

報 文

沪紙相分離器を使用する擬三相平衡状態下での亜鉛(II) 及びカドミウム(II)の抽出分離

渡辺 邦洋[✉], 寺田 雄一^{*}, 板垣 昌幸^{*}

The extraction-separation of zinc(II) and cadmium(II)
under pseudo three-phase equilibrium using filter-paper phase separator

Kunihiro WATANABE, Yuichi TERADA and Masayuki ITAGAKI^{*}

^{*}Department of Industrial Chemistry, Faculty of Science and Technology, Science University
of Tokyo, 2641, Yamazaki, Noda-shi, Chiba 278

(Received 5 March 1997, Accepted 10 April 1997)

A separation method has been developed which uses a separator (filter-paper phase separator) with filter paper that can separate the aqueous phase from a mixture of two liquids under high-speed stirring. The apparatus, equipped with a filter-paper phase separator, was available for longer than 6 hours. The aqueous phase in extraction vessel A in the presence of chloroform was transported into vessel B by a chemical pump after separating the aqueous phase. Simultaneously, the aqueous phase was returned to the vessel A. As a result, pseudo three-phase equilibrium was obtained among organic phase 1, the aqueous phase and organic phase 2. Zinc(II) and cadmium(II) were added to extraction vessel A. PAN [1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol] and BzA [Benzoylacetone] were dissolved in the organic phase (vessel A and B), as extraction reagents, respectively. After 120 minutes of extraction under high-speed stirring, zinc(II) was extracted above 99% into the BzA-chloroform phase (vessel A), and was not extracted into the PAN-chloroform phase. On the other hand, cadmium(II) was not extracted into the BzA-chloroform phase. Zinc(II) and cadmium(II) could be separated over the range of 0~1000μg, respectively.

Keywords : filter paper phase separator; pseudo three-phase equilibrium; solvent extraction; zinc(II); cadmium(II).

1 緒 言

高速かくはん抽出法は速度論的アプローチによる抽出反応場としての界面での反応機構の解明を目的として、1982年にWataraiらにより開発された¹⁾。この相分離器を利用し、有機相中の溶質濃度の変化をモニタリングする方法により、抽出試薬の界面吸着について、数多く

* 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

の研究がなされた^{1)~4)}。これらの研究は界面反応の寄与を適切に評価し得ることから、界面での反応の解明に大きく貢献した。このような相分離器を使用した高速かくはん抽出法は界面反応の研究以外に、最近では同時正逆抽出法や高速かくはん液-液連続抽出法などによる金属イオンの分離定量への適用も報告されている^{5)~7)}。しかし、これらの研究は有機溶媒を水相から分離するテフロン相分離器を使用したものがほとんどであり、有機相から水相を分離する方法についてはCantwellらによ

るもの以外ほとんど報告されていない⁸⁾⁹⁾。そこで本研究では、Cantwell らと同様な沪紙を利用する相分離器を作製し、水相を移動相とする高速かくはん抽出分離法の開発を試みた。擬三相系の分離法は同時正逆抽出法に見られるように選択性の向上が期待でき、更に液膜分離法と異なり抽出分離速度が大きい点に特長がある。本研究の結果としてバッチ操作による抽出では分離が困難とされる Cd(II), Zn(II) の新規分離法を確立したので報告する。

2 実 験

2・1 試 薬

Zn(II), Cd(II) 標準溶液：和光純薬製原子吸光分析用 Zn(II), Cd(II) 標準溶液 (1000 ppm) を 1 M HNO₃ で適宜希釈して使用した。

