

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公 開 特 許 公 報(A)

(11)特許出願公開番号
特開2025-166594
(P2025-166594A)

(43)公開日
令和7年11月6日(2025. 11. 6)

(51)Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 2 2 B 11/00 (2006. 01)	C 2 2 B 11/00 1 0 1	4 K 0 0 1
C 2 2 B 3/04 (2006. 01)	C 2 2 B 3/04	
C 2 2 B 1/00 (2006. 01)	C 2 2 B 1/00 1 0 1	
C 2 2 B 5/18 (2006. 01)	C 2 2 B 5/18	

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 14 頁)

(21)出願番号	特願2024-70733(P2024-70733)	(71)出願人	507027162
(22)出願日	令和6年4月24日(2024. 4. 24)		DOWAテクノロジー株式会社
			東京都千代田区外神田4丁目14番1号
		(74)代理人	100091362
			弁理士 阿仁屋 節雄
		(74)代理人	100161034
			弁理士 奥山 知洋
		(72)発明者	安富 翔太
			東京都千代田区外神田四丁目14番1号
			DOWAテクノロジー株式会社内
		(72)発明者	曾根 弘昭
			東京都千代田区外神田四丁目14番1号
			DOWAテクノロジー株式会社内
		Fターム(参考)	4K001 AA04 AA41 BA23 CA07 CA08
			DB07 HA11 HA12

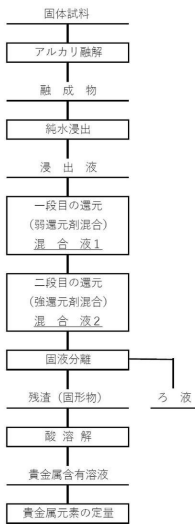
(54)【発明の名称】 貴金属含有溶液の調製方法及び貴金属元素の定量分析方法

(57)【要約】

【課題】試料中の貴金属元素を、外から金属を追加することを要せずして、貴金属元素のロスなく迅速に溶液化して、貴金属元素の定量分析に供することができる貴金属含有溶液を調製する方法、並びに、当該貴金属含有溶液を用いた貴金属元素の定量分析方法を提供する。

【解決手段】貴金属元素を含む固体試料をアルカリ融解法により融解して融液を得る工程と、得られた融液を冷却して固体状の融成物を得て、当該融成物を水で浸出して浸出液を得る工程と、得られた浸出液及び弱還元剤を混合及び加熱する一段目の還元工程と、当該一段目の還元工程で得られた混合液1及び強還元剤を、混合及び加熱して混合液2を得る二段目の還元工程と、前記混合液2に対して固液分離処理を行って固形物を回収する工程と、回収された固形物を酸溶解して貴金属含有溶液を得る工程とを有する貴金属含有溶液の調製方法を提供する。

。 【選択図】 図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

金、パラジウム、白金、ロジウム、ルテニウムおよびイリジウムより選択される少なくとも一種の貴金属元素を含む固体試料を、アルカリ融解法により融解して融液を得る工程と、

得られた融液を冷却して固体状の融成物を得て、当該融成物を水で浸出して浸出液を得る工程と、

得られた浸出液及び標準電極電位 E° が -0.5 V 以上の弱還元剤を、混合及び加熱する一段目の還元工程と、

当該一段目の還元工程で得られた混合液 1 及び標準電極電位 E° が -0.5 V 未満の強還元剤を、混合及び加熱して、液中に固形物が形成された混合液 2 を得る二段目の還元工程と、

10

前記混合液 2 に対して固液分離処理を行って、前記固形物を回収する工程と、

回収された固形物を酸溶解して貴金属含有溶液を得る工程と、を有する貴金属含有溶液の調製方法。

【請求項 2】

前記一段目の還元工程において、前記混合液 1 の沸点より 10°C 低い温度から沸点の温度範囲にて加熱を実施し、

前記二段目の還元工程において、前記混合液 2 の沸点より 10°C 低い温度から沸点の温度範囲にて加熱を実施する、請求項 1 に記載の貴金属含有溶液の調製方法。

20

【請求項 3】

前記一段目の還元工程において、 100 質量部の前記浸出液に対して $1 \sim 25$ 質量部の前記弱還元剤を混合する、請求項 1 に記載の貴金属含有溶液の調製方法。

【請求項 4】

前記二段目の還元工程において、 100 質量部の前記混合液 1 に対して $0.05 \sim 5$ 質量部の前記強還元剤を混合する、請求項 1 に記載の貴金属含有溶液の調製方法。

【請求項 5】

前記弱還元剤としてエタノールを用い、前記強還元剤として水素化ホウ素ナトリウムを用いる、請求項 1 に記載の貴金属含有溶液の調製方法。

【請求項 6】

30

前記固体試料が、貴金属元素を含有する廃棄物を焙焼工程、破碎工程及び磁選工程を含む粒状化処理に供して得られた粒状物である、請求項 1 に記載の貴金属含有溶液の調製方法。

【請求項 7】

前記アルカリ融解法において、前記固体試料を、水酸化ナトリウム、過酸化ナトリウム、硝酸ナトリウム及び炭酸ナトリウムより選択される少なくとも一種と混合し、加熱して融解を行う、請求項 1 に記載の貴金属含有溶液の調製方法。

【請求項 8】

前記強還元剤によって還元される金属元素を追加する工程を実施しない、請求項 1 に記載の貴金属含有溶液の調製方法。

40

【請求項 9】

請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載の貴金属含有溶液の調製方法で得られた貴金属含有溶液を使用して、当該溶液中の 1 種以上の貴金属元素の含有量を定量分析する分析方法。

