



鉄鋼材料中の微量金属の溶媒抽出

関根達也*・長谷川佑子*²

Solvent Extraction of Trace Metals in Steel

Tatsuya SEKINE and Yuko HASEGAWA

1. はじめに

現在いろいろな試料中の微量成分の湿式分析において溶媒抽出法が分離法としてもつとも重要な方法であるといつても、決して過言ではないであろう。これは溶媒抽出ではそれと比較される立場にある、沈殿法、蒸留法、イオン交換法などに比べて、(i)使用可能な試薬の種類が多く、場合によつては、水相、有機相の両方に異なる試薬を加えたり、二つ以上の抽出剤を混合して使用したり、有機溶媒とそれに加えた試薬の両方が溶質に作用したりするなどの、試薬の種類と働きの多様性、(ii)一般的には抽出の効率が物質の量に依存しないことにより、非常に広い濃度範囲の物質に適用できるという性質、(iii)あつかわれる試料が、液体のみのために、その中で反応速度が大きく、しかも試料の取扱いが容易であること、などのすぐれた性質によるものである。もとよりこれと裏腹の関係にある短所、すなわち、試薬が高価であつたり、複雑な構造のために変質しやすかつたり、有機溶媒を使うことによる実験室内の環境の問題、廃液や器具の洗浄などの慎重に考慮すべき点もいくつかあるが、これらは十分に注意すればその長所を打ち消すほどの問題とはならないはずである。

以下本稿ではまず溶媒抽出法による分析の原則的なことがらを概観し、つぎに話を鉄鋼試料中の微量金属の分析に溶媒抽出を応用する際の諸条件について考えていきたいと思う。もとより本稿はある特定の試料の分析法についての詳細を述べたものではなく、また最近のこの分野の進歩の総説といつたものでもなく、鉄鋼の分析と溶媒抽出法の関係について一般的な解説を行うことを目的とするものであることを、あらかじめおことわりしておきたいと思う。

元来溶媒抽出法は、主として有機化学の実験手段として発達したもので、現在でも有機化学の実験室には、た

いてい分液ろうとが置いてあるが、この方法が金属を初めとする無機物質の分離法として広く用いられるようになってきたのは、1950年以降のことである。これは、溶媒抽出法において有効な有機試薬、そしてこの方法に関する理論の発展と期を一にするものであり、また微量分析への利用とともに、原子力工業や放射化学の分野での利用に好適であつたからである。さらに、理論的な発展といつても、金属の溶媒抽出のもつとも初期の時代、19世紀にすでに知られていた硝酸溶液中の6価ウラン、塩酸溶液中の3価の鉄をエチルエーテルで溶媒抽出する方法などは、その溶媒がメチルイソブチルケトン(MIBK)やりん酸トリブチル(TBP)をケロシンなどで希釈したものにかわつた現在でも理論的に取り扱いきれない部分が多いし、ある条件下におけるある抽出剤によるある金属の抽出を、あらかじめ実験的に求められている抽出定数などの助けを借りないで推測することは、まだまだ困難なのが現状である。しかしながら、このことも、すでに知られている類似の系の実験結果、あるいはほかの金属についてすでに知られている事実をもとにして考えると、かなり推定が可能なのである。この意味で溶媒抽出法は理論的にもかなり体系化されてきているといえよう。

2. 金属イオンを溶媒抽出するための条件

2.1 溶媒抽出の効率の表しかた

ある分子状の物質、S、が水相と有機相に分配し平衡に達したときには次のように表される。

$$S = S_{(org)} \quad K = [S]_{(org)} / [S] \dots\dots\dots (1)$$

ここで有機相の化学種は添え字 *org* で表し、水相中の化学種は添え字なしで表す。このように対象となる物質が単一の分子種としてのみ存在するときは簡単であるが、一般には溶質は、水相中でも有機相中でも荷電を持ち、

昭和62年7月8日受付 (Received July 8, 1987) (依頼解説)

* 東京理科大学理学部教授 理博 (Faculty of Science, Science University of Tokyo)

*² 東京理科大学理学部助教授 理博 (Faculty of Science, Science University of Tokyo, 1-3 Kagurazaka Shinjuku-ku Tokyo 162)

Key words: ferrous analysis; microanalysis; Minor components; alloying elements; solvent extraction; reagent; reaction rate; organic solvent; partition equilibrium; metal iron.

かつ共存する配位子などと結合していろいろな形の化学種として存在することが多い。このような場合に抽出の効率を理論的な立場からあつかうときには、分配比 D を用いる。

$$D = \frac{\text{有機相中の対象となる物質の全濃度}}{\text{水相中の対象となる物質の全濃度}}$$

また分析などでは、実際的な抽出の効率の尺度として百分比の抽出率を用いる。

$$E(\%) = \frac{\text{有機相に抽出された対象物質の量}}{\text{水相中に初めにあつた対象物質の全量}}$$

D は両相の体積比が異なっても同じ実験条件下では同じ値がえられるが、 $E(\%)$ は体積比が異なると、その値が変化する。しかし両者の間では換算が可能で、たとえば両相の体積が等しければ、 $D=0.1$ は E では 10%、 $D=1$ は E では 50%、 $D=100$ は E では 99% に相当する。

2.2 荷電の問題

固体の金属試料を酸に溶解し水溶液試料としたとき、試料中の金属元素は陽イオンとして溶存することが多い。銀、金、ある種の白金族のように、塩酸に溶解したときに、生成した金属イオンと溶液内の陰イオンとが結合して、錯陰イオンの形となつて溶存する場合もあるが、いずれにせよごく小数の例外を除いて、金属元素はイオンの形となつている。(Fe³⁺ は塩酸から FeCl₄⁻ の形で抽出されることが多いが、水相中の錯体種としてはこの形は、無視しうるほど少ない。) したがつて、これを有機溶媒に抽出する場合に、イオンのまま界面を通過させたならば、水相と有機相との間に電位差が生じてしまう。このため抽出を可能とするためには、なんらかの方法で荷電のバランスを取らなければならない。この目的には、(i) 水相中で等量の反対の電荷が結合した無電荷の錯体、あるいはイオン対として抽出する、(ii) イオンが液-液界面を通過して有機相に入る時に、等量の同じ符号の電荷が有機相から水相に移り、界面においてイオン交換を起こす、などのかたちをとる。(本稿では主として溶媒抽出平衡についてのみ考えるが、界面を物質がどのようにして通過するかは、化学平衡からはわからない。この問題は本質的には反応速度論の問題である。)

