鉄鋼中の稀土金属の分離法*

後藤 秀弘** 武山 主郎** 須藤 恵美子**

Hidehiro Goto, Shuro Takeyama and Emiko Sudô: Separation of Rare Earth Elements in Iron and Steel. Recently Mischmetall is often used to manufacture high-alloy steels. This technique requires the establishment of adequate methods of chemical analysis for the rare earth elements in iron and steel. In the present paper a method was introduced which is superior in simplicity, rapidity and accuracy than those ever used in this field. In these methods, rare earth elements were isolated from the many coexisting metals by one of the following three methods. (1) The principal constituent, iron, was extracted by methyl-isobutylketone, then the remaining Fe and Cr were separated by electrolysis and next the rare earth elements were separated by precipitation as fluorides. (2) For the sample containing tungsten, the precipitated WO_3 was redissolved in ammonia water and adding HF, the rare earth elements were regained as fluorides. (3) The sample was dissolved in perchloric acid and hydrofluoric acid, and the rare earth elements were separated directly as fluorides.

(Received December 16, 1958)

I. 緒 言

最近高級鋼特に高級特殊鋼の製造にミッシュメタルの使用が試みられ、その鋼中残存量が問題となつている。鋼中の稀土類元素の分析法には種々報告があるが、それらを踏襲すると操作が複雑で欠点も多いから新しい分析法を工夫した。これを第1報で報告する。従来の方法では鉄鋼中の稀土は多量の鉄より分離した後各元素を分離定量した。

最近の進歩の一つとして熱中性子による活性化分析法などがあるがこれは実用し難い。イオン交換樹脂を用いる方法もよく報告されているが、しかし稀土元素個々の分離には都合がよいがイオン交換樹脂の種類などにより異なる結果を得ることになるから一応樹脂を使用しないこととし分析法を考案した。

普通の方法では大部分の Fe, Cr, および Mn を除去した後に稀土元素を沈澱分離するのであるが⁽¹⁾、この大部分の Fe などを除くには当研究室で報告⁽²⁾したメチルイソブチルケトンを使用することとし、さらに残つた Fe や Cr などは Hg 陰極電解法で除くことを試みた。次に稀土元素の沈澱分離法にも二三あるが弗化物として酸性溶液から沈澱分離することとした。シュウ酸塩法や H_2O_2 を使用する方法よりは弗化物が優れていると考えられる。

また W を含有する試料においては稀土の一部が WO_3 に吸着されて低い結果を示すから WO_3 中の稀土を回収をする必要があり、生成した WO_3 の沈澱を NH_4OH に溶解し弗酸を加えその中の稀土を弗化物として取り出す操作を行つた。このことからさらに迅速に操作する目的で直接に試料を $HClO_4$ および HF に溶解し、同時に稀土を弗化物として沈澱させることを試みて満足な結果を得たのでこゝに報告する。なお分離された稀土の分析は弗化物を灼いて酸

化物とし、全稀土元素の酸化物を定量し、これを H_2SO_4 に溶解し Ce は当研究室で報告した⁽³⁾メチレンブルー法により光度法で定量し、また La は当所で報告する予定の炎光分光法で定量した。第1報においてはその定量値のみを示し、第2報においてはその定量法について述べる。

II. 主成分金属の除去

1. 試薬および器具

Ce 標準溶液: $Ce(NO_3)_3$ 3 g を少量の水および HNO_3 に溶解して 1 L とし 0.5 N の HNO_3 溶液とした。Ce の標定は H_2SO_4 酸性で $AgNO_3-K_2S_2O_8$ で酸化後 N/10 Fe^{2+} 標準液を加え過剰の Fe^{2+} を N/10 $KMnO_4$ で滴定した (0.987 mg Ce/mL)。

Cr 溶液: 金属 Cr 2.5 g を HCl に溶解し $HClO_4$ にて白煙とし、水で 250 mL とする (10mg Cr/mL)。

W 溶液: $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ 4.4837 g を水に溶解後 250 mL とする (9.91 mg W/mL)。

