

北海道工業開発試験所報告

REPORTS OF THE GOVERNMENT INDUSTRIAL
DEVELOPMENT LABORATORY, HOKKAIDO

第53号 平成3年3月

特別研究報告書

レアメタルの湿式製錬用剤の開発に関する研究

目次

序		
第1章	レアメタルの利用と問題	(1)
第2章	溶媒抽出法によるレアメタルの分離	(4)
第3章	新規抽出分離剤の合成	(7)
第4章	N-アルキルカルボニル-N-フェニルヒドロキシルアミン の水相～四塩化炭素相間の分配平衡	(10)
第5章	アルキル置換N-フェニルヒドロキシルアミンによる2価金 属イオンの溶媒抽出	(13)
第6章	アルキル置換フェニルヒドロキシルアミンによるアルミ ニウム(Ⅲ), カリウム(Ⅲ), インジウム(Ⅲ) およ び鉄(Ⅲ)の抽出平衡	(18)
第7章	長鎖アルキル置換フェニルヒドロキシルアミンによる ランタニド(Ⅲ)イオンの抽出分離	(21)
第8章	N-ヘキサノイル-N-フェニルヒドロキシルアミンと トリトンX-100を用いるバナジウムのフローインジェ クション分析	(25)
総括		(29)
研究成果		(30)

工業技術院

北海道工業開発試験所

特別研究報告書

レアメタルの湿式製錬用剤の開発に関する研究

研究期間

昭和61年度～昭和63年度

研究マネジャー

(故)池畑 昭 (昭和61年度～62年度)
伊藤三郎 (昭和62年度～63年度)

研究担当者

原口謙策、 緒方敏夫
中川孝一、 石橋一二

レアメタルの湿式製錬用剤の開発に関する研究

序

近年の技術革新に伴い、“重厚長大”から“軽薄短少”への転換が図られてきたが、製品の高付加価値は材料の高機能化によって達成されると言える。高機能性材料の開発において、レアメタルは新機能発現の中核的役割を担うものとして注目され、先端技術産業の発展に欠くことのできない資源となっている。今後もレアメタルの利用によって新しい技術革新が実現されると思われ、その需要はますます増大するものと予想される。

しかし、レアメタルは世界的にも産出量の少ないものが多く、また著しく遍在し、産地が限定されることが多く、わが国は大半を輸入に依存している。レアメタルの大量消費国であるわが国では今後の需要の急増に対処するために安定供給のできる体制を整える必要があるが、その方策として、昭和59年12月、鉱業審議会鉱山部会レアメタル総合対策特別小委員会の報告が出された。それによると、レアメタルの安定供給のためには、各種レアメタルの備蓄を積極的に推進するとともに、採鉱開発、さらには選鉱、製錬技術の高度化、回収技術の開発などがあげられている。

低品位鉱や複雑鉱あるいは産業廃棄物のような二次的資源からレアメタルを効率よく分離、回収する有力な技術的方法として、イオン交換法やキレート樹脂法、および溶媒抽出法があげられるが、当所では“金属キレートの研究”、“分析法の迅速化の研究”、“界面活性物質を用いる分離、分析技術の研究”などを通して、金属イオンの溶媒抽出反応の平衡や速度についての基礎的研究、あるいは金属の分離、濃縮法の研究を続けてきた。

本研究は、当所で長年培ってきた金属の溶媒抽出についての知見をもとに、レアメタルの効率的な分離、回収に有用な新規溶媒抽出剤の開発を目標に、工業技術院特別研究として昭和61年度から3カ年計画で実施したものである。本研究により新規に得られた長鎖アルキル置換基をもつN-カルボニル-N-フェニルヒドロキシルアミン類は希土類金属の相互分離をはじめ、いくつかのレアメタルの抽出分離、濃縮に極めて有力であることがわかったが、本報告書ではこれらの新規抽出剤の合成、基礎的性質および新規抽出剤を用いる各種レアメタルの抽出分離、あるいは微量金属の迅速定量法への応用について述べることにする。

本研究は工業技術院の特別研究費で行われたものである。本研究を進めるにあたり北海道大学工学部、渡辺寛人教授からご助言、ご協力を頂いた。心から感謝する。抽出剤の合成に際し、当所応用化学部合成化学課、加我晴生博士にご協力頂いた。また、研究を進めるうえで多くの方々にご尽力頂いた。ここに関係各位に感謝する次第である。

第1章 レアメタルの利用と問題

原口謙策, 緒方敏夫, 中川孝一, 石橋一二, 伊藤三郎

1. 1 レアメタルとは

レアメタルの定義は極めてあいまいで定性的、産業的なものであるため、その対象金属も工業技術の進歩に伴って変化している。例えば、1954年の“Rare Metals Handbook” (Reinhold)によると以下のいずれかに当てはまるものをレアメタル (Rare Metal) としている。

- (1) 地球上での天然の存在量が極めて少ない場合
- (2) 存在量が多いが、経済性のある品位の鉱石が少ない場合
- (3) 存在量が多いが、化学的、物理的に純粋な金属として抽出することが困難な場合
- (4) 用途がなく、特性も明かでないため、未開発の場合

またRare MetalはNew Metal, Advanced Metal, Exotic Metal, New Common Metal, Less Common Metal, Strategic Metalなどとも呼ばれている。わが国でも希少金属、希有金属、新金属あるいは特殊金属などの用語が用いられ、これらはほとんど同じ意味に使われている。¹⁾

ここではレアメタルと呼ぶことにするが、上記ハンドブックの改訂版(1961年)によると、B, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Ga, Ge, Hf, In, Li, Mn, Mo, Nb, Pu, Rb, Re, Se, Si, Ta, Te, Th, Ti, Tl, U, V, W, Zrおよび白金族と希土類(Sc, Yを含む17元素)がレアメタルとしてあげられている。

一方、地殻における90元素のうち、存在度が、0.1%以上の元素を“豊富元素”、0.1%未満の元素を“希少元素”と定義したものもある。²⁾この定義によると地殻の大部分(98.6%)はO, Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, の8元素で占められ、これにTi, H, Pを加えれば、11元素で99.3%に達する。したがって、残りの79元素は全部で0.7%に過ぎない希少元素に属することになる。そのうちの33元素は地殻での存在度が1ppm以下の超希少元素である。

レアメタルの多くは世界的に見ても賦存量に乏

しく、産出国も偏っている。また、一般に互いに物理的、化学的性質の似たものが共存して産出し、銅、亜鉛、アルミニウムなどに随伴して産出することも多い。

レアメタルの性質として、高融点(Ta, Nb, W), 低融点(Bi, In), 軽量(Li, Be, Ti), 耐蝕、耐熱(Co, Cr, Ta, Nb, V, Cd, Hf), 半導体(Si, Ge), 磁性体(希土類, Co), 核分裂性(U, Th)などがあげられる。

1. 2 レアメタルの利用

近年の先端技術産業の著しい発展を支える種々の高機能性材料の開発において、レアメタルは材料の新機能発現の中核的役割を担うものとして注目されている。

表1.1に各種レアメタルの用途を示すが、半導体関連、オプトエレクトロニクス関連の電子材料、原子力関連材料、特殊合金、ファインセラミックス材料、超電導材料、あるいは化学触媒材料などとして広く利用されている。このようにレアメタルは現在の先端技術産業、および今後の発展に欠くことのできない資源であるといえる。最近、レアメタルの機能材料としての利用の現状と次世代材料素材としての利用の展望を調査した結果に基づき、21の主要なレアメタルが選択された。³⁾

多くのレアメタルはその本格的利用の歴史も浅く、物性の未解明の部分も多いが、今後の基礎的研究の成果と相まって、その需要は飛躍的に伸びるものと予測される。例えば、ガリウムは超LSI、発光ダイオードなどに利用されるが、西暦2,000年の需要規模は現在の約100倍、リニアモーターカー、核磁気共鳴医療機器などに利用されるニオブは約40倍、ニッケル、コバルトにおいても約3倍と予測されている。⁴⁾レアメタル全体では、2,000年の市場規模は、1兆7千億円と、現在の約3倍、そのうち、新素材用は5千4百億円と、現在の15倍にもなるといわれる。

表1.1 レアメタルの主な用途

レアメタル	主な用途	レアメタル	主な用途
ヒ素	化合物半導体、ガラス添加剤	ニオブ	特殊合金、超電導材料
金	電子、航空、宇宙材料	ニッケル	磁性、電極、電池材料
ホウ素	磁性材料、鉄鋼添加剤	白金族	電極材、触媒、るつぼ材
バリウム	窯業、セラミック材料	希土類	触媒、蛍光体、磁性材料
ビスマス	触媒、電子、光電子材料	セレン	化学薬品、光電子機器材
コバルト	耐熱、耐触合金、磁性材料	ケイ素	ウエーハ、太陽電池
クロム	特殊合金、触媒、化学薬品	ストロンチウム	ガラス、フェライト磁石材
ガリウム	化合物半導体、超高速演算素子	タンタル	耐熱、耐触材料、超硬合金
ゲルマニウム	赤外線用機器、光ファイバー	テルル	薬品、触媒、電子冷凍素子
インジウム	低触点合金、赤外線レーザー	チタン	超電導、半導体、誘電材料
リチウム	高性能電池、核融合燃料	バナジウム	特殊合金、触媒、超電導材
マンガン	特殊合金、乾電池、磁性材料	タングステン	超硬合金、LSIのゲート材
モリブデン	特殊合金、触媒、LSI用配線材	ジルコニウム	耐火物、セラミックス

1. 3 レアメタルの抱える問題

1. 2で述べたように、レアメタルは広い分野にわたって必要とされているが、わが国はレアメタルの大量消費国であるにもかかわらず、そのほとんどを輸入に頼っているのが現状である。今後のレアメタルの需要の急増に、いかに対処するかということが問題となっているが、ここではレアメタルをめぐる問題点をあげるとともに、今後の方向と課題についてまとめてみる。

レアメタルの多くはその埋蔵量、生産量とも特定少数の国に偏っている。例えば、コバルトの生産の50%近くはザイールで、またクロム、バナジウムなどはその60%程度が南アフリカとソ連で生産されている。その他、モリブデン、ニオブ、白金族なども同様の状況にある。このことは、レアメタルの供給構造が極めて不安定であることを示す。すなわち、資源保有国の意向、紛争、国際関係の緊張等、政治情勢がレアメタルの需給関係に直接影響を及ぼす危険が大きい。

賦存、埋蔵量の面から、今後の世界の需要動向によっては、供給や価格が問題となる可能性の大きいレアメタルもある。例えば、自動車の排気ガス浄化用触媒に用いられるロジウムは単独鉱床がないため生産量が少ないことと、使用量が著しく増大したため、その価格は30,000円/gと異常に

高騰している。ロジウムをはじめとする白金族、希土類、ケイ素、ガリウムなどはわが国の消費シェアが大きく、消費速度の増大も大きいと予測されるため、安定に供給する体制を整えなければならないレアメタルであるが、供給体制は未整備のままである。

このような状況のもと、レアメタル安定供給の確保のための総合対策のあり方が提案された。⁴⁾ それによると、脆弱な供給構造を改善するための供給源の多角化や将来の需要増大、ニーズの変化に対応した探鉱開発、技術開発等の中長期的対策を積極的に推進するとともに、備蓄を推進する必要がある。

技術的方向と課題については次の5項目があげられる。

- (1) 資源開発や採鉱、選鉱、製錬技術の高度化、地理的条件の悪い鉱床からの採鉱、低品位鉱の利用、高純度化など
- (2) 資源の回収、リサイクル
製錬廃さい、使用済み触媒等産業廃棄物など
- (3) 国際的なレアメタル開発プロジェクトへの積極的参加
オーストラリア、中国、ブラジルなど
- (4) レアメタル資源のデータバンク、データベースの整備
- (5) より安定供給されるものでの代替化

基礎科学と新材料技術との連携

製錬技術に関しては溶媒抽出法，イオン交換樹脂法，キレート樹脂法は物理，化学的に極めて類似するレアメタル相互の分離に有望な湿式製錬法として位置づけられる。

文 献

- 1 黒田和夫，化学と工業，36，881(1983)
- 2 科学技術庁資源調査所資料 139号(1986)
- 3 科学技術庁 資源調査所 レアメタル資源研究会編，“21の重要レアメタルと機能材料”，アルム出版，(季刊工業レアメタル，No.86，1985)
- 4 鉱業審議会 鉱山部会 レアメタル総合対策特別委員会報告書(1984年12月)

第2章 溶媒抽出法によるレアメタルの分離

原口謙策, 緒方敏夫, 中川孝一, 石橋一二, 伊藤三郎

2.1 緒言

互いに混じり合わない二液相（通常は水相と有機溶媒相）の間の物質の分配現象を利用する溶媒抽出法は古くから物質の分離、精製に応用されている。特に分析化学の分野では金属イオンの分離、濃縮に際し、錯形成反応を積極的に利用した溶媒抽出法の研究が積み重ねられ、8-キノリノール、ジチゾン、β-ジケトン類などに代表される多数の優秀な抽出剤による各種金属イオンの抽出分離条件が確立されている。^{1, 2)}

金属製錬の分野における溶媒抽出技術の応用は1940年代のウランの精製に始まるが、効率のよい抽出剤がなかったことと、工業的抽出技術が未発達であったことにより、一般化は遅れていた。しかし、この十数年来、工業用抽出剤の開発と抽出技術および装置の進歩によって、銅やコバルト、

ニッケルの製錬をはじめ多くのレアメタルの製錬工程において溶媒抽出法は不可欠のものとなってきた。

2.2 溶媒抽出系の分類

表2.1に今日市販されている代表的工業用抽出剤とその応用例を示す。表2.1に示したように金属イオンの溶媒抽出系は通常、次のように分類できる。

(1) 溶媒和抽出系

水相中の中性金属塩 (MX_n) にリン酸エステル、ケトン、エーテルなどの溶媒 (S) により溶媒和させて有機相に抽出する。下つき○は有機相であることを示す。

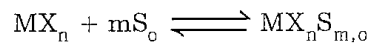
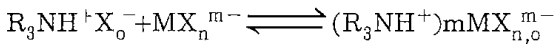
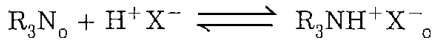