【請求項 10】

請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載の貴金属含有溶液の調製方法で得られた貴金属含有溶液を使用して、当該溶液中の複数の貴金属元素の含有量を一括して定量分析する分析方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、固体試料に含まれる貴金属元素を定量分析するための貴金属含有溶液の調製

方法および貴金属元素の定量分析方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来より、例えば貴金属リサイクル事業において、試料であるリサイクル原料中の貴金属元素の品位（含有量）決定（評価）は重要な工程である。そして、当該貴金属元素の品位決定には高い精度が求められる。貴金属元素は、難溶性であるなどの分析を困難にする特性を備えているため、精度高く含有量を評価できる形態にする前処理が行われている。具体的には例えば、特許文献1 - 5に示すように、リサイクル原料中における目的元素を化学的手法により溶液化しやすい形態の固体とし、これを溶液化し、得られた溶液をICP発光分光等の方法で定量して、試料中の目的元素の品位決定がなされている。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特開2023-131128号公報

【特許文献2】特開2021-135297号公報

【特許文献3】特許2018-169389号公報

【特許文献4】特許2015-232167号公報

【特許文献5】特許2005-308705号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

20

【0004】

前記の溶液化しやすい形態とする方法としては、アルカリ融解法が典型的である。なおこの方法では多量の融剤を使用するために試料液量の増加による定量下限の悪化と、融剤を多量に含む高塩濃度試料液となるため定量精度の悪化を招く。このような背景から、アルカリ融解後の多量の融剤成分と貴金属元素を含む固体から、貴金属元素を分離し、これを溶液化することが行われている。特許文献1、2、4、5がこの方法を採用している。前記の固体からの貴金属元素の分離方法としては、前記固体を溶解し、得られた溶液から貴金属元素だけを再度固体化する手法が行われる。固体となった貴金属を溶解させて、得られた試料溶液を用いて定量分析が行われる。

【0005】

30

具体的には、特許文献1に記載の方法では、貴金属元素のエタノール還元と共沈捕集を組み合わせる貴金属を固体化する。試料に銅（Cu）を添加し、水酸化銅による貴金属元素の共沈を行うため、調製された溶液はCuを多量に含むものとなる。一般に、分析対象への夾雑物が多くなれば分析精度が悪化する。

特許文献2に記載の方法は、試料を臭素分解、酸分解の後、ビスマス（Bi）を共沈剤とした共沈分離を行う方法である。調製された溶液はBiを多量に含むものとなる。

特許文献4に記載の方法は、Cuまたは鉄（Fe）の化合物を含む試料をエタノール還元する方法である。調製された溶液中のCuまたはFeはイオン交換により除去することとしている。当該方法は、適用できる試料がCuまたはFeを含むものに限定されてしまう。

40

特許文献5に記載の方法は、テルル（Te）および砒素（As）を共沈剤とした共沈分離方法である。ロジウム（Rh）を回収し分析できるガルテニウム（Ru）、イリジウム（Ir）が回収できない。さらに、調製された溶液はTeとAsを多量に含む溶液となる。

【0006】

なお特許文献3に記載の方法は、試料中の貴金属元素を錫（Sn）、ニッケル（Ni）と合金化し、酸に可溶な化合物とする方法である。調製された溶液は、卑金属元素であるSn、Niを多量に含む溶液となる。

【0007】

また一般論として、貴金属元素を溶液化しやすい形態の固体とし、これを溶液化して定

50

量用溶液とする前処理において、貴金属元素のロスが発生してしまっても精度の高い品位決定ができない。更に分析スピードの点から、定量用溶液を得るまでに要する時間は短いことが望ましい。

【 0 0 0 8 】

本発明は上述の状況の下でなされたものであり、その解決しようとする課題は、試料中の貴金属元素を、特許文献に開示の方法のように外から金属を追加することを要せずして、貴金属元素のロスなく（高い収率をもって）迅速に溶液化して、ICP発光分光分析等の貴金属元素の定量分析に供することができる貴金属含有溶液を調製する方法であって、対象試料がCuやFeを含むものに限定されない調製方法、並びに、当該貴金属含有溶液を用いた貴金属元素の定量分析方法を提供することである。なお、ここにいう「外から金属を追加することを要せずして」における金属には、後述する本発明で使用する強還元剤で還元されない金属は含まれないものとする。

10

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 9 】

すなわち、上述の課題を解決する第1の発明は、

金、パラジウム、白金、ロジウム、ルテニウムおよびイリジウムより選択される少なくとも一種の貴金属元素を含む固体試料を、アルカリ融解法により融解して融液を得る工程と、

得られた融液を冷却して固体状の融成物を得て、当該融成物を水で浸出して浸出液を得る工程と、

20

得られた浸出液及び標準電極電位 ε_0 が -0.5 V 以上の弱還元剤を、混合及び加熱する一段目の還元工程と、

当該一段目の還元工程で得られた混合液1及び標準電極電位 ε_0 が -0.5 V 未満の強還元剤を、混合及び加熱して、液中に固形物が形成された混合液2を得る二段目の還元工程と、

