Versatic Acid 911 による硝酸水溶液からの ユーロピウムの溶媒抽出*

重 松 達 彦** 西 村 山 治***
田 辺 晃 生** 近 藤 良 夫**

Tatsuhiko Shigematsu, Sanji Nishimura, Teruo Tanabe and Yoshio Kondo : Solvent Extraction of Europium by Versatic Acid 911. The equilibrium in the solvent extraction of europium by Versatic Acid 911 was studied. The organic phase was composed of Versatic Acid and benzene, and the aqueous solution of $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ and HNO_3 was used. The ionic strength of the latter solution was maintained at a unity by adding NaNO_3 . Radioactive Eu^{152} was used as a tracer. From the measurements carried out at 25°C , the equation of extraction and the apparent equilibrium constant was determined as follows :

$$K = [\text{EuR}_3 \cdot 4 \text{RH}]_0 [\text{H}^+]_{\text{aq}}^3 / [\text{Eu}^{3+}]_{\text{aq}} [\text{R}_2\text{H}_2]_0^{3.5} = 1.12 \times 10^{-3}$$

where R_2H_2 refers the dimeric form of Versatic Acid in benzene solution.

(Received January 11, 1972)

I. 緒 言

液々溶媒抽出法は、水溶液とこれに混ざり合わない有機相との間の分配を利用して、水相中の目的物質を有機相に移行させる操作である。水相中の金属イオンが H_2O より極性の小さい有機相、特に non-polar solvent に移行するためには親有機性で、電気的に中性の抽出種が形成されなければならない。このようにして抽出される金属化合物としては金属キレート、イオン会合体等がある。また金属の抽出によく用いられる抽出系には、キレート剤や、有機リン酸を用いるものがあり、極めて多数の研究がなされている⁽¹⁾⁽²⁾。

溶媒抽出法は、その簡便さ、迅速さ、自動化の可能性などの多くの点において他の分離法にまさっているため、単に分析化学の分野のみに止まらず、現在では湿式製錬における金属の相互分離⁽³⁾、核燃料の処理⁽⁴⁾等の面に広く用いられている。

カルボン酸やスルホン酸は、水相への溶解度が小さく、抽出試薬として用いられ得るが、その組成は必ずしも一定ではなく、また抽出される塩は有機相中で凝集して micelle を形成する傾向があり、その取扱いに困難さが予

測されたため、従来あまり注目されていなかった。しかし最近石油化学工業の発達とともに、その副産物としてこれらの有機酸の価格も低廉となりつつあり、工業的利用の面で注目を浴びるようになった⁽⁵⁾。

これらのカルボン酸のうち抽出試薬として、現在 Capric Acid⁽⁶⁾、Naphtenic Acid⁽⁷⁾、Versatic Acid 9⁽⁸⁾、Versatic Acid 911⁽⁹⁾、Hexanoic Acid⁽¹⁰⁾ 等が用いられている。Versatic Acid 911 はカルボン酸の混合物で、その組成は明らかではないが、その工業的利用は注目されつつある。従来 Versatic Acid 9、Versatic Acid 911 を用いる溶媒抽出については若干の研究⁽⁸⁾⁽⁹⁾がなされているが、なおその抽出機構については検討の余地がある。

一方、希土類元素は最近原子力産業、電子産業などの発展に伴い注目を浴びつつある⁽¹¹⁾。その分離精製法として例えば Eu の場合には D2EHPA による溶媒抽出法⁽¹²⁾も行なわれてはいるが、従来一般にはイオン交換樹脂を用い

(5) A.W.Fletcher and D.S.Flett : *Solvent Extraction Chemistry of Metals*, Ed. by H. A. C. McKay, Macmillan, London, (1965), 359.

(6) M. Tanaka and T. Niinomi : *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **27** (1965), 431.

(7) A.W.Fletcher and D.S.Flett : *J. Appl. Chem.*, **14** (1964), 250.