表2.1 レアメタルの湿式製錬用市販抽出剤とその応用例

分類	市販品名等	応用例 (含研究段階)
溶媒和抽出剤		
リン酸エステル	TBP TOPO	Zr-Hf分離, Nb-Ta分離, レアアース分離等 Uの回収
ケトン	MIBK	Nb-Ta分離
陰イオン交換体		
第1級アミン	Primene JMT	
第2級アミン	LA-2	Zn, Uの抽出
第3級アミン	Alamine 336	Co, V, W, U等の抽出
第4級アンモニウム塩	Adogen 464	V, W, U等の抽出
酸抽出剤		
カルボン酸	Naphthenic acid Versatic acid	Cu-Ni分離
アルキルリン酸	D 2 EHPA	Y回収, Eu抽出, Ni-Co分離等
アリルスルホン酸	SYNEX 1051	Mg抽出
キレート抽出剤		
ヒドロキシオキシム	LIX63, LIX64N LIX65, SME529	Cu, Niの分離
オキシシ誘導体	Kelex 100	Cuの抽出, Gaの分離等
β-ジケトン	LIX54	Cuの抽出
アルキルスルホンアミド	LIX34	Cuの抽出

(2) 陰イオン交換抽出系

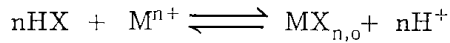
長鎖アルキルアミン類 (R_3N) による抽出に代表される。下式のようにアミン類は酸性ではアンモニウム塩 ($R_3NH^+X^-$) となり、これが金属の錯陰イオン (MX_n^{m-}) と陰イオン交換反応をすることにより抽出する。抽出種がイオン対であるのでイオン対抽出系ともいう。



(3) 酸抽出系

長鎖カルボン酸やアルキルリン酸 (HX) によ

る金属イオンの抽出で、酸のプロトンとの陽イオン交換抽出とも見ることができる。



(4) キレート抽出系

8-キノリノールやジチゾンなどのキレート試薬による中性キレート生成による抽出系である。下式に8-キノリノールによる M^{2+} の抽出を例示する。

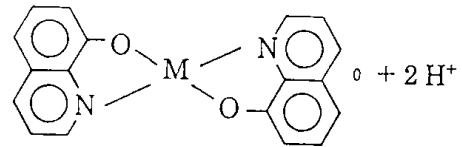
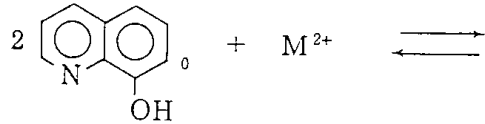


表2.2 市販工業用キレート抽出剤

構造	置換基	商品名																		
$C_4H_9-\overset{C_2H_5}{\underset{HO}{ }}CH-\overset{C_2H_5}{\underset{N-OH}{ }}CH-C_4H_9$		LIX 63																		
	<table border="1"> <thead> <tr> <th>R₁</th> <th>R₂</th> <th>R₃</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td></td> <td>H</td> <td>C₉H₁₉</td> </tr> <tr> <td></td> <td>Cl</td> <td>C₉H₁₉</td> </tr> <tr> <td>CH₃</td> <td>H</td> <td>C₉H₁₉</td> </tr> <tr> <td>H</td> <td>H</td> <td>C₉H₁₉</td> </tr> <tr> <td>C₄-C₅</td> <td>H</td> <td>C₉H₁₉</td> </tr> </tbody> </table>	R ₁	R ₂	R ₃		H	C ₉ H ₁₉		Cl	C ₉ H ₁₉	CH ₃	H	C ₉ H ₁₉	H	H	C ₉ H ₁₉	C ₄ -C ₅	H	C ₉ H ₁₉	LIX 65N LIX 70 SMES29 P1 OME
R ₁	R ₂	R ₃																		
	H	C ₉ H ₁₉																		
	Cl	C ₉ H ₁₉																		
CH ₃	H	C ₉ H ₁₉																		
H	H	C ₉ H ₁₉																		
C ₄ -C ₅	H	C ₉ H ₁₉																		
	$CH_3-(CH_2)_3-\underset{CH_2CH_3}{ }CH-(CH_2)_2-\underset{CH_3}{ }CH-$	Kelex 100 (new)																		
	$CH_3-\overset{CH_3}{ }C-\underset{CH_3}{ }CH_2-\overset{CH_3}{ }C-\underset{CH_3}{ }CH_2-\underset{CH=CH_2}{ }CH-$	Kelex 100 (old)																		
	<table border="1"> <thead> <tr> <th>R₁</th> <th>R₂</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>p-Dodecyl</td> <td>CH₃</td> </tr> <tr> <td>p-Dodecyl</td> <td>CF₃ (C₂F₅)</td> </tr> <tr> <td>Alkyl (Alkenyl)</td> <td>CH₀₋₃Cl₀₋₃F₀₋₃</td> </tr> </tbody> </table>	R ₁	R ₂	p-Dodecyl	CH ₃	p-Dodecyl	CF ₃ (C ₂ F ₅)	Alkyl (Alkenyl)	CH ₀₋₃ Cl ₀₋₃ F ₀₋₃	LIX 54 XI 51 DK 16										
R ₁	R ₂																			
p-Dodecyl	CH ₃																			
p-Dodecyl	CF ₃ (C ₂ F ₅)																			
Alkyl (Alkenyl)	CH ₀₋₃ Cl ₀₋₃ F ₀₋₃																			
	p-Dodecylbenzene	LIX 34																		

これらのいずれの抽出系も重要であり、レアメタルの湿式製錬に応用されているが、今後さらに多くのレアメタルの湿式製錬に溶媒抽出法を採用したり、既存の抽出プロセスを改善しようとする場合、各レアメタルの化学的特性に応じた抽出剤の開発とそれを用いた効率的な分離条件の確立がその成否を決定するといえる。レアメタルの選択的抽出剤という観点からはキレート抽出剤がもっとも有効と思われる。なぜなら、金属イオンと反応し、キレートを形成する配位原子（O, N, S など）を変化させることにより、またキレート官能基付近の立体構造を変化させることにより、特定の目的金属イオンと特異的にあるいは選択的に反応する抽出剤を合成し得る可能性があるからである。レアメタルの分離回収用の新規抽出剤の開発研究はこのキレート抽出剤を中心に精力的に進められており、その最近の進歩については優れた総説³⁻⁵⁾、成書^{6, 7)}が多数ある。

しかし、工業用として用い得るキレート抽出剤の種類はそれほど多いとは言えない。表2.2に現在市販されている工業用キレート抽出剤の構造およびその商品名をあげる。銅の湿式製錬用の抽出剤として最初に開発された長鎖アルキル基をもつヒドロキシオキシム系のLix63は鉄に対する選択性に欠けていたため、その後、フェニル置換基をもつLix65が開発された。現在ではこの2つの抽出剤の混合物であるLix64が使われている。Lix

64が銅の抽出剤として優秀であったため、表2.2に示されるように、同様な構造をもつヒドロキシオキシム系の抽出剤が各社から出されるに至っている。その他のキレート抽出剤としてはオキシム、 β -ジケトン、 α -アミノオキシムなどの誘導体が見られるにすぎない。したがって、近い将来、多くのレアメタルについて湿式製錬が主流になることを予測すると、新規な高選択的キレート抽出剤の開発は緊急を要する課題であると言える。

文 献

- 1 J. Stary, "The solvent extraction of metal chelates", Pergamon Press, 1964
- 2 T. Sekine and Y. Hasegawa, "Solvent extraction chemistry", Marcel Dekker, 1977
- 3 中塩文行, 井上勝利, 近藤和夫, 化学工学, 42, 182(1978)
- 4 井上勝利, 中塩文行, 化学工学, 46, 164(1982)
- 5 西村山治, 資源・素材学会誌, 105, 142(1989)
- 6 T. C. Lo, M. H. I. Baird, C. Hanson (eds.), "Handbook of solvent extraction", John Wiley, 1983
- 7 M. J. Collie (ed.), "Extraction metallurgy development since 1980", Noyes Data Corp., 1984

第3章 新規抽出分離剤の合成

緒方敏夫, 中川孝一, 原口謙策

3.1 緒言

第2章で述べた通り, 近年, 溶媒抽出法は各種レア金属の湿式製錬における単位操作として発展しつつある。しかし, その成否はより効率的な抽出剤の開発にかかっているといえる。効果的抽出剤の条件としては以下の点が要求される。


- (1) 目的金属に対して選択性が大きいこと
- (2) 抽出反応が可逆的でその速度が速いこと
- (3) 水には難溶で有機溶媒には易溶であること
- (4) 化学的に安定で繰り返し使用に耐えること
- (5) 毒性がないこと
- (6) 合成が容易で安価なこと

このような条件を全て満足する抽出剤は極めて稀で, 目的金属により抽出剤を選択して使用する必要がある。第2章で指摘したように, 現在, 工業用として用いられているキレート抽出剤の種類も多いとは言えず, さらに新規な効率的抽出剤の開発が望まれている。

本研究では, キレート官能基として未だ工業用抽出剤に採用されていないが, 分析化学の分野ではよく研究されているヒドロキサム酸類に着目し, ヒドロキサム酸基を有するキレート抽出剤で上記のような条件を満たす効率的抽出剤を探索することとした。

ヒドロキサム酸基をもつキレート剤の代表的な化合物はベンゾイル-N-フェニルヒドロキシルアミン (BPHA, 表3.1) であり, BPHAおよびその類縁体は多くの金属イオンの沈澱試薬, 比色定量試薬あるいは抽出分離試薬として分析化学の分野で広く用いられている。^{1)~8)} これらはO, O配位の二座配位子であるので, いわゆる“かたい”金属イオン⁹⁾とよく反応する。しかし, 従来のBPHA類縁体を湿式製錬における抽出剤として大規模に使用するには, 水相~有機相間の分配定数が小さい, 有機溶媒への溶解度が小さく効率良い抽出条件が得られない, などの難点がある。

最近, HX-70と呼ばれるトリアルキルアセト

表3.1 新規R-PHA類の略称とその化学構造 (一般構造: $\begin{matrix} R-C-N \\ | \quad | \\ O \quad OH \end{matrix}$ - )










略称	置換基 (R-)	略称	置換基 (R-)
BPHA		PP-PHA	$CH_3(CH_2)_2$ 
C4-PHA	$CH_3(CH_2)_2-$		$CH_3(CH_2)_2$ 
	{	EH-PHA	$CH_3(CH_2)_3$ 
C12-PHA	$CH_3(CH_2)_{10}-$		CH_3CH_2 
tC5-PHA	$(CH_3)_3C-$	HD-PHA	$CH_3(CH_2)_7$ 
tC9-PHA	$(CH_3)_3CCH_2CHCH_2-$ CH ₃		$CH_3(CH_2)_5$ 
		C4Hx-PHA	$CH_3(CH_2)_2$ 
		C4Ph-PHA	$CH_3(CH_2)_2$ 

表3.2 R-PHA類の融点と元素分析結果

Compound	Melting-point °C	C, %		H, %		N, %	
		Found	(Calc.)	Found	(Calc.)	Found	(Calc.)
C 4-PHA	79.0-80.0	66.90	(67.02)	7.51	(7.31)	7.75	(7.82)
C 6-PHA	64.5-65.5	69.66	(69.54)	8.22	(8.27)	6.77	(6.76)
C 8-PHA	65.0-66.0	71.44	(71.54)	9.17	(9.00)	5.89	(5.95)
C10-PHA	70.5-72.0	72.97	(72.97)	9.39	(9.57)	5.32	(5.32)
tC 9-PHA	90.0-91.0	72.46	(72.25)	9.26	(9.30)	5.60	(5.62)
tC 5-PHA	107-108	68.35	(68.39)	7.92	(7.77)	7.26	(7.25)
C 4 Hx-PHA	124-125	74.16	(74.18)	9.15	(9.09)	5.00	(5.09)
C 4 Ph-PHA	98.5-99.5	75.84	(75.84)	7.10	(7.06)	5.11	(5.20)
PP-PHA	49.0-50.0	71.46	(71.34)	9.00	(9.16)	5.95	(5.93)
HD-PHA	36.0-37.0	76.03	(75.80)	10.73	(10.98)	4.03	(4.00)

ヒドロキシルアミンの混合物が、核燃料廃棄物の再処理工程における半減期の長いアクチニドの抽出剤として有効であることが報告された。^{10, 11)}

キレート抽出剤の親油性を増加させるために、長鎖アルキル基を導入することが一般に行われている。¹²⁾ 本研究においても長鎖アルキル基や種々の親油性置換基を有するN-置換-N-フェニルヒドロキシルアミン(R-PHA)を新規に合成し、それらの各種レアメタル抽出分離剤としての有用性を調べることにした。

本章ではそれらの新規キレート抽出剤の合成について述べる。

3. 2 新規なN-置換-N-フェニルヒドロキシルアミン類の合成

BPHAおよびその類縁体の合成法は種々報告されているが^{1, 13, 15)} 本研究で合成した新規R-PHA類もおおむねこれらの方法に準じて合成できる。したがってここではTandonらの方法¹⁴⁾を適当に改良して用いた。本法によって得られた新規R-PHAは分枝アルキル基をもつN-2-エチルヘキサノイル-N-フェニルヒドロキシルアミン(EH-PHA)を除き、全て1~2度の再結晶によって白色結晶として得ることができる。EH-PHAは淡黄色の透明液体であった。

N-オクタノイル-N-フェニルヒドロキシル

アミン(C 8-PHA)を例に、以下にその合成法を述べる。

約150mlのエーテルに0.1molのフェニルヒドロキシルアミンを溶解し、これに0.15molの炭酸水素ナトリウムを懸濁させた水20mlを加える。これを氷浴中で0°C以下に保ち、激しくかき混ぜながらオクタノイルクロライド0.095molを溶解したエーテル100mlを約1時間で滴下して反応させる。反応後、エーテル相を分離し、エーテルを留去し、石油エーテルを加えて白色~淡黄色の粉末生成物を得る。エーテル~石油エーテル混合溶媒を用いて再結晶により精製する。最終の収率は79%であった。生成物の融点を測定し、元素分析をおこなうとともに、H-NMR、IRおよびマスペクトルで同定し、確認した。図3.1にマスペクトルを示すが、C 8-PHAの分子量235.3に対応するスペクトルのみが測定されている。

