

ノ ー ト

テフロン相分離器を用いる 8-キノリノールによるコバルト(II)
及びニッケル(II) の連続抽出渡辺 邦洋^{®*}, 成田 聡*, 板垣 昌幸*Continuous extraction of nickel(II) in the presence of cobalt(II) with 8-quinolinol
by a Teflon phase separator

Kunihiro WATANABE, Satoshi NARITA and Masayuki ITAGAKI*

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

(Received 5 November 1996, Accepted 15 January 1997)

A continuous extraction method was applied to separating Co(II) and Ni(II). 8-quinolinol (Ox) was used as extraction reagent because it is a well-known chelate reagent. In the present measurement, the Ox concentration in the extraction solvent was 1.0×10^{-4} mol/l and the pH of the aqueous phase containing the metals was 6.0, which was adjusted with an acetate buffer solution. When the Ox reagent concentration was lower than 5.0×10^{-4} mol/l, Co(II) and Ni(II) formed $\text{CoR}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{NiR}_2 \cdot \text{HR}$ in the aqueous phase, respectively. Since $\text{NiR}_2 \cdot \text{HR}$ can be extracted more easily than $\text{CoR}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, the only $\text{NiR}_2 \cdot \text{HR}$ is extracted using the above - mentioned conditions with present continuous extraction method. As a result of extraction, Ni(II) was carried into the distillation flask and separated from Co(II) in a single operation.

Keywords : continuous extraction; cobalt(II) and nickel(II); 8-quinolinol; Teflon phase separator.

1 緒 言

テフロン相分離器を使用する従来の連続抽出では、分離された抽出溶媒を蒸留し抽出側のフラスコに戻している¹⁾。このとき抽出溶媒に溶解している試薬も同時に戻す必要がある。戻らない場合は、抽出側のフラスコ中の試薬濃度は減少し、反応速度は減少する。既報¹⁾では、溶媒とともに蒸留可能な試薬で、キレート試薬としてよく知られたアセチルアセトンを使用し、V(V)とFe(III)の連続抽出条件について検討を行った。

本報では、このような液体で蒸留可能なキレート試薬

は多くはないことから、分離濃縮には用いられている常温で固体の8-キノリノールを用い、連続抽出による金属イオン分離の可能性について検討した。本法の特徴は試薬量の変化により錯体の組成が変わることから抽出性、選択性の変化が期待できる点である。試薬を供給することにより試薬を一定濃度で、かつ不足の状態に保つことができるため、試薬過剰では抽出性がほぼ等しく分離できない系であっても分離の可能性はある。ここではCo(II)、Ni(II)-8-キノリノール抽出系に本法を適用し、試薬を減らすことで錯体の組成を変化させ、その抽出性の差により、Ni(II)の抽出分離を試みた。

* 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

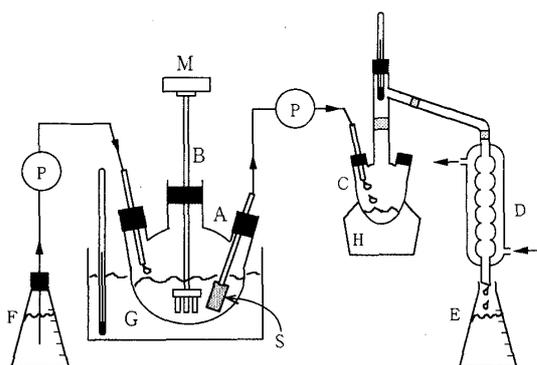


Fig. 1 Schematic diagram of continuous extraction
A: morton flask (300 cm³); B: stirring rod; C: distillation flask with three necks (100 cm³); D: ball condenser; E: erlenmeyer flask (300 cm³); F: water bath; H: heater; M: motor; P: pump; S: Teflon phase separator

2 実 験

2・1 試 薬

Co(II), Ni(II) 標準溶液: 和光純薬製の原子吸光用標準溶液を 0.1 mol dm⁻³ の硝酸溶液で適宜希釈して使用した。8-キノリノール溶液: 和光純薬製の 8-キノリノールを特級クロロホルムに溶解し, 使用した。上記以外の試薬はすべて市販の特級品又はそれに準ずるものを使用した。

2・2 装置及び基本操作

使用した連続抽出装置を Fig. 1 に示す。反応器に金属イオン, 緩衝剤 (0.1 mol dm⁻³ 酢酸-酢酸ナトリウム) を含む pH を調整した水溶液 100 cm³, 8-キノリノールを含むクロロホルム 20 cm³ を加えた。

高速かき混ぜ (1500 rpm) の状態でテフロン相分離器により分離された有機溶媒は, ミニケミカルポンプ (日本精密科学製) によって蒸留側の 100 cm³ 三つ口フラスコに移送 (流量 2.0 cm³ min⁻¹) された。又, 同時に反応容器内の試薬濃度を一定に保つために, 同様のポンプを用いて 8-キノリノールを溶解したクロロホルム溶液を連続的に加えた。一定時間後, 蒸留側フラスコに濃縮 (2~3 cm³) された金属錯体を 10 cm³ メスフラスコに採り, クロロホルムで希釈して定容とし, 試薬空試験液を対照として吸光度を測定した。吸光度の測定には島津製作所製紫外可視分光光度計 UV-160A を使用した。又, かき混ぜ速度は寺岡製デジタル回転速度計 (SD-5000), pH 測定は東亜電波製 HM-30S 型 pH メー