2.3 溶質の親水性と疎水性

金属イオンは、いわゆる水和イオンの形で溶存しており、これはそもそも溶媒抽出には不利な形といえる。また前項で述べたように、無電荷の錯体を形成させるにしても、結合する陰イオンが親水性の部分を持つときには、その影響で錯体全体が親水性になつて抽出には不利である。一般に錯形成は水和水が配位子と置換するために親水性を減少させるし、溶媒抽出のために使われる試薬は、元来水に溶けにくいものか、水に溶けやすいものであつても、錯形成によつて自分自身の、そして相手となる金属イオンの親水性を減少するものが用いられる。

水は水分子どうしの結合が非常に強い液体であることは、たとえば分子量が小さいわりに沸点が高いことなどから理解されているが、このことは実は溶解にあつて溶質が分散していくための溶媒としては不利であることを意味している。言いかえると水という溶媒は、この面だけから考えると、溶質を自分の中から押し出す傾向が強いといえる。溶質の“疎水性”は水のこのような性質に対応しており、このため分子が大きければ大きいほど疎水性は大きくなる。いつぼう水相中の溶質分子は、極性が大きかつたり、溶媒分子中に水分子と水素結合で強く結合する部分がある場合には“親水性”が大ききといわれる。単一の水溶液中では溶質の親水性の大きさは、その物質の溶解度の大きさなどに関与してくるが、液-液界面によつて有機溶媒と接している溶媒抽出系の水相では、溶質分子の親水性は、その物質の溶媒抽出を妨害する因子としてはたらく。水溶液中の溶質分子の溶媒抽出は、水相中におけるこのような二つの互いに相反する傾向と、有機相での溶媒分子との相互作用、つまり溶媒和の強さの影響によりきまるといえる。つまり溶媒抽出に関しては、よくいわれる、親有機性 (Organophilic) あるいは親油性 (Oerophilic) を考えるよりは、親水性と疎水性を中心にして考察し、これとともに有機相での溶媒和を考えていくほうが理解しやすい。

2.4 有機相中での溶媒和、重合、解離

溶質が有機溶媒と強い相互作用をもつならば、もとよりその溶質は良く溶媒抽出される。この種類の現象でよくみられるのは有機相中で金属イオンが溶媒和されたり、配位子に取り囲まれて錯体を作つている金属イオンに溶媒分子が溶媒和することであろう。また水相中では単量体として存在する分子が有機相中で重合して二量体になると抽出がよくなるし、無電荷の錯体あるいはイオン対として抽出された溶質が有機相中でイオンに解離したりするときには、ちょうど水溶液中でイオンに解離すると溶解度が高くなるのと同じように有機相中での溶解度が増大し、抽出がよくなる。

2.5 各種の因子の影響の総合的な結果としての抽出

このように溶媒抽出系において溶質が抽出されやすいか、抽出されにくいかにについては、その化学的な性質から一応の推定ができるが、極めておおよその傾向を推定できるに過ぎない。問題とする物質の溶媒抽出系中の有機相中の濃度と水相中の濃度の比、式(1)の分配比 D は、ベルテローの法則で示されるように、その物質の有機溶媒中への溶解度と水への溶解度の比になるわけであり、物質の水への溶解度を正確に推定することが非常に難しいのと同じ理由で、その物質の二相間の分配、つまり抽出のよしあしを推定するのは難しい。この困難は、金属イオンを錯体の形にして抽出するときさらに大きくなる。抽出に関与するような金属錯体の水への溶解度のデータはまずない。しかも分子性の有機物の親水性な

どと異なつて、錯体の親水性は従来の水溶液中の錯体の化学ではあまり考えられていないのである。一例をあげると、2価のニッケルの溶媒抽出は同じ実験条件下の2価のコバルトの溶媒抽出より著しく劣ることがしばしば見られる。Fig. 1 に一例としてベンゾイルアセトンを用いて、四塩化炭素中に Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} を溶媒抽出する際の $E(\%)$ と pH の関係を比較しさらに、これらと Fe^{3+} の抽出を比較する。

この場合抽出がより低い pH で起こるほうが効率がよく

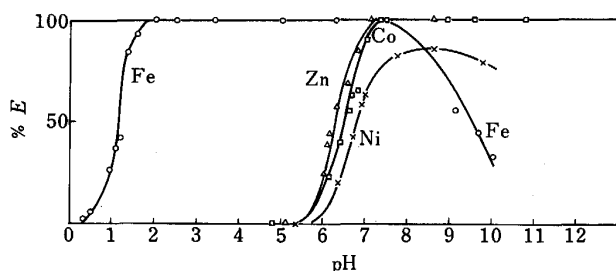


Fig. 1. Percentage extraction ($E\%$) of Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} with 0.1 M benzoylaceton in carbon tetrachloride as a function of pH.

Table 1. Stability constants (β), two-phase distribution constants (K_{dm}), and solvent extraction constants (K_{ex}) of complexes of Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} (represented by M^{2+}) with benzoylaceton. The solvent is carbon tetrachloride.

$$\beta_1 = [\text{MA}^+][\text{M}^{2+}]^{-1}[\text{A}^-]^{-1}, \quad \beta_2 = [\text{MA}_2][\text{M}^{2+}]^{-1}[\text{A}^-]^{-2}$$

$$\beta_3 = [\text{MA}_3][\text{M}^{2+}]^{-1}[\text{A}^-]^{-3}, \quad K_{dm} = [\text{MA}_2]_{org}[\text{MA}_2]^{-1}$$

$$K_{ex} = [\text{MA}_2]_{org}[\text{H}^+]^2[\text{M}^{2+}]^{-1}[\text{HA}]_{org}^{-2}$$

	$\log \beta_1$	$\log \beta_2$	$\log \beta_3$	$\log K_{dm}$	$\log K_{ex}$
Co^{2+}	4.55	8.19	—	1.37	-13.05
Ni^{2+}	4.41	9.86	—	-0.14	-12.84
Zn^{2+}	4.15	7.70	—	3.50	-11.36
Fe^{3+}	11.4	20.8	26.7	9.3	0.3

These data are obtained by analyzing solvent extraction data of the metals except of iron (III) which are calculated from other data on the basis of a certain assumption