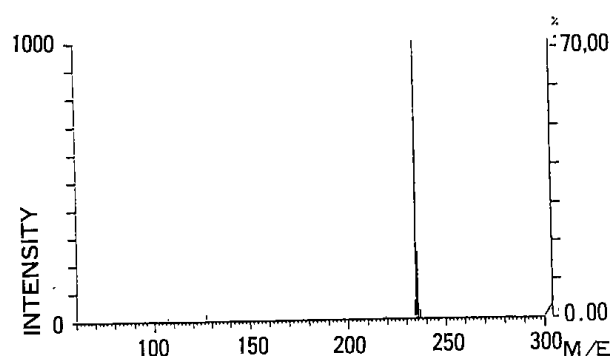


図3.1 C 8-PHAのマスペクトル

C8-PHAとほぼ同様にして得たHD-PHAのH-NMRスペクトルの吸収特性は以下の通りである。

(δ , ppm; TMS; CDCl_3), 0.86(t, 3 H, CH_3 -), 8.88(t, 3 H, CH_3 -), 1.1~1.3(20H, $-\text{CH}_2-\times 20$), 1.3~1.4 (m, 2 H, $-\text{CH}_2-\text{CH}$) 1.6~1.7(m, 2 H, $-\text{CH}_2-\text{CH}-$), 2.4~2.5(m, 1 H, $-\text{CH}-\text{CO}$) 7.3~7.5 (m, 5 H, $\text{ArH} \times 5$)。

フェニルヒドロキシルアミンは既存の方法にしたがい、ニトロベンゼンを亜鉛で還元して得た。本品は酸化、分解され易いので -15°C 以下の冷凍庫に保存し、使用直前にエーテル~石油エーテル混合溶媒を用いて再結晶により精製して用いた。また、各カルボン酸の酸クロライドは対応するカルボン酸と過剰の塩化チオニルとを還留して反応させ、反応後、未反応の塩化チオニルを除去した後、減圧蒸留して得た。

本研究で新しく合成したR-PHAの構造をその略称とともに表3.1にまとめて示す。比較のためにBPHAも同時に示した。また、表3.2には測定した融点、および元素分析の結果を示す。融点はいずれもその範囲が狭く、また元素分析値はそれぞれの計算値とよく一致する。これらの事実は得られたR-PHAのいずれも純度が高いことを示す。

これらのR-PHAのうち、C8-PHAおよびHD-PHAについて工業用有機溶媒であるソルベッソ（エッソ石油製）に対する溶解度を調べたところ、それぞれ、約15% (18 g/100 g)、および約60% (150 g/100 g)であった。これらの値はBPHAのそれよりはるかに大きく、C8-PHA、HD-PHAとも高濃度での使用が要求されるレアメタルの湿式製錬における抽出剤として使用できる十分な溶解度をもつと言える。また、これらはトルエン、ヘキサン、四塩化炭素など、ほとんどの有機溶媒によく溶ける。炭素数が4以下の比較的短い鎖長のアルキル置換基をもつR-PHAを除き、ほとんどの新規R-PHAは水への溶解度は小さい。

以上のように、本章で得たR-PHAは合成が容易で、原料も比較的安価であり、また、有機溶媒への溶解度が大きく、水には難溶であることから、各種レアメタルの湿式製錬用の抽出剤として有効であると期待される。以下の章ではこれらR

-PHAの基礎的性質、及び各種レアメタルの抽出能を調べることにする。

文 献

1. A. K. Majumdar, "N-Benzoylphenylhydroxylamine and its analogues", Pergamon Press, Oxford, 1972
2. J. Stary, "The solvent extraction of metal chelates", p. 122, Pergamon Press, Oxford, 1964
3. K. Cheng, K. Ueno and T. Imamura, "Handbook of organic analytical reagents", p. 109, CRC Press, Boca Raton, 1982
4. S. J. Lyle and A. D. Shendrikar, *Anal. Chim. Acta*, 42, 87(1967)
5. O. A. Vita, W. A. Levier and E. Litteral, *Anal. Chim. Acta*, 42, 87(1968)
6. A. D. Shendrikar, *Talanta*, 16, 51(1969)
7. A. Riedel, *J. Radioanal. Chem.*, 13, 125 (1973)
8. S. Inoue, C. F. Ordonetz and H. Freiser, *Solvent Extr. Ion Exch.*, 3, 839(1985)
9. F. Basolo and R. G. Pearson, "Mechanisms of inorganic reactions", 2nd ed., p. 113, John Wiley and Sons, New York, 1979
10. F. Baroncelli, G. Grossi and G. Gasparini, "Proceedings of ISEC'77", p. 640, CIM, Montreal, 1979
11. F. Mannone, L. Gecile and D. Landat, "Proceedings of ISEC'77", p. 661, CIM, Montreal, 1979
12. M. Cox and D. S. Flett, "Handbook of solvent extraction", ed. T. C. Lo, H. M. I. Baird and C. Hanson, p. 53, John Wiley and Sons, New York, 1983
13. S. C. Shome, *Analyst*, 75, 27(1950)
14. Y. K. Agrawal and S. G. Tandon, *J. Chem. Eng. Data*, 16, 495(1971)
15. G. M. Gasparini and E. Polidori, *J. Chem. Eng. Data*, 21, 504(1976)

第4章 N-アルキルカルボニル-N-フェニル ヒドロキシルアミンの水相～四塩化炭素 相間の分配平衡

中川孝一, 緒方敏夫, 原口謙策

4.1 緒言

第3章では20種余りのN-アルキルカルボニル-N-フェニルヒドロキシルアミン(R-PHA)を新規に合成した。それらはまた、レアメタルの抽出分離剤として有用である可能性が示された。そこで本章では、これらのR-PHA類の抽出剤としての基本的な性質であり、各種レアメタルの抽出分離剤としての評価に必要な、酸解離定数および水相と有機相間の分配定数を測定するとともにR-PHAの置換基の構造とこれらの定数との関係について考察することとした。

4.2 実験

試薬：実験に用いたR-PHAは全て第3章で得たものである。有機相として四塩化炭素を用い、使用直前に純水とふり混ぜて洗浄して用いた。水相のpHを調節するために、リン酸二水素ナトリウム～リン酸一水素二ナトリウムの緩衝溶液を用いた。水相のイオン強度を0.1に保つため硝酸ナトリウムを用いた。これらの試薬溶液中の重金属イオン不純物は5-Br-PAPS(同仁製)とのキレートとした後、ODSシリカ(野村化学製, develosil ODS15/30)で処理して除いた。水相のpHの調節には必要に応じて水酸化ナトリウム(Merck製, Suprapure)あるいは硝酸(キシダ製, 精密分析用)も用いた。なお、一部R-PHAの酸解離定数は水～ジオキサン混合溶媒中で求めた。用いた試薬は特に記述のないものは全て特級試薬である。

装置：吸光度の測定はVarian-Carry219型、あるいは日立3200型ダブルビーム自記分光光度計に恒温セル室を取り付け、1cm石英セルを用いて行った。水相のpHは東亜電波製HM-15 A pHメーターによって測定した。抽出のふり混ぜ操作はイワキ製KM-VS型シェーカーで行い、二相の効率的分離のため日立製20PR-52型冷却遠心

分離機を用いた。

実験操作：一般的には $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-4}$ Mの目的R-PHAを含む四塩化炭素20mlとイオン強度を硝酸ナトリウムで0.1とし、pHを緩衝溶液で調整した水相20mlをガラスバイアルに採り、 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ で約1hr振り混ぜる。抽出平衡に達した後、遠心分離により両相を分離し、有機相の吸光度と水相のpHを測定する。測定波長はR-PHAの極大波長である265nm付近である。水相のR-PHA濃度は物質収支より計算で求め、分配比を決定する。

分配比が 10^2 以上になる時は、有機相と水相の体積比を1対8～16となるように水相の体積を適当に増加させて振り混ぜ、平衡達成後、水相のほぼ全量を正確に測りとり、pHを調整し、5分の1から70分の1の量の四塩化炭素と振り混ぜ、水相のR-PHAを有機相に抽出して、その吸光度を測定することにより水相のR-PHA濃度を求めた。

後述するように、一部のR-PHAは抽出法で酸解離定数を求めることができなかったが、その場合は水～ジオキサン混合溶液(混合比1:9～

表4.1 R-PHAの吸収極大波長とモル吸光係数

Reagent	λ max (nm)	ϵ ($1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)
C4-PHA	265	7500
C8-PHA	264	6880
C12-PHA	264	7060
tC9-PHA	264	6900
HD-PHA	262	7150
C4Ph-PHA	281	8340

6 : 4) 中の酸解離定数を分光光度法で求め、ジオキサン濃度 0 に補外することにより¹⁾ 水溶液中の酸解離定数を決定した。

4. 3 結果と考察

R-PHAの吸収スペクトル：R-PHA類はベンゼン環を有するので265 nm付近に吸収極大をもつスペクトルを与える。表4.1に主なR-PHAの吸収極大波長とその波長でのモル吸光係数を示す。それぞれのR-PHA有機相の濃度はこの値を用いて求めた。

R-PHAの分配平衡：着目するべきR-PHAをHLで表すと、その水～有機相間の分配比Dは(4.1)式で与えられる。ここで下付きのoは有機相の化学種であることを示す。

$$D_L = [HL]_o / ([HL] + [L^-]) \quad (4.1)$$

HLの酸解離定数 K_a および分配定数 K_d を用いると(4.1)式は(4.2)式に書き換えられる。

$$\log D_L = \log K_d - \log(1 + K_a[H^+]^{-1}) \quad (4.2)$$

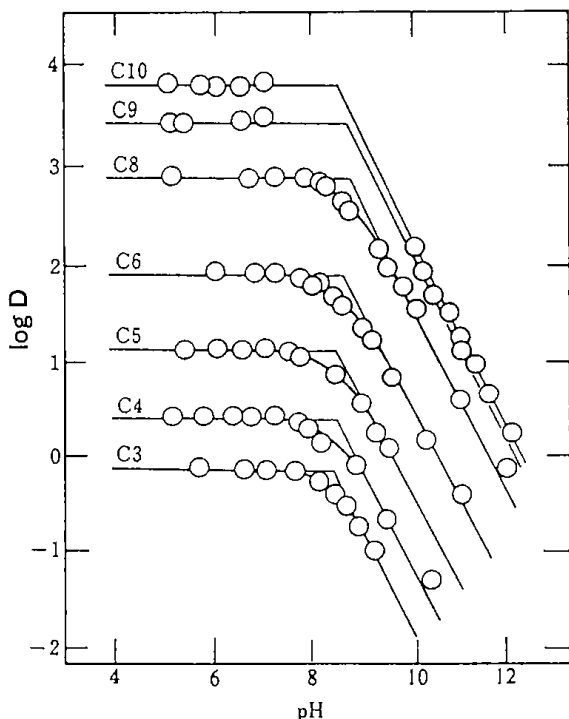


図4.1 直鎖アルキル置換基をもつR-PHAのlog D_LとpHとの関係

$$K_a = [H^+][L^-] / [HL] \quad (4.3)$$

$$K_d = [HL]_o / [HL] \quad (4.4)$$

したがって、(4.2)式の関係から K_d と K_a の値を求めることができる。

図4.1に直鎖アルキル置換基をもつ、一連のR-PHAについてのlog D_LとpHとの関係を示す。それぞれのR-PHAについて、 K_d と K_a の対を求めるため、規格化曲線法²⁾を採用した。図4.1

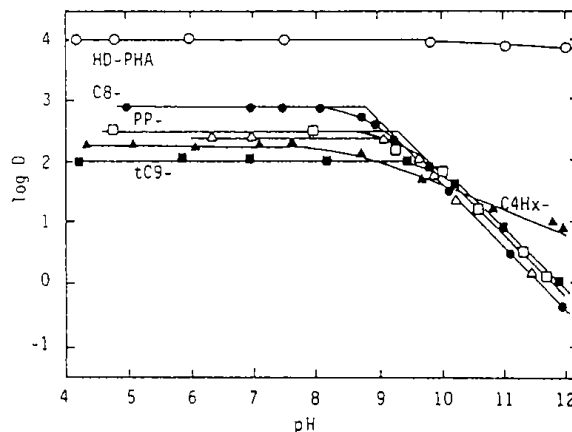


図4.2 種々の置換基をもつR-PHAのlog D_LとpHとの関係

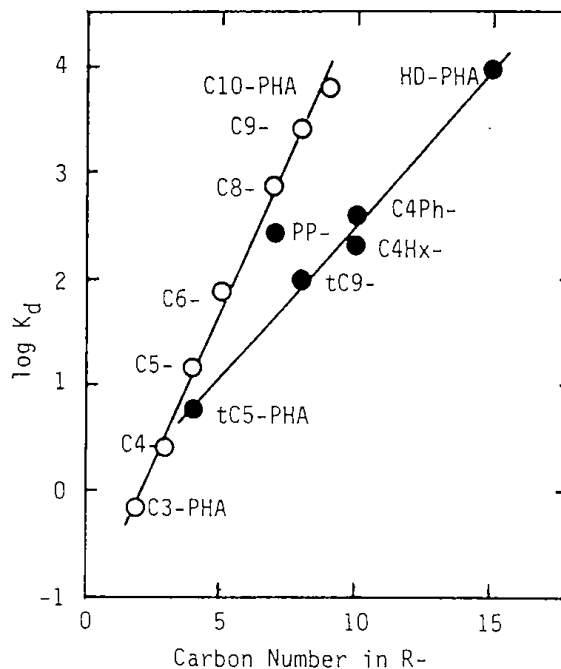


図4.3 R-PHAの置換基中の炭素原子数とlog K_dとの関係

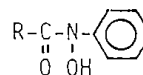


表4.2 R-PHAの $\log K_d$ 値と pK_a 値

R-PHA	$\log K_d$	pK_a	R-PHA	$\log K_d$	pK_a
C4-PHA	0.39	8.57	tC5-PHA	0.77	9.71
C5-PHA	1.14	8.60	tC9-PHA	2.00	9.90
C6-PHA	1.89	8.63	PP-PHA	2.46	9.26
C8-PHA	2.88	8.76	HD-PHA	4.00	9.74
C9-PHA	3.42	8.75	C4Hx-PHA	2.30	8.42
C10-PHA	3.79	8.52	C4Ph-PHA	2.59	9.25