前記混合液2に対して固液分離処理を行って、前記固形物を回収する工程と、

回収された固形物を酸溶解して貴金属含有溶液を得る工程と、を有する貴金属含有溶液の調製方法である。

【 0 0 1 0 】

第2の発明は、

30

前記一段目の還元工程において、前記混合液1の沸点より 10°C 低い温度から沸点の温度範囲にて加熱を実施し、

前記二段目の還元工程において、前記混合液2の沸点より 10°C 低い温度から沸点の温度範囲にて加熱を実施する、第1の発明に記載の貴金属含有溶液の調製方法である。

【 0 0 1 1 】

第3の発明は、

前記一段目の還元工程において、 100 質量部の前記浸出液に対して $1\sim 25$ 質量部の前記弱還元剤を混合する、第1または第2の発明に記載の貴金属含有溶液の調製方法である。

【 0 0 1 2 】

40

第4の発明は、

前記二段目の還元工程において、 100 質量部の前記混合液1に対して $0.05\sim 5$ 質量部の前記強還元剤を混合する、第1から第3のいずれかの発明に記載の貴金属含有溶液の調製方法である。

【 0 0 1 3 】

第5の発明は、

前記弱還元剤としてエタノールを用い、前記強還元剤として水素化ホウ素ナトリウムを用いる、第1から第4のいずれかの発明に記載の貴金属含有溶液の調製方法である。

【 0 0 1 4 】

第6の発明は、

50

前記固体試料が、貴金属元素を含有する廃棄物を焙焼工程、破碎工程及び磁選工程を含む粒状化処理に供して得られた粒状物である、第 1 から第 5 のいずれかの発明に記載の貴金属含有溶液の調製方法である。

【 0 0 1 5 】

第 7 の発明は、

前記アルカリ融解法において、前記固体試料を、水酸化ナトリウム、過酸化ナトリウム、硝酸ナトリウム及び炭酸ナトリウムより選択される少なくとも一種と混合し、加熱して融解を行う、第 1 から第 6 のいずれかの発明に記載の貴金属含有溶液の調製方法である。

【 0 0 1 6 】

第 8 の発明は、

前記強還元剤によって還元される金属元素を追加する工程を実施しない、第 1 から第 7 のいずれかの発明に記載の貴金属含有溶液の調製方法である。

【 0 0 1 7 】

第 9 の発明は、

第 1 から第 8 のいずれかの発明に記載の貴金属含有溶液の調製方法で得られた貴金属含有溶液を使用して、当該溶液中の 1 種以上の貴金属元素の含有量を定量分析する分析方法である。

【 0 0 1 8 】

第 1 0 の発明は、

第 1 から第 8 のいずれかの発明に記載の貴金属含有溶液の調製方法で得られた貴金属含有溶液を使用して、当該溶液中の複数の貴金属元素の含有量を一括して定量分析する分析方法である。

【発明の効果】

【 0 0 1 9 】

本発明によれば、試料中の貴金属元素を、高い収率をもって迅速に溶液化して、ICP 発光分光分析等の貴金属元素の定量分析に供することができる貴金属含有溶液を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 2 0 】

【図 1】本発明に係る貴金属含有溶液の調製方法および貴金属元素の定量分析方法を示す工程フロー図である。

【図 2】本発明に係る貴金属含有溶液の調製方法における、固液分離処理をおこなって得られた固形物の走査型二次電子顕微鏡写真（50000倍）の一例である。

【図 3】比較例 2 に係る「固液分離」で得られた残渣の走査型二次電子顕微鏡写真（50000倍）である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 2 1 】

発明を実施するための形態について、本発明に係る貴金属含有溶液の調製方法および貴金属元素の定量分析方法を示す工程フロー図である、図 1 を参照しながら説明する。

尚、本発明において、貴金属元素とは、金（Au）、パラジウム（Pd）、白金（Pt）、ロジウム（Rh）、ルテニウム（Ru）、および、イリジウム（Ir）のことである。

【 0 0 2 2 】

（固体試料）

本発明に係る貴金属含有溶液の調製方法および貴金属元素の定量分析方法が処理の対象とする固体試料は、貴金属元素を含むものであれば特に限定されないが、例えば、廃電子基板や触媒廃棄物等の、貴金属元素を含む廃棄物をリサイクル処理して得られる粒状物（いわゆるブラックマス）である。廃電子基板とは、故障や寿命や製造不良など各種の理由によって廃棄された電子基板である。電子基板は例えば、携帯電話及びパソコン等の電子機器や、車両などの各種の機械におけるコンピュータにおいて使用されているものであり

10

20

30

40

50

、貴金属元素（Au、Pd、Pt、Rh、Ru、および、Irから選択される少なくとも一種）を豊富に含んでいる。触媒とは、例えば、主に自動車用に使用される排気ガス浄化用触媒や化学／医薬の分野で使用される触媒である。これらは典型的には白金族の金属を含んでいる。本発明の貴金属含有溶液の調製方法では貴金属元素を特に限定されることなく全て溶液化できるので、上記の試料から本発明の方法により得られた溶液に対して分析を実施することで、貴金属元素を一括で品位決定できる。

【0023】

なお貴金属元素、および後述する金属元素は、水や酸などの液体中ではイオンの状態で存在しているが、このようなイオンの状態の貴金属や金属も、「貴金属元素」、「金属元素」と表記する。