ベンゾイルアセトン (BzA) 溶液：東京化成製の試薬特級ベンゾイルアセトンをクロロホルムに溶解して使用した。

1-(2-ピリジルアゾ)-2-ナフトール (PAN) 溶液：同仁化学研究所製 PAN をクロロホルムに溶解して使用した。

8-ヒドロキシキノリン-5-スルホン酸溶液：和光純薬製の試薬特級 8-ヒドロキシキノリン-5-スルホン酸を緩衝溶液に適宜溶解して使用した。

その他の試薬は市販の特級品又はそれに準ずるものを使用した。

2・2 装 置

高速かくはん-擬三相平衡抽出装置を 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を用い、沪紙相分離器 (Fig. 2) と高速かくはん棒が挿入された。水相中の吸光度は東京理化 UV-VIS 吸光光度計 (セル体積 8 μl) により測定された。又、かくはん速度は寺岡製ディジタル回転速度計 (SD-5000) で測定した。水相中の金属イオン濃度の定量には Leemanlabs 製 PS series ICP/Echelle Spectrometers を使用した。有機相中の金属イオンの濃度は島津製作所製フレームレス原子吸光光度計 (AA-660 G) を使用し定量した。

2・3 基本操作

基本操作は次のように行った。Fig. 1 の抽出容器 A に金属試料 (0~1000 μg) を含む pH を調整した緩衝溶液 50 ml を取り、一定濃度の BzA-クロロホルム溶液を 10 ml 加えた。抽出容器 B には、PAN-クロロホルム溶

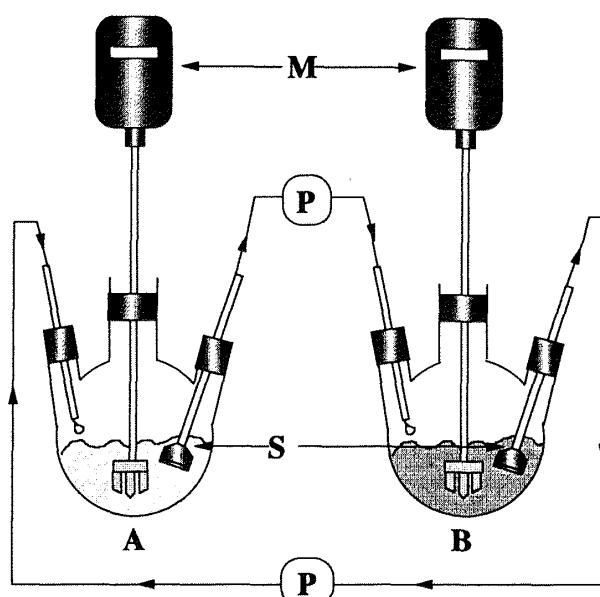


Fig. 1 Schematic diagram of the apparatus
A, B: morton flask (300 ml); S: filter paper phase separator; M: motor; P: mini chemical pump

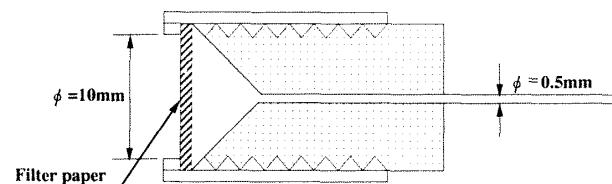


Fig. 2 Filter-paper phase separator

液 10 ml と抽出容器 A に加えたものと等しい pH に調整された緩衝溶液 50 ml を採取した。二つの抽出容器間を一方の先端に沪紙相分離器が取り付けられたテフロンチューブでつなぎ、高速 (2000~3000 rpm) でかくはんしながら、水相を沪紙相分離器で分離し、二つの容器間を 2 時間循環した。循環後、各相を遠心分離器で分離し、各相中の金属濃度を定量した。ミニケミカルポンプ (日本精密科学製) の流量は各々 2.0 ml/min とした。

2・4 原 理

本法では沪紙相分離器によって水相のみを取り出し、二つの容器間を循環させる。このため、Fig. 3 のような一つの水相と二つの有機相の間での分配平衡を考えることができる。ここで、有機相 2 (org2) と水相とを一つの相とみなし、これと有機相 1 (org1) との間での金属イオン M の抽出が行われるとすれば、その抽出率 R は