に見られるように、実験値のプロットは実験曲線に最適な理論規格化曲線の2つの漸近直線に近づく。

同様に、直鎖以外の置換基をもつR-PHAについての $\log D_L$ とpHとの関係を図4.2に示し、この関係から規格化曲線法によって K_d と K_a を求めた。しかし、HD-PHAとC4Hx-PHAについてはpHの高い領域でも $\log D_L$ の値が下がらないことから、この方法では K_a の値を求めることができなかつた。この原因としては、これらR-PHAの陰イオンが逆ミセルを形成し有機相に抽出される、ナトリウムイオンなど対イオンを伴ってイオン対として抽出されることなどが考えられるが、詳細については今後、検討の必要がある。

HD-PHAおよびC4Hx-PHAの K_a 値は、清川、川瀬の方法¹⁾に従って、種々の混合比の水～ジオキサン混合溶媒中で求め、ジオキサン濃度0に補外して得た。

以上の実験で得られたR-PHA類の K_d および K_a の値を対数値として表4.2に示した。直鎖アルキル置換基をもつR-PHAの pK_a ($= -\log K_a$)値は8.5~8.8、分枝アルキル置換基をもつもの場合は9.3~9.9と、それぞれほぼ一定の値を示した。このことから、アルキル置換基の鎖長は pK_a 値に影響を与えないと言える。分枝鎖をもつR-PHAの pK_a 値は直鎖置換基をもつものより大きい。これはおそらく立体障害の影響であろう。すなわち、分枝置換基をもつR-PHAはキレート官能基の近傍に大きなアルキル基を余分にもつため、その立体的な反発により、官能基であるカルボニル基とヒドロキシル基が互いに近づけられる。したがって、カルボニル基の酸素とヒドロキシル基の水素との間の分子内水素結合が安定化される。その結果、分枝置換基をもつR-P

HAのほうが、上記のような立体効果をもたない直鎖置換基R-PHAより水素イオンを放出し難くなると言える。

表4.2および図4.3に見られるように、直鎖アルキル置換基をもつR-PHAの分配定数はアルキル基の鎖長の増加とともに大きくなる。これは親油性の増加によるものと考えられる。R-PHAのアルキル基の炭素原子1個あたりの $\log K_d$ 増加量は約0.5である。この値は、 $-\text{CH}_2-$ 基1個あたり $\log K_d$ 値が0.4~0.6であるという、よく知られている経験則(計算では $\log 3$)³⁾と合致する。図4.3に示すように、分枝アルキル置換基をもつR-PHAについても同様に、置換基の炭素数の増加に従い、 $\log K_d$ 値が大きくなるが、その増加の割合は直鎖アルキル置換基のR-PHAの場合よりも小さい。このことは、置換基の立体構造の違いにより親油性が変化することを示唆する。

本研究で得た炭素数6より大きい直鎖および分枝アルキル置換R-PHAの分配定数は十分大きく、レアメタルの抽出分離剤として工業的にも使用できると期待される。

文 献

1. 清川政義, 川瀬 晃, 分析化学, 21, 244(1972)
2. T. Sekine and Y. Hasegawa, "Solvent extraction chemistry", p. 88, Marcel Dekker, 1977
3. R. H. Aranow and L. Witten, J. Phys. Chem., 64, 1643 (1960)

第5章 アルキル置換N-フェニルヒドロキシルアミン による2価金属イオンの溶媒抽出

中川孝一, 緒方敏夫, 原口謙策

5. 1 緒言

前章においては合成した新規抽出剤N-フェニルヒドロキシルアミン(R-PHA)の水～四塩化炭素間の分配平衡を調べ、酸解離定数, K_a および分配定数, K_d を求めた。また、これら定数とR-PHAの置換基との関係についても明らかにした。本章ではこれらR-PHAのレアメタル抽出分離剤としての有用性を調べるために、まず、N-オクタノイル-N-フェニルヒドロキシルアミン(C8-PHA)およびN-ヘキサノイル-N-フェニルヒドロキシルアミン(C6-PHA)による銅(II), ニッケル(II), コバルト(II), 亜鉛(II)および鉛(II)の溶媒抽出について調べ、抽出錯体の組成, 抽出定数を決定した。また、種々のR-PHAを用いて、離分離レアメタルの抽出分離について検討することとした。

5. 2 試薬及び装置

各R-PHAは第3章で得たものを用いた。

金属標準液：銅(II), 亜鉛(II)溶液は高純度金属(99.999%以上)を硝酸に溶解して1,000ppm, 0.1N硝酸溶液とした。コバルト(II), ニッケル(II), 及び鉛(II)溶液はそれぞれの硝酸塩を水に溶解し、約1,000ppm, 0.1N硝酸溶液とした。これらの金属イオン濃度は、EDTAによるキレート滴定で標定した。

緩衝溶液：試料溶液のpHは0.05 mol dm⁻³ (M)ホウ酸ナトリウム, 0.2N酢酸, 0.2M酢酸ナトリウム溶液を用いて調整した。

実験に用いた硝酸, 塩酸, 酢酸は精密分析用試薬を、酢酸ナトリウム, 水酸化ナトリウムは超高純度試薬(Merck製 Sprapure)を用いた。四塩化炭素は特級試薬を用い、使用直前に純水と二度振り混ぜて用いた。ホウ酸ナトリウムおよび硝酸ナトリウム溶液は、5-Br-PAPSとODSシリカカラムを用いて重金属イオンを除いて用いた。他の試薬は特級品をそのまま用いた。

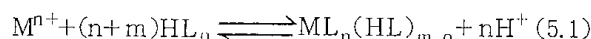
装置：抽出平衡後の水相の金属イオン濃度は日立170-30型原子吸光装置を用いて測定した。水相のpH測定には東亜電波HM-15型pHメーターを用いた。また抽出のためのふり混ぜはイワキKM-VS型シェーカーを用いた。

5. 3 実験操作

60cm³硬質ガラス製バイヤルに金属イオン濃度 1×10^{-4} M, イオン強度0.1(NaNO₃), 適当な緩衝溶液でpHを調整した水相20cm³とR-PHAを溶解した四塩化炭素相20cm³とを加え、栓をして、恒温室(25±1℃)で平衡に達するまでふり混ぜる。静置あるいは必要に応じ遠心分離により二相を分離する。水相のpHを測定するとともに金属イオン濃度を求める。物質収支より有機相の金属濃度を計算し、分配比 D_M を決定する。

5. 4 金属キレートの分配平衡

有機相のキレート試薬, HLと水相の金属イオン, M^{n+} が反応して中性のキレート, $ML_n(HL)_m$ を生成し、これが有機相に抽出される場合の平衡は(5.1)式で示される。



ここで下つきのoは有機相であることを示す。

(5.1)式の平衡定数, K_{ex} は抽出定数と呼ばれ、(5.2)式で表される。今、最も簡単な系として有機相には $ML_n(HL)_m$ のみが存在し、水相の M^{n+} 以外の化学種は無視できるものとすれば、金属の分配比, D_M は(5.3)式で示される。

$$K_{ex} = \frac{[ML_n(HL)_m]_o [H^+]^{n+}}{[M^{n+}][HL]_o^{(n+m)}} \quad (5.2)$$

$$D_M = \frac{[ML_n(HL)_m]_o}{[M^{n+}]} \quad (5.3)$$

(5.3) 式を (5.2) 式に代入して対数をとると
(5.4) 式を得る。

$$\log D_M = \log K_{ex} + (n+m) \log [HL]_o + npH \quad (5.4)$$

したがって、有機相の抽出剤濃度 $[HL]_o$ の一定条件下において、 $\log D_M$ を水相の pH の関数としてプロットすると傾き n の直線が得られ、また pH を一定として $\log D_M$ を $\log [HL]_o$ に対してプロットすると傾き $(n+m)$ の直線が得られることとなる。このスロープアナリシスにより、抽出キレートの組成が決定できる。また抽出定数 K_{ex} は (5.4) 式の関係からもとめることができる。

このような抽出種の組成や抽出定数を決定することは金属イオンの溶媒抽出による分類条件の決定に有効な役割を果たす。いま 2 つの金属イオン M_I , M_{II} を抽出分類するとき、分類の程度を示すため、(5.5) 式で定義される分離係数 S が用いられる。

$$S = \frac{D_{M_I}}{D_{M_{II}}} = \frac{K_{exI} [HL]_o^{(n-m)}}{K_{exII} [H^+]^{(n-m)}} \quad (5.5)$$

2 つのキレート、 $M_I L_n$ と $M_{II} L_n$ の組成が同じ場合、 $n=m$ となり、分離係数は分配比の比のみで決定できるが、組成の異なる場合は抽出剤の濃度や pH にも依存する。

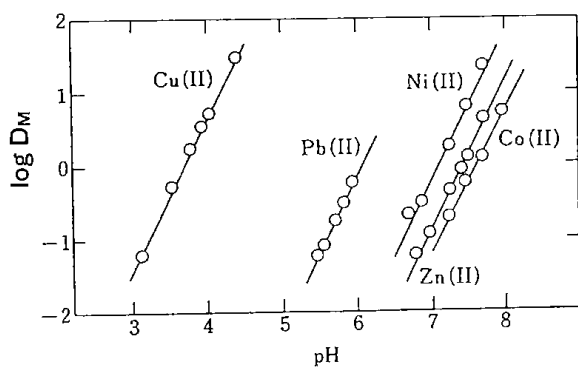


図5.1 C8-PHAによる2価金属イオンの抽出における $\log D_M$ と pH との関係

5.5 2価金属イオンの抽出平衡

図5.1にC8-PHAによる銅(II)、コバルト(II)、ニッケル(II)、亜鉛(II)および鉛(II)の抽出における $\log D_M$ と水相の pH との関係を示す。いずれも傾き 2 の良好な直線関係が得られた。

またC6-PHAによるこれら金属イオンの抽出でも同様に全て傾き 2 の直線関係を得た。図5.2にC8-PHAによるニッケル(II)およびコバルト(II)の抽出の場合について $\log D_M$ と $\log [HL]_o$ の関係を示す。いずれの金属イオンの抽出においても良好な直線関係を得られ、その傾きは、ニッケル(II)については 3、コバルト(II)については 2 であった。C6-PHAによる抽出についても同様の結果を得た。他の金属イオンについても同様なプロットをしたところ、いずれも勾配 2 あるいは 3 の良好な直線関係が得られた。

以上の実験結果から、C6-PHAおよびC8-PHAによる5種の2価金属イオンの抽出種の組成および抽出定数を決定することができる。結果は表5.1にまとめて示す。

C6-PHA, C8-PHAによる各金属イオンの

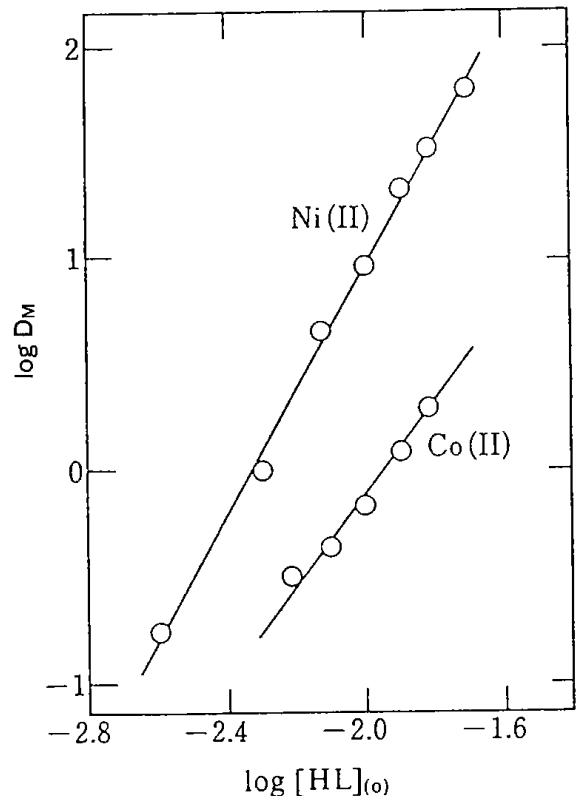


図5.2 C8-PHAにおけるニッケル(II)およびコバルト(II)の抽出における $\log D_M$ と $[HL]_o$ との関係

表5.1 C6-PHAおよびC8-PHAによる2価金属イオンの抽出
化学種と抽出定数

Reagent and metal ion	Slope of log D _M		Extracted species	-log K _{ex}
	vs. pH	vs. log[HL] _(o)		
C6-PHA				
Cu (II)	2.0	2.0	CuL ₂	2.01
Co (II)	2.1	2.1	CoL ₂	10.92
Ni (II)	2.4	3.2	NiL ₂ HL	7.52
Zn (II)	1.9	2.7	ZnL ₂ HL	8.17
Pb (II)	2.0	2.1	PbL ₂	7.03
C8-PHA				
Cu (II)	2.1	1.9	CuL ₂	2.01
Co (II)	1.9	2.0	CoL ₂	10.63
Ni (II)	2.0	2.9	NiL ₂ HL	7.27
Zn (II)	2.0	2.9	ZnL ₂ HL	8.02
Pb (II)	2.2	1.9	PbL ₂	6.82

抽出平衡は、これら抽出剤の親化合物とも言えるBPHAによる抽出平衡^{1, 2)}とほぼ同様であるが、わずかに高いpH領域で抽出される。これは抽出剤の酸解離定数がBPHAよりも小さいためと思われる。

表5.1に見られるように、C6-PHAによるそれぞれの金属イオンの抽出定数はC8-PHAによる抽出の場合と非常に近い値であり、抽出定数は抽出剤の置換基の鎖長に左右されないことを示す。

この事実は以下のように説明できる。抽出定数K_{ex}はキレートの全生成定数β_(2+n)、キレートの分配定数K_{DM}、抽出剤の酸解離定数K_a、および分配定数K_dの関数として(5.6)式のように表される。

$$K_{ex} = \beta_{(2+n)} K_a^n \times \frac{K_{DM}}{K_d^{(2+n)}} \quad (5.6)$$

ここでβ_(2+n)およびK_{DM}は以下の式で示される。第3章で示したようにC6-PHAおよびC8-PHAのK_a値はほぼ等しい。したがって各金属イオ

$$\beta_{(2+n)} = \frac{[ML_n(HL)_n]}{[M^{2+}][L^-]^2[HL]^n}$$

$$K_{DM} = \frac{[ML_2(HL)_n]_o}{[ML_2(HL)_n]}$$

nについて、これら2つの抽出剤のβ_(2+n)の値もほぼ等しいと考えることができる。このことから(5.6)式中の(β_(2+n) × K_aⁿ)項は置換基の炭素鎖の長さには関係なくなる。