【0024】

上述のリサイクル処理に関して、貴金属元素を含む廃棄物を例えば500～1000といった温度条件で熱処理（焙焼）して、廃棄物中のコバルト（Co）等の有価金属を酸により溶解しやすい形態にさせる。なおこの段階で廃棄物中のプラスチックなどの有機物が除去される。続いて例えば衝撃式の粉碎機（サンプルミル、ハンマーミル、トルネードミル、ハンマークラッシャー等）を使用した破碎工程を実施することで、廃棄物を粒状化する。得られた破碎処理物を篩別（分級）してもよい。前記破碎や篩別の条件は、従来公知のものから適宜採用可能である。前記破碎処理物や分級回収物に対して磁力選別を行う磁選工程を実施することで、磁着物としてコバルト、ニッケル（Ni）などの一部を、破碎処理物／分級回収物から分離する。これにより、非磁着物として、貴金属元素を含む粒状物（ブラックマス）が得られる。これが本発明に供する代表的な固体試料である。なお前記磁選の条件としては、従来公知のものから適宜採用可能である。

【0025】

また、当該固体試料は、上述した貴金属元素以外の金属元素を含有しているものであってもよい。前記金属元素は容易に酸で溶解できるので、本発明を実施すれば、得られた貴金属含有溶液を使って、当該金属元素も貴金属元素とまとめて品位決定することができる。固体試料における貴金属元素の含有量は、例えば0.001～40質量％である。この数値範囲は、貴金属元素が複数種類含まれる場合には、その合計についてのものである。また試料における貴金属以外の金属元素の含有量は、例えば1～80質量％である。この数値範囲は、金属元素が複数種類含まれる場合には、その合計についてのものである。

【0026】

（アルカリ融解）

固体試料は貴金属元素を含んでおり難溶性であり、これを溶液化する手法として、本発明ではアルカリ融解を実施する。アルカリ融解は、公知の方法をそのまま採用可能である。アルカリとしては、水酸化ナトリウム、過酸化ナトリウム、硝酸ナトリウム、炭酸ナトリウム等のアルカリ金属塩類が便宜である。固体試料とアルカリとを混合し、るつぼ等を用いて、250～900 位で、0.5～5時間程度、加熱溶融させればよい。

【0027】

（融成物）

試料のアルカリ融解が完了したら加熱を終了する。すると、るつぼ等の内部で試料のアルカリ融解物が冷却され固体の融成物となって生成する。当該融成物は水に可溶である。

【0028】

（純水浸出）

生成した融成物は固体であるが、後工程においては液中で反応をさせることが、ハンドリングの観点から便宜であるので、当該融成物を、純水を用いて浸出することが好ましい。また、アルカリ融解の際に用いたるつぼ等の容器壁に付着している融成物に対しても、純水を用いて浸出することが好ましい。得られた浸出液は、固体試料を構成していた貴金属元素やその他の金属元素に加えてナトリウムなどの融剤由来の物質を多く含んでいる。このため当該浸出液を定量分析に供したのでは、十分な分析精度は保証しがたい。

【0029】

(弱還元剤混合による一段目の還元)

本発明においては、得られた浸出液を二段階にて還元する。これにより貴金属粒子が析出してくるが、アルカリ融解を実施したるつば内でこの還元を実施すると、当該粒子がるつばに固着するおそれがあるので、ピーカー等の、前記の粒子の固着が起こらない材質の反応容器で還元を実施することが好ましい。

【0030】

二段階の還元のうち一段目の還元において実施するのは、浸出液と弱還元剤を混合及び加熱する操作である。当該弱還元剤としては標準電極電位 ε_0 が -0.5 V 以上の還元剤を用いる。弱還元剤の標準電極電位 ε_0 は、 -0.1 V 以上であることが好ましい。弱還元剤の標準電極電位 ε_0 の最大値は特に限定されないが、例えば $+0.9$ V である。当該弱還元剤の例としては、 ε_0 が $+0.197$ V であるエタノール (EtOH)、 ε_0 が $+0.209$ V であるメタノール、 ε_0 が $+0.34$ V であるアスコルビン酸、 ε_0 が $+0.73$ V であるヒドラジン及び ε_0 が $+0.15$ V である塩化第一錫が挙げられる。これらの中でも適度な還元力を有し、薬剤コストも低いエタノールが好ましい。

10

【0031】

一段目の還元における加熱において、浸出液と弱還元剤を混合して得られた前記混合液 1 の温度は、反応効率の観点から、 50 以上であることが好ましい。反応効率と安全性の観点から、前記混合液 1 の温度は混合液 1 が飛散しないように、穏やかに煮沸される状態を維持できる温度（すなわち混合液 1 の沸点付近の温度（例えば混合液 1 の沸点より 10 低い温度から沸点までの温度範囲））であることがさらに好ましい。そのため、 100 以上 300 以下の温度に設定した加熱手段で混合液 1 を加熱することが特に好ましい。一段目の還元反応を十分に行う観点、および、後述する貴金属含有溶液を短時間で調製する観点から、一段目の還元の実施時間（混合液 1 を加熱する時間）は、 10 分間以上 60 分間以下が好ましい。また、還元反応効率の観点から、還元開始時点の混合液 1 の pH は 10 以上 14 以下であることが好ましい。

20

【0032】

試料がどの程度の量の貴金属元素を含むのかは基本的に不明であるので、十分な量の弱還元剤を使用することが好ましい。具体的には、例えば一段目の還元では浸出液 100 質量部に対して $1 \sim 25$ 質量部の弱還元剤を混合することが好ましい。