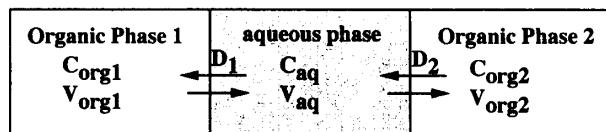


Fig. 3 Diagram of distribution equilibrium by the present method

V_{aq} : volume of aqueous phase; V_{org1} : volume of organic phase 1; V_{org2} : volume of organic phase 2; C_{aq} : concentration of metal ion in aqueous phase; C_{org1} : concentration of metal ion in organic phase 1; C_{org2} : concentration of metal ion in organic phase 2

$$R (\%) = \frac{C_{org1} V_{org1}}{C_{aq} V_{aq} + C_{org2} V_{org2} + C_{org1} V_{org1}} \times 100 \quad (1)$$

ここで各溶液相の金属イオン濃度をそれぞれ C_{org1} , C_{org2} , C_{aq} , 各溶液相の容積を V_{org1} , V_{org2} , V_{aq} とする。分配比 D_1 , D_2 は

$$D_1 = \frac{C_{org1}}{C_{aq}} \quad (2)$$

$$D_2 = \frac{C_{org2}}{C_{aq}} \quad (3)$$

従って、式(1)から

$$R (\%) = \frac{(C_{org1}/C_{aq}) V_{org1}}{V_{aq} + (C_{org2}/C_{aq}) V_{org2} + (C_{org1}/C_{aq}) V_{org1}} \times 100 \quad (4)$$

$V_{org1} = V_{org2} = V_{aq}$ とすれば式(2), (3)より

$$R (\%) = \frac{D_1}{1+D_1+D_2} \times 100 \quad (5)$$

ここで $D_1 > 100$, $D_2 < 0.01$ であれば金属イオン M は V_{org1} に 99% 以上抽出される。一方金属 N が $D_1 < 0.01$, $D_2 > 100$ であれば V_{org2} に 99% 以上抽出され、M と N は相互分離されたことになる。又、N の D_2 が 100 以上という条件を満たさない場合でも $D_1 < 0.01$ であり、 V_{org1} にほとんど抽出されなければ大部分が V_{aq} に存在し、M と N の分離という点では十分である。そこで、この擬三相系を二相系と同様にみなし、見掛けの分配比 D' を次のように定義する。

$$D' = \frac{2 C_{org1}}{C_{org2} + C_{aq}} \quad (6)$$

ここで各相の体積は等しいとする。そのとき相比 $\{ (V_{org2} + V_{aq}) / V_{org1} \}$ は 2 となり、金属イオン M が 99% 以上の抽出率を得るためにには

$$R (\%) = \frac{D'}{2+D'} \times 100 \quad (7)$$

従って、 $D' > 200$ である必要がある。又、N が 1% 以下の抽出率であるためには N の D' が 0.02 以下であれば良い。

本法の原理は液膜分離法と同様に考えることもできる。しかしその相違点は水相の液膜は高速かくはんに耐えることはできず、従って分離速度は極めて遅い。又、薄くポーラスな支持体に水相を担持させた場合は有機相に対する溶解からピンホールが生じ実用上問題が多い。

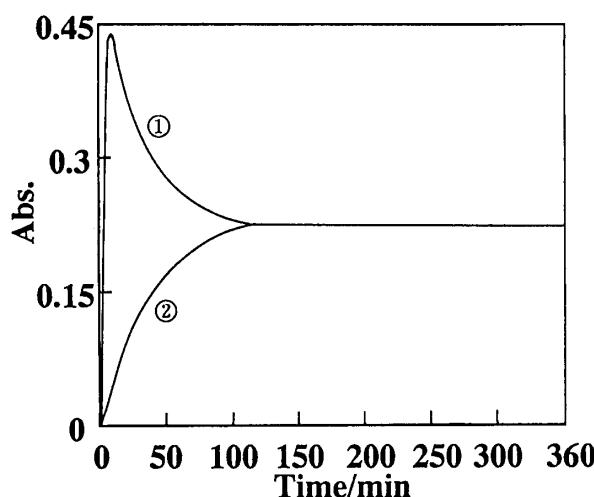
3 結果及び考察

3・1 沖紙の使用条件

水相を移動相とする擬三相平衡状態を長時間保持するには相分離器に取り付けられた膜（沖紙）の性能が重要となる。一般に沖紙は濃厚な酸やアルカリに弱く、又負荷される圧力にも限界がある。そこで沖紙の相分離膜としての使用条件を検討した。