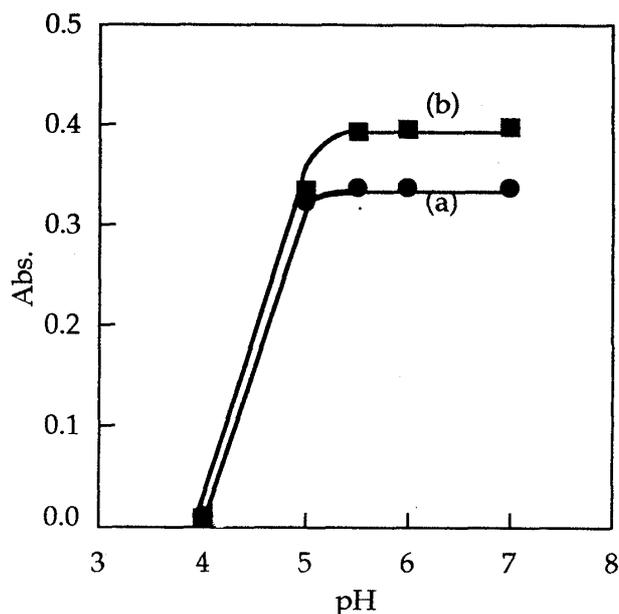


Fig. 2 Effect of pH

Procedure: batch method; (a) Co(II): 50 µg, measurement wavelength, 420 nm; (b) Ni(II): 50 µg, measurement wavelength, 390 nm; Shaking time: 30 min; 8-Quinolinol: 1.0×10^{-3} mol dm⁻³; Chloroform: 10 cm³; Aqueous phase: 50 cm³

ター, 回収率確認のため水相中の金属イオン濃度の測定は島津原子吸光度計 AA-660G をそれぞれ使用した。

3 結果及び考察

3・1 8-キノリノール錯体の吸収スペクトル及び抽出 pH

バッチ法により抽出した Co(II), Ni(II) 錯体の吸収スペクトルは本島の結果と一致し, それぞれ吸収極大波長は 420 と 390 nm にあった²⁾。

Co(II), Ni(II) 錯体は Fig. 2 に示すように, いずれも pH 4 より抽出されはじめ, pH 5.5 以上でほぼ一定の吸光度を示し定量的に抽出された。これは Co(II), Ni(II) の抽出定数 -2.16, -2.18 (対数值) からも予想されることである³⁾。このように分離の目的に抽出 pH の差を利用することは不可能であり, 抽出速度の差又は抽出化学種の組成変化を利用する必要がある。従ってその効果を十分に拡大する条件について以下に検討した。なお, 測定波長は Co(II), Ni(II) 錯体でそれぞれ 420 と 390 nm, 抽出 pH は 6.0 を使用した。

3・2 試薬濃度の影響

バッチ法で 8-キノリノールの濃度を変化させて吸光

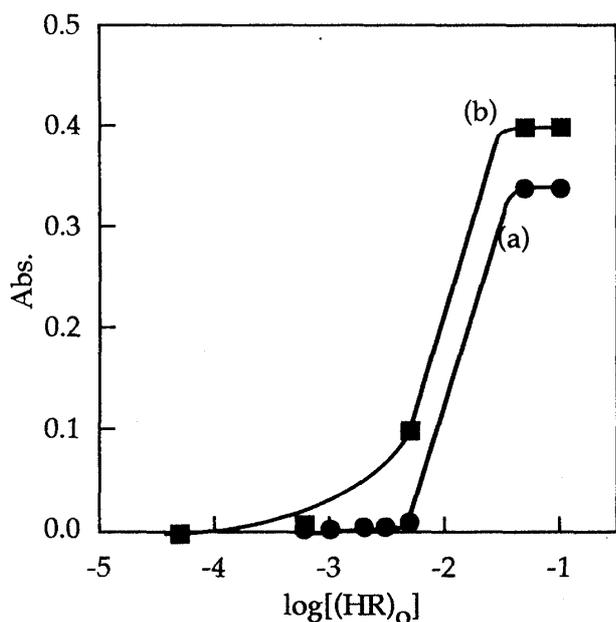


Fig. 3 Effect of 8-quinolinol concentration on absorbance

(a) Co(II): 50 μg , measurement wavelength, 420 nm; (b) Ni(II): 50 μg , measurement wavelength, 390 nm; Shaking time: 30 min; pH: 6.0; $(\text{HR})_0$: 8-quinolinol in chloroform; Chloroform: 10 cm^3 ; Aqueous phase: 50 cm^3

