

銅(II)-, 水銀(II)-, 銀(I)-, 亜鉛(II)-及び カドミウム(II)-チオ硫酸錯体のイオン浮選

野崎 亨[®], 山下 浩, 三瀬 良治,
神田 克嗣, 高橋 弘幸, 大森 玉美*

(1988 年 7 月 11 日受理)

セチルピリジニウムクロリドを用いて, チオ硫酸塩溶液中の Cu(II), Hg(II), Ag(I), Zn(II) 及び Cd(II) のイオン浮選挙動を調べ, $(3.85 \sim 4.22) \times 10^{-4}$ M の金属 M が 96% 以上浮選できる条件を求めた. この $S_2O_3^{2-}$ 濃度範囲における溶存錯体の M : $S_2O_3^{2-}$ のモル比を求め, Cu(II) 及び Hg(II) では, 1 : 2, 1 : 3, 1 : 4, Ag(I) では 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3 の組成の錯イオンが浮選されることを明らかにした. 更に本法を, Cu(II) と Co(II) 及び Ni(II) との分離, 写真処理廃液中の Ag(I) 及び Cd(II), 硝酸マグネシウム中の Zn(II) の分離定量に応用できることを明らかにした.

1 緒 言

チオ硫酸塩溶液中では多数の金属が, チオ硫酸錯体として溶存することが電位差法などにより明らかにされ, 錯体の金属 : $S_2O_3^{2-}$ のモル比が Cu(II) では 1 : 2, Ag(I) では 1 : 3, Hg(II) では 1 : 4 までの化学種の安定度定数が種々報告されている¹⁾. 先に著者らは $S_2O_3^{2-}$ 系での Pb(II) のイオン浮選について報告した²⁾. Ag(I) の浮選については, $S_2O_3^{2-}$ 及び陽イオン界面活性剤の Ag(I) に対する一定の濃度比でのみ, 1 : 1 及び 1 : 2 のモル比の化学種が, 92~99% の回収率で浮選され, それ以外の条件下では急激に回収率が低下することが報告されている³⁾が, 実試料については何も示されていない. 又, Cu(II), Hg(II), Zn(II), Cd(II) の浮選についての報告は全く見られない. そこで, 既報²⁾と同様にして, $S_2O_3^{2-}$ 系でのこれら金属の浮選を試み, Cu(II), Ag(I), Hg(II) の溶存組成を確認して, 溶存組成とイオン浮選との関係を明らかにし, 本法を写真廃液中の Ag(I) 及び Cd(II) 並びに試薬特級の硝酸マグネシウム中の Zn(II) の分離定量へ応用することができたので, これらの結果について報告する.

2 実 験

2.1 装 置

浮選用セルは既報²⁾と同じもの (2.7 cm i. d. × 20 cm) を用いたが, 実試料中の微量金属の浮選には 6.6 cm i. d.

× 40 cm の特製ガラス製浮選器 (ガラスフィルター No. 4) を用いた. Hg の定量には平沼製水銀濃度計 HG-1 型を, 金属の比色定量には日立製分光光度計 100-10 型を, Ag の定量及び他種金属の共存時の金属の定量には日立製原子吸光光度計 208 型を, 実試料中の金属の定量には日立製偏光ゼーマン原子吸光分光光度計 Z-7000 型を, pH の測定には東亜電波工業製 pH メーター HM-12A 型を用いた.

2.2 試 薬

金属標準溶液: 試薬特級の金属硝酸塩を 0.1 M 硝酸に溶解して原液を調製し, EDTA 法により標定した.

チオ硫酸塩標準溶液: 試薬特級のチオ硫酸ナトリウムを蒸留水に溶かして調製し, 過マンガン酸カリウム標準溶液で標定した.

陽イオン界面活性剤標準溶液: 市販のセチルピリジニウムクロリド (CPC) を既報²⁾と同様に蒸留水に溶かして調製し, 標定した.

比色試薬: Hg 以外の単独の金属の比色定量には, 同仁化学製ドータイト試薬 4-(2-ピリジルアゾ)-レゾルシノール (PAR) を用いた.