3・1・1 流量 迅速に擬三相平衡状態に到達させるためにはできる限り大きな流量で循環することが望ましい。ポンプの流量を変えて循環を行った結果、2.5 ml/min 以上の流量にすると 30 分以内に有機相も吸引するようになり、更に沖紙が破損してしまった。このため流量は 2.0 ml/min とした。

3・1・2 水相の液量及び pH の影響 水相の液量も循環流量と同様に迅速に擬三相平衡を達成する時間に大きく影響する。そこで、Fig. 1 の抽出容器 A, B それに加える緩衝溶液を 50, 100, 150 ml と変化させ、クロロホルム 10 ml を加えた。又、抽出容器 A に分配比の小さい 8-ヒドロキシキノリン-5-スルホン酸を加えて循環を行った。循環開始後、各容器から取り出された水溶液の吸光度 ($\lambda = 308 \text{ nm}$) の経時変化を流路内に取り付けられた吸光光度計により測定し、その吸光度の安定性から有機相混入の有無及び 8-ヒドロキシキノリン-5-スルホン酸が各相に分配されるまでに要する時間を調べた。その結果、水相の液量が減少するにつれて、8-ヒドロキシキノリン-5-スルホン酸が各相に均一に分配されるまでに要する時間が短くなり、水相が 50 ml のときが最も短く、均一に分配されるのに要した時間は 2 時間以下であった。又、これ以下の液量にすることは装置の形状の点からセパレーターで吸引すること

**Fig. 4** Monitoring of aqueous phase

Measurement wavelength: 308 nm; Stirring speed: 2000~3000 rpm; Flow rate: 2.0 ml min^{-1} ; Extraction vessel A: organic phase, 10 ml chloroform; aqueous phase, 50 ml (pH 11.0); 0.08% 8-hydroxyquinoline-5-sulfonic acid 4 ml; Extraction vessel B: organic phase, 10 ml chloroform; aqueous phase, 50 ml (pH 11.0); ①: aqueous phase in vessel A; ②: aqueous phase in vessel B

が困難なため行えなかった。それ故、以下の測定では水相の液量を 50 ml とした。同様の測定を水相の pH を変化 ($\text{pH}=1.0\sim11.0$) させながら行った。 $\text{pH}=11.0$ の場合の結果を Fig. 4 に示す。図中の①の曲線は抽出容器 A 側から相分離器により、分離された溶液の吸光度の経時変化を記録したものであり、②の曲線は抽出容器 B からのものである。図からは有機相が相分離器を通過した形跡は認められず、6 時間の間、汎紙が相分離器としての機能を十分維持していた。いずれの pH でも Fig. 4 と同様の結果となり、有機相の混入は確認されなかった。従って、溶媒抽出で通常使用される pH の水溶液での測定には問題なく使用できることが確認された。又、ここで使用した試薬のように水相への分配が大きい試薬では、試薬を添加していない抽出容器 B にも試薬が移動し、2 時間程度で両容器内の水相中の試薬濃度が均一になることが分かった。

3・1・3 汎紙の種類 一般に定量用又は定性用として使用されている数種の汎紙を本法の分離膜として使用した結果、いずれの汎紙も 2 枚重ねで使用することで 6 時間以上の循環に耐えることができた。以下の測定では東洋漉紙製 No. 2 を使用した。

3・1・4 相比 抽出容器に採取する有機溶媒と水相の相比 (w/o) を変化させて 3・1・2 と同様の測定を行っ

Table 1 Effect of extraction solvents on durability of paper phase separator

Organic solvent	Durability of paper phase separator/min [†]
Carbon tetrachloride	>120
Chloroform	>360
1,2-Dichloroethane	>120
Tributyl phosphate	< 30
Ethyl acetate	>120
Benzene	〃
Toluene	〃
Butanol	< 30
Cyclohexane	>120
Hexane	〃

