

同時正逆抽出法を利用した 1-(2-ピリジルアゾ)-2-ナフトールによる鉄, コバルト及びニッケルの分離

渡辺 邦洋[®], 平田 米一^{*}

(1993 年 10 月 5 日受理)

同時正逆抽出分離法を, 従来のバッチ法では相互分離が困難である Fe(III), Co(II), Ni(II) に適用した. 過剰試薬の除去により反応速度の差を増幅して分離する方法を検討した. 抽出試薬は, 比較的感受度の良いことから 1-(2-ピリジルアゾ)-2-ナフトール(PAN) が用いられた. 抽出側の pH は 4.0, 逆抽出側は 6 M 硝酸溶液が使用された. 本法では過剰の PAN はすぐに逆抽出され, 抽出側フラスコに長くどまらないため反応速度の小さい Ni はほとんど抽出されず, 容易に抽出される Fe(III), Co(II) から分離された. Ni 分離の最適な試薬量は抽出溶媒として全量 50 ml のクロロホルムが使用されたとき, $7.1 \times 10^{-5} \sim 1.4 \times 10^{-4}$ mol の範囲であった. このとき, 抽出された Fe(III) は容易に逆抽出側に移動し, 逆抽出されない Co と分離された. 40 分間の正逆抽出で, 100% の Fe(III) を分離できるのは PAN 7.1×10^{-5} mol/50 ml クロロホルムのときであり, 低濃度では抽出が十分でなく高濃度では逆抽出が十分でなかった. Fe 50 μ g, Ni 50 μ g の共存下で Co の定量範囲は, 1.0~25 μ g であった.

1 緒 言

液膜分離法の一つと考えられる同時正逆抽出法は上り坂輸送を容易に実現でき, 更に 3 成分の相互分離が可能である. 著者等は既に本法による 8-キノリノール(オキシシ)を使用する金属の濃縮分離法について報告したが¹⁾, 本研究ではオキシシ同様に多くの金属と反応し, 更に強い発色錯体を生成する 1-(2-ピリジルアゾ)-2-ナフトール (PAN)^{2)~4)}を使用し, 一般に相互分離の困難な Fe, Co, Ni についての分離定量について検討した. 既報での抽出分離は平衡状態での分配比 (D) の差異を利用するものであったが, 本報では平衡状態の差異に併せて, 抽出速度の差を有効に利用する方法を検討した. すなわち, Fig. 1 に示すような装置により, 抽出側で抽出され, フェイズセパレーターにより分離された錯体は逆抽出側へ運ばれ, そこで逆抽出され, 水相に保持される. このとき, 錯体のみならず, 抽出試薬も逆抽出されるような条件を選定することにより, 抽出容器側において錯生成の遅い金属イオンは試薬不足になり, 抽出されなくなる. 従って抽出速度に差がある系で, 抽出された金属キレートに対しては逆抽出条件により分離可能な場合に本法を適用すれば, 3 成分の良好な分離が期待

できる.

ところで, PAN による Fe, Co, Ni の錯体は従来より相互分離について検討されてはいるが簡便な分離法はほとんど見られない⁵⁾. 又, 溶媒抽出による相互分離の困難さから, 生成錯体のクロマトグラフィーによる分離の試みもなされている⁶⁾. 一方, 分析法としての見地か

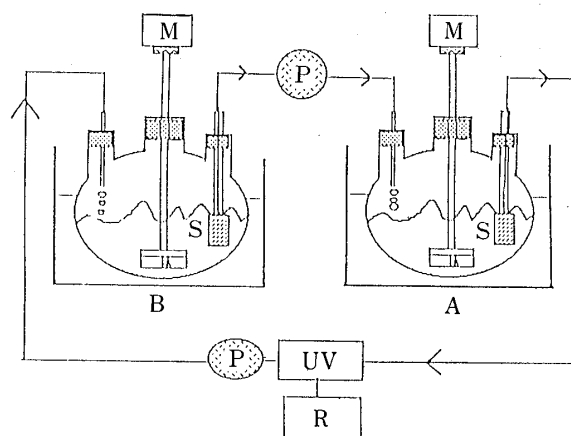


Fig. 1 Schematic diagram of simultaneous extraction and back-extraction system

A: Morton flask for extraction; B: Morton flask for back-extraction; UV: spectrophotometer; R: recorder; M: motor; P: mini chemical pump; S: teflon phase separator

