- (4) M. Verhaege : Hydrometallurgy, **1** (1975), 97.
- (5) N.M. Rice and M.R. Smith : J. Appl. Chem. Biotechnol., **25** (1975), 379.
- (6) A.W. Fletcher and D.S. Flett : J. Appl. Chem., **14** (1964), 250.
- (7) 田中元治 : 溶媒抽出の化学, 共立出版, (1977), 79.
- (8) 芝田隼次 : 京都大学学位論文, (1976), 31.
- (9) M.L. Brisk and W.J. Mcmanamey : J. Appl. Chem., **19** (1969), 103.
- (10) A.W. Fletcher and D.S. Flett : Paper Presented at the Annual Meeting of AIME, TMS Paper NOA 69-18, New York, (1969).
- (11) A.W. Ashbrook : J. Inorg. Nucl. Chem., **34** (1972), 1721.
- (12) A.W. Ashbrook : J. Inorg. Nucl. Chem., **34** (1972), 3243.
- (13) A.W. Ashbrook : J. Inorg. Nucl. Chem., **34** (1972), 3523.

日本金属学会誌 第 46 巻 第 6 号 (1982) 597-603

Versatic Acid 10 の Cu 塩による Fe^{3+} の抽出分離

佐貫須美子* 位 崎 敏 男* 真 嶋 宏**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 46, No. 6 (1982), pp. 597-603

Extraction of Fe^{3+} with Cu-salt of Versatic Acid 10

Sumiko Sanuki*, Toshio Izaki* and Hiroshi Majima**

The iron removal from a leach solution is one of the fundamental purification processes and it must be contained inevitably in many hydrometallurgical processes. However, some difficulties are experienced when other heavy metal ions co-exist.

This paper is concerned with the applicability of the solvent exchange extraction method (SEXM) for the selective extraction of Fe^{3+} from the aqueous solution containing Fe^{3+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} and Zn^{2+} with Cu-salt of Versatic Acid 10.

Results obtained are as follows :

- (1) Ferric ions can be effectively removed from solutions containing Fe^{3+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} and Zn^{2+} by using SEXM with Cu-salt of Versatic Acid 10 as an extractant.
- (2) The amount of Cu-salt of Versatic Acid 10 required for a complete removal of Fe^{3+} is greatly affected by initial pH and Fe^{3+} concentration of aqueous solutions.
- (3) The addition of excess amount of Cu-salt of Versatic Acid 10 causes the remaining of Cu^{2+} and the extraction of Pb^{2+} in an organic phase.
- (4) The stripping rate of Fe^{3+} from an organic phase is very slow compared with that of Cu^{2+} , and thus the improvement of a stripping rate of Fe^{3+} may be extremely important in the application of this method to industrial processes.

(Received December 21, 1981)

I. 緒 言

湿式製錬における浸出液中の Fe^{3+} の除去には、通常加水分解法を適用する⁽¹⁾が、その際浸出液中に共存する有価金属の種類や濃度によっては共沈現象による他の有価金属の損失がおり、そのため加水分解法の適用には自ら限界がある。たとえば浸出液中の Fe^{3+} と Zn^{2+} の分離には Fe^{3+} の加水分解反応を利用しうが、 Fe^{3+} と Cu^{2+} を分離するには Cu^{2+} が Fe^{3+} と共沈するため、この方法で分離を行うことはできない。 Cu^{2+} のような貴な金属であれば

理論的にはセメンテーション反応による Cu^{2+} と Fe^{3+} の分離が可能であるが、 Fe^{3+} の Fe^{2+} への還元反応による置換剤の損失を考えると、この方法の適用にも自ら制約がある。

一方 Fe^{3+} のカルボン酸による溶媒抽出は、抽出の際に加えるアルカリによって、 Fe^{3+} の加水分解がおり、いわゆる抽出の停滞現象⁽²⁾がみられるため必ずしも容易な分離法ではない。