【0033】

本発明者らは、この一段目の還元において、混合液 1 中の貴金属元素（イオンの形態で存在）が還元され、微細な貴金属粒子や、粒子形成を開始するための核が、多数形成されるのではないかと考えている。一方、この段階では、弱還元剤を多量に添加したとしても、当該弱還元剤の還元力が弱いため、混合液 1 中の貴金属元素が完全に還元されることはない。またアルカリ融解の薬剤由来のナトリウムなどの物質は、還元を受けず、混合液 A 中に溶解したままである。固体試料が貴金属元素以外の金属元素を含んでいる場合、その標準電極電位 ε_0 が弱還元剤のそれより大きければ、ここで還元を受ける。

30

【0034】

(強還元剤混合による二段目の還元)

弱還元剤混合による一段目の還元が完了した後、混合液 1 を強還元剤と混合して、得られた混合液 2 を加熱する二段目の還元を行う。当該強還元剤は標準電極電位 ε_0 が -0.5 V 未満の還元剤を用いる（強還元剤の標準電極電位 ε_0 は通常 -2.30 V 以上である）。当該強還元剤の例としては、 ε_0 が -1.79 V であるテトラヒドロホウ酸及びその塩（例としては水素化ホウ素ナトリウム (SBH) が挙げられる）、 ε_0 が -1.99 V であるギ酸、 ε_0 が -0.936 V である亜硫酸が挙げられる。これらの中でも、還元速度が高いことから水素化ホウ素ナトリウムが好ましい。二段目の還元を実施し、後述する固液分離処理をおこなって得られた固形物の走査型二次電子顕微鏡写真（ 50000 倍）の一例を図 2 に示す。

40

【0035】

二段目の還元における加熱において、混合液 1 と強還元剤を混合して得られた混合液 2

50

の温度は、反応効率の観点から、50 以上の温度であることが好ましい。反応効率と安全性の観点から、混合液 2 が穏やかに煮沸されるような温度（すなわち混合液 2 の沸点付近の温度（例えば混合液 2 の沸点より 10 低い温度から沸点までの温度範囲））がより好ましい。そのため、100 以上 300 以下の温度に設定した加熱手段で混合液 2 を加熱することが特に好ましい。二段目の還元反応を十分に行う観点、および、後述する貴金属含有溶液を短時間で調製する観点から、二段目の還元の実施時間（混合液 2 を加熱する時間）も、10 分間以上 60 分間以下が好ましい。また、還元反応効率の観点から、還元開始時点の混合液 2 の pH は 10 以上 14 以下であることが好ましい。この二段目の還元においても、アルカリ融解の薬剤由来のナトリウムなどの物質は、還元を受けず、混合液 2 中に溶解したままである。

10

【0036】

試料がどの程度の量の貴金属元素を含むのかは基本的に不明であることから、強還元剤混合においても、十分な量の強還元剤を使用することが好ましい。なお同様な利用で弱還元剤も十分量使用しており、これにより一定程度以上の還元反応が起こっているので、弱還元剤よりは使用量を少なくすることができる。具体的には、例えば二段目の還元では 100 質量部の混合液 1 に対して 0.05 質量部以上の強還元剤を混合することが好ましい。また強還元剤の混合する量の上限については、100 質量部の混合液 1 に対して 5 質量部程度である。これは、強還元剤量が余りに過剰になると反応が激しくなるからである。

【0037】

「弱還元剤混合」および「強還元剤混合」による二段目の還元を経て、一次粒子径が 40 nm 以下程度の貴金属粒子（固形物）が形成される。なお本発明において、一次粒子径とは、粒子を走査型二次電子顕微鏡で適切な観察倍率で観察して得られた二次元画像において、粒子の輪郭上の 2 点を結ぶ線分（粒子外に出ることのないものに限る）の最大値である。

20

【0038】

前記一次粒子径 40 nm 以下程度の貴金属粒子の形成については、「弱還元剤混合による一段目の還元」において、貴金属元素の微細な粒子や、粒子形成を開始するための核が多数生成するものと考えられる。そして「強還元剤混合による二段目の還元」において、浸出液中に残存する貴金属元素が還元され、既に生成していた多数の微細粒子や核に降着し、この結果、大粒径を有する貴金属粒子が生成することなく、貴金属元素の還元反応が完結すると考えられる。

30

【0039】

なお、固体試料に貴金属元素以外の金属元素が含まれている場合には、これらのうち強還元剤より標準電極電位 ε_0 が大きいものは二段目の還元までにおいて還元され、固体として析出する。最終的な定量対象は貴金属元素であるので、その他の金属元素はここで固体として析出しても、析出しないで液体成分中に残存しても、いずれでもよい。

【0040】

（固液分離）

二段目の還元が完了したら、混合液 2 に対して固液分離を実施し残渣（固形物）とろ液に分離する。固液分離の具体的手段は特に限定されず、公知の方法をとることができる。例えば、フィルターを用いた濾過法が好ましい。当該固液分離により残渣として、貴金属粒子を回収する。残渣は純水で洗浄してもよい。なお固体試料に貴金属元素以外の金属元素（強還元剤より標準電極電位 ε_0 が大きいもの）が含まれている場合には、これも残渣に含まれている。単体で金属粒子を構成していることや、貴金属元素と合金粒子を形成していることが考えられるが、その存在形態は問わない。またアルカリ融解に使用した薬剤由来のナトリウム（Na）（ $\varepsilon_0 = -2.71\text{V}$ ）等の物質は、溶解しているためろ液側に移行する、つまり貴金属元素と分離される。この Na のように、強還元剤で還元されない（標準電極電位 ε_0 が強還元剤のそれ以下である）金属元素は、この固液分離処理において貴金属元素と分離されるので、アルカリ融解のように何らかの目的をもって添加することは、本発明において許容される。