* 東京理科大学理工学部工業化学科: 278 千葉県野田市山崎 2641

らこれらの PAN 錯体について見るとき、鉄錯体の特徴ある吸収スペクトルを利用することにより必ずしも、分離を必要としない場合もある⁷⁾。しかし、3 成分を相互に分離せずに精度良く定量することは多くの場合困難である。

本研究では過剰試薬の除去に着目し、3 成分の分離定量に対して良好な結果が得られたので報告する。

2 実 験

2.1 試 薬

PAN 溶液: 和光純薬製の PAN 0.2 g を量り取り、特級メタノール 100 ml に溶かし、0.2% 溶液として用いた。

Fe(III), Co(II), Ni(II) の標準溶液: 和光純薬製の原子吸光分析用標準溶液を希釈して使用した。

緩衝溶液: 試薬特級酢酸ナトリウムにより 0.3 M 溶液を調製し、塩酸により pH 1~5 に調整したものを使用した。

上記以外の試薬はすべて市販特級品又はそれに準ずるものを使用した。

2.2 装 置

高速かき混ぜ-同時正逆抽出の装置図を Fig. 1 に示す。二つの反応容器には三つ口の 300 ml バッフル付きモルトンフラスコが用いられ、テフロンフェイズセパレーター (日本アプライドテクノロジー製) と高速かき混ぜ棒 (2000~6000 rpm) が挿入された。有機相は、ミニケミカルポンプ (日本精密科学製) により循環させ、吸光度計 (東京理化 UV-VIS 吸光度計, セル体積 8 μ l) で測定された。

2.3 方 法

基本操作として次のように行った。抽出用の三つ口フラスコに金属試料を含む pH 調整した緩衝溶液 100 ml を採り、クロロホルム 25 ml, PAN-メタノール溶液 (0.2%) 5 ml をそれぞれ加えた。逆抽出用三つ口フラスコには、硝酸溶液 100 ml とクロロホルム 25 ml を採取した。二つの容器をテフロンチューブでつなぎ、高速でかき混ぜて有機相をテフロンフェイズセパレーターで分離し循環させながら、吸光度を測定した。測定開始は PAN-メタノール溶液の添加直後とした。恒温槽の温度は 25°C とした。測定波長は、3 種類の金属の測定に高感度であり、試薬から試験液の吸収のない 570 nm を用いた。又、ポンプの流量はそれぞれ 3 ml/min で、かき混ぜ速度は 2500 rpm とした。

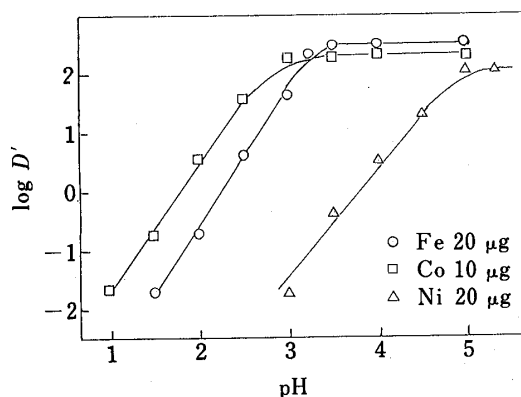


Fig. 2 Effect of pH on the extraction of Fe, Co and Ni by conventional procedure

Fe: 20 μ g, Co: 10 μ g, Ni: 20 μ g, PAN: 2.0×10^{-5} mol; Chloroform: 10 ml; Aqueous phase: 50 ml; Measurement wavelength: 570 nm