一方、正則溶液理論³⁾によればML₂(HL)_nキレートのlogK_{DM}値は抽出剤HLのlogK_dの(2+n)倍となるべきである。従って(5.7)式が成立し、(K_{DM}/K_d⁽²⁺ⁿ⁾)値はK_d値の大きさに関係ない。

$$\log K_{DM} = (2+n) \log K_d \quad (5.7)$$

したがって、ある特定の金属イオンとC6-PHAとのキレートのlogK_{ex}値はC8-PHAのそれとほぼ同じと言える。

表5.2 種々のR-PHAによるニッケル(II)およびコバルト(II)の抽出化学種

R-PHA	Ni (II)		Co (II)		Extracted species	
	n	n+m	n	n+m		
C 8-PHA	2.0	2.9	1.9	2.0	NiL ₂ (HL)	CoL ₂
C 9-PHA	1.9	2.8	2.2	2.9	NiL ₂ (HL)	CoL ₂ (HL)
C 4 H _x -PHA	2.6	3.3	2.4	3.1	NiL ₂ (HL)	CoL ₂ (HL)
C 4 Ph-PHA*	---	---	---	---	-----	-----
tC 5-PHA	1.7	2.2	1.9	3.0	NiL ₂	CoL ₂ (HL)
PP-PHA	1.9	2.2	2.0	2.4	NiL ₂	CoL ₂
HD-PHA	2.1	2.4	2.1	2.3	NiL ₂	CoL ₂

* 沈殿を作るため解析できない。

表5.3 種々のR-PHAによるニッケル(II)およびコバルト(II)の半抽出pH、抽出定数および分離係数

R-PHA	pH _{1/2}		log K _{ex}		log S.F.
	Ni (II)	Co (II)	Ni (II)	Co (II)	Ni(II)/Co(II)
C 8 PHA	7.09	7.62	-7.27	-10.63	1.06
C 9 PHA	7.02	7.64	-7.13	-8.38	1.24
C 4 H _x -PHA	7.24	7.59	-7.58	-8.28	0.70
C 4 Ph-PHA*	---	---	---	---	---
tC 5-PHA	8.31	8.26	-12.02	-9.62	-0.10
PP-PHA	7.68	7.70	-10.76	-10.80	0.04
HD-PHA	7.82	7.91	-9.89	-10.07	0.18
BPHA**	7.64	7.64	-10.50	-10.50	0.00

* 沈殿を作るため解析できない

** J. H. Richardson, K. M. Larson et al., Anal. Chim. Acta, 116, (1980)407-411.

5.6 種々のR-PHAによるニッケル(II)とコバルト(II)の抽出平衡

ニッケル(II)とコバルト(II)は難分離レアメタルの組み合わせの1つであるが、種々の置換基をもつR-PHAによるこれら金属イオンの抽出平衡を調べ、抽出キレートの組成、抽出定数を求めるとともに、ニッケル(II)とコバルト(II)の分離と置換基との関係について調べた。

表5.2に種々のR-PHAによるニッケル(II)と

コバルト(II)の抽出におけるスローブアナリシスの結果を示す。ニッケル(II)、コバルト(II)ともその抽出種はR-PHAにより、付加錯体を作る場合とそうでない場合がある。

表5.3には種々の置換基をもつR-PHAによる抽出で得たニッケル(II)とコバルト(II)の分離係数を示す。これらの値から、キレート官能基の構造は同じでも置換基の構造により分離係数が大きく変化することがわかる。すでに報告されている同族体BPHAによる分離係数はlog SF=0であ

り⁴⁾, この抽出剤によるニッケル(II)とコバルト(II)の分離は不可能であるが, 本研究で新たに用いたR-PHAでは分離が可能である。特にtC9-PHAはその分離能力に優れる。またtC5-PHAでは抽出のされ易さが逆転し, コバルト(II)の方がニッケル(II)と比べわずかながらより酸性域で抽出される。

このような置換基の構造の違いによる抽出能, 分離能の劇的な変化は置換基の立体効果, 静電効果をはじめとする様々の効果の総合的な反映であり, 今のところ単純明解には説明できないが, この置換基効果を積極的に利用することにより, レ

アメタルの効果的分離剤が開発できるものと期待される。

文 献

- 1) A. D. Sherdriker, *Talanta*, 16, 51(1969)
- 2) A. Riedel, *J. Radioanal. Chem*, 13, 125(1973)
- 3) J. H. Hildebrand, *J. Amere. Chem. Soc.*, 51, 66(1929)
- 4) J. H. Richardson, K. M. Larson, *Anal. Chim. Acta*, 116, 407(1980)

第6章 アルキル置換フェニルヒドロキシルアミンによるアルミニウム(III), ガリウム(III), インジウム(III)および鉄(III)の抽出平衡

緒方敏夫, 中川孝一, 原口謙策

6. 1 緒言

1980年代の技術革新に伴いガリウムは半導体, 光学材料あるいは磁気バブルメモリー等へとその利用は拡大し, 現在では我が国は世界のガリウムの消費量の半分以上を消費している。¹⁾しかしながら, ガリウムを主とする単独鉱床は世界的にも知られておらず, 銅, 鉛, 亜鉛などの鉱石, およびアルミニウム生産用ボーキサイトにもわずかに含まれ, これらの金属の製錬過程で回収されているのみである。¹⁾したがってガリウムの効率的分離, 濃縮技術の確立は緊急を要する。

本章では, 本研究で得た新規溶媒抽出分離剤, R-PHA類のガリウム抽出分離剤としての可能性を検討するため, 鉄(III), アルミニウム(III), インジウム(III)およびガリウム(III)のR-PHAによる抽出平衡について調べた。

6. 2 実験方法

試薬: ガリウム(III), インジウム(III), アルミニウム(III)および鉄(III)の保存溶液は, それぞれ試薬特級の金属硝酸塩を希硝酸に溶解し, 1.0×10^{-2} Mとした。それぞれの金属イオン濃度はEDTAを用いるキレート滴定法で標定した。これら保存溶液の硝酸濃度は0.1Mとした。実験に当たってはこれらを適当に希釈して用いた。

抽出実験に用いたR-PHAはオクタノイル-N-フェニルヒドロキシルアミン(C8-PHA), 2-プロピルペンタノイルフェニルヒドロキシルアミン(PP-PHA)および2-ヘキシルデカノイルフェニルヒドロキシルアミン(HD-PHA)で, これらは第3章で得たものである。他の試薬は第5章で述べたものと同様である。

装置: 水相の金属イオン濃度測定にはVarian-Techtron製Spectr AA40型原子吸光分析装置を用いた。抽出操作後の両相を効率よく分離するため, 日立製20PR-52型冷却遠心分離機を用い

た。他の装置は第5章で用いたものと同じである。

抽出操作: 抽出率とpHとの関係をもとめる実験では対象とする金属イオンを 1.0×10^{-4} M含み, 適当な緩衝溶液あるいは硝酸と水酸化ナトリウムでpHを調整し, また硝酸ナトリウムでイオン強度を0.1に保った水相20 mlとC8-PHAの 5×10^{-3} M四塩化炭素溶液20 mlとをテフロンシール付のガラスバイアル中で $25 \pm 1^\circ\text{C}$ において平衡に達するまでふり混ぜた。一方, 抽出平衡の諸定数を求めるためには, 対象とする金属イオン濃度を 1.0×10^{-6} Mとした。有機相のR-PHA濃度は適当に変化させたが, 他の条件は上述の場合と同様である。いずれの場合も, 抽出平衡後, 遠心分離を行い, 水相のpHおよび金属イオン濃度を測定した。有機相の金属濃度は物質収支からもとめて分配比 D_M を計算した。

6. 3 結果と考察

ふり混ぜ時間の影響: C8-PHAによるインジウム(III)の抽出系を代表にふり混ぜ時間の影響を調べた結果, pH2.60およびpH3.30では5分から24時間まで分配比は一定となり, 抽出速度はかなり速く, また抽出種は十分に安定であることがわかった。したがって以下の操作においては60分ふり混ぜることとした。

抽出率とpHとの関係: 図6.1に抽出率とpHとの関係を示す。鉄(III)は最も低いpHから抽出されるが, pH1付近以上では抽出率が約90%で一定となり, 抽出性はあまり良くない。これは低pH領域で100%抽出率を示すBPFA²⁾と異なるところである。一方, 6 M HCl溶液からも約20%抽出される。

ガリウムとインジウムはpH2付近から10付近まで定量的に抽出されるが, アルミニウムはpH5~8の中性域で沈澱を生じた。しかし, それ以外では定量的に抽出される。強アルカリ域ではガリウム, アルミニウムとも全く抽出されなかった。

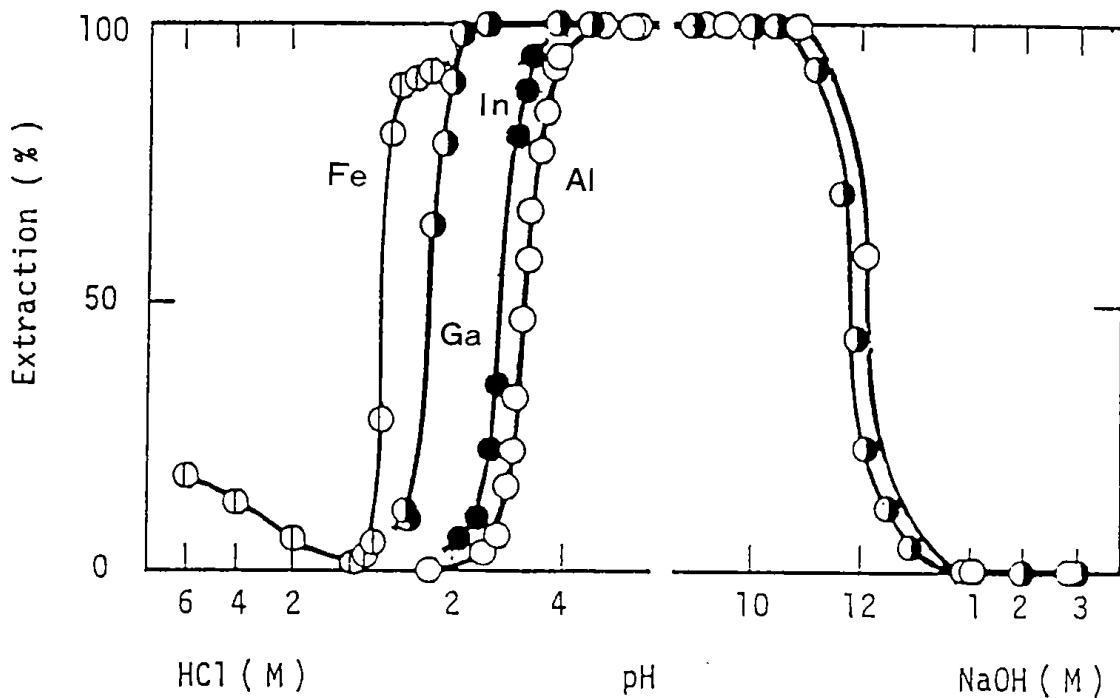
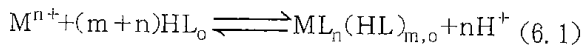


図6.1 C8-PHAによる3価金属イオンの抽出曲線

金属イオンの抽出平衡：ガリウム：インジウムおよびアルミニウムについてそれらの抽出定数， K_{ex} および相互の分離係数，SF，を求める実験を行った。

今，金属イオン M^{n+} を抽出剤HLで抽出するとき，ただ1種の単核キレート $ML_n(HL)_m$ が抽出され，水相の支配的金属化学種は M^{n+} のみであると仮定すると，第5章の場合と同様に抽出平衡式として(6.1)および(6.2)式が導かれる。



$$\log D_M = \log K_{ex} + (n+m)\log [HL]_o + npH \quad (6.2)$$

図6.2は種々のR-PHAを用いて各金属イオンを抽出する際に有機相の抽出剤濃度を一定にして金属の分配比と水相のpHとの関係を示したものである。HD-PHAによるガリウムの抽出の場合を除き直線関係が得られ，いずれもその勾配は約3である。一方，水相のpHを一定に保ち，分配比と有機相の抽出剤濃度との関係を調べたところ，図6.3に例示するインジウム～C8-PHA系と同様にいずれも勾配約3の直線関係が得られた。これらの結果を表6.1に示した。ただし，表中の空欄は明確な直線関係が得られなかったものである。これらについては今後，さらに検討する必要

がある。

表6.1の結果から，おおむね全ての金属の抽出について $m=3$ ， $n=3$ となり，抽出種は ML_3 と推定される。これらの結果はBPHAによる抽出²⁾の場合と同様である。

表6.2にC8-PHAとPP-PHAによる抽出の場合についてGa/In，Ga/AlおよびIn/Alの各金属イオンの対についての分離係数を示す。とくに

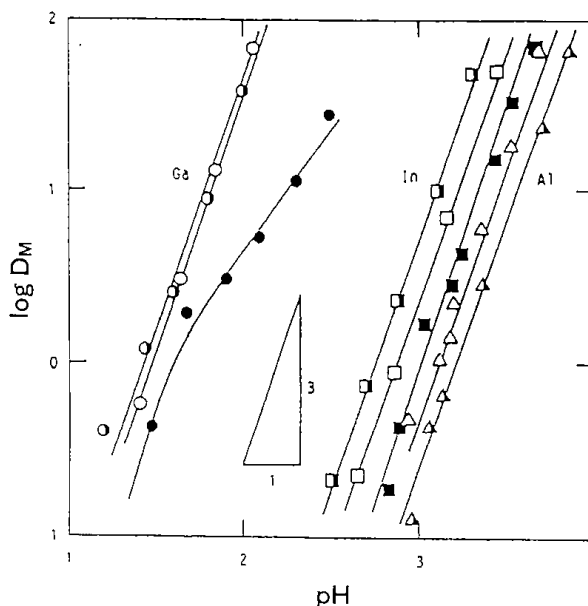


図6.2 R-PHAによるアルミニウム(III)、ガリウム(III)およびインジウム(III)の抽出における $\log D_M$ とpHとの関係

表6.1 R-PHAによる3価金属イオンの抽出
化学種および抽出定数

Reagent	Metal	pH _{1/2}	n	m+n	log K _{ex}
C8-PHA	Ga	1.5	3.2	2.9	2.2
	In	2.9	3.0	3.1	-1.9
	Al	3.1	2.9		
PP-PHA	Ga	1.5	2.8	2.9	2.8
	Ln	2.8	2.9	3.1	-1.1
	Al	3.2	3.2		
HD-PHA	In	3.0	3.1	3.1	-2.4

