

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015年4月30日(30.04.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/060367 A1

- (51) 国際特許分類:
C22B 11/00 (2006.01) C08G 73/04 (2006.01)
B01J 20/26 (2006.01) C22B 3/24 (2006.01)
B01J 20/30 (2006.01) C22B 7/00 (2006.01)
B01J 20/34 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/078149
- (22) 国際出願日: 2014年10月22日(22.10.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-221239 2013年10月24日(24.10.2013) JP
特願 2014-114274 2014年6月2日(02.06.2014) JP
- (71) 出願人: 東ソー株式会社(TOSOH CORPORATION)
[JP/JP]; 〒7468501 山口県周南市開成町4560番地 Yamaguchi (JP).
- (72) 発明者: 須藤 幸徳(SUDO, Yukinori); 〒7468501 山口県周南市開成町4560番地 東ソー株式会社 南陽事業所内 Yamaguchi (JP). 増田 隆洋(MASUDA, Takahiro); 〒7468501 山口県周南市開

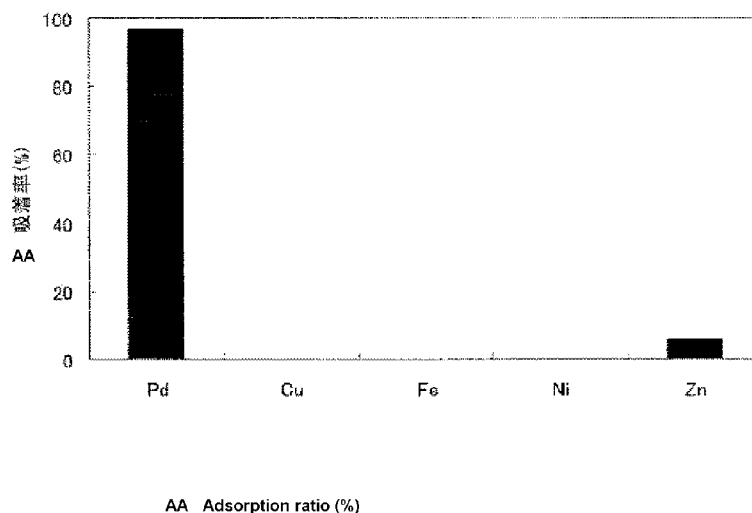
成町4560番地 東ソー株式会社 南陽事業所内 Yamaguchi (JP). 服部 正寛(HATTORI, Masahiro); 〒7468501 山口県周南市開成町4560番地 東ソー株式会社 南陽事業所内 Yamaguchi (JP).

- (74) 代理人: 泉名 謙治, 外(SENMYO, Kenji et al.); 〒1010035 東京都千代田区神田紺屋町17番地 S I A神田スクエア4階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユー

[続葉有]

(54) Title: PLATINUM GROUP METAL SEPARATING AGENT, AND SEPARATION METHOD OF PLATINUM GROUP METAL IONS

(54) 発明の名称: 白金族金属分離剤及び白金族金属イオンの分離方法



(57) Abstract: A separating agent which can selectively separate and recover platinum group metal ions from a solution containing multiple kinds of metal ions, and a separation method of platinum group metal ions are provided. This platinum group metal separating agent is characterized by a polyethylenimine chemically bonding to an inorganic carrier via an amide bond; this method of separating platinum group metal ions uses said separating agent.

(57) 要約: 複数の金属イオンを含有する溶液から白金族金属イオンを選択的に分離回収可能な分離剤、及び白金族金属イオンの分離方法を提供する。 ポリエチレンイミンがアミド結合を介して無機担体に化学結合していることを特徴とする白金族金属分離剤、及びそれを用いて白金族金属イオンを分離する方法。



WO 2015/060367 A1



ロシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨー
ロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,
MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,
SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：白金族金属分離剤及び白金族金属イオンの分離方法 技術分野

[0001] 本発明は、複数の金属イオンを含有する溶液から白金族金属イオンを選択的に吸着し、白金族金属の分離回収を可能にする分離剤及びロジウムイオンの分離方法に関する。

背景技術

[0002] 工業用触媒、自動車排ガス浄化触媒及び多くの電化製品には、パラジウム、白金、ロジウム等の白金族金属が用いられている。これらの貴金属は高価であり、資源としても有用であることから、従来から使用後に回収して再利用する、すなわちリサイクルすることが行われている。最近では、資源保全の要求が高まり、白金族金属のリサイクルの重要性が一層増加している。

[0003] 白金族金属を回収するために、沈殿分離法、イオン交換法、電解析出法、溶媒抽出法、吸着法等の方法が開発されており、これらのうち溶媒抽出法が経済性及び操作性の点から広く採用されている。

[0004] 溶媒抽出法は、白金族金属イオンが溶解した水相と白金族金属イオン抽出剤が溶解した有機相を液-液接触させることで、白金族金属イオンを有機相側に抽出する抽出工程と、有機相側に抽出された白金族金属イオンと逆抽出剤が溶解した水相を接触させることで白金族金属イオンを水相側に逆抽出する逆抽出工程からなる。

[0005] この方法によれば、白金族金属イオンを高選択率で回収できるため、工業的に利用されている（例えば、特許文献1参照）。

[0006] しかしながら、当該溶媒抽出法では、多量の有機溶媒を使用することから、安全性や環境負荷の面で課題を有する。また、溶媒抽出法による白金族金属の分離において、特にロジウムは有効な分離試薬が存在しないため、他金属を分離した後の抽出残液から回収する必要があった。

[0007] 尚、白金族金属は、湿式法において他の成分との分離等を目的として浸出

液が塩酸で処理される場合が多いため、複数の金属イオンを含有する塩酸溶液から白金族金属イオンを選択的に分離回収可能な白金族金属イオンの分離方法の開発が望まれている。

[0008] そこで、白金族元素と不純物元素を含む塩化物溶液をポリアミン型アニオン交換樹脂と接触させて白金族元素を選択的に吸着させる第一の工程、吸着処理後の樹脂を洗浄処理する第二の工程、及び洗浄処理後の樹脂から白金族元素を溶離させる第三の工程を含む白金族元素の分離回収方法が提案されている（例えば、特許文献2参照）。

