ノ ー ト

デスフェリオキサミン B を用いる数種の高原子価 金属イオンの均一液-液抽出法

高橋 敦史*, 山口 仁志**, 五十嵐淑郎^{®*}

Homogeneous liquid-liquid extraction method for some kinds of high-valence metal ions using desferrioxamine B

Atsushi TAKAHASHI*, Hitoshi YAMAGUCHI** and Shukuro IGARASHI*

*Department of Materials Science, Faculty of Engineering, Ibaraki University, 4-12-1, Nakanarusawa, Hitachi-shi, Ibaraki 316

**National Research Institute for Metals, 1-2-1, Sengen, Tsukuba-shi, Ibaraki 305

(Received 1 July 1996, Accepted 25 September 1996)

A homogeneous liquid-liquid extraction method of high-valence metal ions using desferrioxamine B (DFB) was studied. In a strongly acidic aqueous solution, DFB reacts and forms a 1:1 complex with Ti(IV), Zr(IV), V(V), Nb(V), Ta(V), Mo(VI) and W(VI) at room temperature. These metal-chelates were concentrated by a homogeneous liquid-liquid extraction method using perfluorooctanoic acid (HPFOA). Under the experimental conditions $[\text{HPFOA}]_{\text{T}} = 6.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$; $[\text{HCl}]_{\text{T}} = 0.72 \text{ mol dm}^{-3}$; $[\text{acetone}]_{\text{T}} = 2.0 \text{ vol\%}$ the volume of the sedimented phase was about 0.1 cm^3 (500-fold concentration) and the extraction percentage of Ti(IV)-, Zr(IV)-, V(V)-, Nb(V)- and Ta(V)-chelates in the extraction procedure were 83~98%. The concentration of metal ions in the sedimented phase was determined by X-ray fluorescence spectroscopy. The calibration curves of Ti(IV), Zr(IV), V(V), Nb(V) and Ta(V) were linear over the concentration range of the metal ions up to $2.0 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$. The relative standard deviation was below approximately 6% (5 determinations). The detection limits ($S/N=3$) were at $10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}$ levels, respectively. This method was applied to the simultaneous determination of Ti(IV), Zr(IV) and V(V) in a synthetic sample with satisfactory results.

Keywords : homogeneous liquid-liquid extraction method; high-valence metal ions; desferrioxamine B; X-ray fluorescence spectroscopy; preconcentration.

1 緒 言

均一液-液抽出法は、均一溶液からある種の相分離現象を利用して、目的溶質を析出相中に抽出する方法であ

る¹⁾²⁾。最近、著者らはフッ素系界面活性剤であるペルフルオロオクタン酸 (HPFOA) と微量の水溶性有機溶媒を含む水溶液に酸を添加し、pH を 1.0 以下にすると、水に不溶な微小体積の液体相が析出する現象を見だし、この現象に基づく新しい均一液-液抽出法を開発した³⁾。本研究では、この均一液-液抽出法が高い濃縮倍率と操作の簡便性を有すること、又相分離条件が強酸性であることに着目した。一方、シデロホア類の一つで

* 茨城大学工学部物質工学科: 316 茨城県日立市中成沢町 4-12-1

** 科学技術庁金属材料技術研究所: 305 茨城県つくば市千現 1-2-1

あるデスフェリオキサミン B (DFB) が強酸性条件下で Ti(IV), V(V) 及び Mo(VI) の各金属イオンと選択的かつ迅速に有色錯体を形成することが報告されている⁴⁾。本研究の目的は、これらの知見に基づき DFB を用いる水溶液中の高原子価金属イオンの均一液-液抽出法を開発することにある。更に本研究では、本法の機器分析法における前濃縮としての可能性について検討した。本法は、得られる析出相の体積が μl ~数百 μl レベルとごく微小であることから、機器分析法としては ICP 発光分析法や原子吸光法と比較して、微小体積の試料に対して有効な蛍光 X 線分析 (XRF) 法へ応用した。