2.3 実験方法

既報²⁾と同様にして, 金属及びチオ硫酸塩標準溶液の一定量ずつを含む溶液を浮選用セルに取り, CPC の一定量を加え, 水で 20 ml とした後 (pH 4.1~5.5) 浮選し, 母液中の残存金属を比色定量して浮選率を求めた. 実試

* 愛媛大学工学部: 790 愛媛県松山市文京町 3-1

料中の微量の金属の浮選では、浮選液量を 100 ml あるいは 500 ml とし、0.1 M 過塩素酸アンモニウム溶液を滴下してセルの器壁の上部に付着させたスカムを、蒸留水で洗浄した後、0.5 M 硝酸 5~10 ml で溶解し、蒸留水で洗浄した洗液と合わせ、蒸留水で 25 ml にして、AAS によりスカム中の金属を定量した。又、実試料中の金属の浮選回収率を求めるために、標準添加法により AAS で実試料中の金属を直接分析した。

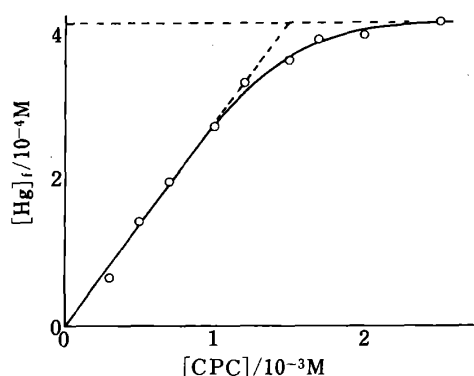


Fig. 1 Effect of CPC concentration on the flotation $[S_2O_3^{2-}] = 1.01 \times 10^{-3} M$; $[Hg(II)] = 4.16 \times 10^{-4} M$; $[Hg]_f$: concentration of Hg (II) floated

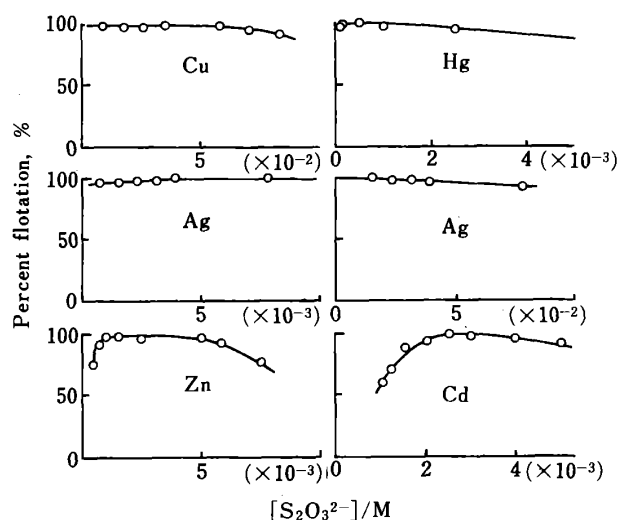


Fig. 2 Effect of $S_2O_3^{2-}$ concentration on the flotation

M	$[M] \times 10^4 / M$	$[CPC] \times 10^3 / M$
Cu(II)	4.22	3.34
Hg(II)	4.16	2.50
Ag(I)	3.85	1.67
Zn(II)	4.01	2.50
Cd(II)	3.96	2.50

3 実験結果及び考察

3.1 界面活性剤の所要量

既報²⁾と同様にして、 $(0.101 \sim 5.00) \times 10^{-2} M$ のチオ硫酸塩溶液 (pH 4.1~5.5) 中で、金属濃度をそれぞれ $(3.85 \sim 4.22) \times 10^{-4} M$ に一定にし、CPC 濃度を変化させて浮選した。浮選された Hg の濃度 $[Hg]_f$ を、加えた CPC の濃度 $[CPC]$ に対してプロットした結果の例を Fig. 1 に示す。それぞれの一定の浮選率が得られる CPC の最小濃度を求め、所要量とした。いずれの金属でもチオ硫酸塩濃度が高くなると共に、CPC 所要量が大きくなることが分かった。