3 結果及び考察

3.1 バッチ法による Fe, CO, Ni の抽出

分液漏斗を使用する通常の抽出法であるバッチ法 (以下、従来法をバッチ法とする) による Fe, Co, Ni の抽出結果を Fig. 2 に示す。なお、抽出時間の遅い Ni 錯体を考慮し抽出振り混ぜは 48 時間行った⁸⁾。相互に 99% 以上を抽出分離するには、4 以上の log D の差を必要とするので、Fig. 2 はバッチ法でそれぞれを分離するのは困難であることを示している。又、図中の直線の傾きは金属 PAN キレート組成比が 1:2 であることを示しており、従来の報告と一致している⁹⁾¹⁰⁾。Co(II), Ni(II) に対して、これらの結果は予想されるところであるが、Fe は三価のプラスイオンであり、PAN はマイナスイオンで三座配位子であるのでイオン対として抽出されると考えられる。しかし、通常対イオンとして用いられる過塩素酸イオンなどは本実験では使用されていない。この現象に対しては、PAN 錯体の大きな疎水性のため特別なイオン対生成のための陰イオンを加える必要がなく、共存する Cl^- や CH_3COO^- で十分抽出されると説明されている¹¹⁾¹²⁾。又、Fe(II) は、一般のバッチ法では抽出されるが、本法では Ni 同様に反応速度が小さく、過剰試薬が逆抽出されることから抽出されなかった。

3.2 pH による Ni キレートの抽出時間への影響

バッチ法によりニッケルキレートの抽出率と pH の関係を pH と時間を変化させて調べた。クロロホルム

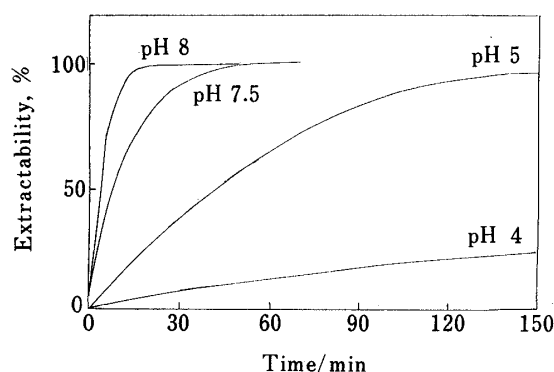


Fig. 3 Effects of pH and the extraction time on Ni chelate by conventional procedure

Ni: 40 μg ; PAN: 5.4×10^{-5} mol; Chloroform: 50 ml; Measurement wavelength: 570 nm

中での PAN 濃度は, 1.1×10^{-3} M である。ニッケル PAN 錯体の抽出速度は, 一般に見られるように酸性になるにしたがい減少し, pH 5 ではほぼ完全に抽出するのに 150 分間以上を必要とした。一方 pH 8 では 20 分間程度で定量的に抽出することができた。pH 4 では, 水相中で錯生成させた後に抽出するのであれば 40% 程度は抽出可能であるが, あらかじめ PAN をクロロホルムに溶解させた本実験条件では 40 分かき混ぜで 8% 程度抽出されるのみであった。しかし 8% 程度であっても, 完全に抽出される Fe, Co から分離を行うのには Ni の抽出を抑える必要がある。そこで, Ni の遅い錯形成に着目し, 過剰な PAN を短時間で逆抽出し, 試薬量を減らすことを同時正逆抽出法により試みた。その結果, pH 4 で抽出した場合でも Ni の抽出を後に行う Fe の分析に問題がない程度まで抑制することができた。この結果は Fig. 2 と併せて考えると pH 3.5~4.0 の範囲にあれば Ni を Co, Fe から分離することが可能であることを示している。従って以後の抽出 pH は Fe, Co が完全に抽出される pH であり, かつ Ni の抽出が抑制された pH 4 とした。

3.3 Ni の逆抽出

高い pH で Ni-PAN キレート十分に形成させて, クロロホルム相に抽出し, その吸光度が一定になってから逆抽出を行った。その結果, Ni 50 μg の PAN キレートは 6 M HNO_3 溶液中へ 30 分間ではほぼ完全に逆抽出された。測定は Fig. 1 の逆抽出側のフラスコのみを使用し, 有機相は抽出側へ移送することなく, 吸光度測定後は元に戻された (Fig. 4 の①)。同一濃度の Ni を使用し, 基本操作に従った同時正逆抽出を行った場合,

