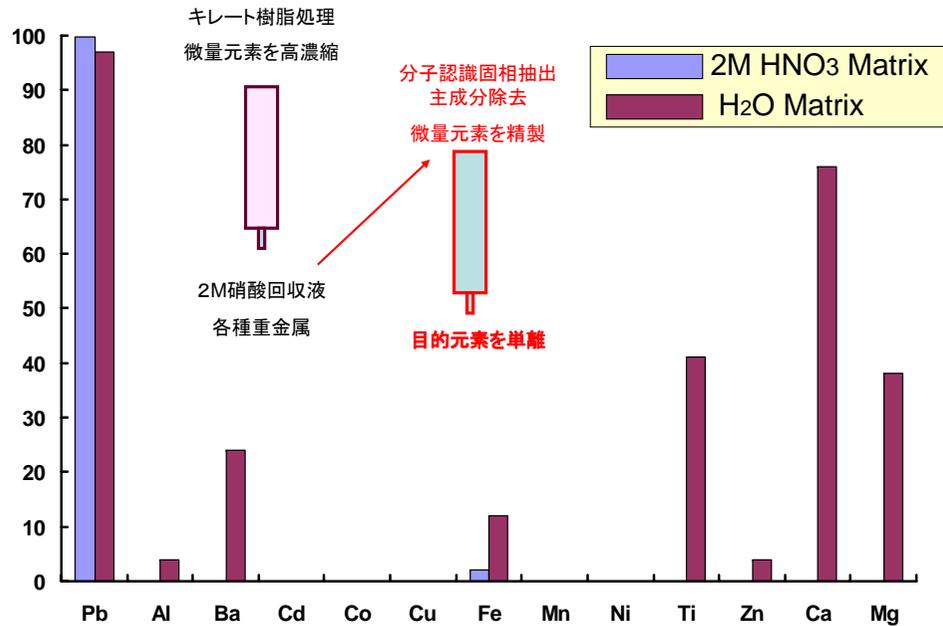
Step	Function	Solution	Volume	Flow Rate
1	Rinse	0.1M HNO ₃	3ml	5ml/min
2	Rinse	H ₂ O	12ml	10ml/min
3	Rinse	0.03M EDTA · NH ₄	3ml	10ml/min
4	Condition	H ₂ O	12ml	10ml/min
5	Retain	sample	2ml × 2	1ml/min
6	Wash 1	H ₂ O	5ml	5ml/min
7	Wash 2	0.1M HNO ₃	3ml	5ml/min
8	Wash 3	H ₂ O	5ml	10ml/min
9	Elute	0.03M EDTA · NH ₄	2ml	0.5ml/min
10	Elute 2	0.03M EDTA · NH ₄	2ml × 3	2ml/min

ASPEC XLi Injection Rook Size = 2mL

Flow Rate : 1.0 mL/min

Wash : 15 sec, Stable : 15 sec, measurement 5 sec x 3 times. CV=1.5%

分子認識固相 MetaSEP AnaLig Pb-02 使用時 2M硝酸と水マトリクス下における各元素の回収選択性の評価



Niマトリクス、CuマトリクスにおけるPbの回収性

Sample	Non-SPE Cu. (ppm)	After SPE Cu (ppm)	Cu Removal %	Pb Recovery %
Original Cu Solution	1361	-	-	-
MRT AnaLig Pb-01	1361	0.38	99.97	87
MRT AnaLig Pb-02	1361	0.01	100.00	95

Sample	Non-SPE Ni (ppm)	After SPE Ni (ppm)	Ni Removal %	Pb Recovery %
Original Ni Solution	1000	-	-	-
MRT AnaLig Pb-02	1000	0.046	99.99	88

4mL of 100ppb Pb in 1000ppm Matrix Solution was loaded into MRT-SPE cartridge.