40

50

【 0 0 4 1 】

(酸溶解)

「固液分離」において回収された残渣である貴金属粒子を適宜な酸に溶解して、本発明に係る貴金属含有溶液を得る。上述した「弱還元剤混合」および「強還元剤混合」による二段階の還元を経て生成した微細な貴金属粒子は、30分間以内に完全に酸溶解させることができる。貴金属粒子が他の金属元素（強還元剤より標準電極電位 ε_0 が大きいもの）を含んでいる場合、当該金属元素は酸で（貴金属より）容易に溶解される。

【 0 0 4 2 】

前記貴金属粒子が短時間で酸溶解する理由については定かではないが、貴金属粒子が溶解しやすい状態であることや、貴金属粒子がナノサイズで微細であることから表面自由エネルギーが大きくなって不安定な状態となり、熱力学的に溶解性が高まったことが考えられる。

10

【 0 0 4 3 】

尚、酸溶解に使う酸の例としては、塩酸、硝酸、硫酸、フッ酸、これらの混合液／水溶液等があげられる。酸の水溶液を用いる場合、酸濃度（複数種類の酸を含む場合はそれらの合計濃度）は30質量％以上90質量％以下であることが好ましい。また酸溶解においては、酸と貴金属粒子の混合液を撪拌してもよいし、加熱してもよい。

【 0 0 4 4 】

本発明によれば、当初の固体試料に含まれる各貴金属元素を、95％以上の高収率をもって本発明に係る貴金属含有溶液中に移行させることができる。さらに、上述した図1に示す工程において、貴金属元素を他の元素と共沈させたり、合金化させたりするなど、外から金属元素を追加するような工程を実施することなく、本発明に係る貴金属含有溶液を得ることができる。

20

【 0 0 4 5 】

(貴金属元素の定量)

得られた貴金属含有溶液を定量用溶液として、ICP-OES、質量分析、原子吸光分析等の、貴金属元素の定量分析に供することができる。これらによれば、貴金属含有溶液中の貴金属元素の2種以上、好ましくはすべての貴金属元素を一括で定量分析することができる。なお貴金属含有溶液は適宜希釈（定容）してもよい。

【 0 0 4 6 】

本発明によれば、従来技術のように、貴金属元素と共沈させた元素や合金化させた元素などが、貴金属元素の定量分析試料中に残留し、ICP-OES、質量分析、原子吸光分析等の定量分析測定の実施中に妨害を与える事態を回避できると共に、外から金属（強還元剤で還元されないものを除く）を添加する必要がないので試薬等のコストも削減でき、また固体試料中の貴金属元素をロスなく（高収率で）移行させた分析用の貴金属含有溶液を迅速に調製することができる。したがって本発明は貴金属のリサイクル事業の生産性向上に寄与するものである。

30

【 実施例 】

【 0 0 4 7 】

以下、本発明による貴金属含有溶液の調製方法および分析方法の実施例について詳細に説明する。尚、本発明は、当該実施例の内容に限定されるものではない。

40

【 0 0 4 8 】

[実施例 1]

(固体試料の調製)

Rh、Ru、Ir各元素の市販標準原液（1000mg/L）を0.6mol/L塩酸で10倍に希釈し、各貴金属元素を100mg/Lずつ含む（FeおよびCuを含まない）試料溶液を調製した。当該溶液をアルミナ製のつぼ内に10mL（貴金属元素量として各1mg）分取し、加熱濃縮し乾固させて試料とした。

【 0 0 4 9 】

(アルカリ融解)

50

当該るつぼへ水酸化ナトリウム 3 g と過酸化ナトリウム 3 g とを加え、600 の電気炉内で1時間加熱した。

【0050】

(純水浸出)

加熱後のるつぼを室温まで放冷後、るつぼ内の融成物(固体)を、るつぼ本体と共に300 mLのビーカーに移した。そして、温純水150 mLを用いてるつぼ内の融成物を溶解させて浸出液を得て、これをビーカー内に注いだ。その後、少量の純水でるつぼ本体の内面及び外面を洗浄し、るつぼをビーカーから取り出した。なお、るつぼ本体の洗浄液は浸出液に加えた。

【0051】

(弱還元剤の混合による一段目の還元)

得られた浸出液(pHは12.5~13.5だった)へ弱還元剤としてエタノール(EtOH)4 g(5 mL)(貴金属元素の総量に対してモル比で約3500倍)を添加した。そして、時計皿を下に凸になる向きでビーカーに被せ、200 に設定したホットプレート上で30分間加熱した。尚、エタノールの標準電極電位 ε° は+0.197 Vである。

【0052】

(強還元剤の混合による二段目の還元)

強還元剤として15 w/v%水素化ホウ素ナトリウム(SBH)水溶液1.5 mL(貴金属元素の総量に対してモル比で約240倍)を、エタノール還元後の混合液1に添加した。得られた混合液2のpHは12.5~13.5だった。そして、時計皿を下に凸になる向きでビーカーに被せ、200 に設定したホットプレート上で30分間加熱した。尚、水素化ホウ素ナトリウムの標準電極電位 ε° は-1.79 Vである。

【0053】

(固液分離)