最近、カルボン酸の Zn 塩を用いる交換抽出法により、 Fe^{3+} の加水分解による沈殿生成を伴わずに Fe^{3+} を効率よ

* 富山大学工学部金属工学科 (Department of Metallurgical Engineering, Faculty of Engineering, Toyama University, Takaoka)

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

く抽出できることが報告されている⁽³⁾。

浸出液中に Cu^{2+} が含まれるときには Fe^{3+} と Cu^{2+} の抽出 pH 値が比較的接近しているため、抽出にカルボン酸の Zn 塩を用いたとすれば、 Fe^{3+} に対する Zn 塩の化学量論比や抽出 pH 値によっては Cu^{2+} を同時に抽出することも考えられる。 Fe^{3+} の交換抽出をカルボン酸の Cu 塩を用いて行った研究はこれまでのところ見当らない。 Fe^{3+} に比較的近い pH 値で抽出される Cu 塩を用いる交換抽出の可能性を検討することは極めて興味深いと考えられる。

本研究は浸出液中の Fe^{3+} と Cu^{2+} との分離抽出を目的として、Versatic Acid 10 の Cu 塩を用いる交換抽出法の適用性について検討したものである。

II. 交換抽出反応の平衡論的検討

一般に Versatic Acid 10 による水相中の金属イオン $\text{M}_1^{n_1+}$ の抽出反応ならびにその平衡定数はそれぞれ式(1)および式(2)によって表わされる。

$$K_{x_1 m_1} = \frac{[(\text{M}_1\text{R}_{n_1} \cdot m_1\text{RH})_{x_1, o}][\text{H}^+]^{n_1 x_1}}{[\text{M}_1^{n_1+}]^{x_1} [(\text{R}_2\text{H}_2)_o]^{x_1 (n_1 + m_1)/2}} \quad (2)$$

式(2)より明らかなようにこの反応は水相中の pH 値に依存する。今、式(1)の反応により有機相中に抽出された金属塩 $(\text{M}_1\text{R}_{n_1} \cdot m_1\text{RH})_{x_1}$ を用いて、抽出 pH 値が金属イオン $\text{M}_1^{n_1+}$ よりも低い水相中の金属イオン $\text{M}_2^{n_2+}$ を交換抽出する反応は式(3)で示される。

したがって式(3)で表わされる交換抽出の平衡定数 K_{ex} は式(4)のように表わすことができる。

$$K_{\text{ex}} = \frac{[\text{M}_1^{n_1+}]^{n_2 x_2 / n_1} (\text{M}_2\text{R}_{n_2} \cdot m_2\text{RH})_{x_2, o}}{[\text{M}_2^{n_2+}]^{x_2} [(\text{M}_1\text{R}_{n_1} \cdot m_1\text{RH})_{x_1, o}]^{n_2 x_2 / n_1 x_1} [(\text{R}_2\text{H}_2)_o]^{x_2 (m_2 - n_2 m_1 / n_1) / 2}} \quad (4)$$

しかし、この交換抽出反応においては前述したように $\text{M}_2^{n_2+}$ が有機相中に抽出される pH 値が $\text{M}_1^{n_1+}$ のそれに比して低いため式(1)の逆反応、すなわち有機相中の抽出種 $(\text{M}_1\text{R}_{n_1} \cdot m_1\text{RH})_{x_1}$ が水相中に逆抽出され、 $(\text{R}_2\text{H}_2)_o$ を有機相中に遊離する反応もまた進行する。

さらに式(1)反応は通常 $\text{M}_1^{n_1+}$ に対して $(\text{R}_2\text{H}_2)_o$ が大過剰に存在する条件で行われる。したがって交換抽出経路とは別に次式の反応で抽出される $\text{M}_2^{n_2+}$ も存在すると考えられる。