Pb was eluted by 0.03M EDTA-NH₄ Solution (2mL x 4 times = 8mL).
Pb concentration after MRT-SPE must be 50ppb in elution solution.
Recovery Rate is calibrated "Average Pb ppb / 50 ppb x 100 (%)"

検討した無電解Niメッキ液実試料と検討結果

● Pb無添加無電解メッキ液とPb添加試料の検討

- A 新液Pb無添加液
- B 新液Pb無添加液A+Pb 1ppm添加

● 参考試料データ(実際の老化液と老化想定液の検討)

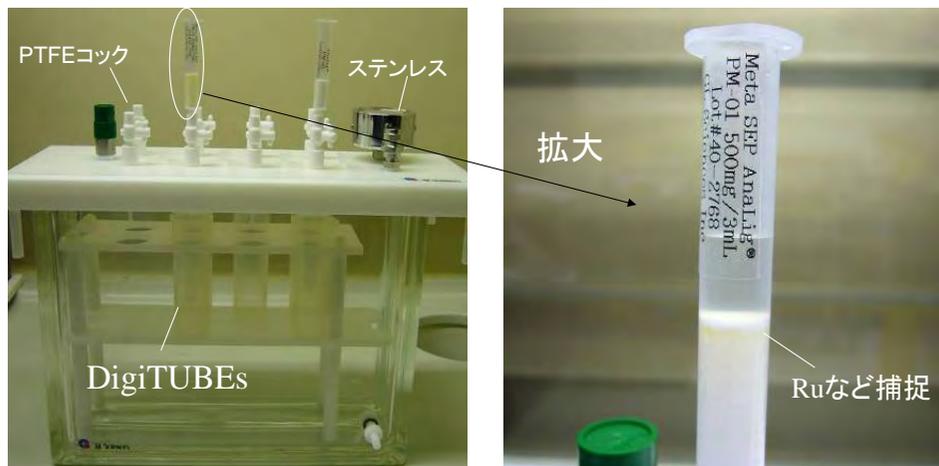
- C 実際の老化液 (Pb含有)
- D 老化想定液 (Pb非含有)
- E 老化想定液Pb非含有D+Pb 1ppm

