コバルト中の微量ニッケルの分離定量*

— 高分子量アミンによる抽出分離の応用 —

道野 鶴松, 中川 元吉, 和田 弘子**

高分子量のアミンによる溶媒抽出の研究として第3アミン, Amberlite XE-204 による鉄(III), コバルト, ニッケル, 銅, 亜鉛, マンガンの塩酸溶液からの抽出について実験した。水相の塩酸濃度と各金属の抽出率との関係は, トリ-*n*-オクチルアミンを用いた場合とほぼ同様であり, 鉄(III)は 2~10*N* 塩酸, 亜鉛は 2~6*N* 塩酸から定量的に抽出される。銅は 6*N* 塩酸, コバルトは 8*N* 塩酸から約 95% 抽出されるが, マンガンは 8*N* 塩酸から約 25% 抽出されるに過ぎない。ニッケルは塩酸溶液からはまったく抽出されない。Amberlite XE-204 またはトリ-*n*-オクチルアミンのキシレン溶液による塩酸溶液からの抽出でコバルトと微量ニッケルの分離に好結果が得られた。また, 高分子量アミンによる抽出と PAN による比色法を併用すれば, 金属コバルトやコバルト化合物中のニッケル (0.005~0.1%) がきわめて容易に定量できることが明らかとなった。

1 緒 言

金属コバルト, コバルト化合物中にはつねに微量のニッケルが含まれているが, その定量はかなり困難である。著者らは, さきに高分子量の液状アミンを用いて各種の金属の溶媒抽出について研究した結果, 第3アミン, トリ-*n*-オクチルアミンのキシレン溶液 (5 vol %) を用いて塩酸溶液から抽出すると, 水相の酸濃度を適当に調節するだけで亜鉛, コバルト, ニッケルまたは鉄, コバルト, ニッケルなどの相互分離ができることを報告した。本報では化学構造の異なった他の第3アミン, Amberlite XE-204 を入手したので, これを用いて鉄(III), コバルト, ニッケル, 銅, 亜鉛などの抽出について実験した。さらに高分子量のアミンによる溶媒抽出が微量不純物の定量に用いられるかどうかを検討する目的で, 数 mg のコバルトと数 μ g のニッケルの分離について実験し, 実試料として金属コバルト, コバルト試薬を用い, アミン抽出と PAN による比色法を併用して, そのなかの微量のニッケルの定量を行ない, 好結果が得られたのでここに報告する。

2 試薬と装置

2.1 試 薬

アミン溶液: Amberlite XE-204 は Rohm & Haas

* 高分子量アミンによるイオン交換抽出の研究 (第 11 報), 前報 日化, 82, 1042 (1961)

** 名古屋工業大学工業化学科: 名古屋市昭和区御器所町

Co. の商品名で, 下に示すような構造の第3アミンを主成分とする黄かっ色の粘りような液体である。その酸吸着量は 2.2~2.3 ミリ当量/ml, 比重は 0.84 であるといわれている。

Amberlite XE-204 の原液をキシレンに溶かし 5 vol % 溶液としたのち, 1*N* 塩酸と 1*N* 水酸化ナトリウム溶液で交互に数回振りまぜ, 水溶性の不純分を除いておく。アミン溶液は金属の抽出の前に 1*N* 塩酸と振ってアミンの塩酸塩溶液として用いる。また, アミン溶液の正確な濃度は遊離のアミン溶液 10 ml をメチルアルコール 50 ml に溶かし, ガラス電極 pH メーターを用いて 0.1 *N* 塩酸のメチルアルコール溶液で滴定して定めることができる。

トリ-*n*-オクチルアミン溶液は前報と同じものを用いた。

コバルト標準溶液: 試薬特級塩化コバルトを 8*N* 塩酸に溶かし, トリ-*n*-オクチルアミンの 5 vol % キシレン溶液で抽出し, 有機相に抽出されたコバルトを 1*N* 塩酸で逆抽出してニッケルを全く含まないコバルト溶液を調製し, キレート滴定で正確な濃度を定めたのち適当な濃度として用いた。

ニッケル, 鉄(III), 銅, 亜鉛, マンガンなどの溶液は適当な特級試薬を蒸留水に溶かしてつくった。

その他の試薬もすべて特級品を使用し, 蒸留水は硬質ガラス器で再蒸留して用いた。

2.2 装 置

吸光度の測定は 1 cm ガラスセルを用い, 日立分光光度計 GPO-2 型で行なった。

3 実験結果

3.1 Amberlite XE-204 による各金属の抽出

50 ml の分液ロートに上記の金属標準溶液 (金属として 100 μg) をとり, 必要量の濃塩酸を加え, 水で全容を 15 ml とする. 塩酸塩としたアミン溶液 15 ml を加えて 1 分間振りまぜ金属を抽出する. 2 液相を分離後水相の一部をとり, 残っている金属を定量する. また, 金属を抽出したアミン溶液は 0.5N 塩酸または 0.5N 硝酸で逆抽出し, その水相の一部をとり, 逆抽出された金属を定量する. 各金属の定量法はつぎのとおりである.