すなわち交換抽出反応の内容は、式(3)で示される交換抽出反応と式(1)および式(5)で示される直接抽出反応の併進反応であると考えられる。

この場合式(5)で表される $\text{M}_2^{n_2+}$ の直接抽出反応の平衡定数は式(2)と同様に式(6)で表わされる。

$$K_{x_2 m_2} = \frac{[(\text{M}_2\text{R}_{n_2} \cdot m_2\text{RH})_{x_2, o}][\text{H}^+]^{n_2 x_2}}{[\text{M}_2^{n_2+}]^{x_2} [(\text{R}_2\text{H}_2)_o]^{x_2 (n_2 + m_2) / 2}} \quad (6)$$

したがって K_{ex} と $K_{x_1 m_1}$ および $K_{x_2 m_2}$ との間には式(7)の関係が成り立ち、平衡論的には Versatic Acid 10 による $\text{M}_1^{n_1+}$ および $\text{M}_2^{n_2+}$ の直接抽出平衡定数で律せられることになる。

$$K_{\text{ex}} = K_{x_2 m_2} / (K_{x_1 m_1})^{n_2 x_2 / n_1 x_1} \quad (7)$$

これに関して van der Zeeuw⁽³⁾は Fe^{3+} を Versatic Acid 10 の Zn 塩で交換抽出する方法について述べ、抽出種に含まれる溶媒和分子 ($m\text{RH}$) を無視した場合、式(8)の反応を示した。

この反応が pH 依存性をもたないため、遊離の Versatic Acid 10 による直接抽出反応でみられる抽出の停滞現象を示すことなく極めて迅速に抽出は進行することを指摘している。このことは Fe^{3+} の交換抽出反応速度が直接抽出反応速度に比べて極めて大きく反応が瞬時にして進行するものと考えられる。すなわち有機相中の Versatic Acid 10 または Versatic Acid 10 の Zn 塩と水相中の Fe^{3+} との速度論的立場からみた反応性の差違として考えるべきものと思われる。

本研究はすでに述べたように、Versatic Acid 10 の Cu 塩を用いる Fe^{3+} の交換抽出法による Cu^{2+} と Fe^{3+} の分離の可能性について検討することを目的にしているため、本文ではこれ以上立入った論議は行なわないが、 Fe^{3+} の抽出が遊離の Versatic Acid 10 を用いる直接抽出反応と Versatic Acid 10 の金属塩を用いる交換抽出反応で抽出機構に差違があるか否かについて、有機相中の Fe^{3+} の抽出種の同定をも含めて解明することが極めて重要であると思われる。

III. 実験方法

1. 供試液の調整

実験に使用した Versatic Acid 10 はシェル化学株式会社より提供されたもので、純度 99%，酸価 323 mg·KOH·g⁻¹，比重 0.910 のものである。Versatic Acid 10 の Cu 塩は Versatic Acid 10 濃度、2 および 2×10^{-1} kmol·m⁻³ のクロシン溶液を用いて $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液から Cu^{2+} を抽出して調整した。調整した Versatic Acid 10 の Cu 塩濃度は Versatic Acid 10 濃度が 2 kmol·m⁻³ の場合は 2.6×10^{-1} kmol·m⁻³ とし、Versatic Acid 10 濃度が 2×10^{-1} kmol·m⁻³ の場合は 2.6×10^{-2} kmol·m⁻³ とした。交換抽

出の供試有機相は調整した Cu 塩をそれぞれ所定の Cu 濃度になるように 2.0 および $2 \times 10^{-1} \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ の Versatic Acid 10 ケロシン溶液で希釈して使用した。したがって供試有機相中では Cu 塩に含まれる Versatic Acid 10 も含めた全 Versatic Acid 10 濃度が一定である。