添加回収試料	Pb 測定波長 nm	
	217.000 nm	220.353 nm
B. 新液	105 %	108 %
E. 老化想定液	98 %	100 %

貴金属・レアメタルへの適用例

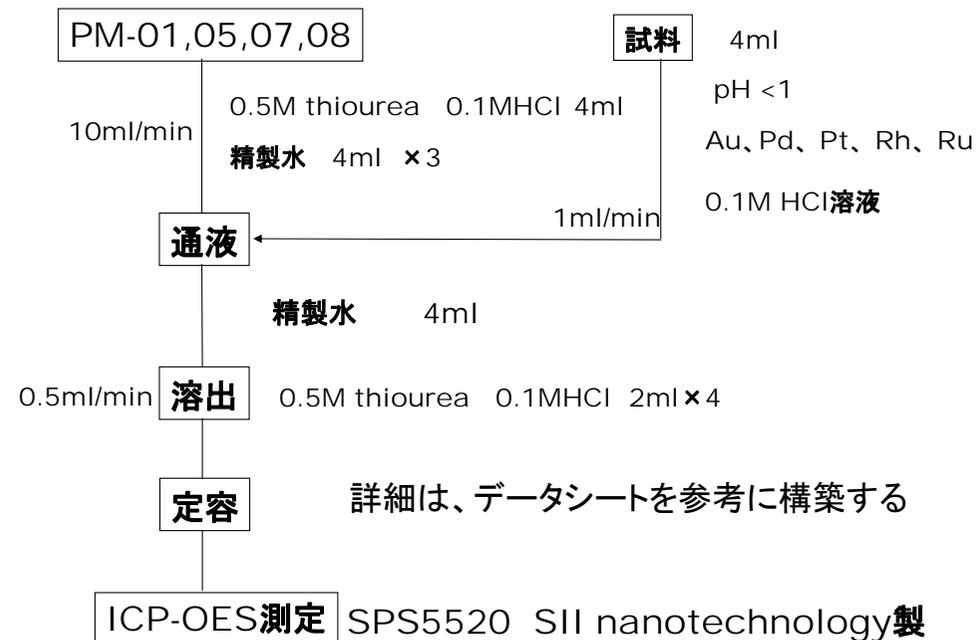
分子認識固相
AnaLig PMシリーズのメソッド開発例

分子認識固相抽出 使用例

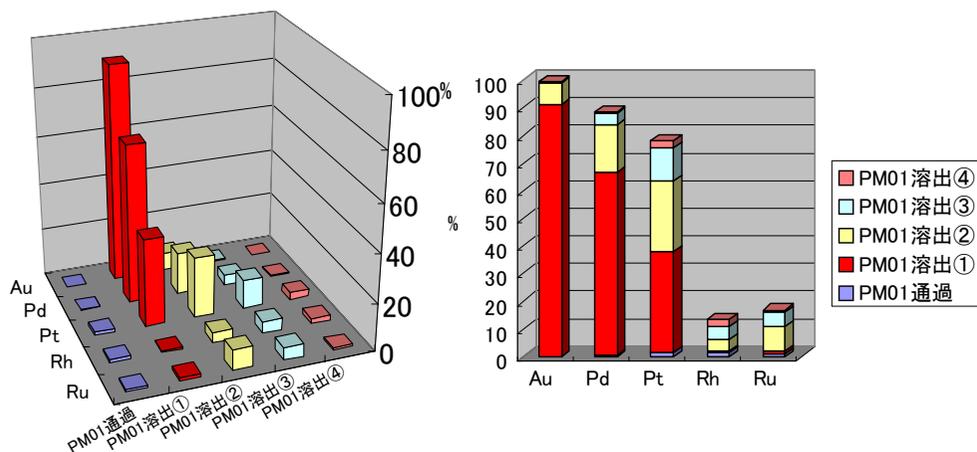


耐酸性固相抽出マニホールド

AnaLig® PM プロトコール例



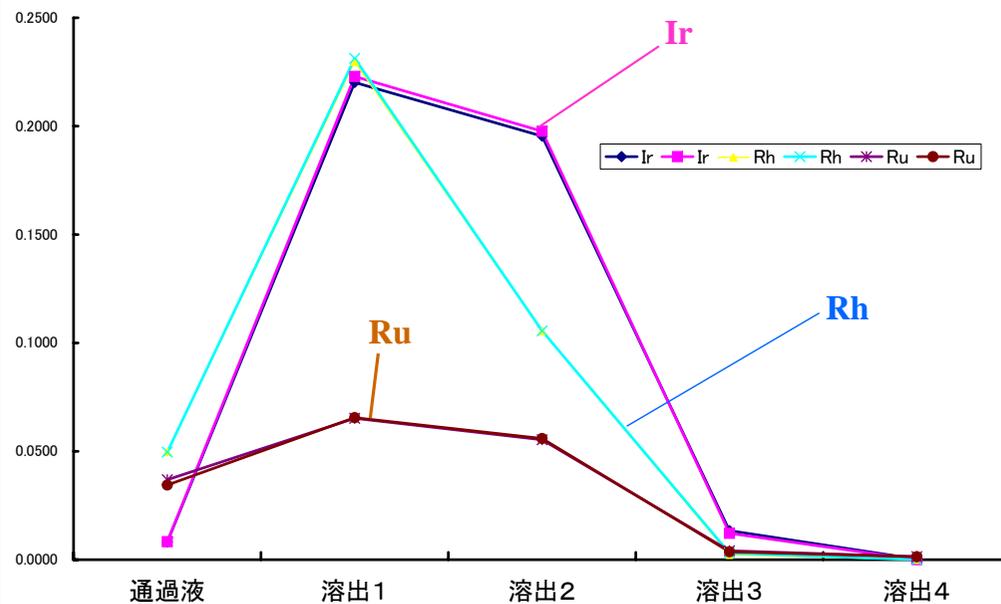
AnaLig® PM-01