[0009] しかしながら、特許文献2に記載のポリアミン型アニオン交換樹脂は、白金、パラジウム、及びルテニウムを含む塩化物溶液については、白金、パラジウム、及びルテニウムが同時に溶出されるため、これらを選択的に分離回収することは困難であった。

[0010] また、本件出願人も、特定のアミド含有硫黄官能基を担体表面に有する白金族金属吸着剤について特許出願している（特許文献3参照）。

[0011] しかしながら、パラジウム、白金、及びロジウムを各々含む塩酸溶液に対してこの吸着剤を適用すると、パラジウムが優先的に吸着され、ロジウムはほとんど吸着されないことから、ロジウムを効率良く分離可能な分離剤、分離方法という点では未だ不十分であった。

先行技術文献

特許文献

[0012] 特許文献1：日本特公平1-30896号公報

特許文献2：日本特開2004-131745号公報

特許文献3：日本特開2011-41918号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0013] 本発明は、上記の背景技術に鑑みてなされたものであって、複数の金属イオンを含有する溶液から白金族金属イオンを選択的に分離回収可能な分離剤

、及びその分離剤を使用する白金族金属イオンの分離方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0014] 本発明者らは、上記の課題を解決するため鋭意検討を重ねた結果、複数の金属イオンを含有する溶液から白金族金属イオンを選択的に分離できる新規の分離剤を見出し、本発明を完成するに至った。

[0015] すなわち、本発明は、以下の要旨を有するものである。

[0016] [1] ポリエチレンイミンがアミド結合を介して無機担体に化学結合していることを特徴とする白金族金属分離剤。

[0017] [2] 無機担体がシリカゲルである、上記[1]に記載の白金族金属分離剤。

[0018] [3] ポリエチレンイミンの数平均分子量が300～100000である、上記[1]又は[2]に記載の白金族金属分離剤。

[4] 無機担体の形状が、球状、粒状、繊維状、顆粒状、モノリスカラム、中空糸又は膜状である、上記[1]～[3]のいずれかに記載の白金族金属分離剤。

[5] 球状、粒状又は顆粒状の無機担体の粒子サイズの平均粒径が、1 μ m～10mmである、上記[1]～[4]のいずれかに記載の白金族金属分離剤。

[6] ポリエチレンイミンとカルボキシル基を有する無機担体を反応させることを特徴とする、上記[1]～[5]のいずれかに記載の白金族金属分離剤の製造方法。

[0019] [7] ポリエチレンイミンを、カルボキシル化無機担体中のカルボキシル基1モルに対し、0.01～10倍モル反応させる、上記[6]に記載の製造方法。

[0020] [8] 上記[1]～[5]のいずれかに記載の白金族金属分離剤と、白金族金属イオンを含有する溶液を接触させる、白金族金属イオンの分離方法。

[0021] [9] 白金族金属分離剤を、白金族金属イオンを含む溶液中の白金族金属

イオン 1 モルに対し、当該白金族金属分離剤中の窒素モル量として、0.1 ～ 100 倍モル接触させる、上記 [8] に記載の分離方法。

[0022] [10] さらに、白金族金属イオンを吸着した白金族金属分離剤と脱離剤を接触させる、上記 [8] 又は [9] に記載の分離方法。

[0023] [11] 脱離剤が、アンモニア、エチレンジアミン、トリエチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ポリエチレンイミン、チオ尿素、及びメチオニンからなる群より選ばれる少なくとも一種である、上記 [10] に記載の分離方法。

[0024] [12] 脱離剤を、白金族金属分離剤中の窒素 1 モルに対して、2 ～ 10000 倍モル接触させる、上記 [10] 又は [11] に記載の分離方法。

[0025] [13] さらに、脱離剤及び白金族金属イオンを含有する溶液を還元処理して、白金族金属又は白金族金属錯体を得る、上記 [10] ～ [12] のいずれかに記載の分離方法。

発明の効果

[0026] 本発明の分離剤は、繰返し利用が可能であり、且つ有機溶媒を必須としない。その結果、白金族金属イオンの分離回収が、環境負荷を掛けることなく、経済的に実施される。

[0027] また、本発明の分離方法によれば、複数の金属イオンを含有する溶液から白金族金属イオンを選択的に分離回収することができ、特に従来困難だった塩酸溶液中からのロジウムイオンの分離回収も可能である。

図面の簡単な説明

[0028] [図1]実施例 6 における各金属の吸着率を示す図。

[図2]実施例 7 における各金属の吸着率を示す図。

[図3]実施例 8 における各金属の吸着率を示す図。

発明を実施するための形態

[0029] 本発明の白金族金属分離剤は、ポリエチレンイミンがアミド結合を介して無機担体に化学結合していることをその特徴とする。

[0030] 本発明において、ポリエチレンイミンとしては、例えば、エチレンジクロ

ライドとエチレンジアミンとの重縮合反応により得られる重合体、2-オキサゾリンを加熱開環して得られる重合体等の線状高分子重合体、エチレンジアミンを開環重合して得られる重合体等の完全な線状高分子重合体が挙げられる。さらに、第1級アミノ基、第2級アミノ基、第3級アミノ基をもつ構造部分をそれぞれ有する分枝状高分子重合体が含まれる。

ポリエチレンジアミンの分子量は特に制限されないが、数平均分子量は3000~100000が好ましく、600~10000がより好ましい。

[0031] 本発明において、無機担体としては、溶媒に不溶性のものが好ましく、例えば、シリカゲル、アルミナ、チタニア、マグネシア、ジルコニア、酸化鉄、酸化銅、ガラス、珪砂、タルク、マイカ、クレイ、ウォラスナイト等が挙げられる。これらの無機担体のうち、耐薬品性が高く安価であり、汎用性が高い点でシリカゲルが特に好ましい。

[0032] 無機担体の形状としては、例えば、球状（例えば、球状粒子等）、粒状、繊維状、顆粒状、モノリスカラム、中空糸、膜状（例えば、平膜）等の、一般的に分離基材として使用される形状が利用可能である。これらのうち、球状、膜状、粒状、顆粒状、又は繊維状のものが好ましい。球状、粒状、又は顆粒状の無機担体は、カラム法やバッチ法で使用する際、その使用体積を任意に設定できることから、特に好ましく用いられる。