一方 Fe^{3+} の水溶液は過塩素酸第二鉄、硝酸第二鉄、または塩化第二鉄を比抵抗 $5 \times 10^4 \Omega \text{ m}$ 以上の脱イオン水を用いて溶解し、 Fe^{3+} 濃度 $6.6 \times 10^{-4} \sim 3 \times 10^{-2} \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ として供試した。水相の pH 調整には Fe^{3+} 水溶液調整時のアニオンの種類により HClO_4 , HNO_3 または HCl を適宜使いわけた。また多成分系水溶液中の Fe^{3+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} および Zn^{2+} はいずれも硝酸塩、過塩素酸塩および塩酸塩を溶解したものであり、各成分を $\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ で表わした濃度は $3 \times 10^{-2} \text{ Fe}^{3+}$, $1 \times 10^{-2} \text{ Cu}^{2+}$, $2.3 \times 10^{-3} \text{ Pb}^{2+}$ および $5.8 \times 10^{-3} \text{ Zn}^{2+}$ である。

2. 実験方法

前述 1 の方法で調整した有機相 20 cm^3 と水相 20 cm^3 を共栓付遠心沈殿管に入れ、縦型振盪機で 1.8 ks (30 min) 振盪した後、回転速度 50 s^{-1} で 0.9 ks (15 min) 遠心分離を行った。このようにして得られた水相を分離採取して平衡 pH 値の測定と平衡金属イオンの定量に供した。水相中の平衡金属イオンの定量は原子吸光法により行った。また有機相中の抽出金属量の測定にあたっては平衡有機相 15 cm^3 を採取し、これを $2 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ HCl}$ 水溶液を用いて逆抽出し、水相を原子吸光法で定量した。なおこの逆抽出操作により Fe^{3+} は有機相から水相へ完全に移動することを予備実験で確認した。

IV. 実験結果および考察

Versatic Acid 10 による Fe^{3+} の溶媒抽出は、抽出の際に pH 調整のために加えるアルカリの添加によって、 Fe^{3+} の加水分解を生じ、加水分解反応との競合による抽出の停滞現象がみられることが知られている。一方 Fe^{3+} の抽出に Versatic Acid 10 の Zn 塩を用いた van der Zeeuw の研究⁽³⁾にみられるように、 Fe^{3+} よりも高 pH 値で抽出される金属の Versatic Acid 10 塩を用いれば、 Fe^{3+} の加水分解反応を伴わずに効率よく Fe^{3+} が交換抽出できるものと予測される。

そこでまずアルカリ添加による加水分解沈殿の生成を伴う抽出方法と Versatic Acid 10 の Cu 塩および Na 塩を用いた交換抽出法を比較検討し、Fig. 1 に示した、Versatic Acid 10 を用いて pH 調節のため所定の NaOH 溶液を抽出に先立って水相に加え、 Fe^{3+} を抽出した場合は図から明かなように加水分解沈殿を伴い有機相への Fe^{3+} の抽出は停滞現象を示す。またその抽出の停滞は Versatic Acid 10 濃度が低くなる程、すなわち抽出 pH 値が高 pH 側に移動する程著しい。一方 pH 調節のために加える NaOH 溶液を抽出に先立って有機相と混合し、その後

Fig.1 Extraction of Fe^{3+} from $3 \times 10^{-2} \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ (mol/L) $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$.
 Δ with Versatic Acid 10
 $\circ$ with Na-salt of Versatic Acid 10
 $\square$ with Cu-salt of Versatic Acid 10

水相を加え抽出を行う場合、すなわち有機相中に Versatic Acid 10 の Na 塩が生成されている条件下では、図に示すようにいわゆる停滞現象はみられず、抽出は極めて迅速に効率よく行える。また Versatic Acid 10 の Cu 塩を用いる場合も Na 塩と同様に停滞現象を示さず Fe^{3+} が抽出される。したがって Versatic Acid 10 の金属塩を用いる交換抽出法が Fe^{3+} 抽出分離に有効な手段であることは明らかである。