いといえるのだが、まず Fe^{3+} が極めて低い pH で定量的に起こるのに対して、これら3種類の2価イオンの抽出がだいたい同じ pH 領域で起こり、 Ni^{2+} の抽出は80%くらいで頭打ちになる。一般に Co^{2+} や Zn^{2+} よりも Ni^{2+} の方が水相中で安定な錯体をつくる。Table 1に見られるように β -ジケトンに関してもこれが当てはまるにもかかわらず、この安定な Ni^{2+} 錯体の抽出がより不安定な Co^{2+} や Zn^{2+} の錯体の抽出よりも劣ることはただちには理解しがたい。

しかしながら、いろいろな溶媒抽出系におけるデータを解析していくと、抽出に関与する2価のニッケル錯体は同じ配位子による2価のコバルト錯体よりもずっと親水性が大きいたことが結論される。つまりこのニッケル錯体の親水性の大きさが、ほかの因子よりも溶媒抽出にずっと大きく影響して、 Ni^{2+} の溶媒抽出を悪くしているのである。

3. 溶媒抽出系の種類

このような金属イオンの溶媒抽出を可能にするための要件を整えて、効果的な溶媒抽出を行うためには、いろいろな抽出系が用いられている。以下これを四種類に分類するが、もとよりこれは一応の分類に過ぎず、ある抽出系が、一つ以上の種類に分類可能な場合もよくあることである。

3.1 酸性の抽出剤を用いる系

それ自身が弱酸であるキレート型抽出剤、カルボン酸、あるいは酸性りん酸エステルなど酸性の抽出剤は非常に広く用いられている。このタイプで良く使われる試薬には、 β -ジケトン、オキシシン(8-キノリノール)、ジチゾン(ジフェニルチオカルバゾン)、ジエチルジチオカルバミン酸塩、ジ(-2-エチルヘキシル)りん酸などがある。これらは弱酸であるために、プロトンを解離して陰イオンになり、この陰イオンの等量が金属陽イオンと結合し

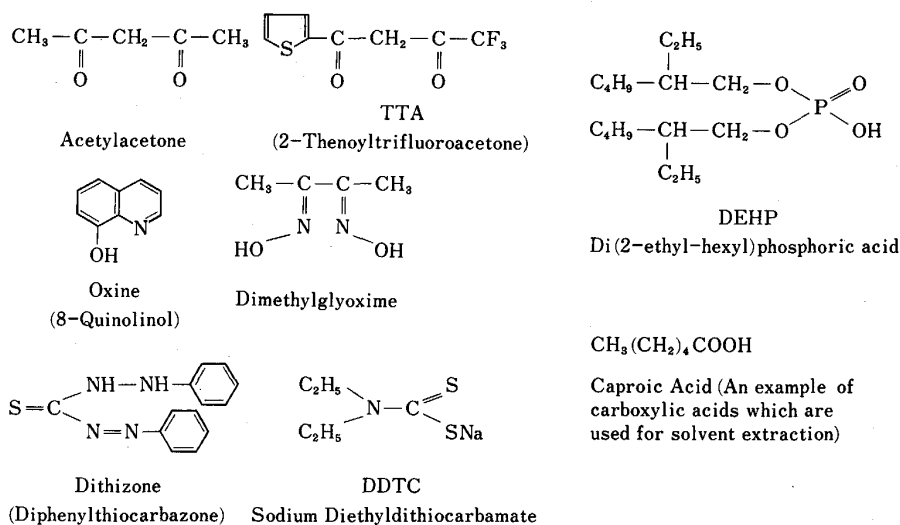


Fig. 2. Some examples of acidic extractants.

て無荷電の錯体を形成して有機相に抽出される。ジ(-2-エチルヘキシル)りん酸 (DEHP) はかなり大規模の溶媒抽出の工程に用いられることがあるが、それ以外は主として分析化学などで微量の金属イオンを取り扱うのに用いられることが多い。しかしながら最近ではこれらの抽出剤に大きな基を導入して工業的な用途にも使えるものも市販されるようになってきた。酸性抽出剤の例を Fig. 2 に示す。

3.2 溶媒和型の抽出剤

有機相中で金属錯体に溶媒和してこれを有機相中に保持し抽出可能にするタイプの抽出剤にはいろいろあるが、その一つの例は、それ自身が有機相を形成しかつ溶媒和するものであつて、いろいろなエーテル、ケトン、アルコール、エステルなどがこれに属する。そのうちでも最近では MIBK がもつとも広く用いられている。もう一つの例は、同様な機能をもつ抽出剤であるが、主として、不活性の希釈有機溶媒に溶解して用いられるもので、TBP, トリオクチルフォスフィンオキシド (TOPO) などが特に重要である。これらを Fig. 3 に示す。

このタイプの抽出剤はそれ自身荷電を持たないために、陽電荷をもつ金属イオンを溶媒抽出するためには、まず金属イオンに等量の陰イオンを配位させなければならない。たとえば硝酸中のウラン(VI)を MIBK やケロシン中の TBP で溶媒抽出する際には、2個の硝酸イオンが結合して $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ にこれらの抽出剤の2分子が溶媒和しているし、塩酸中の Fe^{III} を MIBK で抽出する際には、 Cl^- が鉄イオンの荷電を中和するが、このときには抽出錯体は錯陰イオンにさらにプロトンが付加した一種の強酸、 HFeCl_4 の形となつている。

3.3 塩基性の抽出剤

有機相中に溶存する高分子量のアミンは、まず水相から酸を抽出して一種の陰イオン交換体として働く。例えば、トリオクチルアミンは、有機相中に塩酸を抽出し、 $(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{N}_{(org)} + \text{HCl} \rightleftharpoons (\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{NH}^+\text{Cl}^-_{(org)}$ となりこの塩酸付加物の Cl^- は水溶液中の陰イオン、ことに金属錯陰イオンたとえば FeCl_4^- と交換しながら

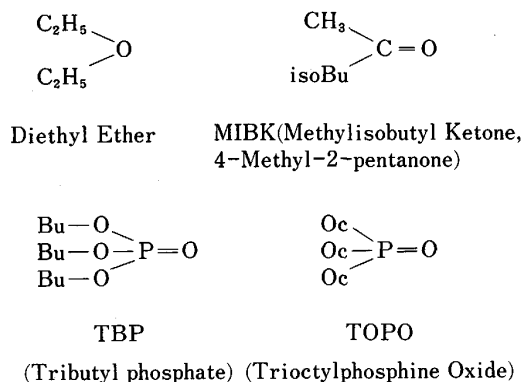


Fig. 3. Some examples of solvating type extractants.