3.2 チオ硫酸塩濃度の影響

3.1 で求めた CPC 濃度で、 $S_2O_3^{2-}$ 濃度を変化させて、それぞれ 3.1 と同じ濃度の金属を含む各溶液から浮選して、 $S_2O_3^{2-}$ 濃度と浮選率との関係性を求めた結果を Fig. 2 に示す。 $S_2O_3^{2-}$ 濃度が Cu(II) では $(0.879 \sim 5.00) \times 10^{-2} M$ で 96.6~98.0%，Ag(I) では $(0.101 \sim 4.18) \times 10^{-2} M$ で 96.5~100%，Hg(II) では $(0.101 \sim 1.01) \times 10^{-2} M$ で 96.3~98.7%，Zn(II) では $(1.01 \sim 5.04) \times 10^{-3} M$ で 95.5~96.9%，Cd(II) では $(2.04 \sim 3.00) \times 10^{-3} M$ で 95.7~96.5% 浮選されたが、 $S_2O_3^{2-}$ 濃度がこれらより高くなるにつれて、浮選率はしだいに低下した。これは主として、 $S_2O_3^{2-}$ 濃度が増大して高次の金属- $S_2O_3^{2-}$ 錯イオンが形成されるが、CPC 濃度が一定であるためと思われる。又、Co(II) 及び Ni(II) は $S_2O_3^{2-}$ 濃度が $(1.01 \sim 5.05) \times 10^{-3} M$ で、それぞれ 1.5% 及び 3.6% しか浮選されなかった。

3.3 相互分離

3.2 である程度分離が可能と考えられるもののうち Cu(II)-Co(II) 及び Cu(II)-Ni(II) の混合系について浮選した結果の例を Table 1 に示す。混合系でも浮選率は単独系とほぼ同じであった。この結果から、多量の Co(II) 及び Ni(II) から微量の Cu(II) の分離濃縮に、

Table 1 Separation of some couples of metal ions

Sample/ $\mu g\ ml^{-1}$	Percent floated
{ Cu (II) 26.0	98.5
{ Co (II) 22.7	3.3
{ Cu (II) 26.0	98.2
{ Ni (II) 23.9	3.4

$[S_2O_3^{2-}] = 1.01 \times 10^{-2} M$, $[CPC] = 2.50 \times 10^{-3} M$

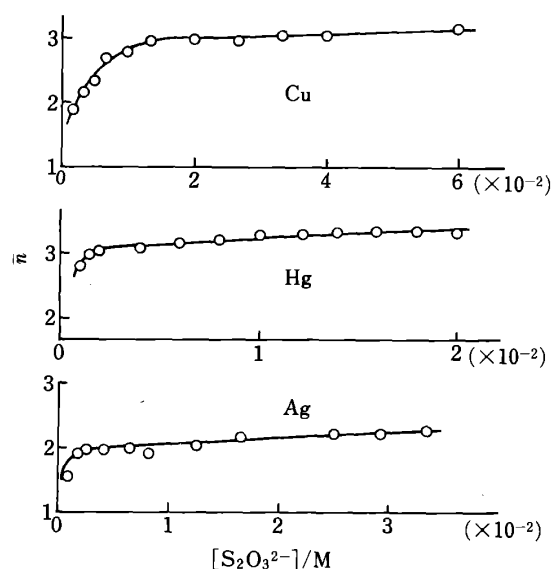


Fig. 3 Relation between mean coordination number $\bar{n}$ and $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ concentration