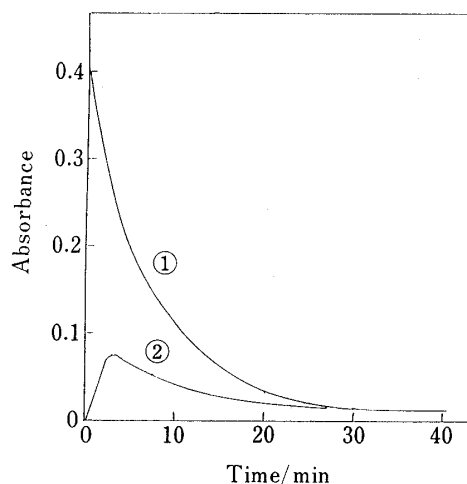


Fig. 4 Back-extraction of Ni

Ni: 50 μg ; PAN: 7.5×10^{-5} mol. ① after the extraction of Ni-complex into the chloroform, the back-extraction was started. Other conditions are same as standard procedure. ② standard procedure. Extraction side: aqueous phase, 100 ml (pH 9); chloroform, 25 ml. Back-extraction side: aqueous phase, 100 ml (6 M HNO_3); chloroform, 25 ml; measurement wavelength, 570 nm; flow rate, 3 ml/min

Fig. 4 の②に示すようにすぐに抽出され, 同時に逆抽出も見られ 20 分間で吸光度は試薬から試験液の値と同じになった。つまり, Ni は抽出されるとすぐに逆抽出側で逆抽出され硫黄をドナー原子とする配位子に見られるような置換不活性錯体を生成することはなかった¹³⁾。硝酸溶液に同様に逆抽出される鉄イオンとの相互分離のためには Ni は全く抽出されないことが必要であり, 本法の過剰試薬の除去は目的達成に不可欠になる。

3.4 酸及びアルカリによる PAN の逆抽出

硝酸及びアルカリによる PAN の逆抽出条件を検討した。その結果, 逆抽出溶液が pH 11 から 6 M NaOH までのアルカリ側では, 中性分子の酸解離定数 ($\text{pK}_a=11.2$) と分配定数 ($10^{5.1}$) から予想されるようにほとんど逆抽出は見られなかった⁸⁾。その吸光度変化は Fig. 5 中の①に示す pH 4 での逆抽出曲線と同様であった。20 分間以上で抽出側と逆抽出側のクロロホルム相が均一となり, これを 100% 抽出の基準とすると, 酸性側 (6 M HNO_3) では 30 分間で 65% を逆抽出することができた (Fig. 5 の②)。PAN は強酸性溶液でプロトン錯体を生成することから, 酸の濃度の増大

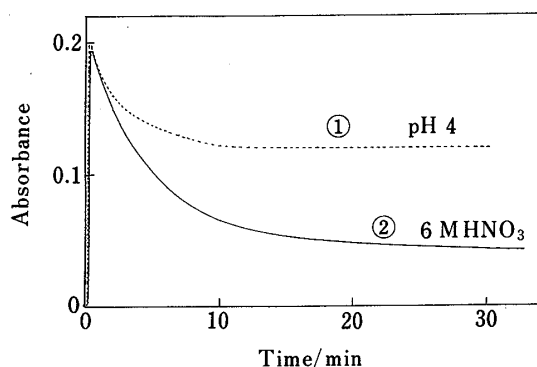


Fig. 5 Back-extraction of PAN

PAN: 1.65×10^{-7} mol; Extraction side: aqueous phase, 100 ml (pH 4); chloroform, 25 ml. Back-extraction side: aqueous phase, 100 ml (① pH 4, ② 6 M HNO_3); chloroform, 25 ml; measurement wavelength, 465 nm; flow rate, 3 ml/min

とともに分配比 D が減少することは容易に予想される。しかし中川らによって示された pH 0~2 の範囲で得られたクロロホルム-水に対する PAN の分配条件 (pH 0 で $\log D=2$) からはこのような逆抽出は考えられず⁸⁾、高濃度の HNO_3 の存在下でクロロホルムの液性が変化した結果と考えられる。ちなみに 6 M HNO_3 と平衡にあったクロロホルム中には HNO_3 が 2.4×10^{-3} mol/l 溶解していた。Fig. 5 の結果は実際に使用する PAN 濃度より低濃度の 1.65×10^{-7} mol/25 ml クロロホルム (初期の抽出側への添加量) についてのその逆抽出挙動を示したものであるが、実際に用いられる試薬濃度量 7.5×10^{-5} mol/25 ml クロロホルムの場合は逆抽出率は更に大きく、6 M HNO_3 で 30 分後には 74.5% の逆抽出が可能であった。この結果はいずれも半減期が約 6 分になることから逆抽出速度は試薬濃度の一次式に従うことを示している。