混合液2を室温まで放冷後、孔径0.45 μ mの混合セルロースエステル製メンブレンフィルターで吸引ろ過により固液分離を行った。フィルター上の残渣は純水10 mLで3回洗浄した。洗浄液はろ液に加えた。得られたろ液は250 mLメスフラスコに移し入れ、純水で250 mLに定容した。これを溶液Aとした。

【0054】

(酸溶解)

前記フィルター上の残渣は、当該フィルターごとビーカーへ移し、塩酸(HCl 35 w/w%)12 mLと硝酸(HNO₃ 60 w/w%)4 mLとを添加した。そして、時計皿を下に凸になる向きでビーカーに被せ、200 に設定したホットプレート上で15分間加熱し、残渣とフィルターとを溶解させ溶液を得た。残渣とフィルターとが溶解したことを確認して加熱を終了した。

【0055】

(定容)

得られた溶液を室温まで放冷後、100 mLのメスフラスコに移し入れ純水で100 mLに定容した。これを溶液Bとした。

【0056】

(貴金属元素の定量)

得られた溶液AおよびBをICP発光分光分析装置(Agilent製、5800)により測定し、溶液AおよびB中に含まれる貴金属元素量から、それぞれの液中の貴金属元素量の、当初の試料溶液中の貴金属元素量に対する比率を算出した。算出した各貴金属元素の溶液Aにおける比率を表1に、溶液Bにおける比率を表2に示す。

【0057】

例えば、溶液Aの測定結果からRh 0.994 mgとの結果が得られた場合、溶液AにおけるRhについての前記比率は99.4%となる。尚、計算上、比率がわずかに100%を超える場合があるが、これはICP発光分光分析装置由来の測定誤差と考えられる。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 8 】

〔 比較例 1 〕

実施例 1 と同様の手順で、「固体試料の調製」、「アルカリ融解」、「純水浸出」を実施し、比較例 1 に係る浸出液を得た。

【 0 0 5 9 】

得られた比較例 1 に係る浸出液へエタノール 5 m L (4 g) を添加した。そして、時計皿を下に凸になる向きでピーカーに被せ、2 0 0 に設定したホットプレート上で 3 0 分間加熱した。次に、再度エタノール 5 m L を添加し、時計皿を下に凸になる向きでピーカーに被せ、さらに 3 0 分間加熱した。

【 0 0 6 0 】

その後の工程は、実施例 1 と同様の手順で「固液分離」、「酸溶解」、「定容」、「貴金属元素の定量」を実施した。結果を表 1 および表 2 に示す。

【 0 0 6 1 】

〔 比較例 2 〕

実施例 1 と同様の手順で、「固体試料の調製」、「アルカリ融解」、「純水浸出」を実施し、比較例 2 に係る浸出液を得た。

【 0 0 6 2 】

得られた比較例 2 に係る浸出液へ 1 5 w / v % 水素化ホウ素ナトリウム水溶液 1 . 5 m L を添加した。そして、時計皿を下に凸になる向きでピーカーに被せ、2 0 0 に設定したホットプレート上で 3 0 分間加熱した。次に、再度 1 5 w / v % 水素化ホウ素ナトリウム水溶液 1 . 5 m L を添加した。そして、時計皿を下に凸になる向きでピーカーに被せ、さらに 3 0 分間加熱した。

【 0 0 6 3 】

その後の工程は、実施例 1 と同様の手順で「固液分離」、「酸溶解」を実施した。比較例 2 では、「酸溶解」において残渣が完全には溶解しなかったが、「定容」では溶液と共に未溶解の残渣を 1 0 0 m L のメスフラスコに移し入れ、純水で 1 0 0 m L に定容した。その後、実施例 1 と同様に、「貴金属元素の定量」を実施した。結果を表 1 および 2 に示す。なお本比較例 2 においては、溶液 B が未溶解沈殿物を含んでいるが、これを含まないように溶液 B の上澄み部分から発光分光分析用の試験液を採取した。

【 0 0 6 4 】

【 表 1 】

溶液 A	弱還元剤	強還元剤	R h	R u	I r
	(EtOH)	(SBH)			
	添加量	添加量	比率	比率	比率
	(m L)	(m L)	(%)	(%)	(%)
実施例 1	5	1.5	非検出	非検出	非検出
比較例 1	10	0	2.5	2.5	65.3
比較例 2	0	3	非検出	非検出	非検出

【表 2】

溶液 B	弱還元剤 (EtOH)	強還元剤 (SBH)	R h	R u	I r
	添加量	添加量	比率	比率	比率
	(m L)	(m L)	(%)	(%)	(%)
実施例 1	5	1.5	103.6	100.3	98.7
比較例 1	10	0	95.1	96.6	31.8
比較例 2	0	3	80.3	80.4	49.7

【 0 0 6 5 】

[考 察]

表 1 および表 2 に示す結果より、「弱還元剤の混合による一段目の還元」と「強還元剤の混合による二段目の還元」という二段階の還元反応を実施することにより、貴金属元素を高い回収率で還元回収することが可能であることが判明した。また、この回収された貴金属元素は酸により容易に（短時間で）溶解して溶液となり、ICP 発光分光分析法等の試料液（前記溶液を定容して得られた溶液 B）とすることができると判明した。

20

【 0 0 6 6 】

一方、比較例 1 においては溶液 B における I r の比率が低く、I r の大部分が溶液 A 中に検出されていることから、I r の還元が不完全となっていることが判明した。