らこれを抽出する。このタイプの溶媒抽出系内の平衡は非常に複雑であつて、きちんとした数式的な取扱いができないことが多い。

3.4 イオン対型抽出剤

親水性が小さくしかもサイズが大きな(従つて疎水性も大きな)イオンは反対荷電のイオンをイオン対の形で有機相に抽出する。上にのべた高分子量のアミンも巨大な陽イオンとして水相中の陰イオンをイオン対の形で抽出しているともいえるが、ここでのべるタイプの抽出剤として分析の分野でもつとも広く用いられるのは、巨大な陽イオンとして働く色素や高分子量の四級アンモニウムイオンで、金属イオンを錯陰イオンの形にしてやればイオン対の形で抽出する。例えば塩酸中の Fe^{III} を巨大な色素陽イオン (L^+ で表す) たとえばローダミン B, クリスタルバイオレットとともにトルエンと振り混ぜると $\text{FeCl}_4^- \text{L}^+$ というイオン対の形で抽出し、その有機相中の色素による光の吸収を比色定量法で測定することによつて抽出された FeCl_4^- の量、従つて水相中に初めにあつた鉄(III)を定量することができる。このいわゆる三元錯体の溶媒抽出-比色定量法は非常によく研究されている。

4. 溶媒抽出系内の鉄鋼試料中の成分の化学的な挙動

鉄鋼試料のように多量の鉄(III)が存在するときには、それが溶媒抽出系でどのような化学的な挙動を取るかを考えてみよう。

4.1 鉄(III)の錯形成と溶媒抽出

まずはじめに、鉄(III)の錯形成を手短かにまとめてみよう。(2価の鉄の錯形成や溶媒抽出は Co^{2+} , Ni^{2+} などとよく似ているが、案外研究されていない。)

鉄(III)は錯形成の立場から考えると、“硬い酸”に分類される。たとえばハロゲン化物イオンとは $\text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$ の順に錯形成の傾向が大きい。また NH_3 より OH^- と、硫黄原子で配位する分子よりは酸素原子や窒素原子で配位する分子と、つまり“硬い塩基”とより安定な錯体をつくる。これが鉄(III)に適する溶媒抽

Table 2. Hard bases which form stable complexes with iron (III) and soft bases which form unstable complexes with iron (III). (Some soft bases may reduce iron (III) to iron (II)).

Hard bases	Soft bases
β -Diketones Oxine Cupferron Oximes Carboxylic acids	Solvent extraction reagents Dithizone Dithiocarbamates Thiooxine Thiols
F^- , Cl^- OH^- Citric acid, Tartric acid	Masking reagents Br^- , I^- NH_3 Thiosulfate

出剤の、あるいは抽出を抑えるためのマスク剤の性質をきめる。以下硬い塩基との錯形成、溶媒抽出に話題を限つて述べていくことにする。Table 2 に鉄(Ⅲ)と錯形成しやすい硬い塩基、鉄(Ⅲ)とあまり錯形成しない軟らかい塩基の例を上げる。(軟らかい塩基の内には Fe³⁺ と反応して Fe²⁺ に還元するものもあるが、軟らかい塩基の例として上げておく)

半径が小さく 3 価のイオンであるので、周知のように Fe³⁺ は強く水和し加水分解しやすい。また Fe³⁺ は同時にいろいろな配位子と錯形成しやすく、生成した錯体は安定である。いつばう鉄鋼試料中の、微量元素それぞれの錯形成の傾向は、もとより著しく異なるが、多くの場合鉄(Ⅲ)に比べると加水分解の傾向、錯形成の傾向のいずれもが小さいことが多い。従つて鉄鋼試料を溶媒抽出法で取り扱うときには、もしマスク剤を使用しないと一般的には主成分の鉄がまず抽出され、水相中に分析の対象となる微量成分の多くが残る。これは他の分離法たとえば沈殿法やイオン交換法などによつて鉄鋼試料を取り扱う場合にも同様であるが、まず心得るべきことであろう。そして、鉄(Ⅲ)の錯形成の傾向は、他の 3 価のイオンに比べても、かなり大きいといえる。一例として Table 3 に水溶液中で特別な錯形成の傾向を示さない、典型的な硬い塩基のふつ化物イオンとの錯体の安定度定数を比べてみよう。

このような水溶液中の錯体の安定度定数と溶媒抽出の関係が比較的明白な例として弱酸型のキレート抽出剤 (HA で示す) による溶媒抽出をみてみよう。

3 価の金属イオン、M³⁺、を HA で溶媒抽出する平衡は次のように表される。

Table 3. Stability constants of fluoride complexes of some trivalent metals.

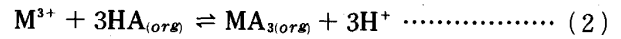
M ³⁺	log β ₁	log β ₂	log β ₃
Fe ³⁺	5.21	9.16	11.86
Cr ³⁺	4.36	7.70	10.18
Ce ³⁺	4.00	—	—
In ³⁺	3.00	5.78	8.60

Table 4. Extraction constants (log K_{ex}) and values of pH to extract 50% of metal ions in aqueous solutions with 0.1 M of chelating type extractants.

Extractant	Solvent		Fe ³⁺	Al ³⁺	Ga ³⁺	In ³⁺	La ³⁺
Acetyl- acetone	Benzene	log K _{ex}	-1.4	-6.5	-5.5	-7.2	*2
		pH	1.6	3.3	2.9	4.0	*2
Benzoyl- acetone	Benzene	log K _{ex}	-0.5	-7.6	-6.3	-9.3	-20.5
		pH	1.2	3.6	3.1	4.1	8.0
TTA*	Benzene	log K _{ex}	3.3	-5.2	-7.6	-4.3	-10.5
		pH	0.8	1.6	2.4	1.3	3.3
Oxine	Chloro- form	log K _{ex}	4.1	-5.2	3.7	0.9	-16.4
		pH	1.0	2.9	1.1	1.5	6.5

* The value when the extractant concentration is 0.2 M is given in the original literature but the values when it is 0.1 M are calculated and given in order to compare with the other extractants

*2 The maximum extraction is lower than 50%

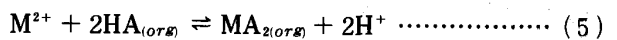


$$K_{ex} = \frac{[MA_3]_{org}[H^+]^3}{[M^{3+}][HA]_{org}^3} \dots\dots\dots (3)$$