メチルイソブチルケトン: 化学用一級品

$HClO_4$: 60%

HCl : 比重 1.2

電解鉄:

水銀陰極電解装置: 水銀

分液ロート, ポリエチレン製ビーカー, ロート。

2. メチルイソブチルケトンによる抽出

Fe の抽出には種々の有機溶剤が考えられるが、当研究室で報告した⁽³⁾メチルイソブチルケトンを用いる方法が一番便利なので、この方法を用いて Fe その他の抽出を行つた。Fe³⁺ は濃度 5.5~8 N の HCl で最もよく抽出され 99.9% の抽出が可能であるが 9 N 以上では分離が困難となる。またこの HCl 溶液に $HClO_4$, H_2SO_4 または HNO_3 を添加しても抽出には何等の妨害をあたえない。Cr⁶⁺ は 5~9 N の HCl により約 80% 程度まで抽出され

(3) 後藤, 柿田: 日化誌, 79(1958), 1524.

** 東北大学金属材料研究所

* 鉄鋼中の稀土金属の分離定量法(第1報)

(1) H. Krapp: *Bestimmung der Seltenen Erden in Stahl*, Arch. Eisenhütt., 27(1956), 103.

(2) 後藤, 柿田: 日化誌, 79(1958), 1513.

るが、8N 以上では Cr^{6+} の還元がはやくなるためかえつて抽出はよく行われない。 HClO_4 の添加は何等妨害しない。

なお HCl 溶液における種々の金属の抽出の状態は **Table 1** に示す。ただしこれは大体の傾向である。

Table 1 Classification of elements by extraction with methyl isobutylketone.

Elements extractable	Fe^{3+} Se^{4+} Mo^{6+}	Sb^{5+} Te^{4+} Mn^{7+}	Sb^{3+} Ge^{4+}	As^{5+} Cr^{6+}	As^{3+} V^{5+}	Sn^{4+}
Elements unextractable	Fe^{2+} Li Sr W Hg Th	Sn^{2+} Na Ba Co Pb U	Cr^{2+} K Ti Ni P	Mn^{2+} Rb Zr Cu Bi La	V^{4+} Be R Ag Ce	Ca Al Ta Cd Pr

Fe^{3+} 0.1 g に Ce を加えこれに 6 N の HCl 溶液を加え全量を 10 mL としてメチルイソブチルケトンに 10 mL 加え分液ロート中で約 1 min 間振盪抽出し、酸溶液をとりこれについて分液後メチレン青法により Ce を定量した結果を **Table 2** に示す。

Table 2 Recovery of cerium from the acid solution after extraction.

Added Ce	Found Ce	Error
r	r	r
80	79 80	-1 0
160	158 159	-2 -1
240	240 237	0 -3

Table 2 に示すように Fe の抽出によつて添加した Ce は殆んど失われないことが明らかになった。

3. メチルイソブチルケトンによる抽出-水銀陰極電解

メチルイソブチルケトン抽出によつて 6 N HCl , 3 N HClO_4 溶液から Fe^{3+} 及び Cr^{6+} の大部分を除去出来るが、抽出されずに残つた少量の Fe や Cr が稀土の定量値に誤差をあたえることが考えられるのでさらに水銀陰極電解によつてこれらを完全に除去しなければならない。この Fe や Cr などを完全に除去する操作によつて稀土の損失がおこるかどうかを知るために稀土の代表として Ce について次の実験を行った。

Ce 4.935 mg を HCl 6 N, HClO_4 3 N の濃度でメチルイソブチルケトン抽出を行つた後發液を分離して HNO_3 を加え加熱煮沸し、 HClO_4 白煙として有機物を分解した。冷後水で希釈し水銀陰極電解槽に移して約 50 mL とし 5~7 amp. で 2 hr 電解した。電解終了後溶液は 250 mL のメスフラスコに移し 25 mL を分取し、1 N H_2SO_4 溶液で AgNO_3 - $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 法により Ce^{3+} を Ce^{4+} に酸化しメスフラスコに移し 100 mL とした。この溶液 10 mL を分取しメチレン青-ベンゼン抽出法により Ce を定量して得られた結果を **Table 3** に示す。

次に Fe 1 g, および Ce 4.935 mg を含む溶液および Fe

1 g, Ce 4.935 mg, Cr 20 mg を含む溶液について前と同様に処理して Ce を定量した結果をそれぞれ **Table 4** および **Table 5** に示す。

Table 3 Recovery of cerium from the solution after extraction and electrolysis.