工業上有用な分離剤を必要とするGa/Alの対について着目すると、C8-PHA、PP-PHAいずれの抽出剤も十分な分離係数をもつと言える。すなわち、1回の抽出操作でガリウムが99%以上抽出され、アルミニウムの抽出は1%以下である条件をつくることができ、これら2つの金属はほぼ完全に分離できる。

PP-PHAによるGa/Alの分離係数(5.2)はC8-PHAによる場合(4.4)よりもかなり大きい。これは立体効果によるものと推定できる。

本研究で用いたHD-PHAおよびPP-PHAはキレート官能基近傍に大きなアルキル側鎖を有

し、キレート生成の際に立体障害を起こす因子となる。³⁾一方、アルミニウム、ガリウムおよびインジウムの3価陽イオンのイオン半径はそれぞれ0.5, 0.62, 0.81Åと報告されており、⁴⁾これらがキレートを生成する場合、Al>Ga>Inの順に立体障害を受け易いこととなる。したがって、ガリウムに比べてより立体障害の影響を受け易いアルミニウムの場合、C8-PHAによる抽出に比べてPP-PHAによる抽出の方がより抽出性が悪くなるためであると言える。

このように金属イオンの大きさに違いがあるとき、キレート官能基近傍の置換基を変化させることにより、キレート生成の立体障害の効果を積極的に利用でき、分離能を大きくできることが示された。

文 献

1. 科学技術庁 資源調査所 レアメタル資源研究会編, "21の重要レアメタルと機能材料", アルム出版, (季刊工業レアメタル, No.86) 1985
2. S. J. Lyle and A. D. Shendrikar, Anal. Chim. Acta, 32, 575(1965)
3. 赤岩英夫, "抽出分離分析法", p. 92, 講談社, 1972
4. L. Pauling, "The nature of chemical bond", Cornell Univ. Press, 1960

表6.2 R-PHAによる抽出分離係数

Reagent	log(SF)		
	Ga/In	Ga/Al	In/Al
C8-PHA	4.1	4.4	0.3
PP-PHA	3.8	5.2	1.4

第7章 長鎖アルキル置換フェニルヒドロキシルアミンによるランタニド(III)イオンの抽出分離

緒方敏夫, 中川孝一, 原口謙策

7.1 緒言

ランタニド金属(希土類金属)は水素吸蔵合金、高性能磁性材料、高温超電導体あるいは化学触媒など、近年の先端技術材料の中心的役割を果たすものとなっている。しかし、ランタニド元素相互の物理、化学的性質が酷似するため、その分離は困難であり、現在、工業的にはジ-2-エチルヘキシルリン酸(D2EHPA)などを用いて抽出~逆抽出操作を多段くり返して相互分離を行っている。¹⁾ したがってより選択性に優れた抽出剤の開発が重要な課題となっている。本章では本研究で新規に合成した長鎖アルキル基を導入したフェニルヒドロキシルアミン類(R-PHA)によるランタニド(III)イオン, M^{3+} の抽出平衡を調べ、R-PHA類の抽出分離剤としての有用性を確認することとする。

7.2 実験

試薬: 用いたR-PHA類は第3章で合成したものである。ランタニド(III)の保存溶液はそれぞれの硝酸塩(Raremetallic製, 99.99%)を希硝酸($1 \times 10^{-3} M$)に溶解し、約 $1 \times 10^{-2} M$ となるように調整した。それぞれのランタニド(III)溶液は使用時に $1 \times 10^{-3} M$ 硝酸で希釈して適当な濃度とした。酒石酸ナトリウム(0.1M)および硝酸ナトリウム(2M)溶液はそれぞれ試薬を水に溶解して調整した。これらの溶液と緩衝剤溶液の重金属イオン不純物は5-Br-PAPS錯体としODSシリカカラムに吸着させて除去した。他の試薬は市販特級品をそのまま用いた。

装置: 水相のランタニド(III)濃度の測定には島津製GVM-1000P型ICP発光分析装置を用いた。水相のpH測定は東亜電波製HM-15A型pHメーターで行った。二相をふり混ぜるためヤマト製SA-31型シェーカーを用いた。また二相を効率よく分離するため国産製H-200型遠心分離装置を用いた。

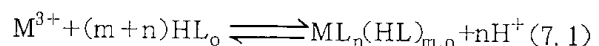
抽出実験方法: 目的のランタニド(III)イオン

($5.00 \times 10^{-5} M$), 硝酸ナトリウム(0.1M), 酒石酸ナトリウム($1 \times 10^{-2} M$)および適当な緩衝剤($1 \times 10^{-3} M$)を含む水相30cm³と特定のR-PHAの四塩化炭素溶液($1.58 \times 10^{-3} \sim 1.58 \times 10^{-2} M$)を60cm³の硬質ガラス製バイアルに入れ、 $25 \pm 1^\circ C$ で1時間ふり混ぜ、抽出平衡に達せさせる。必要に応じ硝酸あるいは水酸化ナトリウムを添加して、水相のpHを調整する。用いた緩衝剤は、四ホウ酸ナトリウム、2-(N-モーフォリノ)エタンサルホン酸、およびトリス-(ヒドロキシメチル)アミノメタンである。水相のイオン強度は硝酸ナトリウムにより0.1とした。酒石酸ナトリウムはランタニド(III)イオンの加水分解、沈澱を防ぐために添加した。抽出平衡後、1,500rpmで10分間遠心分離して水相のpHおよびランタニド(III)濃度を測定する。有機相のランタニド(III)濃度は物質収支から計算で求めた。

7.3 実験結果と考察

抽出平衡の時間を知るため、イッテリビウム(III)のHD-PHAによる抽出系で予備実験を行った。水相のpH7.50で5分から80分の抽出操作をおこなった結果、Yb(III)の抽出率は、ふり混ぜ時間に関係なく75%で一定であった。従って、ふり混ぜ時間として平衡到達に十分な60分を採用することとした。

3価のランタニドイオン, M^{3+} をR-PHAで抽出する平衡式は一般に(7.1)式で表される。ここで下つきoは有機相を示す。



したがって抽出定数, K_{ex} , は(7.2)式で定義され、また分配比 D_{it} , は(7.3)式で表される。

$$K_{ex} = \frac{[ML_n(HL)_m]_o [H^+]^n}{[M^{3+}] [HL]_o^{(n+m)}} \quad (7.2)$$

$$D_M = \frac{[ML_n(HL)_m]_0}{[M^{3+}]} \quad (7.3)$$

しかし、本実験系では酒石酸イオンが存在するので酒石酸錯体M(tart)^{(3-2f)+}の生成を考慮する必要がある。このため、D_Mは(7.4)式で表さなければならない。α_Mは水相における酒石酸イオン tart²⁻の副反応係数であり、酒石酸錯体の安定定数 β_fを用いて(7.5)式で示される。

$$D_M = [ML_n(HL)_m]_0 / [M^{3+}] \alpha_M \quad (7.4)$$

$$\alpha_M = 1 + \sum \beta_i [tart^{2-}]^i \quad (7.5)$$

したがって(7.4)式は(7.6)式に変形できる。

$$D_M = K_{ex} \alpha_M [HL]_0^{(n+m)} / [H^+]^n \quad (7.6)$$

酒石酸の第2酸解離定数、K_{a2}の値は10^{-3.94}と報告されている²⁾ので、pHが3.94よりはるかに高い領域では酒石酸は2価陰イオン tart²⁻として存在する。したがって本実験条件下では α_Mの値は一定とみなすことができる。そこで、α_Mと K_{ex}の積を条件抽出定数 K'_{ex}と定義すれば(7.6)式を(7.7)式で表すことができ、それはまた、対数の形として(7.8)式となる。

$$D_M = K'_{ex} [HL]_0^{(n+m)} / [H^+]^n \quad (7.7)$$

$$\log D_M = \log K'_{ex} + (n+m) \log [HL]_0 + n \text{pH} \quad (7.8)$$

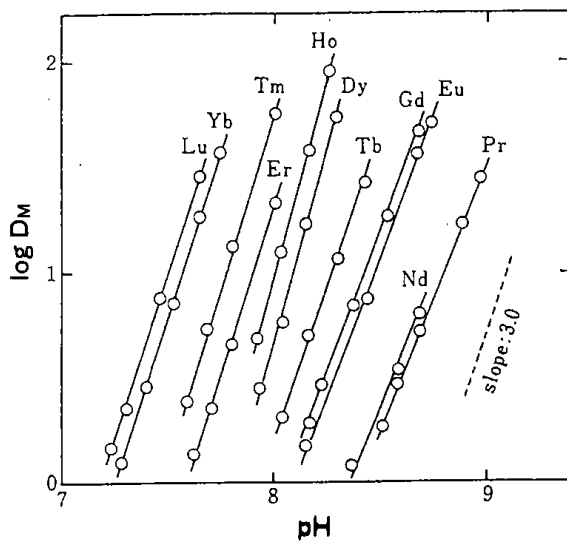


図7.1 HD-PHAによるランタニドイオンの抽出における log D_M と pH との関係

(7.8)式にしたがって、スローブアナリシスにより抽出化学種の組成を調べることができる。HD-PHAによる各種ランタニド(III)イオンの抽出について [HL]₀ 一定の条件下で log D_M と pH との関係調べたところ、図7.1に示すように全て勾配約3の直線関係が得られた。一方、pH一定条件下での log D_M と log [HL]₀ との関係は図7.2に示すようにほぼ勾配5の直線関係であった。これらの結果は(7.8)式で表される抽出モデルが正しい事を示す。同様のスローブアナリシスの結果が他のR-PHAによる抽出についても得られた。したがって、ランタニド(III)はR-PHA類によって自己付加錯体 ML₃(HL)₃、として抽出されると結論できる。各種R-PHAによるランタニド(III)の条件抽出定数を表7.1にまとめた。

表7.1に示すようにHD-PHAによる log K'_{ex}の値はC8-PHAそれよりも小さい。しかし、Ho(III)からLu(III)に至る重ランタニドイオンの抽出における2つの隣接するランタニド(III)の log K'_{ex}の差はC8-PHAの場合よりも大きい。このことは重ランタニドの抽出分離にはHD-PHAの方がC8-PHAよりも優れていることを示す。

R-PHA類の抽出選択性についてより明確にするため、2つのランタニド(III)イオンの対につ

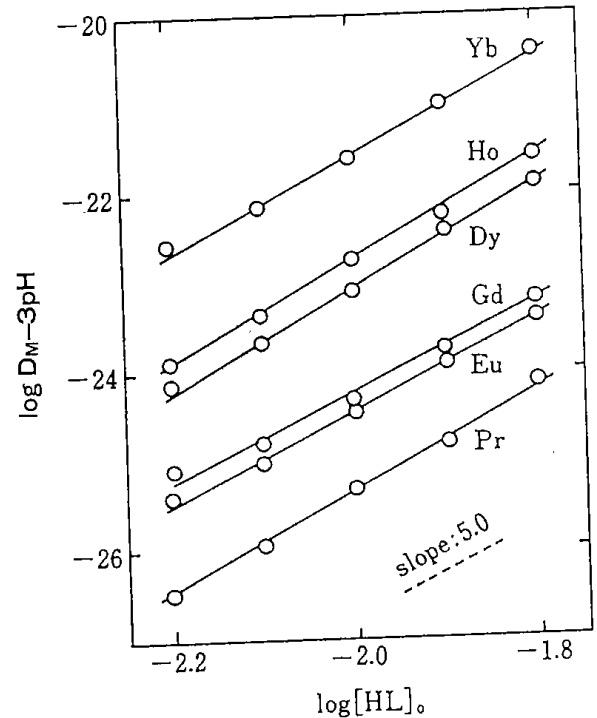


図7.2 HD-PHAによるランタニドイオンの抽出における log D_M と log [HL]₀ との関係

いて分離係数, SF, を比較してみた。軽ランタニド側と重ランタニド側の選択性を調べるために2つの対としてEu/PrおよびYb/Euを選んだ。分離係数は2つのランタニド(III)の条件抽出定数の比として(7.9)式で表される。

$$(SF) = K'_{ex(I)} / K'_{ex(II)} \quad (7.9)$$

表7.2にR-PHA類による抽出について得られたlog(SF)の値をすでに報告されている他の抽出剤についての値^{3~5)}とともに示す。

Eu/Pr対についてのlog(SF)値についてみると, C8-PHAの値(1.23)は現在工業規模で用いられているD2EHPAの値(2.70)より小さいが, HD-PHAの場合(2.64)はD2EHPAとほぼ等

表7.1 各種R-PHAによるランタニドイオンの抽出化学種とEu/PrおよびYb/Eu間の分離係数

Extractant	Extracted species	log(SF)	
		Eu/Pr	Yb/Eu
C8-PHA ^a	ML ₃ (HL) ₂	1.23	1.71
tC9-PHA ^a	ML ₃ (HL) ₂	1.20	1.56
C4Hx-PHA ^a	ML ₃ (HL) ₂	0.21	1.35
C4Ph-PHA ^a	ML ₃ (HL) ₂	0.93	1.59
PP-PHA ^a	ML ₃ (HL) ₂	1.14	2.10
HD-PHA ^a	ML ₃ (HL) ₂	1.02	2.64
BPHA ^b	ML ₃ (HL)	1.24	0.68
PBBHA ^c	ML ₃ (HL) ₂	0.88	1.05
HQ ^b	ML ₃ (HL) ₃	2.0	1.9
diBrHQ ^b	ML ₃ (HL)	0.94	2.01
Kelex100 ^b	ML ₃	1.58	2.10
PANP ^b	ML ₃	1.13	1.87
D2EHPA ^d	M(LHL) ₃	1.26	2.70

PBBHA, *N-p-t*-butylbenzoyl-*N*-phenyl hydroxylamine;
 HQ, 8-quinolinol; diBrHQ, 5, 7-dibromo-8-quinolinol; Kelex100,
 7-dodeceny-8-quinolinol; PANP, 2-(2-pyridylazo)-4-nonylphenol.