(8) W. J. Haffenden and G. J. Lawson : *Advances in Extractive Metallurgy*, Instn. Mining and Metallurgy, Elsevier Publishing Co., Barking, England, (1968), 678.

(9) A.W.Fletcher, D.S.Flett and J.C. Wilson : *I.M.M. Bull.*, **73** (1963), 765.

(10) G. K. Schweitzer and S. M. Sanghvi : *Analytica Chimica Acta*, **47** (1969), 19.

(11) 田中, 大岩 : 金属学会会報, **9** (1970), 609.

(12) D.F. Peppard et al. : *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **4** (1957), 334; **7** (1958), 276; **24** (1962), 881

T. Goto and M. Smutz : *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **27** (1965), 1369.

** 京都大学工学部冶金学科 (Department of Metallurgy, Kyoto University, Kyoto)

*** 関西大学工学部化学工学科 (Department of Chemical Engineering, Kansai University, Suita)

* 1971 年 4 月本会東京大会に発表

(1) G.H. Morrison and H. Freiser : *Solvent Extraction in Analytical Chemistry*, John Wiley and Sons, Inc., New York, (1957).

(2) J. Stary : *The Solvent Extraction of Metal Chelates*, Pergamon Press, Oxford, London, (1964).

(3) A.W.Fletcher and D.S.Flett : *Trans. Met. Soc. AIME*, **247** (1970), 288; **247** (1970), 294.

(4) 青地 : 原子力工業, **13** (1967), No. 49.

る方法⁽¹¹⁾が採用されてきた。しかし、イオン交換樹脂法は分離に長時間を必要とし、能率も高くないので、まず溶媒抽出法によって、希土類元素を重希土類と軽希土類に分離濃縮し、ついでこれらをそれぞれ精製する方法が、能率的精製法としてその開発が期待されている。

希土類元素のキレート試薬による抽出については、従来多くの研究がなされているが⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾、カルボン酸を用いる抽出の研究は現在なお数少なく⁽¹⁰⁾⁽¹⁵⁾、不明の点も多い。そこで、本研究においては、上に述べた工業的意義も考慮し、Versatic Acid 911 による $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ の抽出平衡について検討を行なうこととした。

II. 抽出平衡

溶媒抽出において、その抽出平衡を解明することは基礎的に重要である。すなわち、種々の抽出条件下における平衡抽出種の組成と抽出平衡定数を決定することは、工業化の基礎として重要であるのみならず、その抽出機構を明らかにするためにも不可欠の前提条件である。

Versatic Acid 911 のような monobasic carboxylic acid はふつう、有機相中で重合していると考えられている⁽¹⁶⁾。いまこれを R_2H_2 で示し、有機相中の平衡抽出種の重合と、 H_2O の抽出を無視すると、次の抽出平衡式が成立する。

$$(\text{M}^{n+})_{\text{aq}} + \frac{m}{2} (\text{R}_2\text{H}_2)_0 = (\text{MR}_n \cdot (m-n) \text{RH})_0 + n (\text{H}^+)_{\text{aq}} \quad (1)$$

$$K_1 = a_{\text{MR}_n(m-n)\text{RH}} \cdot a_{\text{H}^+}^n / a_{\text{M}^{n+}} \cdot a_{\text{R}_2\text{H}_2}^{m/2} \quad (1)$$

式(1)において、添字 aq, 0 は各々水相、有機相を示す。式(1)は多くの金属イオンの抽出について、水相の pH の広い範囲で成立する⁽¹⁷⁾。このような抽出平衡式にもとづいて平衡抽出種の組成、および平衡定数を決定する方法として、次のような解析法が提唱されている⁽⁹⁾。

いま、抽出に関与する化学種の活量係数が一定とみなしうる条件下で実験が行なわれたとすると、式(2)の平衡分配比 D は式(1)を用いて、式(3)であらわすことができる。

$$D = [\text{M}]_0 / [\text{M}^{n+}]_{\text{aq}} \quad (2)$$

$$\log D = \log K_1' + n \text{pH} + \frac{m}{2} \log [\text{R}_2\text{H}_2]_0 \quad (3)$$