度への影響を調べた (Fig. 3). Co(II) 及び Ni(II) は 8-キノリノール $5 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ (有機相濃度) 以上で定量的に抽出されるが, Ni(II) 錯体が抽出されはじめる $5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ では Co(II) はほとんど抽出されない. Co(II) 錯体は有機相に $\text{CoR}_2 \cdot \text{HR}$ の形で抽出され, 試薬不足の状態下では $\text{CoR}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の形で水相にある⁴⁾. 一方, 通常抽出速度が遅いとされる Ni(II) 錯体については, Co(II) と比較して, 容易に $\text{NiR}_2 \cdot \text{HR}$ が生成し抽出されるため, 試薬不足の条件下でも組成変化が生じないと考えられる⁵⁾⁶⁾. そこで $5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ の濃度で連続抽出法により Co(II), Ni(II) の分離を試みた. しかし完全に Ni(II) が抽出される条件, すなわち 30 分以上の抽出では Co(II) も一部抽出されたため, 更に 8-キノリノールの濃度を下げ, $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ の濃度で次の検討を行った. なお, 前述したように, このときの反応フラスコ内の 8-キノリノール濃度が常に一定の濃度 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ になるようにポンプを用いて $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ のクロロホルム溶液を流量 $2.0 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ で添加し続けた.

3.3 抽出時間の影響

連続抽出法による Ni(II) 錯体の抽出時間すなわち試

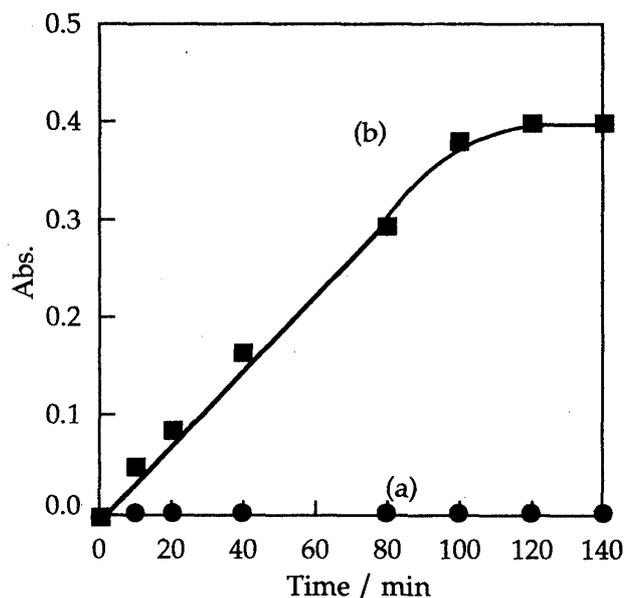


Fig. 4 Effect of extraction time on absorbance by continuous extraction

(a) Co(II): 50 μg , measurement wavelength, 420 nm; (b) Ni(II): 50 μg , measurement wavelength, 390 nm; 8-Quinolinol: $2.5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$; pH: 6.0; Chloroform: 20 cm^3 ; Aqueous phase: 10 cm^3

薬添加時間の影響について調べた. 8-キノリノール $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ で抽出した場合, Ni(II) の抽出量は時間とともに増大し, 60 分以上で一定となった.

3.4 金属濃度の影響

試薬濃度を $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ とし, 試薬添加時間を 30 と 60 分として金属の濃度を変化させて, 吸光度への影響を調べた. pH 6.0, 試薬添加時間 30 分の条件では, Co(II) は 100 μg 以下において, その抽出が認められなかった. 一方, Ni(II) は定量的に抽出されることから, この濃度までは Ni(II) 分離に適用可能である. 又, Co(II) 100 μg 以上では一部抽出され, 吸光度が増大するのは抽出速度が増大した結果と考えられる. なお, 抽出容器中の 8-キノリノールの量は $\text{NiR}_2 \cdot \text{HR}$ が生成するのに十分な量 (金属に対して 10 倍以上) が存在している.

3.5 Co(II), Ni(II) の分離

以上の連続抽出条件に従って Co(II), Ni(II) の共存下で分離を試みた結果を Fig. 4 に示す. Fig. 4 から分かるように長時間の抽出後でも, Co(II) は全く抽出されず反応器の水相中に存在し, Ni(II) は 120 分以上の

抽出により定量的に抽出回収された。通常 Co(II), Ni(II) の相互分離は逆抽出を利用していた⁷⁾が, 本法により 1 回の操作で分離が可能となった。

(1996 年 9 月, 日本分析化学会)
(第 45 年会において一部発表)

文 献

- 1) 渡辺邦洋, 薄 雅幸, 板垣昌幸: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **44**, 401 (1995).
- 2) 本島健次: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **8**, 66 (1959).
- 3) 田中元治: “溶媒抽出の化学”, p. 192 (1977), (共立出版).
- 4) S. Oki: *Anal. Chim. Acta*, **50**, 465 (1970).
- 5) S. Oki: *Anal. Chim. Acta*, **49**, 456 (1970).
- 6) M. Borrel, R. Paris: *Anal. Chim. Acta*, **4**, 267 (1950).
- 7) 渡辺邦洋, 川垣恭三: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **23**, 1356 (1974).