鉄 (III) はヒドロキシルアミンで還元後, ジピリジルで比色定量する. コバルトはオルトニトロソレゾルシンモノメチルエーテル, ニッケルは PAN, 銅はジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム, 亜鉛はジンコンで発色させて比色定量する.

Fig. 1 Extraction of metals with 5% xylene solution of Amberlite XE-204

各金属の抽出結果を Fig. 1 に示す. 各金属の抽出率と水相の塩酸濃度との関係は, さきに報告したトリ-*n*-オクチルアミンによる結果とほぼ同様であるが, XE-204 を用いた場合の方が抽出率がやや大きいようである. 鉄 (III) は 2~10N, 亜鉛は 2~6N 塩酸から定量的に抽出される. 銅は 6N 塩酸, コバルトは 8N 塩酸から最もよく抽出され, その抽出率はいずれも約 95% である. マンガンは 8N 塩酸から最もよく抽出されるが, その抽出率は 25% に過ぎない. ニッケルは塩酸の全濃度範囲にわたって全く抽出されない.

同一の直鎖アルキル基 3 個から成るトリ-*n*-オクチルアミンによる抽出結果と, さきに示したようにかなり複雑な構造のアルキル基を含み, しかも 3 個のアルキル基が同一でない Amberlite XE-204 を用いた場合の抽出

結果がほぼ同じであり, 塩酸溶液からの金属の抽出ではアミンの化学構造の影響がほとんどないことは興味あることと思われるが, この点についてはさらに検討したいと考えている.

なお, 抽出された銅, コバルトは 0.5N 塩酸, 鉄 (III) と亜鉛は 0.5N 硝酸で定量的に逆抽出される.

3.2 コバルト中の微量ニッケルの分離定量

PAN を用いてニッケルを比色定量する場合に, 共存するコバルトの妨害はピロリン酸ナトリウム溶液中で過ヨウ素酸カリウムで酸化し, コバルト (III) のピロリン酸化合物とする方法で除くことができる. しかし, この方法でマスクできるコバルトの量は 200 μg 程度であり, 金属コバルトなどのような多量のコバルト中のニッケルの定量にそのまま応用することはできない. 3.1 に述べたようにアミンによる抽出はコバルトとニッケルの分離法としてきわめてすぐれた方法であり, 8N 塩酸からの抽出で容易に分離できると思われるので, コバルト中の微量ニッケル (0.005~0.1%) の定量法として, あらかじめアミン抽出で大部分のコバルトを除いたのち, 残っているコバルトをピロリン酸ナトリウム-過ヨウ素酸カリウムでマスクし, PAN でニッケルを定量する方法を検討した.

操作法 100 ml の分液ロートに試料溶液 (Co 5~20 mg, Ni 5~20 μg) をとり, 水相の全容を 15 ml としたときの塩酸濃度が 8N になるようにする. アミン (塩酸塩) の 5% キシレン溶液 30 ml を加えて約 1 分間振りまぜコバルトを抽出する. このとき有機相はクロロコバルト錯イオンの青色を呈する. 2 液相を分離し, 水相に新しいアミン溶液 30 ml を加えて抽出を繰返す. 水相の一部をとり, 加熱して大部分の塩酸を追い出したのち, 酢酸ナトリウム溶液ではほぼ中性とし, 25% ピロリン酸ナトリウム溶液 2~4 ml と 1% 過ヨウ素酸カリウム溶液 2~4 ml を加え, 水浴上で数分間加熱しコバルトを酸化したのち, pH 5~6 の 0.2M 酢酸-酢酸ナトリウム緩衝溶液 5 ml を加え, 80~90°C に 5 分間加熱し, 過剰の過ヨウ素酸カリウムを分解する. 0.1% PAN アルコール溶液 0.5 ml を加えて数分間水浴上で加熱し, 生成したニッケル-PAN 錯体をクロロホルム 10 ml で抽出する. クロロホルム相を 0.01M EDTA 溶液, つぎに pH 3~4 の酢酸-酢酸ナトリウム溶液で洗い, 試薬より混入してくる銅や亜鉛などの PAN 錯体をふりもどし, クロロホルムを対照として 570 m μ の吸光度を測定し, ニッケルを定量する.