[0033] 球状、粒状又は顆粒状の無機担体の粒子サイズとしては、例えば、平均粒径1 μm ~10 mmのものをを用いることができ、このうち、操作性と吸着容量の点で、2 μm ~1 mmのものが好ましい。ここで、平均粒径とはメジアン径のことをいう。

[0034] 本発明の分離剤の製造法としては、例えば、後述するカルボキシル基を有する無機担体（以下、「カルボキシル化無機担体」という。）と、ポリエチレンジアミンを反応させる（以下、「固定化反応」という。）ことによって製造することができる。

[0035] カルボキシル化無機担体としては、例えば、カルボキシル化シリカゲル、カルボキシル化アルミナ、カルボキシル化ジルコニア、カルボキシル化チタ

ニア、カルボキシル化マグネシア、カルボキシル化ガラス等を挙げることができる。なかでも、カルボキシル化シリカゲルがより好ましい。

[0036] カルボキシル化無機担体としては、市販品を用いることもできるし、前述した無機担体を一般公知の方法によってカルボキシル化したものを用いることもでき、特に限定されない。

[0037] 固定化反応において、ポリエチレンジイミンは、例えば、カルボキシル化無機担体中のカルボキシル基 1 モルに対し、0.01～10 倍モル反応させることが好ましく、0.1～2 倍モルがより好ましい。

[0038] 固定化反応は、通常、溶媒中で行われる。溶媒としては、反応を阻害するものでなければ特に制限はないが、ベンゼン、トルエン、キシレン、ジクロロメタン、クロロホルム、テトラヒドロフラン、N,N-ジメチルホルムアミド等の有機溶媒が好ましく用いられ、キシレン、トルエン等を用いることがより好ましい。

溶媒の使用量は、カルボキシル化無機担体 100 重量部に対し、通常、2～40 重量部、好ましくは 3～15 重量部である。

[0039] 固定化反応において、反応液には反応促進剤を添加することもできる。反応促進剤としては、例えば、N,N'-ジシクロヘキシルカルボジイミド、N,N'-ジイソプロピルカルボジイミド、1-エチル-3-(3-ジメチルアミノプロピル)カルボジイミド、ジフェニルリン酸アジド、ベンゾトリアゾール-1-イルオキシトリスジメチルアミノホスホニウムクロリド、4-(4,6-ジメトキシ-1,3,5-トリアジン-2-イル)-4-メチルモルホリニウムクロリド等の脱水縮合剤、3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルボロン酸、4-トリフルオロメチルフェニルボロン酸、3,4,5-トリフルオロフェニルボロン酸、3-ニトロフェニルボロン酸等のボロン酸誘導体等が挙げられる。これらの脱水縮合剤又はボロン酸誘導体としては、市販の試薬をそのまま使用することができる。

[0040] 脱水縮合剤の使用量としては、例えば、カルボキシル化無機担体のカルボキシル基 1 モルに対し、通常 1～10 倍モルである。反応促進効果と経済性

の点からは1～3倍モルが好ましい。脱水縮合剤を用いる場合は、反応性を向上させる目的で、さらに1-ヒドロキシベンゾトリアゾール、1-ヒドロキシー7-アザベンゾトリアゾール、N-ヒドロキシスクシンイミド等の添加剤を添加しても良い。

[0041] また、ボロン酸誘導体の使用量としては、カルボキシル化無機担体のカルボキシル基1モルに対し、0.0001～1倍モルである。反応促進効果と経済性の点からは、0.001～0.5倍モルが好ましく、0.005～0.1倍モルがさらに好ましい。

[0042] 固定化反応における反応温度は、例えば、0～200℃が好ましく、100～180℃がより好ましい。

[0043] 固定化反応における反応時間は、ポリエチレンイミン及び反応促進剤の濃度、並びに反応温度等によって変化するが、通常、数分～24時間の範囲である。

[0044] 上記の固定化反応によって得られた本発明の分離剤は、ろ過、洗浄、乾燥等の操作によって、反応液中の他の成分から、容易に分離することができる。

[0045] 次に、本発明の分離剤を使用する白金族金属イオンの分離方法について説明する。

[0046] 本発明の分離方法は、まず、本発明の分離剤と白金族金属イオンを含有する溶液を接触させることにより行われる。

[0047] 白金族金属イオンを含有する溶液と本発明の分離剤を接触させる方法としては、例えば、白金族金属イオンを含有する溶液と本発明の分離剤を混合したスラリーを調製し、これを攪拌する方法（流動床）が挙げられる。また、本発明の分離剤をカラム等に充填し、白金族金属イオンを含有する溶液を流通して接触させる方法（固定床）が挙げられる。

[0048] 本発明の分離方法において、本発明の分離剤と接触させる白金族金属イオンを含有する溶液としては、例えば、自動車排ガス処理触媒や宝飾品を溶解した溶液や、白金族金属の湿式精錬工程における酸浸出後の溶液等が挙げら

れる。

[0049] 本発明の分離方法において、上記した白金族金属イオンを含む溶液は、白金族金属イオンの他に、銅イオン、鉄イオン、ニッケルイオン、亜鉛イオン等の卑金属イオンを含有していても良い。この溶液を、本発明の白金族金属分離剤と接触させる分離方法で、白金族金属イオンを選択的に分離することが可能となる。また、白金族金属イオンを含有する溶液は、水溶液、あるいは有機溶媒の溶液のいずれであってもよいが、環境負荷の点で、水溶液が好ましく用いられる。

[0050] 白金族金属イオンを含む溶液の液性としては、例えば、水溶液である場合は、酸性であることが好ましい。白金族金属イオンを含む溶液を酸性にするために用いられる酸としては、例えば、塩酸、硫酸、硝酸等の無機酸が挙げられる。これらのうち、塩酸が白金族金属イオンの酸浸出液として用いられるため、特に好ましい。

[0051] 白金族金属イオンを含む溶液における酸濃度としては、0.1～10 mol/L（リットル）が好ましく、0.1～6 mol/Lがより好ましい。この範囲の酸濃度であれば、本発明の分離剤の吸着効率を損なうことなく、白金族金属イオンの吸着を行うことができる。