ただし、 $[\text{R}_2\text{H}_2]_0$ は平衡有機相中のカルボン酸のモル濃度を示し、抽出平衡に関与する化学種のモル濃度によって示されるみかけの平衡定数 K_1' と式(1)の平衡定数 K_1 との間には、次の関係が成立する。

$$K_1' = K_1 \cdot \gamma_{\text{M}^{n+}} \cdot \gamma_{\text{R}_2\text{H}_2}^{m/2} / \gamma_{\text{MR}_n(m-n)\text{RH}} \quad (4)$$

ここで n は金属イオンの原子価を、 γ はそれぞれの化学種の活量係数を示す。したがって、式(1)の抽出平衡が成立

する場合には、 $[\text{R}_2\text{H}_2]_0$ をそれぞれ一定の水準に保った場合の抽出平衡より求められる pH と $\log D$ との関係は勾配 n の平行直線群を示すこととなる。すなわち、式(5)が成立する。

$$n = [\partial \log D / \partial \text{pH}]_{[\text{R}_2\text{H}_2]_0} \quad (5)$$

抽出百分率 50%, すなわち $\log D = 0$ の場合の平衡 pH 値を $\text{pH}_{0.5}$ とすると、式(3)より式(6)を得る。

$$\text{pH}_{0.5} = -\frac{1}{n} \cdot \log K_1' - \frac{m}{2n} \cdot \log [\text{R}_2\text{H}_2]_0 \quad (6)$$

式(6)より明らかなように、 $\text{pH}_{0.5}$ を $\log [\text{R}_2\text{H}_2]_0$ に対してプロットすると勾配 $-m/2n$ の直線を得る。すなわち、式(7)が成立する。

$$m = -2n [d \text{pH}_{0.5} / d \log [\text{R}_2\text{H}_2]_0] \quad (7)$$

式(5)および(6)より、 n, m が決定される。

カルボン酸による抽出においては、平衡抽出種がしばしば重合していることが知られている⁽⁹⁾。有機相における抽出種の重合を考慮し、平衡抽出種の重合度を x とすると、抽出平衡式は、式(1)のかわりに、次の式(8)によって示される。

$$\begin{aligned} (\text{M}^{n+})_{\text{aq}} + \frac{m}{2} (\text{R}_2\text{H}_2)_0 &= \frac{1}{x} \{ (\text{MR}_n(m-n) \text{RH})_x \}_0 \\ &+ n (\text{H}^+)_{\text{aq}} \\ K_2 &= a_{[(\text{MR}_n(m-n) \text{RH})_x]}^{1/x} \cdot a_{\text{H}^+}^n / a_{\text{M}^{n+}} \cdot a_{\text{R}_2\text{H}_2}^{m/2} \end{aligned} \quad (8)$$

式(1)の場合と同様に、この場合の金属の平衡分配比 D は式(9)で与えられる。

$$\begin{aligned} \log D &= \log K_2' + n \text{pH} + \frac{m}{2} \log [\text{R}_2\text{H}_2]_0 + \frac{1}{x} \log x \\ &+ \frac{x-1}{x} \cdot \log [\text{M}]_0 \end{aligned} \quad (9)$$

ただし、 $[\text{M}]_0$ は平衡有機相中の金属のモル濃度であり、 K_2' は K_2 と同様に次の式(10)で与えられる。

$$K_2' = K_2 \cdot \gamma_{\text{M}^{n+}} \cdot \gamma_{\text{R}_2\text{H}_2}^{m/2} / \gamma_{[(\text{MR}_n(m-n) \text{RH})_x]}^{1/x} \quad (10)$$