Table I に示したように 2 回の抽出後に水相に残っ

Table I Separation of Co and Ni

Co taken (mg)	Ni taken (μ g)	Co found in aqueous phase (μ g)	Ni found in aqueous phase (μ g)
10	—	40	—
10	—	32	—
20	—	75	—
5	5	—	5.2
10	10	—	9.7, 10.5
20	15	—	15.4, 15.2

ているコバルトの量は 30~100 μ g 程度であり、ピロリン酸ナトリウム-過ヨウ素酸カリウムを用いる方法で完全にマスクすることができる。また、多量のコバルトを抽出除去した後の水相にニッケルは定量的に残っていることが確かめられた。

つぎに普通コバルト中に含まれている金属として鉄、クロム、マンガン、銅、亜鉛およびカドミウムなどの影響について検討した。鉄、銅、亜鉛、カドミウムなどはアミンでコバルトとともに抽出され、マンガン、クロムは大部分がニッケルとともに水相に残ると考えられるが、マンガン、クロムなどは PAN によるニッケルの定量を妨害しない。各金属 50~600 μ g を加えた合成試料について実験した結果は Table II に示すとおりである。

Table II Effects of diverse ions

Sample								Ni found (μ g)
Co (mg)	Ni (μ g)	Zn (μ g)	Cd (μ g)	Cu (μ g)	Fe (μ g)	Mn (μ g)	Cr (μ g)	
6.5	0	125	50	100	600	100	100	0.2
6.5	10	125	50	100	600	100	100	10.5†, 9.9
10.0	15	—	—	100	600	50	50	15.3

† tri-*n*-octylamine is used

Table III Determination of Ni in reagents Co

Sample taken(mg)	Ni found(μ g)	Ni(%)
CoSO ₄ ·7H ₂ O	9.8	0.06
CoCl ₂ ·6H ₂ O	9.6	0.07
Co Metal	10.1	0.12

り、アミン抽出と PAN による比色法の組合わせで、コバルト中の微量ニッケルをきわめて迅速に定量できることを知った。

なお、コバルトの抽出には XE-204, トリ-*n*-オクチルアミン溶液のいずれを用いてもよいが、コバルトの抽出率は XE-204 がやや大きく、相分離性はトリ-*n*-オクチルアミンがすぐれているようである。

実験試料として試薬特級硫酸コバルト、塩化コバルト、金属コバルト中のニッケルを定量したところ、Table III に示すような値が得られた。

(昭和 36 年 4 月, 日本化学会第 14 年会講演)

☆

Separation and determination of trace of nickel in cobalt. (Application of the solvent extraction with high molecular weight amines.) Tsurumatsu DŌNO, Genkichi NAKAGAWA and Hiroko WADA (Nagoya Institute of Technology)

A method for the determination of trace of Ni in metallic cobalt and/or cobalt compounds was developed. The bulk of Co and other interfering metals were removed by means of solvent extraction with high molecular weight amines such as Amberlite XE-204 or tri-*n*-octylamine.

The remaining Ni in aqueous phase was determined by colorimetry using 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol. The percent extractions of metals such as Mn(II), Fe(III), Co, Ni, Cu and Zn from solutions of various concentrations of hydrochloric acid with a 5% solution of Amberlite XE-204 in xylene were shown in Fig. 1. Quantitative extraction was obtained for Fe(III) from 2~10*N* and for Zn from 2~6*N* HCl.

Cu and Co were extracted in *ca.* 95% yield from 6*N* and 8*N* HCl solutions respectively. Mn(II) was extracted only in 25% yield even at its maximum. Ni was not extracted from HCl solution of any concentration. If the extraction was carried out from 8*N* HCl solutions, two successive extractions were sufficient to separate a large amount of Co from Ni (as shown in Table I). The effects of diverse metals were summarized in Table II. Interferences by Fe, Cu and Zn could be removed by amine extraction, and Cr and Mn did not interfere with the colorimetric determination. 0.005~0.1% Ni was successfully determined. (Received Jan. 10, 1962)