[0052] また、白金族金属イオンを含む溶液が有機溶媒の溶液である場合、有機溶媒の種類は特に限定されず、例えば、トルエン、ベンゼン、キシレン、クロロホルム、ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロベンゼン、ヘキサン、テトラヒドロフラン、N, N'-ジメチルホルムアミド、酢酸エチル、アセトン、メタノール、エタノール等の一般的な有機溶媒を用いることができる。

[0053] 本発明の分離剤の使用量は、例えば、上記白金族金属イオンを含む溶液中の白金族金属イオン1モルに対し、分離剤中の窒素モル量が0.1～100倍モルが好ましく、0.5～10倍モルがより好ましい。

[0054] 本発明の分離方法は、さらに、白金族金属イオンを吸着した本発明の分離剤と、脱離剤を接触させ、白金族金属イオンを脱離させることにより行われ

る。

- [0055] 白金族金属イオンを吸着した分離剤と脱離剤を接触させる方法としては、例えば、上記した本発明の分離剤と白金族金属イオンを含有する溶液との接触方法と同様の接触方法を挙げることができる。
- [0056] 本発明の分離方法に用いられる脱離剤としては、例えば、アンモニア、エチレンジアミン、トリエチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ポリエチレンジアミン、チオ尿素、及びメチオニンからなる群より選ばれる少なくとも一種が挙げられる。これらのうち、脱離効率及び脱離速度の点で、ジエチレントリアミン、ポリエチレンジアミン、又はチオ尿素が特に好ましい。これらの脱離剤は、無機担体の物性によって適切なものを選択することが好ましい。
- [0057] 脱離剤は、液体の場合は市販品をそのまま用いることもできるし、任意の溶媒に溶解した溶液として用いることもできる。脱離剤溶液として用いる場合、例えば、有機溶液、有機溶媒－水混合溶液、水溶液又は酸性水溶液として用いることができる。これらのうち、環境負荷の点で、水溶液又は酸性水溶液として用いることが好ましい。また、酸性水溶液とする場合は、例えば、塩酸、硫酸、硝酸等の無機酸を用いることができる。酸性水溶液の酸濃度としては、 $0.1 \sim 10 \text{ mol/L}$ が好ましく、 $0.1 \sim 6 \text{ mol/L}$ がより好ましい。また、脱離剤中のアニオン濃度を調整する目的として、必要に応じて塩化ナトリウム、硝酸ナトリウム、硫酸ナトリウム等の無機塩を添加してもよい。無機塩の添加量としては、 $1 \sim 50 \text{ 重量\%}$ が好ましく、 $5 \sim 20 \text{ 重量\%}$ がより好ましい。
- [0058] 脱離剤溶液中の脱離剤の濃度としては、例えば、 $1 \sim 99 \text{ 重量\%}$ 、好ましくは $1 \sim 10 \text{ 重量\%}$ が選ばれる。
- [0059] 脱離剤の使用量は、例えば、分離剤中の窒素1モルに対して、 $2 \sim 10000 \text{ 倍モル}$ であり、脱離効率及び経済性の点で、 $5 \sim 1000 \text{ 倍モル}$ がより好ましい。
- [0060] 本発明の分離方法においては、操作性、輸送性、及び繰り返し利用の点か

ら、分離剤はカラム等に充填して用いることが好ましい。

[0061] 本発明の分離剤を充填するカラムとしては、耐酸性、耐塩基性、及び耐薬品性に優れる素材のものが好ましく、例えば、ガラス製カラム、アクリル樹脂製カラム等が好ましく用いられる。当該カラムとしては、市販品を用いることができる。

[0062] 本発明の分離方法においては、本発明の分離剤を、既存又は市販の吸着分離装置と組み合わせて使用することもでき、さらには、任意に送液装置等と組み合わせて使用することもできる。

[0063] 以上の操作によって、本発明の分離剤を用いて、白金族金属イオンの分離回収が行われ、脱離した白金族金属イオンを含む脱離液（以下、「白金族金属イオン脱離液」という）が得られる。

[0064] 次に、白金族金属イオン脱離液から白金族金属を回収する方法について説明する。

[0065] 白金族金属イオン脱離液中の白金族金属イオンは、例えば、還元処理やキレート剤の添加等の従来公知の方法により、白金族金属又は白金族金属錯体として沈殿させることができ、さらに、ろ過等の方法により、回収することができる。

[0066] 白金族金属イオン脱離液の還元処理方法としては、目的や設備に応じて種々の方法を用いることができる。例えば、電気分解による電解還元法や、ヒドラジンや水素化ホウ素ナトリウム等の還元剤を添加する化学的還元方法が挙げられる。

[0067] 白金族金属イオン脱離液の還元処理は、酸性条件、中性条件、又は塩基性条件のいずれの条件でも実施可能であるが、白金族金属イオンの還元効率及び設備の腐食性を抑える点から、pH 1 以上 1 3 以下が好ましく、pH 6 以上 8 以下の中性条件がより好ましい。白金族金属イオン脱離液の中和剤としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、重曹、消石灰等の無機塩基化合物を好ましく用いることができる。中でも水酸化ナトリウムが中和剤としてより好ましく用いられる。

[0068] 白金族金属イオン脱離液の還元処理の操作は、通常、常圧、大気雰囲気下で実施されるが、加圧又は減圧条件、不活性ガス雰囲気下で実施することもできる。該還元処理の操作は、通常4～100℃の温度で実施されるが、10～50℃の温度がより好ましい。

[0069] 白金族金属又は白金族金属錯体の沈殿物のろ過方法としては、例えば、メンブレンフィルター、ろ紙、ろ布、グラスフィルター等を用いる方法が挙げられるが、操作の容易性から、メンブレンフィルター又はろ紙によるろ過が好ましい。

[0070] ろ過により得られた白金族金属又は白金族金属錯体の沈殿物は、白金族金属の融点以上に加熱して溶融させることで、高純度の白金族金属として分離することができる。

実施例

[0071] 以下、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定して解釈されるものではない。

[0072] (分析方法)