2 実 験

2・1 装 置

蛍光 X 線分析装置は理学電機製 System 3270E 蛍光 X 線分析装置を使用した。X 線管球はロジウム対陰極管球を用い、管電圧及び管電流は 50 kV-50 mA で使用した。分光結晶は LiF (200) を用い、X 線照射範囲は 15 mm ϕ で測定を行った。各金属の測定ピーク角度 (2θ) はそれぞれ Ti が 86.150°, Zr が 22.580°, V が 76.955°, Nb が 21.435°, Ta が 44.455° であった。蛍光 X 線分析用汚紙は理学電機製を、ICP 発光分析装置は日本ジャーレルアッシュ製 ICAP-575 を、遠心分離機はトミー製 LC-100 を、分光光度計は日立製作所製 200-20 型ダブルビーム分光光度計 (1 cm セル付き) を、真空乾燥器は三田村理研製電気恒温真空乾燥器を、マイクロシリンジはハミルトン製マイクロシリンジ (0.1 cm^3 及び 0.01 cm^3) を使用した。恒温槽は小松エレクトロニクス製クールニクス CTE-42A に水を循環させ、水温を 25°C ($\pm 0.1^\circ\text{C}$) に保って使用した。

2・2 試 薬

$1.0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ DFB 水溶液は日本チバガイギー製の医療用鉄排せつ剤 (メシル酸 DFB 製剤) 0.162 g を水に溶解し、25 cm^3 とした。以下、DFB 水溶液はこの標準溶液を水で希釈して用いた。各金属イオン標準溶液は和光純薬製原子吸光分析用標準溶液 (1000 ppm) を水で希釈して用いた。 0.1 mol dm^{-3} HPFOA 水溶液はダイキン製 HPFOA 10.35 g に 1.0 mol dm^{-3} 水酸化リチウム水溶液を加えて中和し、水で 250 cm^3 とした。そのほか、特に断らない限り、水は再蒸留水、試薬はすべて市販特級品をそのまま用いた。

2・3 定量操作

50 cm^3 スクリュー管に試料溶液 40 cm^3 を採り、水 2

cm^3 を加えて 42 cm^3 とする。これに $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ DFB 水溶液 1 cm^3 、濃塩酸 3 cm^3 を加え、25°C で 5 分間静置した後、アセトン 1 cm^3 、 0.1 mol dm^{-3} HPFOA 水溶液 3 cm^3 を加え、1500 rpm で 10 分間遠心分離を行う (析出相: 0.1 cm^3)。その後、析出相をマイクロシリンジを用いて蛍光 X 線分析用汚紙に採取し、70°C に加熱しながら 15 分間真空乾燥を行う。水分、アセトン及び HPFOA を除去した後、XRF 法により各金属の蛍光 X 線強度を測定する。

3 結果及び考察

3・1 均一液-液抽出法

水溶性有機溶媒の選択: 8 種類の水溶性有機溶媒、メタノール、エタノール、アセトン、アセトニトリル、ジメチルスルホキシド (DMSO)、ジメチルホルムアミド (DMF)、テトラヒドロフラン (THF) 及び 1,4-ジオキサンについて、本法に適合する水溶性有機溶媒の検討を行った。金属イオンには V(V) を用い、濃縮分離後の水相の 485 nm [V(V)-DFB 錯体: $\epsilon = 3.15 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$] における吸光度を測定することにより、抽出率を求めた。なお、分配比 D 、体積比 V 及び抽出率 E は以下のように定義される。

$$D = C_p / C_w (C_w, C_p: \text{水相及び析出相の溶質濃度})$$

$$V = V_w / V_p (V_w, V_p: \text{水相及び析出相の体積})$$

$$E = 100D / (D + V)$$

水溶性有機溶媒として、メタノール、エタノール、アセトニトリル及び 1,4-ジオキサンを用いた場合、液相は析出せず HPFOA の針状結晶が析出した。又、液相が析出した他の 4 種類の水溶性有機溶媒のうち、DMSO を用いた場合の抽出率が 90.5% ($V=327$, $\log D=3.50$) と最も高く、アセトンは抽出率が 85.8% ($V=500$, $\log D=3.48$)、DMF は抽出率が 33.4% ($V=331$, $\log D=2.22$)、HF は抽出率が 19.0% ($V=333$, $\log D=1.89$) であった。しかし、XRF 法により金属イオンの定量を行う際、試料中の水分及び水溶性有機溶媒をあらかじめ除去しておく必要があるため、本法では沸点が低く比較的高い抽出率が得られたアセトンを水溶性有機溶媒として選択した。

析出相の体積: 析出相の体積は、溶質の濃縮倍率を決定する重要なパラメーターである。従って、析出相の体積について、HPFOA 濃度及びアセトン濃度を変化させて検討を行った。析出相体積は HPFOA 濃度に比例して増加した。又、HPFOA 濃度が $2.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ のとき析出相体積は 10^{-3} cm^3 (1 μl) であり、この実験