[†] $w/o=5.0$, flow rate: 2.0 ml min^{-1}

た。その結果、相比が 1.0 以上ではすべて 2 時間 30 分以上の使用が可能であった。しかし相比が 0.7 になると循環開始直後から有機溶媒も吸引してしまうため、全く分離が行えなかった。これは有機相の割合が増加するとセパレーターに接する水の割合が減少し、分離が困難になるためである。

3・1・5 有機溶媒の種類 種々の有機溶媒について 3・1・2 と同様の測定を行った。その結果を Table 1 に示す。1-ブタノール、リン酸トリブチル(TBP)を除く有機溶媒は、相比 5 で 6 時間以上の使用が可能であったクロロホルムをはじめ、すべて 2 時間以上の使用が可能であった。しかし、1-ブタノール、TBP については数回行ったすべての測定において、循環開始後 30 分間以内に有機相もセパレーターを通過してしまい、ほとんど分離が行えなかった。但し、これらの有機溶媒も分離が容易であったクロロホルム、四塩化炭素等の溶媒と混合させることで使用が可能であった。

3・2 分離試薬の分配

分配比 D は抽出定数 K_{ex} 、試薬濃度 $[\text{HR}]_0$ 、pH により決定されるが、 $\log K_{\text{ex}}$ の差が 4 以上ないと 2 種の金属イオンの分離は困難である。そこでこのような抽出定数の差異が十分でない金属の分離に、もう 1 種のキレート試薬を加え、本法を適用した。本研究では亜鉛に対し抽出定数が大きい BzA を使用し、カドミウムに対しては同様に抽出定数が大きい PAN を使用することにした。いずれも単独では相互分離は困難である。ところで、試薬自身の分配定数が十分大きくなれば Fig. 4 で使用した 8-ヒドロキシキノリン-5-スルホン酸のように長時間の抽出で抽出容器 A、B のいずれにも各試薬

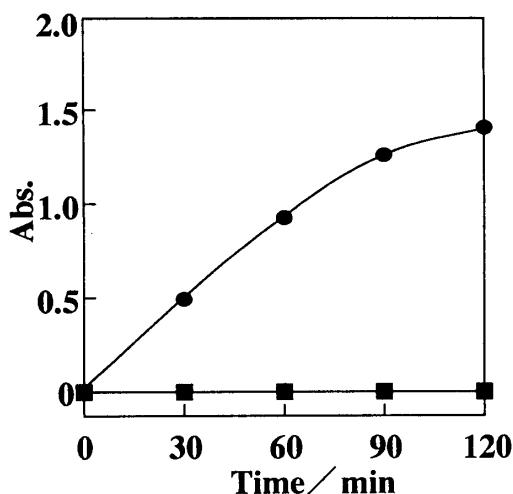


Fig. 5 Transport of extracting reagent to organic phase in vessel B

Extraction vessel A: PAN, measurement wavelength, 470 nm; organic phase, 3.2×10^{-3} M PAN-CHCl₃ 10 ml; aqueous phase, 50 ml (pH 8.3); BzA, measurement wavelength, 310 nm; organic phase, 40 ml 2.5×10^{-2} M BzA-CHCl₃; aqueous phase, 50 ml (pH 8.3); Extraction vessel B: organic phase, 10 ml chloroform; aqueous phase, 50 ml (pH 8.3); ■: PAN, organic phase in vessel B; ●: BzA, organic phase in vessel B

が分配してしまい分離は実現できない。そこで試薬 BzA と PAN が他方の有機相に移動しないことを確認するため抽出容器 A の有機相に試薬 (BzA 又は PAN) を加えておき、抽出容器 B の有機相には試薬を加えずに一定時間 (0~120 min), 循環を行い、循環後の抽出容器 B にある有機相中の吸光度 (BzA: $\lambda = 310$ nm, PAN: $\lambda = 470$ nm) を測定した。その結果を Fig. 5 に示す。分配定数の大きい PAN ($\log K_D(\text{CHCl}_3/\text{H}_2\text{O}) = 5.4^{10}$) では 2 時間の循環後も逆側の有機相に全く移動していなかった。一方、BzA も PAN ほどではないが分配定数が $\log K_D(\text{CHCl}_3/\text{H}_2\text{O}) = 3.44^{11}$ と大きいため、若干の移動が見られるものの移動した BzA の吸光度は添加量の 100 分の 1 以下の濃度の吸光度よりも低く、移動した量は添加量に対して 1% 以下であり、実験には問題ないと考えられた。