3.5 抽出側水相の pH 変化

逆抽出液としての 6 M HNO_3 と平衡にあったクロロホルム相に 2.4×10^{-3} M の酸が溶解していたことから、そのクロロホルムに接する抽出側水相の pH 変化が予想された。そこで連続抽出中に逆抽出側から移送される酸による pH 変化について調べた。その結果を Fig. 6 に示す。緩衝液として酢酸ナトリウムを用いているため (pH 4.0), 緩衝作用により、かき混ぜ時間 10 分後までは大きく変化するが、その後はほぼ一定となり 40 分で pH 3.5 を示した。このことから逆抽出側の酸の影響を抽出側で考えた場合、Fe, Co は 10 分間以内で

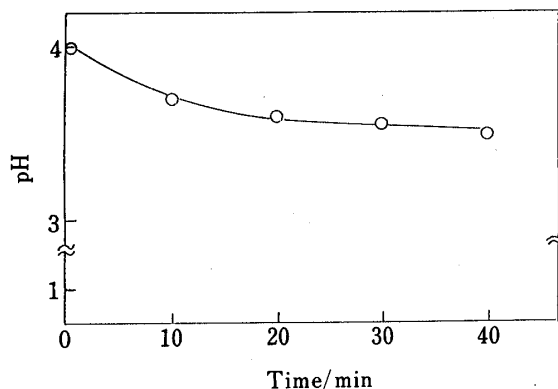


Fig. 6 Variation of pH of aqueous phase in extraction vessel

Extraction side: aqueous phase, 100 ml; chloroform, 25 ml. Back-extraction side: aqueous phase, 100 ml (6 M HNO_3); chloroform, 25 ml; flow rate, 3 ml/min

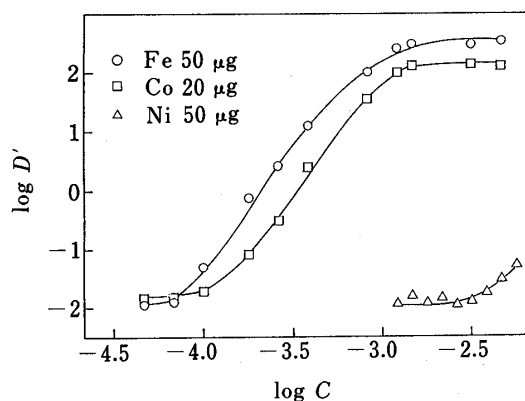


Fig. 7 Effect of PAN concentration for the apparent distribution ratio on Fe, Co and Ni complexes

D' : apparent distribution ratio; C : PAN concentration (total mole taken in 50 ml CHCl_3). Extraction side: aqueous phase, 100 ml (pH 4); chloroform, 25 ml. Back-extraction side: aqueous phase, 100 ml (6 M HNO_3); chloroform, 25 ml

速やかに抽出されるうえに、pH 3 でもほぼ抽出されるので影響されず、Ni は抽出側の pH の減少と試薬の逆抽出により、効果的にその抽出が抑えられることになる。

3.6 試薬量変化による Fe, Co, Ni の見掛けの分配比

Fe, Co から Ni を分離するには Ni の抽出を抑制する必要がある。言うまでもなく、多量の試薬の使用は Ni の抽出を促進する。そこで使用可能範囲を明らかに