表7.2 R-PHAによるランタニドイオンの条件抽出定数

	Pr	Nd	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
C8-PHA	-12.19	-12.10	-10.96	-10.87	-10.15	-9.73	-9.58	-9.49	-9.34	-9.25	-9.13
tC9-PHA	-12.70	-12.55	-11.50							-9.94	
C4Hx-PHA	-12.10	-12.85	-11.89							-10.54	
C4Ph-PHA	-11.26	-11.14	-10.33				-9.07			-8.74	
PP-PHA	-14.44	-14.20	-13.30							-11.20	
HD-PHA	-15.40	-15.31	-14.38	-14.29	-13.81	-13.27	-13.03	-12.73	-12.34	-11.74	-11.53

しい。このことから、HD-PHAは水相に酒石酸が共存するときには重ランタニドの分離に有用であると言える。

これまで用いてきた分離係数は(7.9)式で示す通り、 α_M 項を含む2つの条件抽出定数で表している。Freiserら⁶⁾は水相に酒石酸が共存する場合、ランタニド(III)は殆ど酒石酸イオンを2個もつ錯体として存在することを指摘している。そうであるなら(7.5)式は(7.10)式に書き改めることができる。ここで β_2 は酒石酸2個をもつ錯体の安定度定数である。

$$\alpha_M = \beta_2 [\text{tart}^{2-}]^2 \quad (7.10)$$

したがって、本質的分離係数、すなわち抽出定数の比は対数の形で(7.11)式で表される。

$$\log(K_{\text{ex}(I)} / K_{\text{ex}(II)}) = \log(SF) (\beta_{2(II)} / \beta_{2(I)}) \quad (7.11)$$

Pr(III)、Eu(III)およびYb(III)についての β_2 の対数値はそれぞれ6.9、7.4および7.3と報告されている。^{2, 6)}これらの値を用いるとHD-PHA抽出におけるEu/PrおよびYb/Eu対についての1.5および2.5と計算される。これらの値からHD-PHAは重ランタニド(III)の抽出分離剤として本質的に優れているということが出来る。

このようにR-PHAのアルキル置換基における官能基近傍の分枝は重ランタニド(III)の抽出分離特性を著しく向上させることがわかった。

文 献

- 1) 科学技術庁資源調査所 レアメタル資源研究会編 “21の重要レアメタルと機能材料” (季刊工業レアメタルNo.86), アルム出版 1985
- 2) L. G. Sillen and A. E. Martell, “Stability Constants of Metal-Ion Complexes” Supplement No. 1, Special Publication No.25 The Chem. Soc, London, 1971
- 3) T. B. Pierce, P. F. Peck and R. S. Hobbs, J. Chromatogr., 12, 81(1963)
- 4) T. Cecconie, M. Hojjatie and H. Freiser, Anal. Chim. Acta, 193, 247(1987)
- 5) H. Freiser, Solv. Extr. Ion Exch., 6, 1093 (1988)
- 6) T. Hori, M. Kawashima and H. Freiser, Sep. Sci. Technol, 15, 861(1980)

第8章 N-ヘキサノイル-N-フェニルヒドロキシルアミンとトリトン-X100を用いるバナジウムのフローインジェクション分析

中川孝一, 緒方敏夫, 原口謙策

8.1 緒言

多くのフェニルヒドロキシルアミン(R-PHA)はバナジウム(V)と特異的な呈色反応をして紫色系に発色する。¹⁾このことを利用したバナジウムの抽出比色分析法がいくつか報告されている。本研究の第3章で得たR-PHAについても予備実験の結果, そのほとんどがバナジウムと反応して紫色に呈色した。そこで, 本章ではN-ヘキサノイル-N-フェニルヒドロキシルアミン(C6-PHA)を用いるバナジウム(V)の定量分析法について検討した結果を述べる。

水に難溶な試薬やその錯体を利用する分析法の場合, 通常溶媒抽出法を用いるが, 溶媒抽出法は分離, 濃縮には都合がよいが, 操作が煩雑である。最近水に難溶な試薬や錯体を界面活性剤ミセル水溶液に可溶化して擬均一溶液とし, 溶媒抽出を必要としない比色分析法^{2,3)}が広く用いられるようになった。本研究では, このミセル可溶化法とフローインジェクション法⁴⁾とを併用して, バナジウム(V)の簡便, 迅速な定量法の開発を図った。

8.2 実験

試薬: C6-PHAは第3章で合成したものを用い非イオン性界面活性剤トリトンX-100の10%水溶液に可溶化し, 2.5×10^{-2} M保存溶液を調整した。この溶液は室温で少なくとも1カ月は安定である。バナジウム(V)溶液はメタバナジン酸アンモニウムを2 M塩酸に溶解して 1.0×10^{-2} M溶液とし, 実験に際してはこれを適当に希釈して用いた。他の金属イオン溶液は市販の原子吸光分析用標準液を希釈して用いた。酸濃度調節用の塩酸は特級品である。

実験装置: フローインジェクション分析装置は日立製K-1000型16方バルブ付きポンプシステムに日立製U-3200型自記分光光度計に容量8 μ l,

光路長1 cmのフローセルを取付けた検出器を接続して用いた。吸収スペクトルも日立製U-3200型を用いて測定した。

3.3 結果と考察

C6-PHAは2~5 M塩酸溶液中でバナジウム(V)と定量的に反応し, 517nm付近に吸収極大をもつキレートを生成する。しかし, トリトンX-100溶液中では図8.1に示すように, 時間とともに徐々に退色し, 約30分ではほぼ無色となる。この原因についてはキレートの酸化分解等が考えられるが, 詳細についてはさらに検討する必要がある。しかし, フローインジェクション法では反応開始から測定までの時間を一定に保つことができるので, このような不安定な反応系でも定量分析に利用できる。

図8.2に検討したフローインジェクション法の流路系を示す。これらのうち, 流路系(A)はもっ

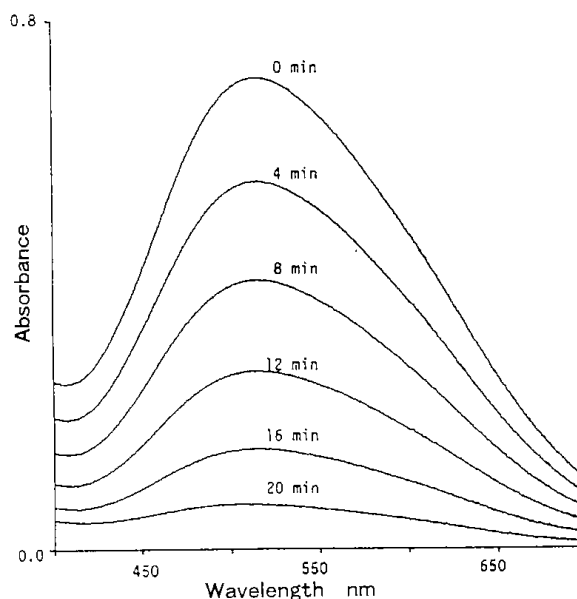


図8.1 C6-PHA-V(V)キレートの吸収スペクトルの時間変化

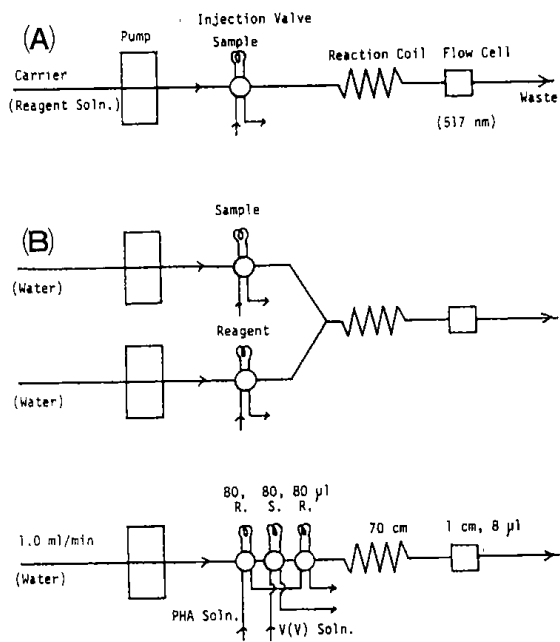


図8.2 フローインジェクション流路系

とも単純で送液ポンプも1台でよいが、キャリアー溶液中に発色試薬が必要であり、経済的ではない。(B)の系では水がキャリアーであり、必要な試薬の量も注入する試料量と同程度でよい。しかし、2台のポンプを必要とし、これら2台のポンプの送液性能は全く同じでなければならない。そこで、本研究では(C)の流路系を採用することとした。この流路系では送液ポンプは1台で、

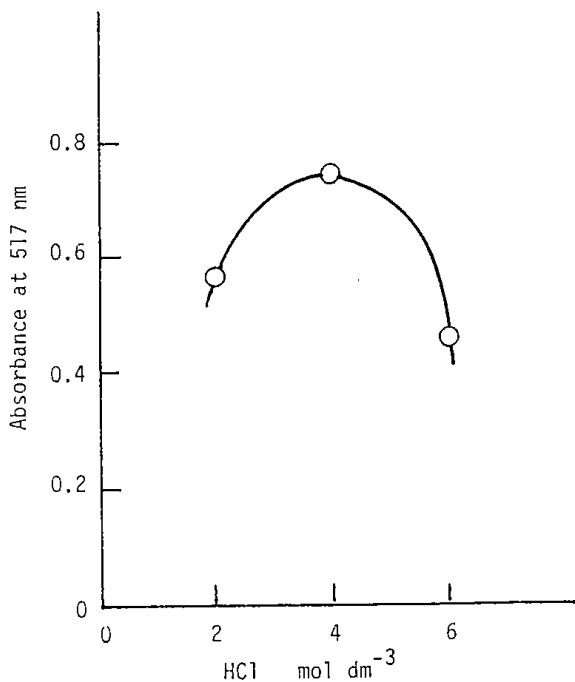


図8.3 塩酸濃度の影響

キャリアーは水でよく、試薬量は注入する試料量の2倍でよい。また試料溶液の両側は発色試薬で挟まれているので、反応コイルを通過中によく反応し、十分に発色すると考えられる。なお、流路系の配管は内径0.5mmのテフロンチューブで行い、キャリアーの流量を1 ml/minとした。

注入試料の量が多いほど吸光度は増加する傾向にあるが、200 μ l以上では反応が十分進まない。また、吸収ピークがテーリングを起こすと同時に単位時間あたりに分析できる試料の数も減少する。種々検討の結果、最適条件として、試料80 μ lおよびC6-PHA溶液をその前後に80 μ lずつ注入すればよいことがわかった。反応コイルの長さについても検討したが、最大吸光度を保ち、処理する試料の数をできるだけ多くするためには70cmがよいことがわかった。

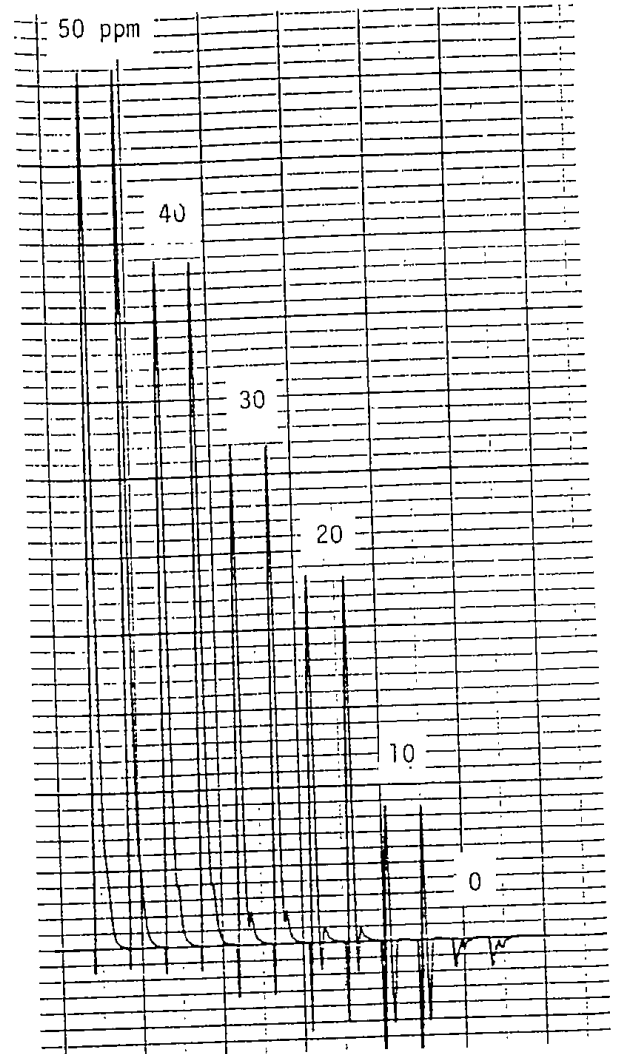


図8.4 フローインジェクションシグナルの例

表8.1 共存金属の影響

	Added as	Added ppm	V(V)found ppm	Error ppm
Fe (III)	FeCl ₃	20		
Ti (IV)	Ti(SO ₄) ₂	20		
W (VI)	Na ₂ WO ₄	20	18.0	-2.0
Mo (VI)	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄	20		
Cr (III)	CrCl ₃	20		
Nb (III)	NbF ₃	20		
Cu (II)	CuSO ₄	50		
Ni (II)	NiCl ₂	50	21.5	1.5
Zn (II)	ZnCl ₂	50		
Pb (II)	Pb(NO ₃) ₂	50		
Al (III)	AlCl ₃	50		
Ga (III)	Ga(NO ₃) ₃	50	22.0	2.0
In (III)	In(NO ₃) ₃	50		

塩酸濃度の影響について調べた結果を図8.3に示すが、4 Mのとき吸光度が最大であった。

以上の通り決定した条件でバナジウム(V)の10～50ppm標準液を用いて測定した結果を図8.4に示す。また、この結果から得られた検量線を図8.5に示すが、良い直線関係が得られた。なお、40ppm標準液を用いて10回繰り返し定量したところ、変動係数は0.33%と良好であった。