現実に出会う溶媒抽出系では、抽出されない荷電錯体、MA²⁺、MA₂⁺なども抽出剤によつて生成することも分配比の大きさに影響し、場合によつては加水分解によつて抽出が低下するなどの影響も考えなければならないが、ここでは簡単のために水相中には M³⁺ のみが、有機相中には MA₃ 型の錯体のみが存在すると仮定し、また両相の体積は等しいとしよう。すると式(3)の抽出定数を使うと、たとえば水相中に初めにあつた M³⁺ の 50% を抽出するときには、[M³⁺] = [MA₃]_{org} 従つて [MA₃]_{org}/[M³⁺] = 1 となり、そのときの水素イオン濃度と抽出剤の濃度の関係は次のようになる。

$$[H^+]^3/[HA]_{org}^3 = K_{ex} \dots\dots\dots (4)$$

二三の抽出剤による抽出定数と 0.1 M の抽出剤による 1/2 抽出のための pH を Table 4 に示す。なおこれらの値は溶媒によつて、あるいはイオン強度などの水相の条件によつてある程度異なるが、ここでは有機相がベンゼン、四塩化炭素などの無極性の溶媒を用いたときの概数を示す。また鉄鋼試料を酸で溶解すると、その中に共存する金属には M²⁺ として溶存するようになるものも多く、この場合の HA による抽出平衡は次のように表される。



$$K_{ex} = \frac{[MA_2]_{org}[H^+]^2}{[M^{2+}][HA]_{org}^2} \dots\dots\dots (6)$$

この平衡定数とある濃度の抽出剤による 1/2 抽出のた

Table 5. Solvent extraction constant (log K_{ex}) and values of pH (the extractant concentration is given) to extract 50% of metal ions in aqueous solutions with chelating type extractants for some divalent metal ions.

Diluent concentration	Benzoylacetone chloroform 0.1 M	Oxine chloroform 0.1 M	Dithizone CCl ₄ 0.0001 M
Ca ²⁺ log K _{ex}	-18.3	-17.9*	N
pH	10.1	10.4	N
Cd ²⁺ log K _{ex}	-14.1	-5.3* ²	2.1
pH	8.1	4.7	2.9
Co ²⁺ log K _{ex}	-11.1	-2.2* ²	1.5
pH	6.6	3.2	3.2
Cu ²⁺ log K _{ex}	-4.2	1.8	10.5
pH	3.0	1.5	-1.3
Mg ²⁺ log K _{ex}	-16.7	-15.1	N
pH	9.4	9.6	N
Mn ²⁺ * ³ log K _{ex}	-14.6	-9.3	—
pH	8.3	5.7	—
Ni ²⁺ log K _{ex}	-12.1	-2.2	1.2
pH	6.9	2.4	3.4
Pb ²⁺ log K _{ex}	-9.9	-8.0	0.4
pH	5.6	5.0	3.8
Zn ²⁺ log K _{ex}	-10.8	-2.4* ²	2.3
pH	6.5	3.3	2.8

N: No extraction * MA₂ (HA) type complex is extracted *² MA₂ (HA)₂ type complex is extracted *³ Oxidation of Mn (II) in the complex in the organic phase to Mn (III) during the solvent extraction is reported.

Table 6. Solvent extraction of metal ions in hydrochloric acid (1 to 12 M) into MIBK (4-methyl-2-pentanone).

Fe ³⁺	quantitative above 3 M	Al ³⁺	ca. 1% or less
Ca ²⁺	0.1-50%	Co ²⁺	1-50%
Cr ³⁺	ca. 1% or less	Cu ²⁺	1-50%
Ga ³⁺	50-90%	In ³⁺	50-90%
La ³⁺	ca. 1% or less	Mg ²⁺	ca. 10%
Mn ²⁺	1-50%	Ni ²⁺	a few %
Pb ²⁺	10-50%	Th ⁴⁺	less than 1%
UO ₂ ²⁺	negligible to 50%	Zn ²⁺	50-90%

めの pH のいくつかの例を Table 5 に示す。

表に示したキレート型抽出剤による抽出では、鉄(III)の抽出がずば抜けてよい。(4価の Ti, Th など, 5価の Nb, V, などのキレート剤による抽出は、加水分解の影響が大きいので、さらに複雑になるので、ここでは述べない。)

これらからわかるように鉄鋼試料を酸に溶解してから希釈によつて、あるいは緩衝剤によつて pH を調節し、キレート型抽出剤をふくむ有機溶媒と振り混ぜたときには、主成分である鉄(III)が抽出され、微量成分である共存物質は水相に残ることになる。キレート抽出剤は多量の金属イオンの抽出には必ずしも適していないので、これは望ましいことではない。このためキレート型抽出剤だけでこのような溶液試料を処理する場合には、むしろマスク剤を使つて鉄(III)を強く錯化してその抽出を押さえたいうで、共存金属を抽出することがしばしば行われる。

もう一つのタイプ、溶媒和型抽出剤による抽出系で、鉄(III)の溶媒抽出を他の金属と比べてみよう。前述のように分析においてもつとも広く用いられるのは、MIBK であるが、この抽出剤による金属の溶媒抽出とその水相中の錯形成の関係が定量的に研究された例は少ないので Table 6 のような比較を試みよう。

アクチノイドに対して特異的に有効な硝酸から MIBK への溶媒抽出は、鉄(III)に対しては有効ではないが、塩酸からの MIBK への溶媒抽出は鉄(III)に対して非常に有効であつて、この場合も塩酸溶液中に多量の鉄(III)とさまざまな種類の微量な共存物質が存在するときには主として鉄が抽出されて、一部の共存物質が共抽出される。従つてこの場合大多数の共存物質は水相に残ることになる。MIBK による塩化物錯体の溶媒抽出は、キレート型抽出剤の場合よりも多量の物質を取り扱うことができるので、鉄鋼試料中の微量物質を分析する場合に、塩酸からまず主成分の鉄(III)を抽出し、水相に残つた微量成分を引き続いて分析することがしばしば行われる。