式(6)と同様に、抽出百分率 50%における平衡水相の pH 値を $\text{pH}_{0.5}$ とし、平衡時における水相と有機相の体積を等しいとして、式(9)を書きなおすと式(11)を得る。

$$\begin{aligned} \text{pH}_{0.5} &= -\frac{1}{n} \log K_2' - \frac{m}{2n} \log [\text{R}_2\text{H}_2]_0 - \frac{1}{nx} \log x \\ &- \frac{n-1}{nx} \log \left(\frac{[\text{M}_{\text{total}}]}{2} \right) \end{aligned} \quad (11)$$

ここで、 $[\text{M}_{\text{total}}]$ は供試水相の金属イオン濃度である。

$[\text{R}_2\text{H}_2]_0$ および x が一定の場合には、 $\text{pH}_{0.5}$ を $\log ([\text{M}_{\text{total}}]/2)$ に対してプロットすると勾配 $-(x-1)/nx$ の直線を得る。すなわち、式(12)が成立する。

$$x = 1 / \{ n (\partial \text{pH}_{0.5} / \partial \log ([\text{M}_{\text{total}}]/2))_{[\text{R}_2\text{H}_2]_0} \cdot x + 1 \} \quad (12)$$

先に求めた n をこの式(12)に代入すると、 x を決定することができる。

(13) T.V.Healy : Nuc. Sci. Eng., **16**(1963), 413.

(14) T.Sekine and D.Dyrssen : J.Inorg. Nucl. Chem., **29**(1967), 1457.

(15) D.J.Bauer and R.E.Lindstrom : Rep. Invest.U.S. Bur.Mines, **19**(1964), 6396.

(16) I. Prigogine and R.Defay : 化学熱力学(妹尾学訳), みすず書房, (1966), 434.

(17) L.M.Gindin et al. : Zh. Neorg. Khim., **5**(1960), 1868, 2366.

また、式(10)のみかけの平衡定数 K'_2 は式(11)からわかるように、 $[R_2H_2]_0$ が一定の場合、 $pH_{0.5}$ と $\log([M_{total}]/2)$ とのプロットから得られる直線の $\log([M_{total}]/2) = 0$ における切片の値に、 $[R_2H_2]_0$, n , m , x の値を代入することによって求められる。

しかしながら、この解析法は、まず平衡抽出種の重合や解離を無視して n , m を決定し、ついで抽出種の重合を考え、その重合度を求めるのに、抽出種が重合していない場合に求めた n , m を用いている点に問題がある。すなわち、有機相中で平衡抽出種の重合か解離がおこっている場合には式(1)は成立せず、平衡抽出式として最初から式(8)を用いるべきであり、式(9)を用いて n , m , x を決定しなければならない。また、たとえ平衡抽出種の重合がおこっていない場合でも、上述の解析によって求められる n , m , x , K'_2 は最良不偏推定量とはならない。

一方、希土類元素は pH 6.5 以下の水溶液中では加水分解をおこさず、3価イオンの状態で存在するといわれている⁽¹⁸⁾。したがって、この条件のもとでは式(8), (9)はそれぞれ次式のようになる。

$$(M^{3+})_{aq} + \frac{m}{2} (R_2H_2)_0 = \frac{1}{x} \{ (MR_3 \cdot (m-3)RH)_x \}_0 + 3(H^+)_{aq} \quad (13)$$

$$\log D = \log K'_2 + 3 \text{ pH} + \frac{m}{2} \log [R_2H_2]_0 + \frac{1}{x} \log x + \frac{x-1}{x} \log [M]_0 \quad (14)$$

式(14)を用い、上述の解析法と同じ方法によって、 m , x を決定することができる。しかし、この場合も得られた結果は最良不偏推定量とはならない。

以上のことを考慮し、本研究では次の3種類の解析法を行ない、それらの結果を比較検討することとした。

(i) n , m , x , K'_2 を未知数とし、さきに述べたグラフの直線の勾配および切片からこれらの値を決定する方法。

(ii) 式(9)を用い重回帰分析を行なう方法。

(iii) 式(14)を用い重回帰分析を行なう方法。

重回帰分析によれば実験データから n , m , x , K'_2 などの値を同時に、精度よく求めることができる。

III. 実験方法

1. 抽出系

水相には $NaNO_3$ を添加することによって、イオン強度をほぼ 1 に保った種々の濃度の $Eu(NO_3)_3$ 溶液を、また、有機相にはベンゼンで種々の濃度に希釈した Versatic Acid 911 を用いた。