又, 微量の Co(II) , Ni(II) を含む試料から, Cu(II) の分離に, 本法が応用できると思われる。

3.4 金属の溶存組成

既報²⁾と同様に, 3.1 の金属濃度及び 3.2 の $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ の各濃度で, それぞれ CPC 濃度を変化させて浮選し, $[\text{CPC}]$ 対浮選された金属濃度 $[\text{M}]_f$ のプロットの CPC 濃度が低い直線部分の傾斜の逆数から, CPC と金属-チオ硫酸錯体の会合モル比 $[\text{CPC}]/[\text{M}]_f$ を求め, 各 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 濃度における錯体の平均配位数 $\bar{n}$ を, Cu(II) 及び Hg(II) では $[\text{CPC}]/[\text{M}]_f = 2(\bar{n} - 1)$ により, Ag(I) では $[\text{CPC}]/[\text{M}]_f = 2\bar{n} - 1$ により求めた結果を Fig. 3 に示す。これらの結果と, 既報²⁾と同様にして求めたチオ硫酸錯体の全安定度定数 $[\text{Cu(II)}]: \log \beta_2 = 14.7, \log \beta_3 = 17.0, \log \beta_4 = 17.9; \text{Ag(I)}: \log \beta_2 = 12.4, \log \beta_3 = 13.4; \text{Hg(II)}: \log \beta_2 = 30.3, \log \beta_3 = 33.7, \log \beta_4 = 35.1]$ とから, これらの $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 濃度範囲で, Cu(II) は $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-}, \text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{4-}, \text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_4^{6-}; \text{Ag(I)}$ は $\text{AgS}_2\text{O}_3^-, \text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}, \text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}; \text{Hg(II)}$ は $\text{Hg}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-}, \text{Hg}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{4-}, \text{Hg}(\text{S}_2\text{O}_3)_4^{6-}$ として存在し, これらの化学種が浮選されることが判明した。

3.1 で $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 濃度が高くなるにつれて CPC 所要量が増大するのは, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 濃度の増加と共に高次の錯体が逐次生成し, 二価の金属 M(II) 錯体 $\text{M}(\text{S}_2\text{O}_3)_n$ の負電荷 $2(\bar{n} - 1)$, 一価の銀(I) 錯体 $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_n$ の負電荷 $(2\bar{n} - 1)$ が大きくなり, CPC の陽イオン R^+ とそれぞ

れ $\text{R}_{2(\bar{n}-1)}[\text{M}(\text{S}_2\text{O}_3)_n]$ 及び $\text{R}_{(2\bar{n}-1)}[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_n]$ のイオン対を生成して浮選されるためと考えられる。

Zn(II) 及び Cd(II) の錯体の組成は, それらの安定度定数が小さく, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 濃度 $3.36 \times 10^{-3} \text{ M}$ での錯陰イオンの文献値¹⁾ によるモル分率は, Zn(II) では 24.2%, Cd(II) では 22.6% で, モル比法により決定できなかった。3.2 の Zn(II) 及び Cd(II) の浮選は, これらの錯陰イオンと R^+ とのイオン対が浮選されるにつれて, これらの金属と $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ との錯形成反応の平衡が移行して, 過剰の CPC によりしだいに浮選が進行していくものと考えられる。

次に, 3.1 の CPC 所要量とイオン対生成度 K' の大きさとの関係を検討した。 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 濃度 $(1.51 \sim 1.67) \times 10^{-3} \text{ M}$ で, M(II) では $K' = [\text{R}_{2(\bar{n}-1)} \text{M}(\text{S}_2\text{O}_3)_n] / [\text{R}^+]^{2(\bar{n}-1)} \cdot [\text{M}(\text{S}_2\text{O}_3)_n^{2(\bar{n}-1)}]$, Ag(I) では, $K' = [\text{R}_{2\bar{n}-1} \text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_n] / [\text{R}^+]^{2\bar{n}-1} \cdot [\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_n^{2\bar{n}-1}]$ により, モル比 $\bar{n}$ と浮選量とから K' を求めた結果, $\log K'$ は $\text{Hg(II)}: 16.0, \text{Ag(I)}: 11.3, \text{Cu(II)}: 7.89$ で, CPC の所要量/理論量の比はそれぞれ 1.32, 1.45, 2.21 であった。これよりイオン対生成度の大きい金属ほど, CPC 所要量はその理論量に対して小さくてよいことが判明した。

3.5 実試料への応用

3.5.1 写真処理廃液中の Ag(I) 及び Cd(II) の定量
写真処理廃液 8 ml を取り, 最終の $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 濃度が 0.01 M になるように, 蒸留水で約 10 倍に希釈して, 最終 pH が 5.5 になるように pH を調節し, CPC 添加量を変化させ, 最終液量を 100 ml にして, 2.3 により浮選して, Ag 及び Cd を定量した。CPC 濃度 $1.00 \times 10^{-2} \text{ M}$ で, Ag 及び Cd はそれぞれ, 9.08 mg 及び 0.246 μg 回収され, 回収率は標準添加法による分析値に対してそれぞれ, 96.1% 及び 96.9% であった。