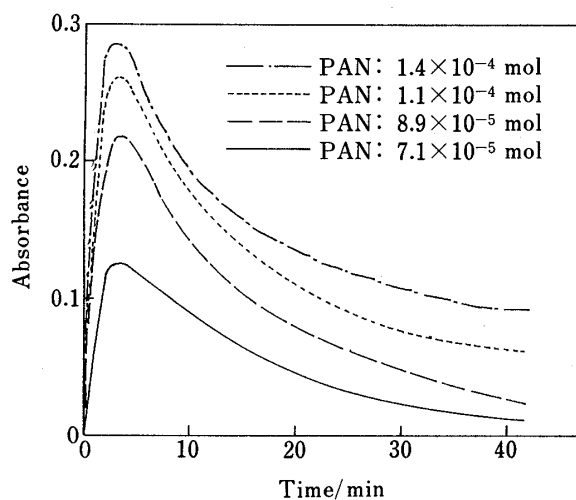


Fig. 8 Effect of PAN concentration on back-extraction of Fe complex

Fe: 50 μ g. Extraction side: aqueous phase, 100 ml (pH 4); chloroform, 25 ml. Back-extraction side: aqueous phase, 100 ml (6 M HNO_3); chloroform, 25 ml; measurement wavelength, 570 nm; flow rate, 3 ml/min

するために、試薬量変化による、Fe, Co, Ni のそれぞれの見掛けの分配比について検討した。この見掛けの分配比 (D') は逆抽出側水相の金属を含め抽出された金属はすべて有機相中にあると仮定したときの濃度比を示す。抽出側 pH 4, 逆抽出側 6 M HNO_3 としたときの結果を Fig. 7 に示す。Fig. 2 と併せて考えると過剰の PAN がすぐに逆抽出され有機相に長くどまらないため抽出速度の遅い Ni はほとんど抽出されないことが分かる。Ni と Fe, Co を分離するのに必要な試薬量は Fig. 7 から $\log D'$ の差が 4 を示す $7.1 \times 10^{-5} \sim 1.4 \times 10^{-4}$ mol(仕込み量)/50 ml クロロホルムの範囲であることが分かる。又、Co と同時に抽出される Fe は PAN と同様に硝酸により逆抽出される。一方 Co はクロロホルム中で非常に安定で全く逆抽出されない。それ故 Fe と Co は分離された。又、Fig. 7 に見られるように、Fe, Co の $\log D'$ が増大している直線部分の傾きはほぼ 4 となった。これは試薬濃度を仕込み量をもって表し、平衡状態のクロロホルム中の濃度ではないためである。このことは試薬濃度の影響が通常のバッチ法に比べて著しいことを示している。

3・7 試薬量変化による Fe の抽出及び逆抽出挙動

Ni と相互分離可能な試薬量の範囲である 7.1×10^{-5} mol から 1.4×10^{-4} mol で Fe の逆抽出について検討した。Fig. 8 に示すように試薬量が多いほど有機相中に存

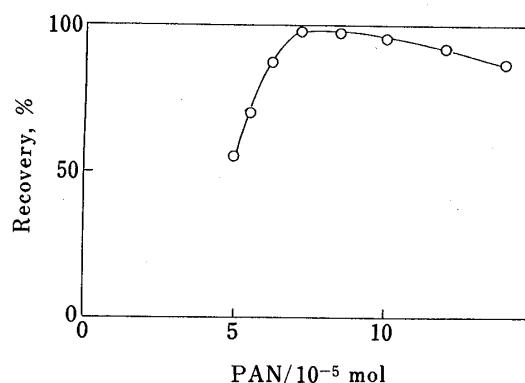


Fig. 9 Effect of PAN concentration on the recovery of Fe complex

Fe: 50 μ g. Extraction side: aqueous phase, 100 ml (pH 4); chloroform, 25 ml. Back-extraction side: aqueous phase, 100 ml (6 M HNO_3); chloroform, 25 ml; measurement wavelength, 570 nm; flow rate, 3 ml/min; stirring time, 40 min

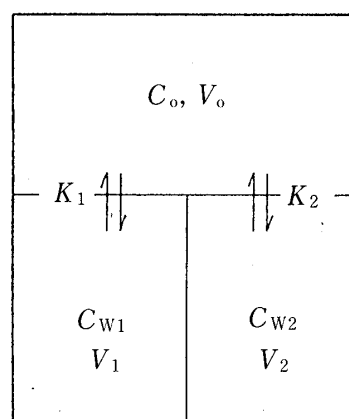


Fig. 10 Diagram of distribution equilibrium by the present method

V_o : volume of organic phase; V_1 : volume of aqueous phase in extraction side; V_2 : volume of aqueous phase in back-extraction side; C_o : chemical species concentration in organic phase; C_{w1} : chemical species concentration in extraction side, C_{w2} : chemical species concentration in back-extraction side