【 0 0 6 7 】

また、比較例 2 においては溶液 A 中の貴金属元素が定量下限未満であることから、貴金属元素の還元反応は高い変換効率をもって行えていることが解った。しかし、溶液 B における貴金属元素の比率はいずれも低値を示した。これは「酸溶解」において残渣が完全には溶液へ溶解しなかったことに起因すると考えられる。ICP 発光分光分析においては、溶液を吸引しプラズマに噴霧し測定を行うので、貴金属元素が完全には溶液へ溶解していない場合、真の値より低値を示すことになる。

30

【 0 0 6 8 】

尚、走査型二次電子顕微鏡（J E O L 製、J S M - 6 7 0 0 F , 5 k V、WD（ワーキングディスタンス）7 . 4 ~ 7 . 5 m m、倍率 5 0 0 0 0 倍）を用いて、実施例 1 および比較例 2 に係る「固液分離」後のフィルター上の残渣を観察したところ、前者は一次粒子径 2 0 ~ 3 0 n m、後者は一次粒子径 1 0 0 n m 前後の粒子の凝集物として観察された。

【 0 0 6 9 】

得られた、比較例 2 に係る残渣の走査型二次電子顕微鏡写真（倍率 5 0 0 0 0 倍）を図 3 に示す。なお比較例 2 を再度「固体試料の調製」から実施した。「酸溶解」において、2 0 0 に設定したホットプレート上で 1 5 分間加熱した時点では、前述の通り残渣が完全には溶解しなかったため、更に同条件で加熱を 7 時間継続した。しかし 7 時間の更なる加熱後において、肉眼観察では 1 5 分間加熱時点から溶解していない残渣の量に実質的な変化はなかった。

40

【 0 0 7 0 】

[実施例 2]

固体試料として、貴金属元素を含む粉末状リサイクル原料であって、異なる廃基板から得られた 2 試料を準備した。当該試料である 2 試料（試料 - 1、試料 - 2）をそれぞれ 2 0 0 m g りつば内に秤量し、それぞれの試料について実施例 1 と同様の手順で処理を実施し、「貴金属元素の定量」を行った。尚、いずれの試料も「酸溶解」において、残渣は見られなかった。

【 0 0 7 1 】

50

本発明に係る貴金属含有酸溶液である溶液 B の測定結果から、(式 1)を用いて各リサイクル原料中の各貴金属元素の含有量(質量%)を求めた。結果を表 3 に示す。

貴金属元素含有量(質量%) = 溶液 B 中の各貴金属元素量(mg)/(固体試料の重量(mg))×100・・・(式 1)

【0072】

さらに溶液 A および溶液 B の測定結果から、(式 2)を用いて溶液 B における貴金属元素の分配率(還元反応による回収率)(%)を算出した。結果を表 4 に示す。

貴金属元素分配率(%) = 溶液 B 中の貴金属元素量(mg)/(溶液 A 中の貴金属元素量(mg) + 溶液 B 中の貴金属元素量(mg))×100・・・(式 2)

10

【0073】

【表 3】

貴金属元素 含有量	A u	P d	P t	R h	R u	I r
	(質量%)	(質量%)	(質量%)	(質量%)	(質量%)	(質量%)
試料-1	3.68	0.47	3.02	0.41	0.68	—
試料-2	—	0.29	—	0.51	0.62	0.34

【表 4】

20

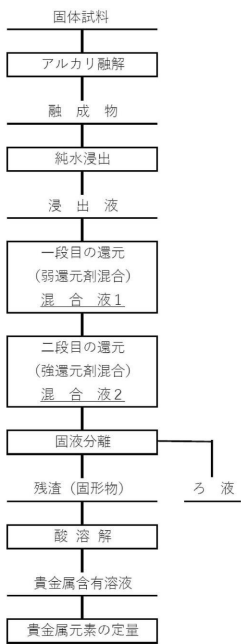
貴金属元素 分配率	A u	P d	P t	R h	R u	I r
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
試料-1	99.7	97.3	99.6	97	98.1	—
試料-2	—	95.7	—	97.5	98	96.3

【0074】

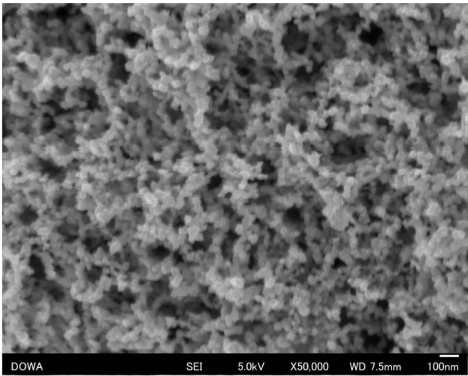
「酸溶解」の工程で残渣が見られなかったことから、試料中の貴金属元素は全て溶液 A または溶液 B のいずれか、または、溶液 A、B の両方に分配されたことがわかる。そして表 3 および表 4 の結果から、リサイクル原料中の貴金属元素を 95% 以上の良好な分配率をもって、本発明に係る貴金属含有酸溶液(を定容した液)である溶液 B へ回収できたことが判明した。すなわち、本発明によれば実在試料に含有される貴金属元素を、他の元素と共沈させたり、合金化させたりするといった外から金属を追加するような工程を実施することなく、高い収率をもって迅速に溶液化して、貴金属元素の定量分析に供することができる貴金属含有酸溶液を得ることができることが確認された。さらに、得られた貴金属含有酸溶液である溶液 B を、ICP 発光分光分析装置等で分析することにより、全貴金属元素を一括して定量分析可能であることが判明した。

30

【図 1】



【図 2】



【図 3】