1. 水溶液中の金属イオン濃度は、ICP発光分光分析装置(OPTIMA 3300DV、Perkin Elmer社製)で測定した。また、有機溶媒中の金属濃度は、有機溶媒を留去して得られた残渣を王水に溶解してICP発光分光分析装置で測定した。

[0073] 2. 窒素含有量は、全自動元素分析装置(2400II、パーキンエルマージャパン社製)で測定した。

[0074] 実施例1(実施例2～11で使用した分離剤の調製)

ディーン・スターク装置付き50mLナス型フラスコに、カルボキシル基結合型シリカゲル(富士シリシア化学社製、商品名:ACD-COOH)5g、o-キシレン 30g、3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルボロン酸 0.009g、及び5gのポリエチレンジイミン(和光純薬工業社製、数平均分子量1800)を量り取り、激しく攪拌しながら、24時間加熱還流した。室温まで冷却した後、反応混合物をろ過し、ろ取した固体をメ

タノールで洗浄して、白金族金属分離剤を 7.1 g 得た。

得られた分離剤の窒素含有量は 9.0 重量%であった。

[0075] 金属吸着率は、以下の計算式により算出した。

$$\text{金属吸着率 (\%)} = [(\text{金属イオン初濃度} - \text{分離剤による金属吸着後の液中の金属イオン濃度}) \div \text{金属イオン初濃度}] \times 100\% \quad (1)$$

[0076] 実施例 2.

パラジウムイオンを 1000 mg/L 含む 1 mol/L 塩酸溶液 10 mL に、実施例 1 で調製した分離剤を 0.1 g 添加して室温で 1 時間攪拌した。その後、孔径 0.45 μm のメンブレンフィルターを用いてろ過し、ろ液中の残存金属濃度を測定した。(1) 式から求めたパラジウム吸着率は 97.6 % であった。

[0077] 実施例 3.

白金イオンを 1000 mg/L 含む 1 mol/L 塩酸溶液 10 mL に、実施例 1 で調製した分離剤を 0.1 g 添加して室温で 1 時間攪拌した。その後、孔径 0.45 μm のメンブレンフィルターを用いてろ過し、ろ液中の残存金属濃度を測定した。(1) 式から求めた白金吸着率は 95.8 % であった。

[0078] 実施例 4.

ロジウムイオンを 100 mg/L 含む 6 mol/L 塩酸溶液 10 mL に、実施例 1 で調製した分離剤を 0.1 g 添加して室温で 24 時間攪拌した。その後、孔径 0.45 μm のメンブレンフィルターを用いてろ過し、ろ液中の残存金属濃度を測定した。(1) 式から求めたロジウム吸着率は 91.6 % であった。

[0079] 実施例 5.

パラジウムイオン、白金イオン、及びロジウムイオンを各々 100 mg/L 含む 6 mol/L 塩酸溶液 10 mL に、実施例 1 で調製した分離剤を 0.3 g 添加して室温で 24 時間攪拌した。その後、孔径 0.45 μm のメンブレンフィルターを用いてろ過し、ろ液中の残存金属濃度を測定した。残存金

属濃度と初濃度から各金属イオンの吸着率を（１）式から求めた結果、パラジウム吸着率は８１．９％、白金吸着率は９０．６％、ロジウム吸着率は８９．７％であり、白金族金属イオンが一挙に吸着された。

[0080] 実施例６．

パラジウムイオン、銅イオン、鉄イオン、ニッケルイオン、及び亜鉛イオンを各々１００ｍｇ／Ｌ含む１ｍｏｌ／Ｌ塩酸溶液１０ｍＬに、実施例１で調製した分離剤を０．１ｇ添加して室温で１時間攪拌した。その後、孔径０．４５μｍのメンブレンフィルターを用いてろ過し、ろ液中の残存金属濃度を測定した。残存金属濃度と初濃度から各金属イオンの吸着率を（１）式から求めた。結果を図１に示す。図１から明らかなとおり、白金族金属であるパラジウムが選択的に吸着され、パラジウム吸着率は９６．８％、銅吸着率は０％、鉄吸着率は０％、ニッケル吸着率は０％、亜鉛吸着率は５．６％であった。

[0081] 実施例７．

白金イオン、銅イオン、鉄イオン、ニッケルイオン、及び亜鉛イオンを各々１００ｍｇ／Ｌ含む１ｍｏｌ／Ｌ塩酸溶液１０ｍＬに、実施例１で調製した分離剤を０．１ｇ添加して室温で１時間攪拌した。その後、孔径０．４５μｍのメンブレンフィルターを用いてろ過し、ろ液中の残存金属濃度を測定した。残存金属濃度と初濃度から各金属イオンの吸着率を（１）式から求めた。結果を図２に示す。図２から明らかなとおり、白金族金属である白金が選択的に吸着され、白金吸着率は９５．６％、銅吸着率は０％、鉄吸着率は０％、ニッケル吸着率は０％、亜鉛吸着率は７．２％であった。

[0082] 実施例８．

ロジウムイオン、銅イオン、鉄イオン、ニッケルイオン、及び亜鉛イオンを各々１００ｍｇ／Ｌ含む６ｍｏｌ／Ｌ塩酸溶液１０ｍＬに、実施例１で調製した分離剤を０．１ｇ添加して室温で２４時間攪拌した。その後、孔径０．４５μｍのメンブレンフィルターを用いてろ過し、ろ液中の残存金属濃度を測定した。残存金属濃度と初濃度から各金属イオンの吸着率を（１）式から求めた。

ら求めた。結果を図3に示す。図3から明らかなとおり、白金族金属であるロジウムが選択的に吸着され、ロジウム吸着率は76.3%、銅吸着率は19.3%、鉄吸着率は8.6%、ニッケル吸着率は0%、亜鉛吸着率は29.3%であった。

[0083] 金属脱離率は、以下の計算式により算出した。

$$\text{金属脱離率 (\%)} = (\text{金属脱離量} \div \text{金属吸着量}) \times 100\% \quad (2)$$

[0084] 実施例9.