Added Ce	Found Ce	Error
(mg)	(mg)	(mg)
4.94	4.96 4.94 4.98 4.90	+0.02 ± 0 +0.04 -0.04

Table 4 Recovery of cerium from the solution after extraction and electrolysis.

Added Ce	Found Ce	Error
(mg)	(mg)	(mg)
4.94	4.98 4.92 4.94 4.95	+0.05 -0.02 ± 0 +0.01

(The solution contains Fe 1g and Ce)

Table 5 Recovery of cerium from the solution after extraction and electrolysis.

Added Ce	Found Ce	Error
(mg)	(mg)	(mg)
4.94	4.90 4.93 4.53 4.90	-0.04 -0.01 -0.41 -0.04

(The solution contains Fe 1g, Cr 20 mg and Ce)

Table 3~5 に示された如くメチルイソブチルケトン抽出及び水銀陰極電解による Fe および Cr の除去操作によつて Ce は損失することなく完全に溶液に残ることを認めた。

しかしながら W を共存する場合には操作中に生成した WO_3 の沈澱の中に Ce の一部が吸着されて低い値となる (**Table 6**) ため WO_3 の中より Ce を回収しなければならず、操作が煩雑となり、また Ce の完全回収も困難であるため別の分離法を採ることとした。W を含有する場合の結果を **Table 6** に示す。

Table 6 Recovery of cerium from the solution after extraction and electrolysis.

Added Ce	Found Ce	Error
(mg)	(mg)	(mg)
4.94	4.80 4.80 4.55	-0.14 -0.14 -0.39

(The solution contains Fe 1g, Cr 20 mg, W 14.87mg and Ce)

III. 弗化物として稀土の分離について

メチルイソブチルケトン抽出および水銀陰極電解によつて Fe や Cr などを完全に除去した酸性溶液から稀土類を弗化物として沈澱分離する場合に HClO_4 酸性で HF により完全に沈澱させる条件を求めため Ce の一定量を取り HClO_4 および HF 添加量の影響について検討した。

1. HClO_4 添加量による影響

Ce 4.935 mg をとり HClO_4 の種々の量を加えた後 HF (46%) 10 mL を加え全量 100 mL として Ce を沈澱させた。生成した沈澱は濾別し水洗後白金坩堝中で灰化する。次に H_2SO_4 (1:1) 2 mL で溶解した後一定容に稀釈しその一部を取り $\text{AgNO}_3\text{-K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 法で酸化した後その吸光度を測定して Ce の量を求めた。その結果を Table 7

Table 7 Effect of perchloric acid added.

Added HClO_4 (mL)	Absorbance*	Found Ce (mg)	Error (mg)
0	0.330	4.80	-0.14
0.5	0.323	4.70	-0.24
1.0	0.322	4.69	-0.25
2.0	0.323	4.70	-0.24
2.5	0.327	4.77	-0.17
5.0	0.317	4.60	-0.34
10.0	0.327	4.77	-0.16
15.0	0.328	4.78	-0.16
20.0	0.332	4.83	-0.10
25.0	0.332	4.83	-0.10
30.0	0.323	4.70	-0.24

(Ce 4.94mg, HF 10mL total volume 100mL)

*Sample was diluted to 100mL and 5mL aliquot of this solution was measured.

に示す。表示の如く HClO_4 の添加量は 20~25 mL が適当と思われる。

2. HF 添加量による影響

次に Ce 4.935 mg をとり HClO_4 20 mL を加え HF の添加量を変え全量を 100 mL とした後、前と同様に操作して Ce の量を求めた、その結果を Table 8 に示す。表

Table 8 Effect of hydrofluoric acid added.

