



リン酸ジ (2-エチルヘキシル)/4-メチル-2-ペンタノン抽出による鉄(III)の分離除去

浅野 比*・板橋 英之*・川本 博*

Separation of Iron(III) by Di(2-ethylhexyl)phosphate/4-Methyl-2-pentanone Extraction

Hitoshi ASANO, Hideyuki ITABASHI and Hiroshi KAWAMOTO

1. 緒言

鉄鋼中の微量成分を分析することは、鉄鋼の品質を評価する上で極めて重要である。しかし、鉄鋼中の微量成分を分析する場合、マトリックスである鉄が妨害成分となるため、それら成分からの鉄の分離は必須の前処理操作となる。溶媒抽出法は操作が簡便で、特別な装置も必要としないことから、鉄鋼を溶解した試料から鉄(III)を除去する方法として有効である。いま、分析する微量成分が鉄鋼中に ppm レベルで存在していると仮定すると、溶媒抽出法によって鉄(III)を定量的に有機相に抽出除去する(試料中の鉄(III)の濃度が定量目的成分の濃度と同程度になるまで鉄(III)を除去する)ためには、鉄(III)の分配比 D ($=$ (有機相の鉄(III)濃度)/(水相の鉄(III)濃度)) が 10^6 となる抽出系が必要となる。現在、一般に鉄(III)の抽出に用いられている 4-メチル-2-ペンタノン(MIBK)¹⁾では、鉄(III)の分配比 D が $10^{0.6}$ と小さく²⁾、鉄(III)を定量的に除去するためには 4 mol dm^{-3} 以上の塩酸溶液から 10 回繰り返し抽出操作を行う必要がある。

一方、オルトリン酸エステルであるリン酸ジ (2-エチルヘキシル) (D2EHPA) は、水素結合によって形成された 2 両体が金属イオンの周りを取り囲むような極めて疎水的な構造をとることができるため、高い分配比を持った抽出系を設計するための抽出試薬となり得る。これまで、D2EHPA は主に希土類の分離に用いられており、Blake ら³⁾ はウランの抽出に、Peppard ら^{4,5)} はパークリウム(IV)、およびランタノイド等の抽出に用いている。一方、Kimura^{6,7)} は鉄(III)の抽出について検討し、D2EHPA-HCl 抽出系における鉄(III)の分配比 D はおよそ 10^4 になることを報告している。これは鉄(III)-MIBK 抽出系における分配比と比較して、約 2500 倍も大きい。したがって D2EHPA を用いれば、MIBK による鉄(III)の抽出よりも効率よく迅速に鉄(III)の除去が行えるものと期待される。本研究では、鉄(III)

0.1 mol dm^{-3} を含む溶液から、鉄(III)を定量的に抽出除去するための実験条件(抽出 pH, 振とう時間, 有機溶媒)の検討を行った。

2. 実験

2.1 試薬

D2EHPA 溶液: リン酸ジ (2-エチルヘキシル) を各種有機溶媒に溶解し、 1.0 mol dm^{-3} 溶液を調製した。

鉄(III)溶液: 硫酸アンモニウム鉄(III)・12 水和物を 0.1 mol dm^{-3} の塩酸に溶解したものをを用いた。

試薬はすべて特級品を使用し、水は超純水装置を通したものをを用いた。

2.2 装置

水相の鉄の定量には偏光ゼーマン式フレーム原子吸光度計を使用した。pH 測定には複合電極を装備した pH メーターを使用した。また、抽出には KM 型シェイカーを用いた(振とう数 360 回/分)。

2.3 操作

$1 \times 10^{-3} \sim 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$ の鉄(III)を含み、pH を 1.0~2.8 に調整した水溶液 20 cm^3 と、 $3 \times 10^{-2} \sim 1 \text{ mol dm}^{-3}$ の D2EHPA を各種有機溶媒に溶解した溶液 20 cm^3 を分液ロートにとり一定時間振とうし、静置分相後、水相の鉄の濃度を原子吸光度法により測定し、あわせて pH も測定した。

3. 結果と考察

3.1 抽出時間, 抽出 pH, D2EHPA 濃度の検討

水相の鉄(III)濃度を $1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ とし、有機溶媒にトルエンを用いて抽出時間と抽出 pH および D2EHPA 濃度の影響について検討した。抽出時間の検討を行った結果を Fig. 1 に示す。これより振とう時間 3 分以上で $\log D$ はほぼ一定となっており、本抽出系は比較的抽出速度も大きく、

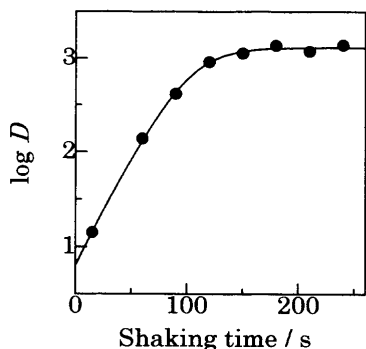


Fig. 1. Plot of $\log D$ against shaking time. $[\text{Fe}^{\text{III}}]$: $1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$; $\text{pH}=2$; $[\text{D2EHPA}]_{\text{org}}$: $3 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$; solvent: toluene; shaking time: 3 min.