2. 試薬

(1) $Eu(NO_3)_3$

平衡分配比の測定のため、 Eu^{152} と Eu^{154} との混合物

を tracer として使用した。すなわち、英国 Amersham Radiochemical Center より購入した Eu^{152} 0.80 mCi/mL, Eu^{154} 0.25 mCi/mL の混合塩化物を、石英ビーカー中で HNO_3 を添加して、蒸発・乾固を3回繰り返し、硝酸塩に置換して tracer として使用した。

また、信越化学株式会社より入手した純度 99.99% 以上の Eu 酸化物を磁製ルツボで焼成し、 Eu_2O_3 として、その所定重量を採取し、 HNO_3 で溶解後希釈し、 Eu 3.0×10^{-2} , 7.2×10^{-3} , 1.8×10^{-3} g/mL の母液を作成した。抽出実験に用いる供試水相の Eu 濃度は、この母液を用いて、調整した。

(2) Versatic Acid 911

Versatic Acid 911 はシエル化学株式会社より入手したものを、そのまま用いた。この Versatic Acid 911 の構造式ならびに性質は Table 1 に示すとおりである。

Table 1 Structure and properties of Versatic Acid 911

Structural formula	$\begin{array}{c} R_1 \\ \\ R_2 - C - COOH \\ \\ R_3 \\ (R_3 = CH_3) \end{array}$
Acid Value (mg KOH/g)	313
Purity (%)	99
Specific gravity (g/cm ³ at 20°/40°C)	0.92
Viscosity (c.s.)	46
Solubility (g/100g H ₂ O)	0.03

(3) その他の試薬

希釈剤として用いたベンゼン、および水相のイオン強度を一定とするための $NaNO_3$ は特級試薬を用いた。

3. 実験方法

(1) 供試水相および有機相の作成

水相は III. 2. で述べた放射性 Eu の HNO_3 溶液、 $Eu(NO_3)_3$ 水溶液、および $NaNO_3$ 約 1.1 mol/kg H_2O の溶液を混合して所定濃度の $Eu(NO_3)_3$ を含む供試水相を作成した。この供試水相のガンマ線強度は、下に述べるウェルタイプシンチレーションカウンターで測定した場合、3000 cpm/mL 程度になるように放射性 Eu の HNO_3 溶液への添加量を調整した。また水相の pH 調整のために、供試水相 10 mL に対し、規定度の異なる $NaOH$ 水溶液 0.04 mL を加え、pH を 11 以上とした。

有機相は、Versatic Acid 911 の酸価より求めた分子量によって計算される所定量をベンゼンで希釈して、0.05, 0.15, 0.3, 0.5, 1.0 mol R_2H_2 /L の溶液を作成した。

(2) 実験操作

上述の方法で作製した水相、有機相各 10 mL を栓付遠

(18) G. Biedermann and L. Giavatta: Acta Chim. Scand., 15 (1961), 1347.

心分離管に静かに入れ、25°Cで30分間振盪して平衡化させる。この平衡化所要時間は予備実験において、十分であることが確認されている。その後2500 rpm, 30分間遠心分離を行ない、水相と有機相に分離した。この平衡水相および有機相をそれぞれ3 mLずつ採取し、これらの試料の γ 線強度をウェルタイプのシンチレーションカウンターで2分間測定した。また、各測定の前後に15分間バックグラウンドを測定して、その平均値を差し引いて補正を行った。また、平衡水相のpHは同一試料について30秒間隔で測定を繰り返し、その値が一定値を示したとき、これを平衡pH値として採用することとした。