Added HF (mL)	Absorbance*	Found Ce (mg)	Error (mg)
0.5	0.230	3.33	-1.61
1.0	0.219	3.17	-1.77
3.0	0.322	4.69	-0.25
5.0	0.325	4.73	-0.21
7.0	0.330	4.80	-0.14
10.0	0.338	4.90	-0.04
15.0	0.329	4.79	-0.15
20.0	0.334	4.85	-0.09

(Ce 4.94 mg, HClO_4 20mL. Total volume 100mL)

*Sample was diluted to 100mL and 5mL aliquot of this solution was measured.

示のように Ce 5 mg までは HF 10 mL 以上の添加が必要であった。

以上の実験より Ce を弗化物として完全に沈澱させるためには全量 100 mL 中の HClO_4 の量は 20~25 mL, HF の量は 10 mL 以上の添加が必要である。

3. メチルイソブチルケトン抽出-HF 沈澱分離法

Table 9 Determination of cerium and lanthanum in synthetic sample by methyl-isobutyl-ketons extraction-fluoride precipitain method.

Rare earth oxide added (mg)	Rare earth oxide found (mg)	Error (mg)	Ce			La				
			Added (mg)	Found (mg)	Error (mg)	Added (mg)	Found (mg)	Error (mg)		
8.85	8.60	-0.25	4.94	4.92	-0.015	2.38	2.50	+0.12		
	8.60	-0.25		4.95	+0.015		2.40	+0.02		
	8.54	-0.31		4.94	+0.005		2.30	-0.08		
	8.56	-0.29		4.92	-0.015		2.50	+0.12		

抽出により主成分の大部分が除かれるから電解分離操作を略した実験を試みた。

合成試料として Ce 4.935 mg, Fe 1g, Cr 20 mg, La 2.375 mg を含む溶液をつくり HClO_4 を加えて蒸発白煙とした後 HCl-HClO_4 酸性でメチルイソブチルケトンで Fe や Cr を除去した。酸性溶液を蒸発白煙とした後 HClO_4 の量を 20 mL とし HF 15 mL を加え全量を 100 mL とし前と同様に弗化物として沈澱した Ce および La を濾別し、白金坩堝中で灼熱灰化した後一旦酸化物として全稀土を秤量した。次に H_2SO_4 (1:1) 2 mL を加え加熱して酸化物を溶解した後 100 mL とした。その一部を分取し Ce を光度法によつて定量した結果および La を蛍光法で定量した結果を Table 9 に示す。表示の如く Ce は大部分の Fe, Cr を除去した溶液から HF により完全に弗化物として沈澱することがわかった。

試料中多量の Ni や Cr などを含む場合には、メチルイソブチルケトン抽出法によりこれらを除去することは出来ないから、さらに水銀陰極電解を行つて完全に分離することが必要であり、弗化物へのそれらの夾雑をさけて定量値に誤差を与えることをさけねばならぬ。

4. HF による直接の分離法

W を含有する場合には既述の如く稀土の一部が WO_3 に吸着されて低値を与えるから WO_3 中の稀土を回収しなければならない。灼熱しない WO_3 は HF に溶解するから生成した WO_3 を濾別後 NH_4OH に溶解しこれを再び微酸性とする。これに HF を加え WO_3 の沈澱生成を防ぎ同時に WO_3 中の稀土を弗化物として沈澱させることが出来る。また WO_3 を濾別した後の濾液をメチルイソブチルケトンで抽出してから水銀陰極で電解すると操作に長時間を要するからこの操作を省略する目的で濾液から直接 HF により稀土を沈澱させることを試みた。

合成試料として Fe 3g, Cr 180 mg, W 59.46 mg, Ce 4.935 mg, La 2.0 mg を含む HCl 酸性溶液に HNO_3 および HClO_4 を加えて加熱蒸発した後 HClO_4 白煙とする。生成した WO_3 は溶液を稀釈した後濾別して濾紙と共にビーカーに移し NH_4OH を加えてアルカリ性とする。暫時加温して WO_3 を溶解した後 HClO_4 を滴加して微酸性としてポリエチレンのビーカーに移した後 HF によつて Ce および La を沈澱させる。その沈澱を濾別した後白金坩堝で灼熱灰化し残渣は H_2SO_4 (1:1) に溶解し、主溶液から得られた稀土の HClO_4 溶液に合する。 WO_3 を濾別した