パラジウムイオンを500mg/L含む1mol/L塩酸溶液10mLに、実施例1で調製した分離剤を0.5g添加して室温で1時間攪拌した。その後、孔径0.45μmのメンブレンフィルターを用いてろ過し、ろ液中の残存パラジウムイオン濃度と初濃度からパラジウムイオンの吸着量を吸着剤1g当たり9.7mgと算出した。次に、ろ取した分離剤を水洗後、乾燥した後、その内の0.1gを、チオ尿素濃度5重量%の1mol/L塩酸溶液として調製した脱離剤10mL中に加え、室温で1時間攪拌した。その後、孔径0.45μmのメンブレンフィルターを用いてろ過し、ろ液中のパラジウムイオン濃度からパラジウムイオンの脱離量を求めた結果、(2)式からパラジウムイオンの脱離率は79.6%であった。

[0085] 実施例10.

白金イオンを500mg/L含む1mol/L塩酸溶液10mLに、実施例1で調製した分離剤を0.5g添加して室温で1時間攪拌した。その後、孔径0.45μmのメンブレンフィルターを用いてろ過し、ろ液中の残存白金イオン濃度と初濃度から白金イオンの吸着量を吸着剤1g当たり9.6mgと算出した。次に、ろ取した分離剤を水洗後、乾燥した後、その内の0.1gを、チオ尿素濃度5重量%の1mol/L塩酸溶液として調製した脱離剤10mL中に加え、室温で1時間攪拌した。その後、孔径0.45μmのメンブレンフィルターを用いてろ過し、ろ液中の白金イオン濃度から白金イオンの脱離量を求めた結果、(2)式から白金イオンの脱離率は100%であった。

[0086] 実施例 1 1.

ロジウムイオンを 500 mg/L 含む 1 mol/L 塩酸溶液 10 mL に、実施例 1 で調製した分離剤を 0.5 g 添加して室温で 1 時間攪拌した。その後、孔径 $0.45 \mu\text{m}$ のメンブレンフィルターを用いてろ過し、ろ液中の残存ロジウムイオン濃度と初濃度からロジウムイオンの吸着量を吸着剤 1 g 当たり 9.2 mg と算出した。次に、ろ取した分離剤を水洗後、乾燥した後、その内の 0.1 g を、ジエチレントリアミン濃度 10 重量%の 6 mol/L 塩酸溶液として調製した脱離剤 10 mL 中に加え、室温で 1 時間攪拌した。その後、孔径 $0.45 \mu\text{m}$ のメンブレンフィルターを用いてろ過し、ろ液中のロジウムイオン濃度からロジウムイオンの脱離量を求めた結果、(2) 式からロジウムイオンの脱離率は 46.4% であった。

[0087] 実施例 1 2 (実施例 1 3 ~ 1 5 で使用する分離剤の調製)

ディーン・スターク装置付き 50 mL ナス型フラスコに、カルボキシル基結合型シリカゲル (富士シリシア化学社製、商品名: ACD-COOH) 5 g 、 α -キシレン 30 g 、3, 5-ビス (トリフルオロメチル) フェニルボロン酸 0.009 g 、及び 0.65 g のポリエチレンジアミン (和光純薬工業社製、数平均分子量 1800) を量り取り、激しく攪拌しながら、24 時間加熱還流した。室温まで冷却した後、反応混合物をろ過し、ろ取した固体をメタノールで洗浄して、白金族金属分離剤を 5.5 g 得た。

得られた分離剤の窒素含有量は 4.7 重量% であった。

[0088] 実施例 1 3.

ロジウムイオンを 100 mg/L 含む 6 mol/L 塩酸溶液 10 mL に、実施例 1 2 で調製した分離剤を 0.1 g 添加して室温で 24 時間攪拌した。その後、孔径 $0.45 \mu\text{m}$ のメンブレンフィルターを用いてろ過し、ろ液中の残存金属濃度を測定した。(1) 式から求めたロジウム吸着率は 83.3% であった。

[0089] 実施例 1 4.

実施例 1 2 で調製した分離剤 0.5 g を水に分散させた後、ガラス製の

カラム（内径5 mm、長さ100 mm）に充填し、6 mol/L 塩酸をカラム上部から20 mL 通液した。次いで、ロジウムイオンを500 mg/L 含む6 mol/L 塩酸水溶液20 mL をカラム上部から20 mL/Hr の流速で通液してロジウムイオンの吸着を行い、その後、6 mol/L 塩酸20 mL を通液（流速20 mL/Hr）してカラムを洗浄した。得られたカラム流出液中のロジウムイオン濃度と初濃度からロジウムイオンの吸着率を（1）式から求めた結果、ロジウム吸着率は94.9%であった。次に、10重量%の濃度のポリエチレンイミン（和光純薬社製、数平均分子量10000）と10重量%の濃度の塩化ナトリウムを含む1.6 mol/L 塩酸水溶液をカラム上部から20 mL/Hr の流速で10 mL 通液して、分離剤に吸着されたロジウムイオンの脱着を行った。得られたカラム流出液中のロジウムイオン濃度からロジウムイオンの脱離量を求めた結果、（2）式からロジウムイオンの脱離率は96.4%であった。

[0090] 実施例15.

実施例12で調整した分離剤 0.5 g を水に分散させた後、ガラス製のカラム（内径5 mm、長さ100 mm）に充填し、6 mol/L 塩酸をカラム上部から20 mL 通液した。次いで、ロジウムイオンを500 mg/L 含む6 mol/L 塩酸水溶液30 mL をカラム上部から20 mL/Hr の流速で通液してロジウムイオンの吸着を行い、6 mol/L 塩酸10 mL を通液（流速20 mL/Hr）してカラムを洗浄した。得られたカラム流出液中のロジウムイオン濃度と初濃度からロジウムイオンの吸着率を（1）式から求めた結果、ロジウム吸着率は90.6%であった。次に、10重量%の濃度のトリエチレンジアミンを含む1.5 mol/L 塩酸水溶液をカラム上部から20 mL/Hr の流速で30 mL 通液して、分離剤に吸着されたロジウムイオンの脱着を行った。得られたカラム流出液中のロジウムイオン濃度からロジウムイオンの脱離量を求めた結果、（2）式からロジウムイオンの脱離率は90.8%であった。

[0091] 金属析出率は、以下の計算式により算出した。

$$\text{金属析出率 (\%)} = [(\text{金属イオン初濃度} - \text{液中の残存金属濃度}) \div \text{金属イオン初濃度}] \times 100\% \quad (3)$$

[0092] 実施例 16.