在する Fe の量は多く、又低濃度では抽出が不完全のように見える。しかし、本法では抽出と逆抽出が同時に行われるため、試薬量が少ないほど逆抽出が速く回収率(抽出側から逆抽出側への輸送率, R)も良くなる結果が得られた。その結果を Fig. 9 に示す。これより試薬量が 40 分間の正逆抽出では 7.1×10^{-5} mol のときが最適であることが分かる。更に試薬量の少ないところでは

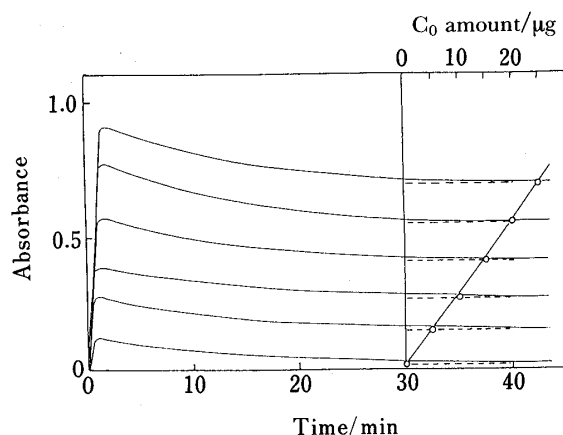


Fig. 11 Extraction curves and calibration curve of Co ion in presence of Fe and Ni ions

Fe: 50 μg ; Ni: 50 μg ; PAN: 7.1×10^{-5} mol.
Extraction side: aqueous phase, 100 ml (pH 4); chloroform, 25 ml. Back-extraction side: aqueous phase, 100 ml (6 M HNO_3); chloroform, 25 ml; measurement wavelength, 570 nm; flow rate, 3 ml/min

反応が十分に進まないために回収率が悪くなり、試薬量の多いところでは逆抽出が完全に行われなかったと考えられる。一般に回収率の大小は反応速度を除外して考えれば Fig. 10 に示すような分配平衡が成立するとき、次の式で示すことができる。

$$R = \frac{C_{W2} \cdot V_2}{C_{W1} \cdot V_1 + C_{W2} \cdot V_2 + C_0 \cdot V_0} \times 100(\%) \quad (1)$$

ここで溶質の濃度をそれぞれ C_0 , C_{W1} , C_{W2} , 抽出側水相を V_1 , 逆抽出側水相を V_2 , 有機相を V_0 とする。分配定数 (実際には分配比が適用される) K_1 , K_2 は

$$K_1 = \frac{C_0}{C_{W1}} \quad (2), \quad K_2 = \frac{C_0}{C_{W2}} \quad (3)$$

従って

$$\frac{K_2}{K_1} = \frac{C_{W1}}{C_{W2}} \quad (4)$$

式(2)~(4)を式(1)へ代入し、整理すると

$$R = \frac{1}{\frac{K_2}{K_1} \cdot \frac{V_1}{V_2} + 1 + K_2 \frac{V_0}{V_2}} \times 100(\%)$$

つまり、 $V_2 \geq V_1 = V_0$, $K_2 \ll K_1$ であり、更に $K_2 < 0.01$ の条件を満たせば R はほぼ 100% の回収率を得る。以

上のことより、回収率は K_2 をいかにして小さくするかにかかっており、本法では高濃度の硝酸を使用することにより、それを実現している。Fig. 9 に見られる高濃度試薬での回収率の減少は見掛けの K_2 (実質的には分配比) の増大の結果と考えられる。