後の溶液には H_2O_2 を加えて Ce^{4+} および Cr^{6+} を還元した後ポリエチレンビーカーに移し HF を加え稀土を沈澱させる。沈澱は濾別後白金坩堝中で灼熱灰化しこれに HClO_4 少量を加え加熱し、 HClO_4 白煙として残渣を溶解する。この溶液および WO_3 よりの稀土溶液を合してポリエチレンビーカーに移し HF を加えて再沈する。沈澱は濾別後白金坩堝中に移し灼熱灰化し、 H_2SO_4 (1:1) に溶解した後第2報 II・4, III・3の操作に準じて Ce および La を定量した。その結果を Table 10 に示す。表示の如

化しこれに HClO_4 を加えて加熱し、 HClO_4 白煙とした後ポリエチレンビーカーに移し H_2O_2 少量を加えた後 HClO_4 , HF を添加して稀土を再沈させた。

沈澱を濾別した後白金坩堝中で灰化し H_2SO_4 (1:1) に溶解した後第2報 II・4 および III・3 の操作に準じて Ce および La をそれぞれ定量して得られた結果を Table 11 に示す。表示の如く Ce および La は多量の Fe および Cr 共存のもとにおいても HClO_4 および HF による直接溶解によりほとんど完全に弗化物として沈澱分離すること

Table 10 Determination of synthetic sample containing tungsten.

Rare earth oxide added (mg)	Rare earth oxide found (mg)	Error (mg)	Ce			La		
			Added (mg)	Found (mg)	Error (mg)	Added (mg)	Found (mg)	Error (mg)
8.41	8.43	+0.03	4.94	4.90	-0.04	2.00	2.10	+0.10
	8.80	+0.40		5.00	+0.06		1.90	-0.10
	8.72	+0.32		4.95	+0.01		2.10	+0.10

Table 11 Determination of synthetic sample by direct separation method as fluorides with perchloric acid and hydrofluoric acid.

Rare earth oxide added (mg)	Rare earth oxide found (mg)	Error (mg)	Ce			La		
			Added (mg)	Found (mg)	Error (mg)	Added (mg)	Found (mg)	Error (mg)
10.57	10.66	+0.09	7.17	7.11	-0.06	1.50	1.40	-0.10
	10.76	+0.19		7.11	-0.06		1.40	-0.10
	10.98	-0.41		7.18	+0.01		1.33	-0.17

く Fe, 稀土は Cr および W の存在においても殆んど損失なく, HF により弗化物として沈澱分離出来ることを知った。

5. 直接 ($\text{HClO}_4 + \text{HF}$) 分解分離する方法

さらに迅速に操作する目的で試料を直接 HClO_4 および HF に溶解し、同時に稀土を弗化物として沈澱させることを試みた。電解鉄 2.5 g 金属クロム (99.9% Cr) 0.5 g をポリエチレンビーカーにとり、これに Ce 7.170 mg, La 1.500 mg, W 59.46 mg を含む溶液を加えた後 HClO_4 および HF を加えて 70~80° の水浴中に加熱溶解した。溶解完了後少量の濾紙バルブを加えて攪拌し室温に静置した。沈澱を濾別し稀 HF 溶液で洗滌後白金坩堝中に灼熱灰

が出来た。

IV. 総 括

鉄鋼中の稀土金属の分離法につきのべた。すなわち

(1) メチルイソブチルケトン抽出後水銀陰極電解により Fe および Cr を除去し HF を用いて稀土金属を沈澱させる。

(2) W が存在する場合には WO_3 を濾別した後 WO_3 をアモニア水に溶解し、 HF により稀土金属を弗化物として WO_3 の中に共沈している稀土金属を回収する。

(3) さらに迅速法としては試料を直接 HClO_4 - HF に溶解し同時に稀土金属を弗化物として沈澱させる。