3・3 BzA, PAN による Zn(II) 及び Cd(II) の溶媒抽出

3・3・1 分配曲線 3・1 の使用条件に従って試薬として BzA と PAN, 有機溶媒としてクロロホルム (CHCl₃) を使用し, Zn(II), Cd(II) の溶媒抽出を行

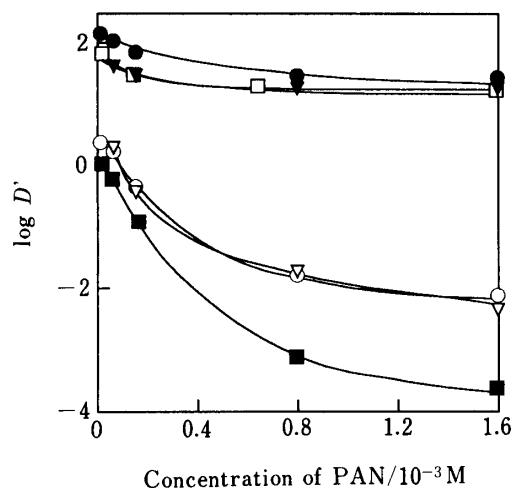


Fig. 6 Effect of PAN concentration on the apparent distribution ratio of Zn(II) and Cd(II)

D' : apparent distribution ratio; Flow rate: 2.0 ml min⁻¹; Extraction time: 120 min; Zn(II), Cd(II): 1000 µg; Aqueous phase: 100 ml (pH 9.0); Organic phase: extraction vessel A, 0.5 M BzA-CHCl₃ 10 ml; extraction vessel B, PAN-CHCl₃ 10 ml; □: Zn(II), BzA 0.05 M, method I; ■: Cd(II), BzA 0.05 M, method I; ●: Zn(II), BzA 0.1 M, method I; ○: Cd(II), BzA 0.1 M, method I; ▽: Zn(II), BzA 0.05 M, method II; △: Cd(II), BzA 0.1 M, method II. Method I is as follows: metal ions were added to vessel A; Method II is as follows: metal ions were added to both vessel A and B

った。測定は I, II の二通りの操作で行った。方法 I は両方の抽出容器に金属試料を含む水溶液を加え 2 時間の循環を行った。これに対し、方法 II では BzA-CHCl₃ 相が入る抽出容器 A にのみ金属試料を含む水溶液を加え 2 相系で 1 時間かくはんしいたん平衡にさせた後、循環を開始し 2 時間後擬三相平衡状態にする方法を用いた。Fig. 6 に測定結果を示す。BzA-CHCl₃ 相への Zn(II) 及び Cd(II) の分配は PAN 濃度 (= [PAN]) の増加に伴い、Zn(II) ではほとんど変化しないのに対し Cd(II) では著しい低下が見られた。又、図中の [PAN] = 0 の段階は通常の二相系で BzA を使用して金属を抽出した場合に相当する。従って通常の BzA を用いた抽出では両金属の分離は困難であることがこの図からも分かる。これに対し本法では PAN-CHCl₃ 相中の PAN 濃度の増加に伴い、両金属の $\log D'$ の差が広がり、一定濃度以上ではその差が 4 以上を示した。更に、水相の pH を変えて測定した結果 (Fig. 7), Zn(II) では 2.0 以上 Cd(II) では -2 以下となっており相比が小さい場合、両金属の分離が可能となるものと