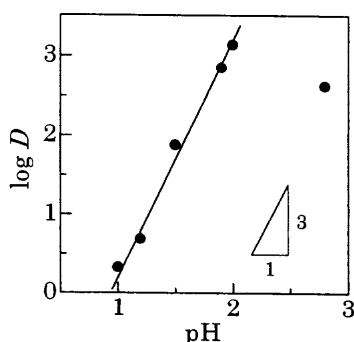
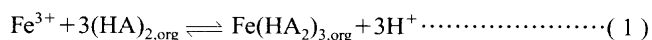


Fig. 2. Plot of $\log D$ against pH . $[\text{Fe}^{\text{III}}]$: $1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$; $[\text{D2EHPA}]_{\text{org}}$: $3 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$; solvent: toluene; shaking time: 3 min.

数分間の振とうで平衡に達することがわかる。抽出 pH の影響について検討した結果を Fig. 2 に示す。

水素結合によって生成した D2EHPA(HA) の 2 量体が式 (1) の反応により鉄(III)を有機相に抽出するものと仮定すると、鉄(III)の分配比 D ($=[\text{Fe}(\text{HA}_2)_3]_{\text{org}}[\text{Fe}^{3+}]^{-1}$) の対数は式 (2) で与えられる。



$$\log D = \log K_{\text{ex}} + 3 \log [(\text{HA})_2]_{\text{org}} + 3\text{pH} \dots \dots \dots (2)$$

ここで、 K_{ex} は抽出定数 ($=[\text{Fe}(\text{HA}_2)_3]_{\text{org}}[\text{H}^+]^3[\text{Fe}^{3+}]^{-1}[(\text{HA})_2]_{\text{org}}^{-3}$) を、添え字 org は有機相を表す。Fig. 2 より pH が 1 から 2 の範囲では pH の増加にともない $\log D$ の値も増加し、またその傾きが 3 であることから、鉄(III)の抽出が式(1)に従って進行していることを示唆している。また pH が 2 以上になると $\log D$ が減少することから、鉄(III)のヒドロキソ錯体の生成により、抽出が不利になることを示している。したがって、本抽出における pH は最も高い分配比が得られた 2 とした。

次に、D2EHPA 濃度の影響について検討した結果を Fig. 3 に示す。鉄(III)の抽出が式(1)に従って進行する場合、式(2)の関係から、D2EHPA 濃度の増加にともない分配比も

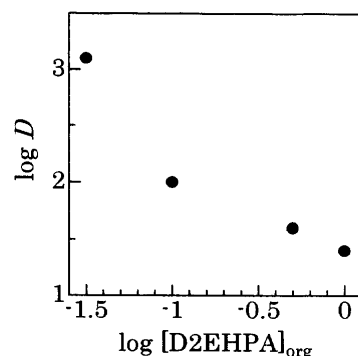


Fig. 3. Plot of $\log D$ against $\log [\text{D2EHPA}]_{\text{org}}$. $[\text{Fe}^{\text{III}}]$: $1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$; $\text{pH}=2$; solvent: toluene; shaking time: 3 min.

Table 1. $\log D$ values of iron(III).

solvents	$\log D$
n-hexane	1.17
n-octane	1.25
carbon tetrachloride	1.32
toluene	1.39
n-heptane	1.57
benzene	1.71
chloroform	1.85
dichloromethane	2.24
MIBK	>3

$[\text{Fe}^{\text{III}}]$: $1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$; $\text{pH}=2$; $[\text{D2EHPA}]_{\text{org}}$: 1 mol dm^{-3} ; shaking time: 3 min.

増加するものと予測される。しかしながら、本抽出系では D2EHPA 濃度の増加にともない $\log D$ の値が減少する結果となった。これは試薬濃度の増加にともない水相に分配する D2EHPA の量が増大し、有機相と水相の分相が極端に悪くなり、水相中にも鉄(III)錯体が分配しているためであると考えられる。したがって、高濃度の D2EHPA を用いた鉄(III)の抽出においては、より高い分配比を与える溶媒の選択が不可欠といえる。

3.2 有機相に用いる溶媒の検討

試料溶液中の鉄(III)の濃度は、鉄鋼試料 1 g を 200 cm^3 の酸に溶解した場合を考えると約 0.1 mol dm^{-3} になる。したがって、この場合、有機相の D2EHPA の濃度は 0.6 mol dm^{-3} 以上としなければならず、Fig. 3 の結果から、このままでは定量的な鉄の除去は行えないことがわかる。そこで、本研究では D2EHPA 1 mol dm^{-3} の条件でもより定量的な鉄(III)の抽出が可能な溶媒の選択について検討した。ここでは、溶媒として、トルエンのほか、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ベンゼン、四塩化炭素、クロロホルム、ジクロロメタン、MIBK を用い、これらの溶媒に 1 mol dm^{-3} の D2EHPA を溶解したものをそれぞれ有機相に用いて鉄(III)

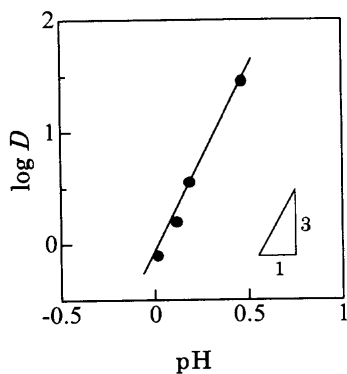


Fig. 4. Plot of $\log D$ against pH. $[\text{Fe}^{\text{III}}]$: $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$; $[\text{D2EHPA}]_{\text{org}}$: $1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$; solvent: MIBK; shaking time: 10 min.