実施例 15 で得られた脱離液（ロジウムイオンを 411 mg/L 含有）に水酸化ナトリウムを添加して液の pH を 3 とした。次に水素化ホウ素ナトリウム 23 mg を添加し、室温で 1 時間攪拌してロジウムイオンを還元し、ロジウムブラックの沈殿を得た。液中の残存ロジウムイオン濃度と初濃度からロジウムブラックの析出率を（3）式から求めた結果、ロジウムブラックの析出率は 99.6% であった。

[0093] 比較例 1.

実施例 1 で調製した分離剤の代わりに、三菱化学社製ダイヤイオン SA10A を白金族金属分離剤として用い、ロジウムイオンを 100 mg/L 含む 6 mol/L 塩酸溶液 10 mL に、当該分離剤を 0.1 g 添加して室温で 24 時間攪拌した。その後、孔径 0.45 μm のメンブレンフィルターを用いてろ過し、ろ液中の残存金属濃度を測定した。（1）式から求めたロジウム吸着率は 0% であった。

[0094] 比較例 2.

実施例 1 で調製した分離剤の代わりにオルガノ社製アンバーライト IRA96SB を白金族金属分離剤として用いた以外は比較例 1 と同様に行った。その結果、（1）式から求めたロジウム吸着率は 0% であった。

産業上の利用可能性

[0095] 本発明の分離剤は、複数の金属イオンを含有する溶液から白金族金属イオンを選択的に分離でき、さらに、繰り返し使用が可能であり、経済的にも環境保全上からも貴金属回収分野において広範に使用することができる。

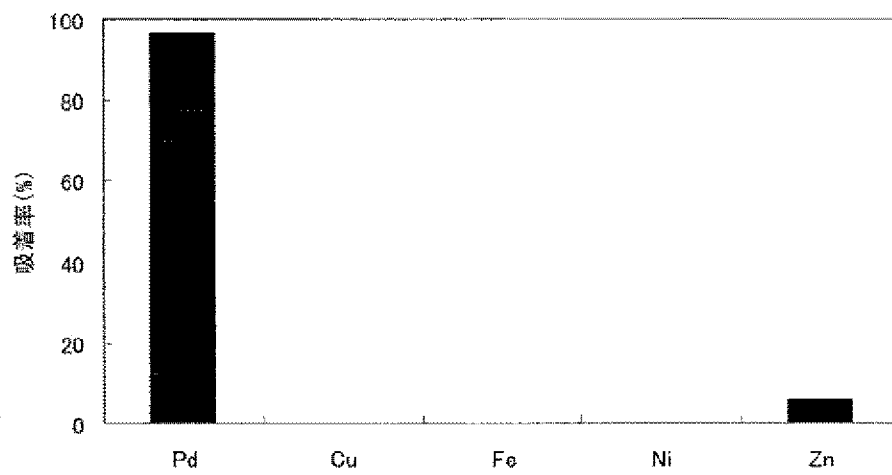
なお、2013 年 10 月 24 日に出願された日本特許出願 2013-221239 号、及び 2014 年 6 月 2 日に出願された日本特許出願 2014-114274 号の明細書、特許請求の範囲、図面及び要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

請求の範囲

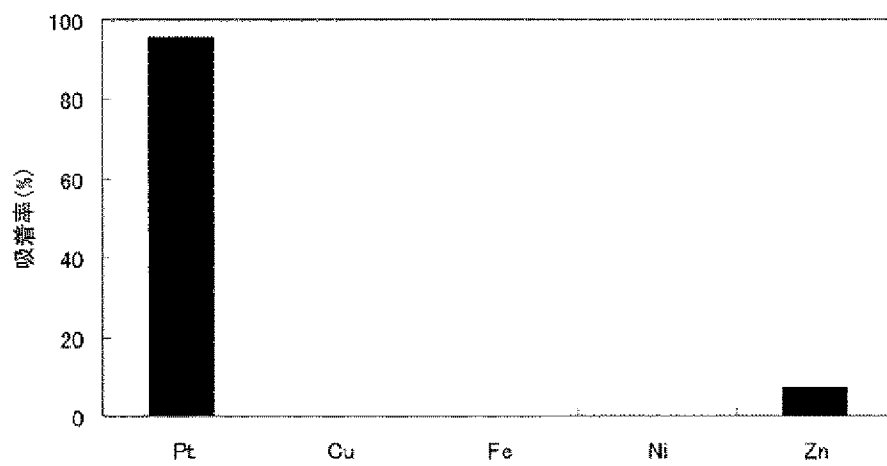
- [請求項1] ポリエチレンイミンがアミド結合を介して無機担体に化学結合していることを特徴とする白金族金属分離剤。
- [請求項2] 無機担体がシリカゲルであることを特徴とする、請求項1に記載の白金族金属分離剤。
- [請求項3] ポリエチレンイミンの数平均分子量が300～100000であることを特徴とする請求項1又は2に記載の白金族金属分離剤。
- [請求項4] 無機担体の形状が、球状、粒状、繊維状、顆粒状、モノリスカラム、中空糸又は膜状であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の白金族金属分離剤。
- [請求項5] 球状、粒状又は顆粒状の無機担体の粒子サイズの平均粒径が、1 μ m～10mmであることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の白金族金属分離剤。
- [請求項6] ポリエチレンイミンとカルボキシル基を有する無機担体を反応させることを特徴とする、請求項1～5のいずれかに記載の白金族金属分離剤の製造方法。
- [請求項7] ポリエチレンイミンを、カルボキシル化無機担体中のカルボキシル基1モルに対し、0.01～10倍モル反応させることを特徴とする、請求項6に記載の製造方法。
- [請求項8] 請求項1～5のいずれかに記載の白金族金属分離剤と、白金族金属イオンを含有する溶液を接触させることを特徴とする、白金族金属イオンの分離方法。
- [請求項9] 白金族金属分離剤を、白金族金属イオンを含む溶液中の白金族金属イオン1モルに対し、当該白金族金属分離剤中の窒素モル量として、0.1～100倍モル接触させることを特徴とする、請求項8に記載の分離方法。
- [請求項10] さらに、白金族金属イオンを吸着した白金族金属分離剤と脱離剤を接触させることを特徴とする、請求項8又は9に記載の分離方法。