5. 鉄鋼中の微量金属の溶媒抽出

今までのべたように、鉄鋼試料中の微量金属の溶媒抽出は、一般的にいつてこれらの微量成分よりずつと抽出されやすい、と同時に水溶液中で錯形成しやすい主成分の鉄(III)をふくむ試料溶液から、いかにして目的の成分を分離するかが、最大のポイントになる。主成分の鉄を除去するにあつてはもちろん、溶媒抽出以外の分離法、沈殿法、イオン交換法なども可能であるが、鉄(III)の沈殿、ことに水酸化物の沈殿は共存する微量成分を共沈する傾向が大きく、イオン交換法、ことに塩酸溶液から、鉄(III)を塩化物錯陰イオンとして陰イオン交換樹脂に吸着させる方法はすぐれているが、時間がかかるなどの問題がある。従つて溶媒抽出はマトリックスの鉄を除去する方法としては大多数の試料に対してすぐれている。

このように大量のマトリックスを溶媒抽出するためには、マトリックスを非常に良く抽出する溶媒抽出系を使う方法と、マトリックスが錯形成しやすいという性質を利用してマスク剤を加えてこれを水相に残して、微量成分を溶媒抽出するという二つの方法が考えられる。前者は鉄(III)を塩酸から MIBK に抽出するのが、もつとも多く用いられる方法であり、後者はたとえばクエン酸をマスク剤として、いろいろな共存微量成分をキレート抽出剤で抽出するのがよい例であろう。この反対にキレート抽出剤でまず鉄(III)を除いて、水相に残つた微量成分をさらにキレート剤で抽出する方法はあまり一般的でない。これはこのように多量にキレート剤を使うのは経済的でもないし、場合によつては、生成したキレート錯体が十分に溶解しなかつたりしてトラブルが起きることもある。

一般に A, B 二つの物質を分離するとき、ある実験条件下で A の分配比が 10^3 , B の分配比が 10^{-3} であつたならば、つまり分離係数が 10^6 くらいあると、かなり良い溶媒抽出分離法といふことができる。しかし鉄鋼試料を溶解してえた水溶液中で初めに、鉄(III)が 1 M, 目的の成分が 10^{-3} M 含まれているときには、まず鉄を抽出した水相に、まだ鉄が 10^{-3} M 残つており、目的成分と同じ量の鉄がその後の操作をいろいろ妨害する可能性がある。従つてこのように分離係数 10^6 という良い分離法でも、さらに同じ操作を繰り返したり、マスク剤を用いたりして分離を良くしたり、共抽出されやすい成分を、ほかの方法で除いたりするなどの操作を行わなければならないのはもちろんである。

さて鉄鋼中にはさまざまな共存元素が存在するし、これらの分析に当たつて要求される感度や分析精度も、目的によつてさまざまであるが、ここではそのうちで例としてアルミニウム、コバルト、ニッケル、マンガン、クロム、すず、鉛、銅、セレン、テルル、ひ素、アンチモン、ビスマスの溶媒抽出の解説を試みる。

なお、鉄鋼試料の分析に関する成書や総説には微量成分の溶媒抽出の記述も多いが、ここでは最近の総説¹⁾と、

微量元素の溶媒抽出を広くカバーしている SANDELL と OHNISHI の比色分析のモノグラフ²⁾と著者らの溶媒抽出のモノグラフ³⁾をあげておく。また、鉄鋼試料の分析にあつてもつとも身近な JIS の分析法中で溶媒抽出に関連したものを Appendix にまとめておく。

5.1 アルミニウム

アルミニウムも鉄も硬い酸に属し、3価が安定なので、アルミニウムに対してよい抽出剤は、鉄に対してもよい抽出剤となる。従つて、多量の鉄(III)の存在下でアルミニウム(III)を分離する場合には、鉄(III)を先に分離するかマスクしておく。鉄を除去するには3・2でのべたように塩酸中から HFeCl_4 の形の錯体として溶媒和型の有機溶媒、たとえば、MIBK へ抽出する方法が使われる。アルミニウムは鉄と異なり、酸から4-メチル-2-ペンタノン (MIBK) などの有機溶媒への抽出は悪いので両者を分離できる。しかし、この方法を使つても微量の鉄は除去できないので、アルミニウムの量が少ない場合には十分注意を要する。鉄の妨害を除去するにはシアン化物イオンや酒石酸等でマスクしたり、ヒドロキシルアミンやアスコルビン酸あるいは亜硫酸イオンで2価にかえ、抽出しにくくしたり、1, 10-フェナントロリンでマスクしたりする。

アルミニウムは pH 3.6 付近で DEHP-ケロシン溶液へ定量的に抽出される。アセチルアセトンのような β -ジケトンを使つて弱塩基性水溶液からの抽出も定量的であるが、アルミニウムに対して選択性があり、定量的に抽出するキレート剤として8-キノリノールとクペロンが古くから使われてきた。

5.2 クロム

3価と6価のクロムはどちらも、溶媒抽出可能であるが錯体を形成する速度が小さいため、3価の溶媒抽出速度はきわめて小さい。6価のクロムはキレート錯体以外の形でいろいろ抽出可能でありその抽出速度は3価の速度よりずっと大きい。6価クロムは酸性溶液中で酸化力が極めて大きいので抽出剤をも酸化するおそれがある。実際、ジチオカルバミン酸系の酸化されやすい試薬では6価クロムが還元されること、そしてその発生期の反応性の大きい3価クロムをさらに抽出剤と反応させる方法で6価クロムを3価クロム錯体として抽出していると考えられる場合がある。

弱酸中で6価クロムは CrO_4^{2-} や $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ として存在するので巨大なカチオンを対イオンとして抽出可能である。巨大なカチオンにはテトラフェニルアルソニウムイオンや最近では鉄鋼中のクロムの分離・定量に1-ナフチルメチルトリフェニルホスホニウムイオン等も用いられている。鉄(III)の妨害は pH 1 でアセチルアセトン-クロロホルムで抽出することにより、モリブデン(VI)は0.5 M 塩酸からテノイルトリフロアセトン(TTA)-ブチルアルコール-アセトフェノンで抽出することによ