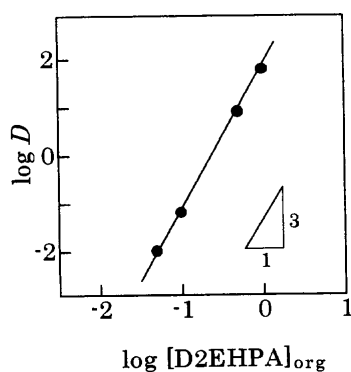


Fig. 5. Plot of $\log D$ against $\log [\text{D2EHPA}]_{\text{org}}$. $[\text{Fe}^{\text{III}}]$: $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$; pH=0.2; solvent: MIBK; shaking time: 10 min.

の抽出を試みた。結果を Table 1 に示す。これより、比較的極性の高いクロロホルムやジクロロメタンを用いた場合、高い分配比を与える傾向にあるが、MIBKを溶媒として用いたときに最も高い分配比が得られることがわかる。MIBKを溶媒に用いた場合のpHとD2EHPA濃度の影響について検討した結果をFig. 4と5に示す。これより、いずれの場合もプロットの傾きは3となることから、MIBKを溶媒に用いた場合は、D2EHPA濃度が高い領域においても抽出は式(1)に従って進行し、D2EHPAの2量体が3分子配位した鉄(III)錯体が有機相に抽出されていることを示唆している。また、MIBKを溶媒に用いた場合、分相も良好であり、 $\log D$ も3以上となるので、2段階の抽出操作を行えば鉄(III)の定量的な分離が達成できるものと考えられる。

3.3 D2EHPA/MIBK抽出による鉄(III)の分離

D2EHPAをMIBKに溶解した溶液を有機相に用いて、2

段階抽出操作により、鉄を含む試料溶液(鉄(III)濃度 0.1 mol dm^{-3})からの鉄(III)の分離除去を試みた。ここではpHを2に調整した試料溶液 20 cm^3 と 1 mol dm^{-3} のD2EHPAを含むMIBK溶液 20 cm^3 を分液ロートにとり4分間振とうした後、水相に放出されたプロトンによって低下したpHを 2 mol dm^{-3} の水酸化ナトリウム溶液で再び2に調整し、4分間振とうした。静置分相後、有機相を除去し、新たに 1 mol dm^{-3} のD2EHPAを含むMIBK溶液 20 cm^3 を分液ロートに加え、4分間振とうした。静置分相後、水相の鉄濃度を原子吸光光度法により定量した。その結果、2段階抽出後の水相の鉄濃度は原子吸光光度計の検出限界(約 $10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$)以下となり、本抽出法により定量的に鉄を分離できることがわかった。

3.4 他の成分の抽出挙動

同様の操作で5種類の2価金属イオン(コバルト(II)、銅(II)、ニッケル(II)、鉛(II)、亜鉛(II))の抽出挙動について検討を行った。その結果、本実験条件(pH=2, $[\text{D2EHPA}]_{\text{org}} = 1 \text{ mol dm}^{-3}$)におけるこれらの金属イオンの $\log D$ はいずれも-1以下となり、本抽出系では2価金属イオンの抽出能は極めて小さいことがわかった。また、陰イオン成分として NO_3^- 、 SO_4^{2-} の抽出挙動についても検討を行った結果、これらの成分も有機相には抽出されないことがわかった。

4. 結論

MIBKにD2EHPAを溶解した溶液を有機相を用いる鉄(III)の抽出法は、高濃度の鉄(III)を含む試料から効率よく、簡便に鉄(III)を分離除去できることがわかった。また、本抽出法における2価金属イオンと陰イオン成分の分配比は鉄(III)の分配比と比較して極めて小さいことから、本法は鉄鋼中のこれらの成分を分析する際の前処理法として有用であると結論される。

文 献

- 1) JIS G 1215: 鉄及び鋼中の硫黄の定量法, 日本規格協会, 東京, (1994).
- 2) Y.Marcus and A.S.Kertes: Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes, Wiley-Interscience, New York, (1969), 950.
- 3) C.A.Blake, D.J.Crouse, C.E.Coleman, K.B.Brown and A.D.Klemers: USAEC ORNL-2172, (1956).
- 4) D.F.Peppard, S.W.Moline and G.W.Mason: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **4** (1957), 344.
- 5) D.F.Peppard, G.W.Mason and S.W.Moline: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **5** (1957), 141.
- 6) K.Kimura: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **33** (1960), 1038.
- 7) K.Kimura: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **34** (1961), 63.