IV. 実験結果および考察

本研究では $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液からEuのVersatic Acid 911による抽出を行ない、その平衡抽出種の組成、およびみかけの平衡定数 K'_2 を決定するために、IIに述べた3通りの解析方法を試みた。

抽出平衡式(1)の未知数 n を求めるために、 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 濃度が、それぞれ 1.0×10^{-5} , 1.2×10^{-3} , 4.8×10^{-3} , 2.0×10^{-2} mol/Lの供試水相について、Versatic Acid 911濃度0.05, 0.15, 0.30, 0.50, 1.0 mol/Lの有機相を用いて抽出実験を行ない、各 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 濃度水準について、Fig. 1~4に示す結果を得た。Fig. 1~4から明らかなように、 $\log D$ をpHに対してプロットすると $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 2.0×10^{-2} mol/L, Versatic Acid 911 (2量体) 0.05 mol/Lの場合を除き勾配3の直線を得た。

次にFig. 1~4を用い、 $\log [R_2H_2]_0$ に対し $\text{pH}_{0.5}$ をプロットするとFig. 5を得る。この図より、 $\text{pH}_{0.5}$ と $\log [R_2H_2]_0$ の間には、勾配-1.16の直線関係があることがわかる。

$\text{pH}_{0.5}$ を $\log ([M_{\text{total}}]/2)$ に対してプロットすると、Fig. 6に示すように、両者の間には、勾配0の直線関係が得られた。

Fig. 1 Effect of pH on distribution coefficient at various normalities of Versatic Acid 911

これらの実験データを用い、式(5), (7), (11)および(12)から平衡抽出種の組成ならびに抽出平衡定数を求める

Fig. 2 Effect of pH on distribution coefficient at various normalities of Versatic Acid 911

Fig. 3 Effect of pH on distribution coefficient at various normalities of Versatic Acid 911

Fig. 4 Effect of pH on distribution coefficient at various normalities of Versatic Acid 911

と, Table 2 のようになる. なお K'_1 と K'_2 とは抽出種の重合がおこっていないため等しくなる.

また, これと同じデータを用い, II で述べた 2 通りの重回帰分析を行ない, n, m, x, K'_2 の決定を試みた. これらの結果を Table 3 に示す.

これらの Table 2, 3 に示す定数をそれぞれ比較すると, 両者はかなり良く一致していることがわかる. したがっ

Fig. 5 Relation between pH of 50% extraction and concentration of Versatic Acid 911

Fig. 6 Relation between pH of 50% extraction and metal ion concentration

Table 2 Composition of extracted species and the equilibrium constant obtained from equations (5), (7), (11), and (12)

n	3
m	7
x	1
Extracted species	$\text{EuR}_3 \cdot 4\text{RH}$
$K'_1 = K'_2$	1.12×10^{-13}

Table 3 Composition of extracted species and the equilibrium constant obtained by multiple regression analysis

	From eq. (9)	From eq. (14)
n	3.12	3.0
m	7.41	7.14
x	1.05	0.95
K'_2	4.78×10^{-14}	1.77×10^{-13}

て, 本研究の抽出条件における平衡抽出種の組成は $\text{EuR}_3 \cdot 4\text{RH}$ で示され, この組成のもとでのみかけの平衡定数として 1.12×10^{-13} を得た. また, さきに述べたように, Versatic Acid 911 が有機相中で 2 量体として存在することを考慮すると, 平衡抽出種を $\text{Eu}(\text{R}_2\text{H})_3 \cdot \text{RH}$ として示すこともできる. これら両者のうちいずれの表示が妥当であるかは本研究の結果からは明らかではない. さらに Eu が 8 配位であるとする, これらの抽出種にさらに水分子が 1 個付加されて, 抽出種の組成は $\text{EuR}_3 \cdot 4\text{RH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ または $\text{Eu}(\text{R}_2\text{H})_3 \cdot \text{RH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ として示すことができる. しかし, 本研究では平衡有機相中の水濃度の測定を行っていないので, このように抽出種に水分子が配位しているかどうかは明らかでない.