つて除去できる。

5.3 マンガン

マンガンは水溶液で主として+2価と+7価として存在しうる。2価はキレート剤による抽出、7価は MnO_4^- という大きな陰イオンとして存在するのでイオン対としての抽出が主となる。マンガンイオンは抽出中、酸化されたり還元されたりしうるので抽出種の酸化数については記載されていないことも多い。マンガン(II)イオンは酸素の存在下で β -ジケトンのあるものやジエチルジチオカルバミン酸イオンで酸化され、3価の錯体を形成するが、この3価のマンガン錯体はジエチルジチオカルバメートキレートとしては pH 5~9 で四塩化炭素やクロロホルムに定量的に抽出される。このとき、他の硫黄原子と親和性の高い、いわゆる軟らかい酸である金属イオンも一緒に抽出される。しかし、マンガンキレートは他のキレートより解離しやすいので、pH 5.2 で10% 亜鉛(II)溶液で洗浄すると水溶液に逆抽出され、ニッケル、コバルト、銅、カドミウム、鉛あるいは水銀から分離できる。ただし、このような操作による鉄からの分離は完全ではないので鉄は塩酸-MIBK 抽出あるいは硝酸-硝酸アンモニウム水溶液から TTA によりキシレンへ抽出するなどによつて、あらかじめ除いておく必要がある。トレース量のマンガンの抽出-比色定量には Adogen 464 とベンゾヒドロキサミン酸によるトルエンへの抽出が利用できる。鉄鋼中の0.4%程度のマンガンはサリチルヒドロキサミン酸と Adogen 467 でトルエンに抽出して分離定量するという報告もある。また、臭素酸ナトリウムを含む0.1 M 硫酸から TTA によるキシレンへの抽出も選択性が高いと報告されている。

5.4 コバルトとニッケル

通常の状態ではコバルトは2価が安定であるが、一度3価に酸化されキレートを生成すると2価へ還元されにくい。その上、3価のキレートは速度論的にいう不活性で逆抽出されにくいので他の金属から分離しやすい。コバルトは2-ニトロソ-1-ナフトール(あるいは1-ニトロソ-2-ナフトール)と反応して3価の錯体として四塩化炭素に抽出されるが、これは強酸や強塩基あるいは強い錯形成剤によつても逆抽出されにくいので、2価の鉄を含む試料から分離できる。

ニッケルはクエン酸共存下で、pH 約 7.5 でジメチルグリオキシムでクロロホルムに抽出される。この試薬はごくわずかの金属(パラジウムやカドミウム)とのみクロロホルムへ抽出されるキレートを作るので、微量のニッケルの定量にもつとも選択的といえる。

5.5 銅

鉄(III)が塩酸から MIBK に非常によく抽出されるのと異なり、この条件下での銅(II)の抽出は悪いので、この抽出を予備的に鉄を除去するのに用いることができる。銅に対する特異的な分離法はネオクプロイン(ビス

(2, 9-ジメチル-1, 10-フェナントロリン)) の銅(Ⅰ)錯体を EDTA 溶液から抽出する方法である。このためには、硝酸ナトリウム, EDTA, クエン酸, ヒドロキシルアミン, それに銅(Ⅱ)を混合し, これにネオクプロイン-エタノール溶液を加えてクロロホルムに抽出する方法がとられる。その他, 特にニッケルやコバルトが存在するときに銅に対して選択性のある分離抽出剤としてピキノリンをあげることができる。銅(Ⅰ)塩化物は鉄(Ⅱ)の存在下でもトリオクチルアミンで速やかに抽出される。

5.6 すずと鉛

すずの 2 価はキレート剤による抽出が一般的であるが, 4 価のすずは中性抽出剤と共に抽出されやすい。しかし, すず(Ⅳ)の塩酸から TBP のような酸素原子で配位する抽出剤による抽出は 1 回では完全でないことが多い。たとえば, 1 から 12 M の塩酸からの TBP による抽出は 50% 以下であるし, 7 M 塩酸から MIBK への抽出は 95.3%, 8 M 塩酸からでは 99.4% と報告されている。5% TOPO-トルエン溶液へは 1 から 10 M のどの濃度であつても約 99% 抽出される。迅速かつ選択性が高いとされているのは, 硫酸と塩酸の混合溶液から TTA-MIBK に抽出する方法である。この方法は核分裂生成物から放射性すずを分離・精製するのに用いられてきたが, 鉄鋼試料中の微量のすずの分離にももちろん利用できる。鉛, 亜鉛, 銅, 鉄あるいはジルコニウムをマトリックスとする合金中のすずを定量するのに特に選択性の高いのは塩酸 (1M) と硫酸 (2~3 M) の混合溶液からトリ (2-エチルヘキシル) ホスフィンオキシドのシクロヘキサン溶液に抽出する方法である。

鉛を分離するのに古くから用いられているのは pH 9~10 でジチゾンによつて四塩化炭素に抽出する方法である。このとき, マスク剤としてクエン酸やシアン化物を共存させると一緒に抽出される金属の種類がずつと少なくなる。ビスマス, タリウム(Ⅰ), インジウムおよびすず(Ⅱ)は共に抽出される数少ない元素である。しかしこれは有機相を 0.15 M 程度の硝酸で洗うとビスマスを有機相に残し, 鉛を水相に戻すことができる。また, 鉄(Ⅲ)が共存するとそれ自身は抽出されないが, 試薬を酸化するおそれがある。さらに鉄(Ⅱ)はジチゾンで抽出可能である。

鉛は塩酸からはほとんど抽出されないが, よう化物として抽出される他の元素はチオシアン化物としてあらかじめ, MIBK で抽出分離するか, シアン化物でマスクしておく, 鉄鋼中の鉛はピロリジン-1-カルボチオール錯体として抽出分離できる。

5.7 ひ素, アンチモン, ビスマス

これらの元素はハロゲン化物イオンおよびいくつかのキレート剤, 特に硫黄を配位原子とするキレート剤と安定な錯体を作る。これらの元素は著しく加水分解しやす

いので pH が高いと抽出率がさがることが多い。

3 価ひ素は 0.5~5 M の硫酸からジエチルアンモニウムジエチルジチオカルバメートでクロロホルムに抽出される。妨害元素, たとえば 3 価のアンチモンや 2 価のすずが共存するときにはひ素を 5 価にして同じ操作を行うと 5 価のひ素は抽出されないのであらかじめ妨害物質だけを除くことができる。ひ素-モリブデン酸とクリスタルバイオレットのような巨大色素とのイオン会合体も抽出比色用によく使われる。

アンチモン(Ⅲ)の選択的な方法としてはマスク剤としての EDTA やシアン化カリウム存在下でジエチルジチオカルバメートとして四塩化炭素に抽出する方法をあげることができる。