Versatic Acid 10 の Cu 塩を用いて Fe^{3+} の交換抽出を行う場合、本来 Cu^{2+} と Fe^{3+} の分離が目的であるので有機相中に Cu^{2+} が残ったり、また逆に水相中に Fe^{3+} が一部抽出されずに残留することは避けなければならない。しかし工業的には一段で交換抽出分離を行う必要はないので、もし反応が前述 II の式 (3) および式 (8) で示されるように定量的に起きるものであれば、 Fe^{3+} に対して化学量論比よりやや少ない量の Cu 塩を含む有機相を用いれば、有機相中には Fe^{3+} が抽出され Cu 塩は残らないので分離目的は達成できることになる。

一方前述したように交換抽出反応においては式 (1) および式 (5) の反応も進行すると考えられる。そこで水相中に含まれる Fe^{3+} 濃度に対する有機相中の Cu 塩濃度のモル比 ($C_{\text{Cu}}/C_{\text{Fe}}$) と交換抽出の関係に及ぼす各種因子の影響について、幅広い領域で詳細に検討した。

まず水相の初期 pH 値が交換抽出に及ぼす影響について検討した。Fig. 2 は初期 pH を HClO_4 で 1.1, 1.3, 1.5 および 1.8 の 4 レベルに調整した $2.8 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ Fe}^{3+}$ 水溶液からの Fe^{3+} の交換抽出率および Cu 塩の有機相への残留率を $C_{\text{Cu}}/C_{\text{Fe}}$ に対してプロットしたものである。図に明かなように、いずれの初期 pH レベルにおいても $C_{\text{Cu}}/C_{\text{Fe}}$ の増大に伴い Fe^{3+} は有機相中に完全に抽出されるようになる。 Fe^{3+} の完全抽出に必要な $C_{\text{Cu}}/C_{\text{Fe}}$ は初期 pH 値の増大とともに小さくなり、初期 pH 値 1.3 では約 2.5 であ

Fig. 2 Effect of C_{Cu}/C_{Fe} molar ratio on the extraction of Fe^{3+} from aqueous solutions at various pH levels.

るのに対し、初期 pH 値 1.5 では約 2.2, 初期 pH 値 1.8 では約 1.9 である。すなわち pH 値の上昇に伴い完全な置換抽出に必要な C_{Cu}/C_{Fe} は低下する。もし式 (3) あるいは式 (8) に示したような反応で交換抽出が進行するならば、交換抽出に必要な Cu 塩の量はモル比で Fe^{3+} の 1.5 倍になるはずであるが、実験結果はいずれの初期 pH 値においても理論モル比より多量の Cu 塩を必要としており、しかも水相の初期 pH 値によって所要 Cu 塩量に変化のあることから式 (1) および式 (5) で示される Cu 塩の水相への逆抽出反応および Fe^{3+} の $(R_2H_2)_2$ による直接抽出反応が交換抽出反応と平行して進むことが示唆される。なおこの点についての詳細な検討を行うためには、 Fe^{3+} および Cu^{2+} の抽出種を明らかにする必要があると思われる。

一方有機相中の Cu 塩は交換抽出反応で水相に戻るとともに式 (1) の逆反応で水相中に逆抽出される。この逆抽出反応は水相の pH 値を Fe^{3+} の抽出 pH 値にまで上昇させる。したがって初期 pH 値が低い水相を用いた場合ほど逆抽出反応の割合が大きくなり、 Fe^{3+} の完全抽出に必要な所要 Cu 塩量は増大すると考えられる。

このように水相の初期 pH 値は Fe^{3+} の交換抽出に関与する重要な因子である。

Fig. 3 は水相の初期 pH 値を 1.8 一定の条件下で $Fe(ClO_4)_3$ 濃度を 2.7×10^{-2} , 3.0×10^{-3} および $6.6 \times 10^{-4} \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ の 3 段階に変化させた場合の抽出曲線を C_{Cu}/C_{Fe} モル比の関数として示したものである。この図から交換抽出に必要な C_{Cu}/C_{Fe} モル比は水相中の Fe^{3+} 濃度の減少とともに増大することが判る。またこの図には他の条件を同じにして全 Versatic Acid 10 濃度を 2.0 および $2 \times 10^{-1} \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ と変化させて抽出実験を行った結果も同時に示されている。これらの結果は完全抽出に必要な C_{Cu}/C_{Fe} モル比は全 Versatic Acid 10 濃度にはほとんど依存しないことを示している。しかしたとえば Fe^{3+} 濃度 $3.0 \times 10^{-3} \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ の曲線からわかるように 75% 抽出時の C_{Cu}/C_{Fe} モル比は全 Versatic Acid 10 濃度が $1/10$ に低下