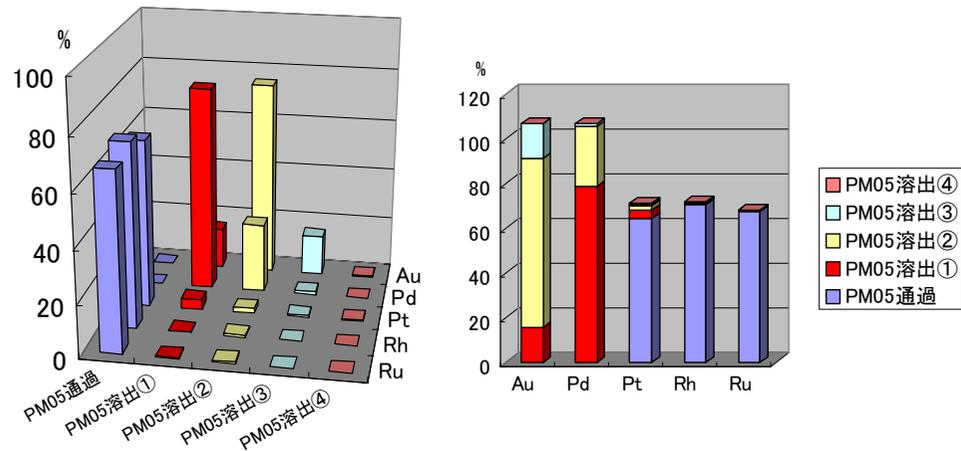
Au, Pd 80%, Pt 75%以上の回収率

PM-01 フラクシオンデータ

塩化アンモニウムによる溶出プロファイル例



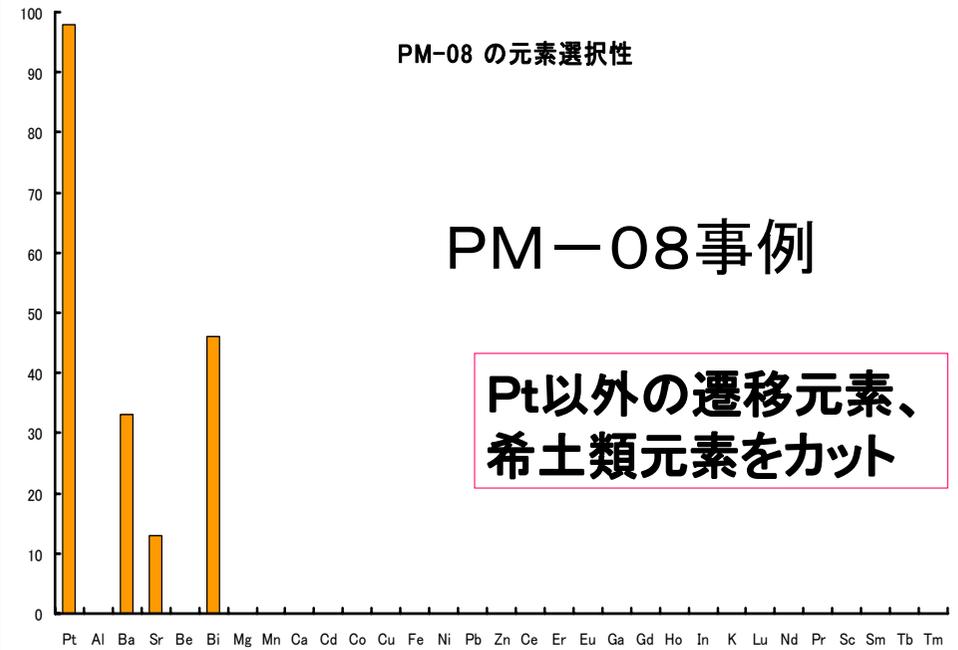
AnaLig® PM-05



Au, Pd 100%回収。
Pt, Rh, Ru 60~70%通過

AnaLig PM シリーズの元素選択性

PM-08 の元素選択性

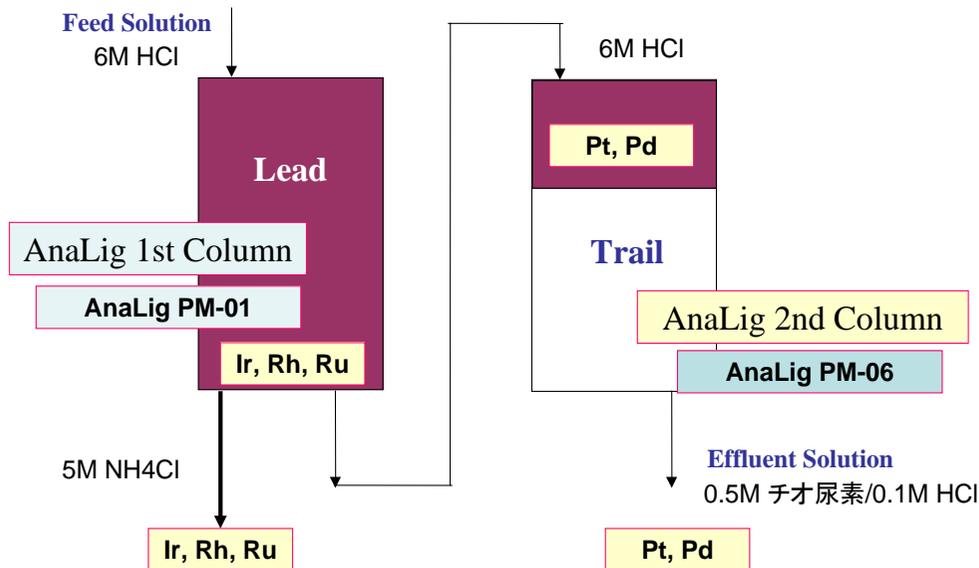


PM-08事例

**Pt以外の遷移元素、
希土類元素をカット**

MRT Columns in Series