ビスマスの抽出分離にはジチゾン, ジエチルジチオカルバミン酸, あるいはクペロンが古くから使われている。ジチゾンによる抽出では鉛, すず(Ⅱ), タリウム(Ⅰ)が妨害するので pH 2.5 で, これらをまず抽出し, その後, 臭化ナトリウムを含む希硝酸で洗浄するとビスマスが逆抽出されてくる。ここであらためて, ジチゾンで抽出するとビスマスだけを分離できる。ジエチルジチオカルバメートを抽出する場合は, 酒石酸, EDTA およびシアン化カリウムをマスク剤として共存させ, pH 11~12 で四塩化炭素に抽出する。鉄鋼中の微量のビスマスはクペロンで四塩化炭素に抽出し, 2 価鉄から分離する方法もとられる。

5.8 セレンとテルル

セレン(Ⅳ)もテルル(Ⅳ)も酸素や窒素を配位原子とするキレート剤による抽出は非常に悪いが, 硫黄を配位原子とする抽出剤とは親和性がよい。セレン(Ⅳ)は濃塩酸からでもチオナフテン酸によつて四塩化炭素に定量的に抽出できる。また, EDTA をマスク剤として共存させ, pH 5~6 でジエチルジチオカルバメートとして四塩化炭素に抽出する方法もとられる。テルルもジエチルジチオカルバメートとして定量的に抽出できるが, この場合も妨害元素に対してマスク剤が使われる。銅, タリウム(Ⅲ), アンチモン(Ⅲ)およびビスマスによる妨害はあらかじめ, クペロンで抽出することによつて除去できる。

6. おわりに

以上, 鉄鋼等からの微量元素を分離する方法についていくつかの例をのべてきたが, 溶媒抽出法を使う場合の利点として比色定量などの次の操作が非常に容易である点をあげることができよう。Appendix にもあるように, 金属イオンを抽出分離すると共に発色させて定量する方法はごく一般的な方法である。また, 系統的な大わけをする操作より類似の元素が何種類か集まったフラクションからある元素を分離する場合に, 他の方法よりずつと優れているのでマクロ量の試料からの微量元素の分離に

は、電解法や沈殿法等他の方法との併用により、より効率のよい分離に到達できる。

Appendix JIS 規格に記載の溶媒抽出法を使った鉄と鋼中の元素の分離と定量

対象となる元素

条 件

- Al Fe, Ti, V を塩酸から MIBK に抽出分離後、原子吸光法で定量。吸光度法による定量で妨害となる鉄および他の元素を塩酸から MIBK に分離。Ti および V はクペロン- CHCl_3 に抽出分離。
- As よう化ひ素としてベンゼンに抽出分離後、水に逆抽出してモリブデン酸青として比色定量。
- B クルクミンで呈色。MIBK へ抽出。比色定量。ふつ化水素酸とメチレンブルーで呈色。これを 1, 2-ジクロロエタンで抽出。比色定量。
- Bi HCl-MIBK 抽出で鉄を分離。原子吸光法の感度を増加させる。Mo, W が沈殿してくる場合、pH 8~9 でジチゾンにより Bi を CHCl_3 に抽出。
- Co 原子吸光法で定量する場合に鉄のバックグラウンド補正用に脱コバルト塩化鉄(III)で調製するのに HCl-MIBK による抽出分離を使用。2-ニトロソ-1-ナフトールでベンゼンに抽出比色。
- Cu 1969 年からネオクプロイン-ジクロロエタンで抽出。比色定量。それ以前はジエチルジチオカルバミン酸キレートとして四塩化炭素に抽出定量した。
原子吸光法で定量する場合の鉄のバックグラウンド補正用溶液調製のため塩酸-MIBK で鉄を精製。
- Mg 鉄を塩酸から MIBK へ除去後、EDTA 滴定。
- Mo SnCl_2 で鉄(III)を還元。チオシアン酸塩の吸光度を測定定量。酢酸ブチルに抽出比色定量。
- Nb EDTA で鉄をマスク。Nb をスルホクロロフェノール S でブチルアルコールに抽出比色定量。
- Ni 原子吸光の検量線作成時に、Ni を含まない鉄塩を加えるために、鉄(III)を塩酸-MIBK に抽出精製。
- P りん含有率 0.005~1.5% 未満の試料はりんバナドモリブデン酸として MIBK に抽出し比色定量する。

- Pb 酒石酸、チオ硫酸ナトリウム、チオシアン酸塩でニッケルをマスク。鉄は塩酸-MIBK で除去後、ジチゾン-ベンゼンで抽出。比色定量。原子吸光法による定量は鉄を塩酸-MIBK で抽出除去し感度を高める。
- S 硫酸バリウムとして沈殿定量の際、鉄を塩酸-MIBK で除去。
- Sb 塩酸からアンチモンをイソプロピルエーテルに抽出後、ローダミン B を使つて比色定量。
- Se 2,3-ジアミノナフタリンでクロロホルムへ抽出比色定量。
- Sn よう化すずとしてベンゼンに抽出後、硫酸で逆抽出。フェニルフルオロン錯体として比色定量。
- Te 鉄を塩化物錯体として MIBK に抽出分離後、テルルを塩酸で還元して MIBK に抽出後、水で逆抽出。これをピロリン酸ナトリウム共存下でビスムチオール II との錯体として CCl_4 に抽出比色定量。
- Ti チオシアン酸塩を TOPO を含むシクロヘキサンの抽出定量。鉄(III)は SnCl_2 で還元。
- V N-ベンゾイルフェニルヒドロキシルアミンでクロロホルムへ抽出。比色定量。
- W SnCl_2 でタングステンを還元。しゅう酸、TPAC およびチオシアン酸カリウムを共存させ、W の錯体を生成させ、 CHCl_3 に抽出。比色定量。Mo が多いときはイソプロピルエーテルであらかじめモリブデンを抽出分離。
- Zn 原子吸光法による定量の際、鉄のバックグラウンド補正用に亜鉛を含まない鉄塩を加えるが、この鉄(III)の精製は塩酸-MIBK 抽出を使う。

文 献

- 1) W. A. STRAUB: Anal. Chem., **59**, 46 R (1987)
- 2) H. ONISHI: Photometric Determination of Traces of Metals, Part II A, Individual Metals, Aluminum to Lithium, 4th Ed., (1985), [John Wiley & Sons, New York], E. B. SANDELL: Colorimetric Determination of Traces of Metals, 3rd Ed. (1965) [Interscience, New York]
- 3) T. SEKINE and Y. HASEGAWA: Solvent Extraction Chemistry, (1978) [Marcel Dekker, New York]