- [請求項11] 脱離剤が、アンモニア、エチレンジアミン、トリエチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ポリエチレンイミン、チオ尿素、及びメチオニンからなる群より選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする、請求項10に記載の分離方法。
- [請求項12] 脱離剤を、白金族金属分離剤中の窒素1モルに対して、2～10000倍モル接触させることを特徴とする、請求項10又は11に記載の分離方法。
- [請求項13] さらに、脱離剤及び白金族金属イオンを含有する溶液を還元処理して、白金族金属又は白金族金属錯体を得ることを特徴とする、請求項10～12のいずれかに記載の分離方法。

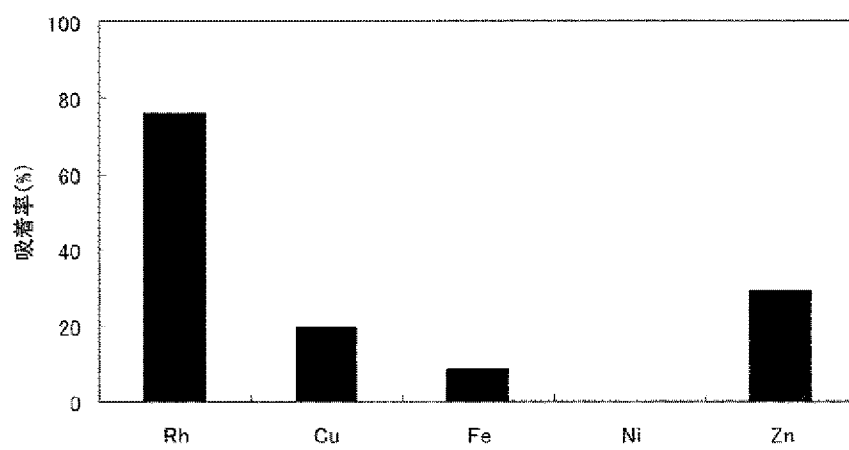
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/078149

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22B11/00(2006.01)i, B01J20/26(2006.01)i, B01J20/30(2006.01)i, B01J20/34(2006.01)i, C08G73/04(2006.01)i, C22B3/24(2006.01)i, C22B7/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C22B11/00, B01J20/26, B01J20/30, B01J20/34, C08G73/04, C22B3/24, C22B7/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2013-56290 A (Denso Corp.), 28 March 2013 (28.03.2013), paragraphs [0007] to [0064] & WO 2013/035301 A1	1-13
A	JP 2012-67267 A (Kuraray Co., Ltd.), 05 April 2012 (05.04.2012), paragraphs [0016] to [0072] (Family: none)	1-13
A	JP 2011-41918 A (Tosoh Corp.), 03 March 2011 (03.03.2011), paragraphs [0011] to [0073] (Family: none)	1-13

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
23 January 2015 (23.01.15)

Date of mailing of the international search report
03 February 2015 (03.02.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/078149

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008-502470 A (Reaxa Ltd.), 31 January 2008 (31.01.2008), paragraphs [0011] to [0148] & US 2012/0211439 A1 & GB 413630 D0 & EP 1769094 A & WO 2005/123971 A2	1-13
A	JP 58-180238 A (United Kingdom of Great Britain), 21 October 1983 (21.10.1983), Detailed Explanation of the Invention & GB 8307130 A0 & EP 90551 A1	1-13
A	JP 53-16368 A (National Institute for Metallurgy), 15 February 1978 (15.02.1978), Detailed Explanation of the Invention & US 4105742 A & GB 1533542 A & DE 2726557 A & FR 2355780 A & BE 855936 A & ZA 7603679 A & NO 772150 A & CA 1086070 A	1-13
A	SABERMAHANI Fatemeh,TAHER Mohammad Ali, Flame atomic absorption determination of palladium after separation and preconcentration using polyethyleneimine water-soluble polymer/alumina as a new sorbent, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2010.05.05, Vol.25 No.7, 1102- 1106	1-13

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C22B11/00(2006.01)i, B01J20/26(2006.01)i, B01J20/30(2006.01)i, B01J20/34(2006.01)i, C08G73/04(2006.01)i, C22B3/24(2006.01)i, C22B7/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C22B11/00, B01J20/26, B01J20/30, B01J20/34, C08G73/04, C22B3/24, C22B7/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

JSTPlus(JDreamIII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2013-56290 A (株式会社デンソー) 2013. 03. 28, 【0007】 - 【0064】 & WO 2013/035301 A1	1-13
A	JP 2012-67267 A (株式会社クラレ) 2012. 04. 05, 【0016】 - 【0072】 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 2011-41918 A (東ソー株式会社) 2011. 03. 03, 【0011】 - 【0073】 (ファミリーなし)	1-13

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 3 . 0 1 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

0 3 . 0 2 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

川崎 良平

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 2 5

4 E

4 6 6 1

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2008-502470 A (リアクサ・リミテッド) 2008.01.31, 【0011】 - 【0148】 & US 2012/0211439 A1 & GB 413630 D0 & EP 1769094 A & WO 2005/123971 A2	1-13
A	JP 58-180238 A (イギリス国) 1983.10.21, 発明の詳細な説明 & GB 8307130 A0 & EP 90551 A1	1-13
A	JP 53-16368 A (ナショナル・インスティテュート・フオ・メタラジイ) 1978.02.15, 発明の詳細な説明 & US 4105742 A & GB 1533542 A & DE 2726557 A & FR 2355780 A & BE 855936 A & ZA 7603679 A & NO 772150 A & CA 1086070 A	1-13
A	SABERMAHANI Fatemeh, TAHER Mohammad Ali, Flame atomic absorption determination of palladium after separation and preconcentration using polyethyleneimine water-soluble polymer/alumina as a new sorbent, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2010.05.05, Vol.25 No.7, 1102-1106	1-13