Fig. 3 Effect of C_{Cu}/C_{Fe} molar ratio on the extraction of Fe^{3+} from aqueous solutions at various ferric ion concentrations with two different levels of Versatic Acid 10.

Fig. 4 Effect of C_{Cu}/C_{Fe} molar ratio on the extraction of Fe^{3+} from a perchlorate solution or a nitrate solution.

することにより約 2 倍となり、 Fe^{3+} 濃度 $6.6 \times 10^{-4} \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ では約 1.6 倍となる。このことはすでに述べたように Fe^{3+} の抽出が交換抽出機構のみで進行するものでなく直接抽出反応によっても進行することを示唆するものである。一方 Fig. 2 および Fig. 3 から判るように、有機相中に Cu の残留が認められるのは Fe^{3+} の完全抽出が行われる以上に Cu 塩を添加した場合に限られている。

Fig. 4 は水相の Fe^{3+} を過塩素酸塩および硝酸塩として溶解したのち、pH 調整をそれぞれ $HClO_4$ および HNO_3 を用いて行った溶液から交換抽出を行った場合の抽出結果を示したものである。図に明らかなように溶液を変化させても抽出率にほとんど有意な差が認められないことがわかる。

以上述べた実験結果に基づき、 Fe^{3+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} および Zn^{2+} を含む水相を Versatic Acid 10 の Cu 塩を用いて抽出処理することにより Fe^{3+} を分離除去する可能性について検討した。

一般に Versatic Acid あるいは Napthenic acid などのカルボン酸による金属イオンの抽出は次の順序で示される⁽⁴⁾。

したがって Versatic Acid 10 の Cu 塩を用いて Fe^{3+} ,

Cu^{2+} , Pb^{2+} および Zn^{2+} を含有する水相の抽出を行う場合 $C_{\text{Cu}}/C_{\text{Fe}}$ モル比の小さい条件下では、はじめ Fe^{3+} のみの抽出が起り、 Fe^{3+} の完全抽出が終わった時点から有機相中に Cu 塩が残留するとともに Pb^{2+} の抽出が始まるが、 Zn^{2+} はもちろん水相から抽出されないものと思われる。

そこで上記各種金属の硝酸塩を用いて、人工的に Fe^{3+} , 3×10^{-2} , $\text{Cu}^{2+} 1 \times 10^{-2}$, $\text{Pb}^{2+} 2.3 \times 10^{-3}$, $\text{Zn}^{2+} 5.8 \times 10^{-3}$ $\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ の混合溶液を調整し、初期 pH 値を HNO_3 で 1.8 に調整して、Versatic Acid 10 の Cu 塩による交換抽出を試み、これらの各金属の抽出率を $C_{\text{Cu},0}/C_{\text{Fe}}$ モル比の関数として測定した。なお $C_{\text{Cu},0}$ は抽出剤として用いた Versatic Acid 10 の Cu 塩濃度[†]を示す。また Cu^{2+} の抽出率は全 Cu^{2+} 濃度すなわち Versatic Acid 10 の Cu 塩濃度と処理水相中の Cu^{2+} 濃度を合せたものに対する値で表わした。

Fig.5 は有機相中の Versatic Acid 10 の全濃度を $2 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ 一定の条件下で行った実験結果を示したものである。図から明らかなように、 $C_{\text{Cu},0}/C_{\text{Fe}}$ モル比約 1.7 で Fe^{3+} はほぼ全量有機相中に抽出され、Cu 塩は有機相中に残留しない。さらに Fe^{3+} の完全抽出が終わった $C_{\text{Cu},0}/$