さて, 上に述べたいずれの解析法も, 平衡有機相中の遊離 Versatic Acid 911 の濃度のかわりに, 供試有機相中の Versatic Acid 911 の濃度を用いて行なわれた. これは, 有機相中の遊離 Versatic Acid 911 を測定することが困難であったためであるが, 金属イオンの抽出に伴い, 有機相中の遊離の Versatic Acid 911 の濃度は減少するので, より正確な解析を行なうには, まずこのことについて考慮しなければならない. また, 供試有機相中の Versatic Acid 911 (2 量体) の濃度は 0.15~1.0 mol/L の範囲であるので, 有機相中におけるその活量係数の変化も考慮する必要がある.

また, Fig. 4 に示したように, 供試有機相中の Versatic Acid 911 (2 量体) の濃度 0.05 mol/L, 水相の金属イオン濃度 0.02 mol/L の場合には, pH に対して $\log D$ をプロットすると, その他の場合とは異なり勾配 2 の直線が得られた.

このように有機相中のカルボン酸濃度が低い場合に, pH に対する $\log D$ のプロットが他に比べて減少するのは, 有機相中の金属イオン濃度がカルボン酸濃度と同程度となり $[\text{R}_2\text{H}_2]_0$ が過剰に存在するという前提条件が満足されなくなるためと考えられる. さらにこのことに関連して Flett⁽⁹⁾ は次のように述べている. すなわち平衡水相の pH が高いので, カルボン酸の水相への溶解がおこり, 水相中で金属イオンとカルボン酸の錯体が形成され, さらに水相中の金属イオンの加水分解がおこるためにこのような現象がおこる. このため水相の pH に関係する加水分解や錯体の形成等による次の項が, 式 (9) の右辺に付加され, pH に対する $\log D$ の勾配が減少すると説明している.

$$-\log \left[1 + \sum_{i=1}^i K_{\text{OH}} / [\text{H}^+]^i + \sum_{j=1}^j K_{\text{R}} [\text{HR}]^j / [\text{H}^+]^j \right] \quad (15)$$

ここで, K_{OH} , K_{R} はそれぞれ i 番目の加水分解種の生成定数, j 番目の化学種のカルボン酸による錯体の生成定数である.

また, この場合は金属イオン濃度と比べて, カルボン酸濃度が低いので, 上記の平衡抽出種とは異なり, カルボン

酸のみでなく、 OH^- や NO_3^- のようなアニオンも金属と結合している組成の抽出種も考えるべきであろう。

しかし、このような場合の平衡抽出種の組成についてはさらに検討する必要がある。

V. 総 括

希土類元素のカルボン酸による溶媒溶出について検討を行なうため、軽希土類として Eu を、またカルボン酸として Versatic Acid 911 を選び抽出実験を行なって、平衡抽出種の組成ならびに抽出反応のみかけの平衡定数を決定した。

その結果、供試水相中の Eu^{3+} 濃度が $2 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 以下、有機相中の Versatic Acid 911 (2 量体) の濃度が $0.15 \sim 1.0 \text{ mol/L}$ 、平衡水相の pH が $4.0 \sim 5.5$ の条件下では

H_2O の抽出を無視すれば、平衡抽出種の組成は $\text{Eu R}_3 \cdot 4\text{RH}$ であり、またそのみかけの平衡定数は 1.12×10^{-13} と決定された。なお、供試有機相中の Versatic Acid 911 (2 量体) の濃度 0.05 mol/L 、水相中の Eu^{3+} の濃度 $2 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ のように、Versatic Acid 911 の濃度に比べて、金属イオンの濃度が過剰の場合には、その抽出種の組成は上記のものとは異なり、これらを求めるにはさらに一般的な解析法による必要があると考えられる。

本研究を行なうにあたり、試料を提供していただいた信越化学株式会社およびシェル化学株式会社に厚く感謝する。

また、本研究の重回帰分析の計算は京都大学電子計算機 KDC-II を用いて行なった。