(タンデム精製技術)

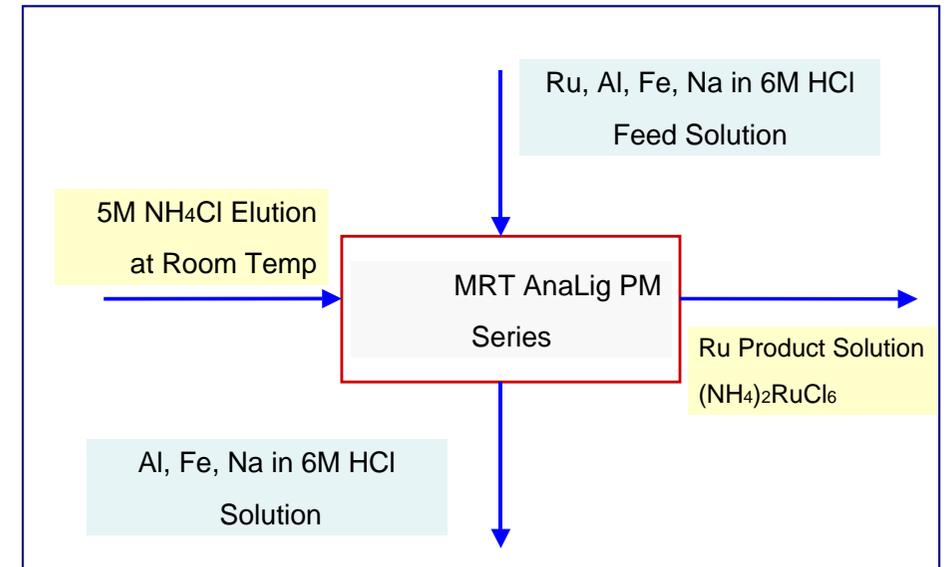


分子認識樹脂を利用した
金属精製回収のスケールアップ例

MRTを利用したパラジウムの精製の導入事例: インパラ社



Process Block Diagram for Ru Refining Using MRT



まとめ

- 分解溶液、酸処理溶液中からの分離剤を利用した金属濃縮精製技術が期待される
- イオン交換樹脂、キレート樹脂、分子認識樹脂を組み合わせることでより高濃度の精製が可能
- 高塩濃度マトリックス試料中の金属スクリーニングのために、分離剤による脱塩濃縮処理や、ASVを用いた簡易スクリーニング法が有効



パラジウムプラント例