3.5.2 試薬特級硝酸マグネシウム中の Zn の定量

硝酸マグネシウム 5 g を蒸留水 400 ml に溶解し, 0.10 M チオ硫酸ナトリウム溶液 20 ml を加え, 最終 pH が 5.5 になるように pH を調節し, CPC の添加量を変化させ, 最終液量を 500 ml にして, 2.3 により浮選して Zn を定量した。CPC 濃度 $1.00 \times 10^{-4} \text{ M}$ で, 試料 1 g 当たり 3.57 μg の Zn が浮選された。この浮選量から, 試料と同様に浮選して定量したから試験値 0.04 μg を差し引くと, 回収率は標準添加法による分析値に対して 98.7% であった。

以上より本法は, これら微量成分の分離法として, 又,

通常の AAS ではバックグラウンドが大きいため、あるいは感度が低くて定量ができない場合に、その前処理として有効であることが分かった。なお、従来の分離法にはジチゾン抽出法などの溶媒抽出法及び共沈濃縮法があるが、本法では有機溶媒を使わない点、又、共沈剤添加による不純物の混入のおそれがない点も利点と考えられる。

文 献

- 1) L.G.Sillén, A. E. Martell: "Stability Constant of Metal-Ion Complexes", p. 226, 227 (1964), (Chem. Soc., London).
- 2) 野崎 亨, 山本康則, 宮田一博: 分析化学, **26**, 304 (1977).
- 3) D. Bhattacharyya, R.B. Grieves: *Am. Ind. Chem. Eng. J.*, **18**, 200 (1972).

☆

Ion flotation of copper(II)-, mercury(II)-, silver(I)-, zinc (II)- and cadmium(II)-thiosulfate complexes. Toru NOZAKI, Hiroshi YAMASHITA, Ryoji MISE, Katsushi KANDA, Hiroyuki TAKAHASHI and Tamami OMORI (Faculty of Engineering, Ehime University, 3-1, Bunkyocho, Matsuyama-shi, Ehime 790)

Ion flotation of Cu(II), Hg(II), Ag(I), Zn(II) and Cd(II) in sodium thiosulfate solutions with cetylpyridinium chloride (CPC) was investigated. A 20 ml aliquot of $(0.1 \sim 5.0) \times 10^{-2}$ M sodium thiosulfate solution (pH

4.1~5.5) containing $(3.85 \sim 4.22) \times 10^{-4}$ M of an above-mentioned metal ion and $(1.67 \sim 3.34) \times 10^{-3}$ M of CPC was subjected to flotation in a 2.7 cm i.d. $\times$ 20 cm cell for about 10 min with nitrogen bubbles. The metals were floated from the respective metal solutions in 96~100% yield. Separation of Cu(II) from Co(II) and Ni(II) were achieved fairly well in 1.0×10^{-2} M thiosulfate solutions with 2.5×10^{-3} M CPC. The analysis of the relations between the mean number of the ligand $S_2O_3^{2-}$ per each metal and the concentration of thiosulfate by means of the molar ratio method suggested the existence of species such as $M(S_2O_3)_2^{2-}$, $M(S_2O_3)_3^{4-}$ and $M(S_2O_3)_4^{6-}$ for Cu(II) and Hg(II), $MS_2O_3^-$, $M(S_2O_3)_2^{3-}$ and $M(S_2O_3)_2^{5-}$ for Ag(I) in $(0.1 \sim 6.0) \times 10^{-2}$ M thiosulfate solutions (pH 5.5). This flotation method was successfully applied during pretreatment to the determination of Ag(I) and Cd(II) in a photo-processing waste solution by using 100 ml of the solution diluted 12.5 times, and of Zn(II) in the guaranteed reagent of magnesium nitrate by using 500 ml of the solution containing 5 g of the sample, and 4.0×10^{-3} M of thiosulfate in a cell (6.6 cm i.d. $\times$ 40 cm), respectively.

(Received July 11, 1988)

Keyword phrases

ion flotation of thiosulfate complexes; separation of Cu(II) from Co(II) and Ni(II); separation of Ag(I) and Cd(II) from a photo-processing waste solution.