点での体積比から得られる濃縮倍率は5万倍であった。しかし、本法では析出相体積が操作上取り扱いの容易なおよそ 0.1 cm^3 となる HPFOA 濃度 $6.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ を決定した。又、アセトン濃度と析出相体積との関係を検討した。アセトン濃度が 1.5 vol% 以下では HPFOA の針状結晶が析出した。アセトン濃度が 2~30 vol% の範囲では、析出相中のアセトン含有量の増加に起因する析出相体積の増加が観測された³⁾。又、アセトン濃度が 30 vol% 以上になると、水相のアセトン濃度の増加により析出相体積の減少が認められた。これは、HPFOA の水相への溶解度の増加によるものと考えられる。更に 40 vol% 以上では完全な均一溶液となった。

3・2 金属イオンと DFB との錯形成反応

DFB は 57 種類の金属イオンと、pH 0.5 以下の強酸性条件下で錯形成反応が既に検討されており、これらの中で Ti(IV)、V(V) 及び Mo(VI) が DFB と選択的に組成比 1:1 の有色錯体を形成することが報告されている⁴⁾。著者らはこれら 3 種類の金属イオン及び、Al(III)、U(II) をはじめとする有色錯体を形成しないほかの 30 種類の金属イオン {Li(I), Na(I), K(I), Mg(II), Ca(II), Ba(II), Sc(III), Zr(IV), Nb(V), Ta(V), W(VI), Mn(II), Fe(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), Pd(II), Pt(II), Cu(II), Ag(I), Zn(II), Cd(II), Hg(II), Al(III), Ga(III), Si(IV), Ge(IV), Sn(II), Pb(II), Sb(III)} について、錯形成反応と均一液-液抽出を行い、その後水相の金属イオン濃度を測定することによって、錯体の形成の有無を検討した。なお、この際、金属イオンは単独では抽出されず、錯体を形成してはじめて抽出されることを確認している。その結果、Fe(III)、Ti(IV)、Zr(IV)、V(V)、Nb(V)、Ta(V)、Mo(VI)、W(VI) の各金属イオンが錯体を形成し抽出された。又、この実験を利用したモル比法に基づき、これらの金属イオンが DFB と組成比 1:1 の錯体を形成していることを確認した。

3・3 金属錯体の抽出率についての検討

各金属錯体の抽出率、塩酸濃度及びアセトン濃度についての検討を行った。なお、各金属錯体の抽出率はそれぞれ濃縮分離を行った後、ICP 発光分析法により水相の金属イオン濃度を測定して求めた。

各金属イオンの抽出：各金属錯体の抽出率はそれぞれ、Fe(III) 錯体が 11.1%、Ti(IV) 錯体が 92.4%、Zr(IV) 錯体が 83.4%、V(V) 錯体が 85.8%、Nb(V) 錯体が 93.9%、Ta(V) 錯体が 98.6%、Mo(VI) 錯体が

Fig. 1 Relationship between total concentration of HCl and extraction percentage of metal-chelates

[HPFOA]_T = $6.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$; [acetone]_T = 2.0 vol%; [metal]_T = $1.8 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$; [DFB]_T = $2.0 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$. ●: Ti(IV); ○: Zr(IV); ■: V(V); □: Nb(V); ◆: Ta(V); ◇: Mo(VI); ▲: W(VI).

55.0%, W(VI) 錯体が 60.2% であった。Fe(III) はシュウ酸 ($1.0 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$) を共存させることによりマスキングされた。又、抽出が確認されたそれぞれの金属イオンに対し、抽出されなかった金属イオンをそれぞれ 100 倍過剰で同時に共存させ、抽出を行ったところ、これらの共存金属イオンは目的金属イオンの抽出に影響を与えなかった。

塩酸濃度の抽出率への影響：塩酸濃度と各金属錯体の抽出率との関係について検討した (Fig. 1)。塩酸濃度が 0.72 mol dm^{-3} までの範囲では、Mo(VI) と W(VI) 錯体の抽出率の増加が観測された。又、塩酸濃度が 0.72 mol dm^{-3} 以上では、Zr(IV) と V(V) 錯体は錯体の安定度に関因すると思われる抽出率の減少が確認された。従って、以後は塩酸濃度を 0.72 mol dm^{-3} とした。