3・8 Fe, Co, Ni 混合試料への適用

Fe, Co, Ni 混合試料の吸光度-時間変化を Fig. 11 に示した。Co 5~25 μg に対して、40 分間以上で吸光度は一定となった。これは Co に対する検量線として使用された。抽出側の水相の分析結果から Ni は全く抽出されないことを確認した。又、完全に抽出された Fe は 98.5% が逆抽出され、Fe 50 μg , Ni 50 μg の共存下で Co は 1.0~25 μg の範囲で定量が可能であった。測定波長は 570 nm が使用されたが、特に 630 nm で測定されるときは微量に含まれるであろう Fe の影響は低濃度の Co に対しても、無視できる程度であった。630 nm での測定は島津分光光度計 UV-2100S, ミクロフローセル付きを使用した。又、Ni は抽出側の水相を 100 ml すべて採り、Fe は逆抽出側の水相の一部を採り、pH 調整してバッチ法で PAN により吸光定量することができた⁵⁾⁷⁾¹⁴⁾。詳細な定量条件は文献に従った。以上により抽出分離が困難である Fe, Co, Ni は PAN の逆抽出と抽出速度の差を利用した本法により分離定量が可能となった。

文 献

- 1) K. Watanabe, M. Ishii: *Anal. Sci.*, **7** (Supplement), 307 (1991).
- 2) 柴田正三: 分析化学, **21**, 551 (1972).
- 3) K. L. Cheng, K. Ueno, T. Imamura: "CRC Hand-book of Organic Analytical Reagents", p. 185 (1982), (CRC Press, Inc., Boca Raton).
- 4) K. L. Cheng, R. H. Bray: *Anal. Chem.*, **27**, 782 (1955).
- 5) 道野鶴松, 中川元吉, 和田弘子: 日化, **82**, 590 (1961).
- 6) 伊藤久仁子, 井上秀成: 日本分析化学会第 40 年会講演要旨集, p. 109 (1991).
- 7) S. Shibata: *Anal. Chim. Acta*, **23**, 434 (1960).
- 8) 中川元吉, 和田弘子: 日化, **84**, 639 (1963).
- 9) S. Shibata: *Anal. Chim. Acta*, **25**, 348 (1961).
- 10) S. Shibata: *Anal. Chim. Acta*, **23**, 367 (1960).
- 11) Y. A. Zolotov, I. V. Seryakova, G. A. Vorobyeva: *Talanta*, **14**, 737 (1967).
- 12) 平野四蔵編: "無機応用比色分析 6", p. 306 (1975), (共立出版).
- 13) 渡辺邦洋, 川垣恭三: 分析化学, **27**, 467 (1978).
- 14) R. Puschel, E. Lassner: *Mikrochim. Acta*, **1965**, 17 (1965).



Separation of iron, cobalt and nickel by a simultaneous extraction and back-extraction method with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol. Kunihiro WATANABE and Yoneichi HIRATA (Faculty of Science and Technology, Science University of Tokyo, 2641, Yamazaki, Noda-shi, Chiba 278)

A new method, which is similar to a liquid membrane method, was investigated for simultaneous extraction and back-extraction using two vessels with Teflon phase separators. The absorbance of metal complexes extracted was measured by a spectrophotometer with a flow cell. PAN [1-(2-pyridylazo)-2-naphthol] was used as a ionophore because of its high sensitivity. The conditions for the separation and the determination of iron(III), cobalt(II) and nickel(II) were examined under high speed stirring (2500 rpm). After extraction of iron and cobalt complexes to the chloroform phase, iron complex was back-extracted with 6 M HNO₃ solution immediately. The cobalt complex remained in the organic phase. Nickel-PAN complex was partially extracted at pH 4 after 40 min by a conventional extraction-procedure, which used a separatory funnel, in spite of the slow complex formation reaction. By the present method, the excess reagent (PAN) with iron complex was back-extracted into 6 M HNO₃ solution. The extraction rate for the nickel-PAN complex decreased with the extraction time. Consequently, the nickel-complex was not extracted at pH 4 into the chloroform by the present method. The nickel, iron and cobalt were separated in three phases. The cobalt complex in the chloroform was determined directly in the range of 1~25 µg by measurement of the absorbance at 570 nm. The nickel remaining in the extraction vessel and the iron in the back-extraction vessel were determined with PAN after pH adjustment.

(Received October 5, 1993)

Keyword phrases

simultaneous extraction and back-extraction method; back-extraction of PAN; Teflon phase separator; separation of Fe, Co and Ni.