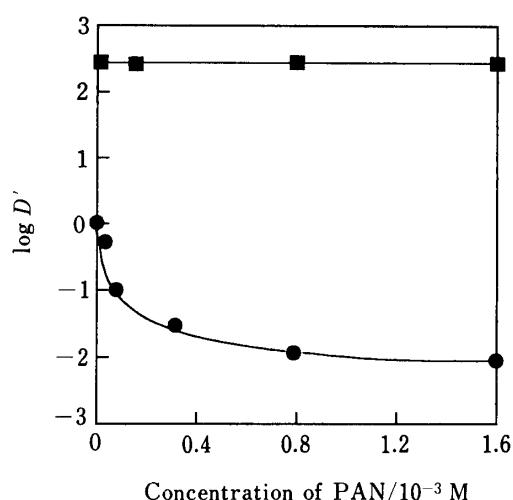


Fig. 7 Effect of PAN concentration on the apparent distribution ratio of Zn(II) and Cd(II)

D' : apparent distribution ratio; Flow rate: 2.0 ml min⁻¹; Extraction time: 120 min; Aqueous phase: 100 ml (pH 8.30); Zn(II), Cd(II): 1000 μ g; Organic phase: extraction vessel A, 0.5 M BzA-CHCl₃ 10 ml; extraction vessel B, PAN-CHCl₃ 10 ml; ■: Zn(II); ●: Cd(II)

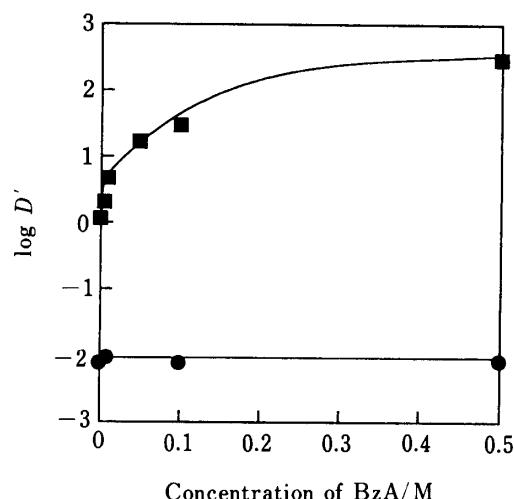


Fig. 8 Effect of BzA concentration on the apparent distribution ratio of Zn(II) and Cd(II)

D' : apparent distribution ratio; Flow rate: 2.0 ml min⁻¹; Extraction time: 120 min; Aqueous phase: 100 ml (pH 8.30); Zn(II), Cd(II): 1000 μ g; Organic phase: extraction vessel A, BzA-CHCl₃ 25 ml; extraction vessel B, 1.6×10^{-3} M PAN-CHCl₃ 10 ml; ■: Zn(II); ●: Cd(II)

期待される。このような分配比の変化は第三相として PAN-CHCl₃ 相が加わることにより二相平衡の場合から金属と BzA との錯体の条件生成定数が変化したためとみなすことができる。又、Fig. 6 において二通りの操作でほぼ同様の結果が得られていることから 2 時間の循環で擬三相平衡状態となっていることも分かる。Fig. 6, 7 では BzA 濃度=一定という条件で行ったものであるが、逆に PAN 濃度を一定にして測定した結果を Fig. 8 に示す。BzA の増加に伴い亜鉛の BzA-CHCl₃ 相への分配は増大してくるのに対し、カドミウムではほとんど変化しなかった。このことは PAN-CHCl₃ 相がカドミウムに対しマスキング剤のように働き、BzA-CHCl₃ 相への抽出を妨げているとみなすことができる。

3・3・2 Cd(II), Zn(II) 混合試料への適用 Fig. 7 の結果を基に Zn(II), Cd(II) の混合試料に本法を適用した。BzA を含むクロロホルム相を 40 ml, PAN を含むクロロホルム相を 10 ml とし、水相の全量は 100 ml であり、それぞれ 50 ml とした。相比を 2 とし、両金属の添加量を 300~3000 μ g にして行った。その結果を Fig. 9 に示す。添加量が 1000 μ g 以下では亜鉛は BzA-CHCl₃ 相へ 99% 以上抽出されたが、PAN-CHCl₃ 相へは全く抽出されなかった (1% 以下)。一方、カドミウムは BzA-CHCl₃ 相へ 1% 以下しか抽出されず、