共存陽イオンの影響を調べるため、20ppmのバナジウム(V)に対し、表8.1に示す13種類のイオンを3つのグループに分けて、20あるいは50ppmずつ添加してバナジウムの定量を行ったが、表8.1に示されるように、測定誤差は±2.0ppm以内であった。

以上の通り、界面活性剤ミセル溶液可溶化、フローインジェクション法により、C6-PHAを用いて10～50ppm程度の微量バナジウム(V)のイオン濃度が簡単、迅速に定量できることがわかった。本法によると、1時間に60試料の速さで定量分析できる。

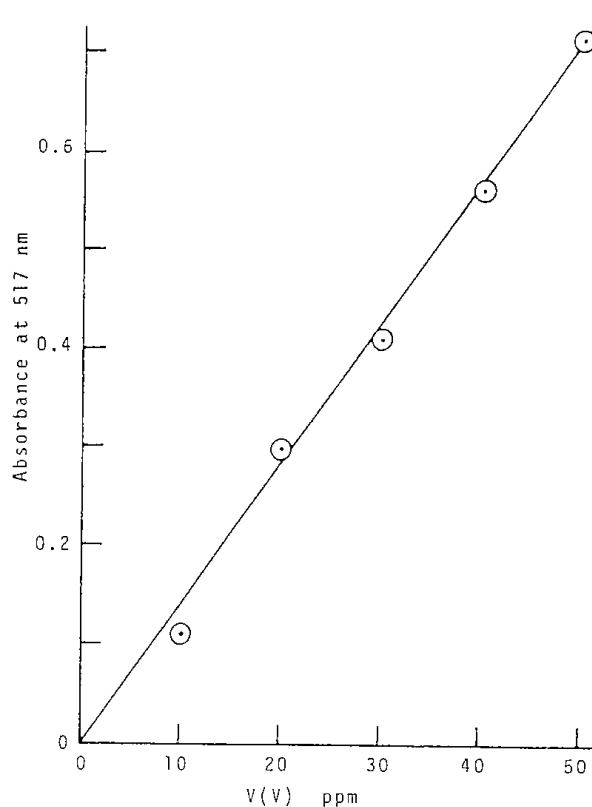


図8.5 バナジウムの検量線

文 献

1. A. K. Majumdar, "N-Benzoylphenylhydroxylamine and its analogues", Pergamon Press, London, 1972
2. 齊藤 徹, 渡辺寛人, 原口譲策, "膜と界面" p. 6, 日本分析化学会北海道支部編, 学会出版センター, 1990
3. W. L. Hinze, "Solution chemistry of surfactants", Vol. 1, p. 79, K. L. Mittal(ed.), Plenum, New York, 1979
4. J. Ruzicka and E. H. Hansen, "Flow injection analysis", John Wiley and Sons, New York, 1981

本研究の総括

近年の先端技術の著しい発展に伴うレアメタルの急激な需要増に対処するため、溶媒抽出法等による各種レアメタルの湿式製錬法の確立が急務である。各種レアメタルの分離、精製に溶媒抽出法を採用する場合、それぞれのレアメタルの化学的特性に応じた抽出剤の開発と効率的分離条件の確立がその成否を決定するといえる。本研究ではレアメタルの効率的な新規抽出剤として一連のN-アルキルカルボニル-N-フェニルヒドロキシルアミン(R-PHA)類を合成し、それらの基礎的性質を調べるとともに、それらによる各種レアメタルの抽出分離条件を決定した。またこれら新規抽出剤の湿式製錬への適用の可能性について検討した。さらに微量金属の迅速な定量法への応用も試みた。

以下に本研究で得られた結果の概要をまとめる。

1. 新規溶媒抽出剤の合成とその特性

本研究ではR-PHA類として約20種を合成した。これら一連の新規抽出剤はニトロベンゼンを亜鉛で還元して得られるフェニルヒドロキシルアミンと、対応する酸塩化物とを炭酸水素ナトリウムなどの弱塩基共存下、エーテル中で0℃以下で反応させることにより、容易に合成できる。これらのほとんどは白色結晶として得られ、収率も高い。また、これらは水に難溶でトルエン、四塩化炭素、アルコールなどの有機溶媒への溶解度は大きい。たとえば、市販の工業用溶媒、ソルベッソに対するHD-PHAの溶解度は60%以上で、高濃度での使用が求められる湿式製錬には都合が良い。

合成したR-PHA類について抽出剤の基本的性質である酸解離定数、分配定数を求めた結果、炭素数6以上の長鎖アルキル置換基をもつものは実用的抽出剤として使用に耐えることがわかった。

2. レアメタルの溶媒抽出

新規抽出剤のうち、C6-およびC8-PHAを用いて銅、コバルト、ニッケル、亜鉛、鉛などの2価金属イオンを水相から四塩化炭素相へ抽出する平衡について抽出化学種を明らかにし、それらの抽出定数をもとめた。これらの結果は金属イオンの抽出分離条件の決定に重要である。難分離レアメタルの組み合わせの1つであるコバルトとニッケルについて種々の置換基をもつR-PHAによる抽出を行い、各抽出剤についてこれら2つの金属の分離係数を求めた結果、置換基の構造によって分離係数は大きく変化することがわかった。この置換基効果の積極的な利用はレアメタルのより効率的抽出分離剤の開発につながる。

数種のR-PHAを用いてアルミニウム、ガリウム、インジウムの抽出平衡を調べたところ、例えば、C8-PHAによるこれら金属の分離係数はGa/Al, Ga/Inそれぞれ $10^{1.4}$, $10^{1.1}$ であった。また、HD-PHAでもほぼ同様の値が得られた。これらの値は報告されている既存の抽出剤による分離係数と同等あるいはそれ以上である。

R-PHA類による3価希土類金属イオンの抽出分離実験の結果、用いた抽出剤はいずれも従来報告されている抽出剤と同等以上の分離能を有することを認めた。特にHD-PHAは重希土金属相互の分離特性に優れ、湿式製錬用抽出剤として有望である。

このように、本研究で開発したHD-PHA, C8-PHAなどの一連のR-PHA類はその合成の容易さ、安価な原料、化学的安定性、および優れた抽出分離特性から各種レアメタルの湿式製錬用抽出剤として使用し得るものと期待できる。

研 究 成 果

口頭発表

年 月	発 表 題 目	発 表 機 関 等
S. 61. 11	アルキル置換N-フェニルヒドロキサム酸による金属イオンの溶媒抽出	日本溶媒抽出研究会, 日本化学会 第5回溶媒抽出討論会
S. 62. 2	アルキル置換フェニルヒドロキサム酸を用いる2価, 3価金属の溶媒抽出	日本分析化学会北海道支部 1987年冬季研究発表会
S. 62. 2	ヘキシロフェニルヒドロキサム酸とトリトンX-100を用いるバナジウムフローインジェクション分析	同上
S. 63. 7	種々のアルキル置換N-フェニルヒドロキサム酸による遷移金属イオンの溶媒抽出, 抽出選択性におよぼす置換基の効果	日本化学会北海道支部 1988年夏季研究発表会
H. 1. 2	アルキル置換N-フェニルヒドロキサム酸によるガリウム, インジウムの溶媒抽出	日本分析化学会北海道支部 1989年冬季研究発表会
H. 1. 10	N-(2-ヘキシルデカノイル)-N-フェニルヒドロキシルアミンによる希土類の溶媒抽出	日本分析化学会 第35年会
H. 2. 2	アルキル置換N-フェニルヒドロキシアミンを用いるニッケル(II)とコバルト(II)の溶媒抽出	日本分析化学会北海道支部 1990年冬季研究発表会
H. 2. 7	Extraction and Separation of Metal Ions with N-Alkylcarbonyl-N-phenyl-hydroxylamines	International Solvent Extraction Conference, 1990 (ISEC'90)
H. 2. 12	長鎖アルキル置換N-フェニルヒドロキサム酸類によるランタニド(III)イオンの溶媒抽出	工業技術院, 分析応用計測研究 総合推進会議, 研究発表会
H. 3. 1	長鎖アルキル置換フェニルヒドロキサム酸によるレアメタルの溶媒抽出分離	日本分析化学会北海道支部 第26回氷雪セミナー
H. 3. 2	アルキルカルボニル-N-フェニルヒドロキシアミンによるスカンジウム, イットリウムの溶媒抽出	日本分析化学会北海道支部 1991年冬季研究発表会

誌上発表

- S. 61. 10 レアメタルの湿式製錬用剤の開発 北海通算情報, 41 (10)
- S. 61. 11 Solvent Extraction of Some Metal Ions with Alkyl Substituted N-Phenylhydroxamic Acids Proceedings of Symposium on Solvent Extraction, 1986
- H. 1. 11 レアメタルの溶媒抽出分離 ファインケミカル, 18 (20)
- H. 1. 12 Solvent Extraction of Some Metal Ions with AlkylcarbonylSubstituted N-Phenylhydroxylamines Analytical Sciences, 5 (6)
- H. 2. 12 Solvent Extraction of Lanthanoids(III) with N-AlkylcarbonylSubstituted N-Phenylhydroxylamines Analytical Sciences, 6 (6)
- 印刷中 Extraction and Separation of Metal Ions with N-Alkylcarbonyl-N-phenylhydroxylamines Proceedings of International Solvent Extraction Conference, 1990 (ISEC'90)

技術指導

- 三菱化成(株) フェニルヒドロキサム酸誘導体による希土類元素の溶媒抽出 H. 1. 8. 1 ~ 2. 3. 31

特許申請

- ヒドロキシルアミン誘導体, 金属イオンキレート剤および金属イオンの溶媒抽出分離方法 H. 1. 8 (出願番号 1-208612)

報道関係

- 北海道新聞 研究室NOW レアメタルの湿式製錬 H. 1. 3. 11
- 化学工業日報 レアメタルを効率分離 北開試が抽出剤開発 H. 1. 5. 10
- 化学技術誌MOL レアメタルを高効率で分離する 新規抽出剤を開発 H. 1. 11

Abstract

The efficient recovery of rare metal has become increasingly important as the demands of the metals for modern industries such as electronics and fine ceramics are grown up. New metal-winning technology has begun to focus on the use of solvent extraction and chelating resins on a hydrometallurgical process scale. However, the success of solvent extraction process is dependent principally on the extracting reagents.

In this project, we synthesized a series of N-alkylcarbonyl substituted N-phenylhydroxylamines (R-PHAs) as new extracting reagents (extractants) of various rare metals important in modern industries. The present report describes the synthesis and properties of these new R-PHAs and the extraction equilibria of several divalent and trivalent metal ions and lanthanoid ions from aqueous solutions into carbon tetrachloride with these reagents. The effect of the substituent on the extractivity and selectivity of metal ions are also discussed.

1. Synthesis and properties of new extractants

Over 20 R-PHAs were synthesized newly in the present project. All the R-PHAs were prepared by the addition of appropriate carboxylic acid chlorides to N-phenylhydroxylamine in an ether solution in the presence of an aqueous suspension of sodium hydrogen carbonate at a temperature below 273 K. The products obtained were purified by recrystallization from an ether-hexane solution. The R-PHAs thus prepared were confirmed by melting-point measurements, elemental analyses, as well as measurements of their H-NMR, IR and MS. The solubilities of most of R-PHAs in water are very small and those in organic solvents such as toluene, carbon tetrachloride and methanol are very large. For example, the solubility of HD-PHA in Solvesso, one of commercial industrial organic solvent, is over 60 %. This large solubility of R-PHAs in organic solvents is convenient to apply these new extractants to hydrometallurgical process of various rare metals where high concentration of extractants is a necessary condition.

2. Extraction and separation various rare metals

The extraction equilibria of copper (II), cobalt (II), nickel (II), zinc (II) and lead (II) with C₆-PHA and C₈-PHA from aqueous solutions into carbon tetrachloride were studied. The extracted species CuL₂, CoL₂, PbL₂, NiL₂(HL) and ZnL₂(HL) were found for both the extractants, where HL represents the extractants. The extraction constants for these chelates were evaluated. The separation factor for a Co(II)/Ni(II) pair was varied considerably by changing the substituent of RPHAs.

The separation factors for Ga/Al and Ga/In pairs with C₈-PHA were found $10^{4.4}$ and $10^{4.1}$, respectively. These values are the same order of magnitude or better compared to those reported for other chelating extractants.

The results of the extraction of lanthanoid (III) ions with several R-PHAs showed that R-PHAs are suitable extractants for separation of lanthanoids each other from their mixtures. Especially, HD-PHA is the excellent for the separation of heavier lanthanoids. It is clarified that appropriate branching near the chelating functional group in the substituent will provide a good means for improving the selectivity of R-PHAs for the separation of lanthanoids.

北海道工業開発試験所報告

第53号

平成3年3月25日印刷

平成3年3月25日発行

発行所 工業技術院北海道工業開発試験所
札幌市豊平区月寒東2条17丁目2番1号

電話 011(851)0151

印刷所 有限会社アクトプリント
札幌市白石区菊水8条2丁目21番地

電話 011(814)1221

**REPORTS OF
THE GOVERNMENT INDUSTRIAL DEVELOPMENT
LABORATORY, HOKKAIDO**

No. 53 March 1991

**Extraction for Separation and Recovery
of Rare Metals**

Contents

Introduction	
Chapter 1 Rare metals, its use and problems	(1)
Chapter 2 Sparation of rare metals by solvent extraction	(4)
Chapter 3 Synthesis of new chelate extractants	(7)
Chapter 4 Distribution of N-alkylcarbonyl-N-phenylhydroxylamines between carbon tetrachloride and aqueous phase	(10)
Chapter 5 Extraction of divalent metal ions with alkylcarbonyl substituted N-phenylhydroxylamines	(13)
Chapter 6 Extraction of aluminum, gallium, indium and iron-(III) with alkylcarbonyl substituted N-phenylhydroxylamines	(18)
Chapter 7 Extraction and separation of lanthanoid ions with long chain alkyl substituted phenylhydroxylamines	(21)
Chapter 8 Flow-injection analysis of vanadium with N-hexanoyl-N- phenylhydroxylamine and Triton X-100	(25)
Conclusion	(29)

Published by

The Government Industrial Development Laboratory, Hokkaido
2 Jo 17 Chome, Tsukisamu-Higashi, Toyohira-ku, Sapporo, Japan