アセトン濃度の抽出率への影響：アセトン濃度と各金属錯体の抽出率との関係について検討した (Fig. 2)。各金属錯体ともアセトン濃度の増加に伴い抽出率が大きく減少した。前述したようにアセトン濃度が増加すると析出相のアセトン含有量は増加する。このため析出相により疎水的になり、親水性の高い DFB 錯体は抽出され難くなったものと考えられる。従って、以後は高い抽出率が得られたアセトン濃度 2 vol% の条件を選択した。

Fig. 2 Relationship between total concentration of acetone and extraction percentage of metal-chelates
 $[\text{HPFOA}]_{\text{T}} = 6.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$; $[\text{HCl}]_{\text{T}} = 0.72 \text{ mol dm}^{-3}$; $[\text{metal}]_{\text{T}} = 1.8 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$; $[\text{DFB}]_{\text{T}} = 2.0 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$.
 ●: Ti(IV); ○: Zr(IV); ■: Nb(V); □: Ta(V); ◇: Mo(VI); ▲: W(VI)

4 XRF 法による高原子価金属イオンの定量

XRF 法における前濃縮としての検討: 2・3 節の定量操作を用いたときの各金属イオンの検量線の直線範囲, 検量線中央値における相対標準偏差 (5 回測定) 及び検出限界 ($S/N=3$) をまとめて Table 1 に示す. 各金属イオンとも検量線の相関係数は 0.99 以上, 検量線中央値における相対標準偏差はおよそ 6% 以下と, 良好な結果が得られた.

合成試料中の高原子価金属イオンの定量: Al-Cu 系合金の一つである 2219 合金⁵⁾を想定した試料を調製し, この中に微量に含有されている Ti(IV), Zr(IV) 及び V(V) の定量を行った. 2219 合金の組成及び定量結果を Table 2 に示す. 本法による定量結果は, 調製した合成試料中の Ti(IV), Zr(IV) 及び V(V) の組成とよく一致した.

5 結 語

本研究においてフッ素系界面活性剤を用いる均一液-液抽出法が, 金属イオンの高倍率濃縮分離法として有効であることが分かった. 更に, 本法の XRF 法への応用の可能性が示された. 又, シデロホア類の一つである

Table 1 Linear range of calibration curve, relative standard deviation and detection limit ($S/N=3$)

Metal ion	Range/ mol dm ⁻³	RSD, % [†]	d.l./ mol dm ⁻³
Ti(IV)	0~ 2.0×10^{-6}	6.01	6.82×10^{-8}
Zr(IV)	0~ 2.0×10^{-6}	4.56	1.21×10^{-8}
V(V)	0~ 2.0×10^{-6}	5.89	6.56×10^{-8}
Nb(V)	0~ 2.0×10^{-6}	5.07	1.04×10^{-8}
Ta(V)	0~ 2.0×10^{-6}	2.53	1.68×10^{-8}

[†] $[\text{metal}]_{\text{T}} = 1.0 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$, 5 determinations

Table 2 Composition of synthetic sample and its analytical value

Composition, wt%		Analysis, wt% [†]	
Al	92.58	—	—
Si	0.10	—	—
Fe	0.20	—	—
Cu	6.30	—	—
Mn	0.30	—	—
Mg	0.02	—	—
Zn	0.10	—	—
Ti	0.10	Ti	0.10 ± 0.01
Zr	0.20	Zr	0.22 ± 0.01
V	0.10	V	0.10 ± 0.01

[†] Average values for 5 determinations

DFB の抽出用キレート試薬としての新たな可能性が見いだされた. 以上得られた知見は, 今後高原子価金属イオンを含有する広範囲な実試料に対して濃縮分離法あるいは計測法を開発する上で寄与するものと期待される.

本研究の一部は, 平成 8 年度文部省科学研究費補助金 [基盤研究 (c)] 及び平成 8 年度日本原子力研究所黎明研究助成金によった. ここに付記して謝意を表する.

(1996 年 5 月, 第 57 回分析化学)
 討論会において一部発表

文 献

- 1) 村田勝夫, 池田重良: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **18**, 1137 (1969).
- 2) 五十嵐淑郎, 荒井貴史, 川上貴教: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **43**, 1183 (1994).
- 3) S. Igarashi, T. Yotsuyanagi: *Mikrochim. Acta*, **106**, 37 (1992).
- 4) 五十嵐淑郎, 吉田和実, 四ツ柳隆夫: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **40**, 571 (1991).
- 5) JIS H 4140, アルミニウム及びアルミニウム合金鍛造品 (1988).