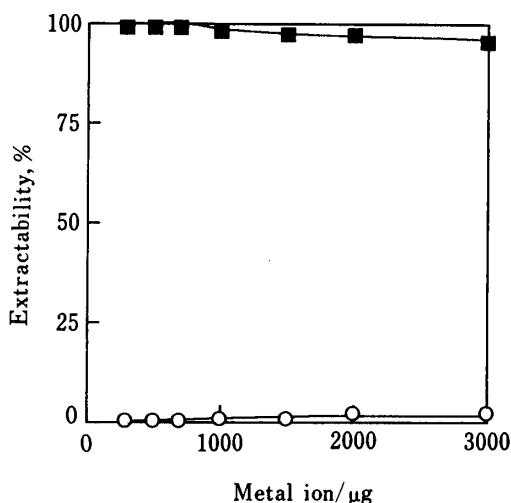


Fig. 9 Extraction curves

Aqueous phase: 100 ml (pH 8.3), Flow rate: 2.0 ml min⁻¹, Extraction time: 120 min; Organic phase: extraction vessel A, 0.5 M BzA-CHCl₃ 40 ml; extraction vessel B, 1.6×10^{-3} M PAN-CHCl₃ 10 ml; ■: Zn(II); ○: Cd(II)

約 45% が PAN-CHCl₃ 相へ抽出され、そのほかは水相にとどまった。以上のことから 1000 μ g 以下の試料に対して、本法を適用することにより Zn(II), Cd(II) の相互通離が実現された。

(1995年5月, 第56回分析化学)
討論会において一部発表

文 献

- 1) H. Watarai, L. Cunningham, H. Freiser : *Anal. Chem.*, **54**, 2390 (1982).
- 2) H. Watarai, H. Freiser : *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 189 (1983).
- 3) H. Watarai, M. Endoh : *Anal. Sci.*, **7**, 137, (1991).
- 4) 渡辺邦洋, 小松貴司: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **45**, 851 (1996).
- 5) 渡辺邦洋, 平田米一: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **43**, 395 (1994).

- 6) K. Watanabe, Y. Hanawa : *Anal. Sci.*, **8**, 605, (1992).
- 7) 渡辺邦洋, 薄雅幸, 板垣昌幸: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **44**, 401 (1995).
- 8) F. F. Cantwell, H. Y. Mohammed : *Anal. Chem.*, **51**, 218 (1979).
- 9) G. Persaud, T. Xiu-min, F. F. Cantwell : *Anal. Chem.*, **59**, 2 (1987).
- 10) K. L. Cheng, K. Ueno, T. Imamura: "Hand-book of Organic Analytical Reagents", p. 185 (1982), (CRC Press, Boca Raton).
- 11) Yu. A. Zolotov: "キレート化合物の抽出", 田中元治, 中須賀徳行, 小島功, 船橋重信訳, p. 76 (1972), (培風館).

要 目

高速かくはん下の混合溶液から水相を分離することができる分離器（沖紙相分離器）を使用する新規の分離法を開発した。沖紙相分離器を取り付けた装置は6時間以上使用可能であった。クロロホルムの入った抽出容器A中の水相を分離して、容器Bへケミカルポンプで輸送し、同様にして、容器Bからも水相を容器Aに戻した。その結果、抽出容器A中の有機相1、水相、容器B中の有機相2の間で擬三相平衡状態が達成された。亜鉛とカドミウムを抽出容器Aに加え、抽出試薬として各有機相（容器A、B）にBzAとPANをそれぞれ加えた。高速かくはん下での120分間の抽出後、亜鉛はBzA-CHCl₃相へ99%以上抽出され、PAN-CHCl₃相へは抽出されなかったのに対し、カドミウムはBzA-CHCl₃相へは抽出されなかった。本法により、各々1000μg以下のとき、亜鉛とカドミウムの分離が可能であった。