Fig.5 Extraction of Fe^{3+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} and Zn^{2+} from an aqueous solution with Cu-salt of Versatic Acid 10. Concentrations of metal ions;

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ $1.0 \times 10^{-2} \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$

$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ $2.3 \times 10^{-3} \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$

$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ $5.8 \times 10^{-3} \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$

$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ $3.0 \times 10^{-2} \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$

† この系では処理水相に Cu^{2+} が含まれるため基礎実験で用いた $C_{\text{Cu}}/C_{\text{Fe}}$ のかわりに $C_{\text{Cu},0}/C_{\text{Fe}}$ で表わした。

C_{Fe} モル比より多量の Cu 塩を添加すると Cu^{2+} が有機相中に残留すると同時に Pb^{2+} の抽出が始まるが、 Zn^{2+} は抽出されない。これは前述の基礎試験結果と同様である。

つぎに Fig.5 と同様の条件で水相の初期 pH 値を 1.5, 1.8 および 2.0 の 3 レベルに変化させて実験した結果を Fig.6 に示す。図から判るように pH 2.0 および 1.8 では抽出挙動に有意な差は認められない。一方 pH 1.5 では基礎実験の結果にも認められたように、 Fe^{3+} の完全抽出に必要な Cu 塩の量は約 2.2 と初期 pH 値が高い場合より大きくなっている。有機相中への Cu 塩の残留および Pb^{2+} の抽出はいずれの pH 値においても Fe^{3+} の完全抽出が行われる以上に Cu 塩を添加した場合に限られる。

Fig.7 は処理水相に含まれるそれぞれの金属を過塩素酸塩、塩酸塩および硝酸塩を用いて Fig.5 と同様の濃度組成に調整し、初期 pH 値 1.8 一定の条件下で交換抽出を行い、水相に含まれるアニオンの影響を調べたものである。

Fe^{3+} の抽出挙動は硝酸塩と過塩素酸塩ではとくに差がないが、塩酸の場合はやや Fe^{3+} の抽出が抑制される傾向がみられる。しかし有機相中への Cu^{2+} の残留量の差は認められない。一方 Pb^{2+} の抽出挙動にはわずかであるが、アニオンの影響が認められた。

つぎに有機相中に抽出された Fe^{3+} の逆抽出について若干の検討を加えた。それに関して van der Zeeuw は Zn 塩で交換抽出した有機相中の FeR_3 の逆抽出について報告し⁽³⁾、逆抽出には $6 \text{ N-H}_2\text{SO}_4$ は効果的でなく、 6 N-HCl が

Fig.6 Effect of $C_{\text{Cu},0}/C_{\text{Fe}}$ molar ratio on the extraction of Fe^{3+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} and Zn^{2+} at various initial pHs.

Fig. 7 Effect of $C_{Cu,o}/C_{Fe}$ molar ratio on the extraction of Fe^{3+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} and Zn^{2+} from various solutions.

Fig. 8 Effect of shaking time (1.8-360 ks (0.5-100 h)) on the stripping of Fe^{3+} .

有効であるとしている。もし Fe^{3+} の抽出種が $(FeR_3 \cdot mRH)_x$ であり前述 II の式 (3) の反応により交換抽出されるものであれば、式 (7) の平衡関係から考えて式 (6) で示す平衡が成り立たねばならないことになり、平衡論的な観点からは上述の Zeeuw の観察になる逆抽出の困難性は理解できないものになる。そこでこの逆抽出の困難性は速度論的要因により生じるものと考えられるのでつぎの実験により検討した。

濃度 $3 \times 10^{-2} \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ の Fe^{3+} を含む $2.0 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ Versatic Acid 10 ケロシン溶液から種々の濃度 (pH 値 0~1.5) の過塩素酸溶液による逆抽出実験を行った。実験は両相を同量ずつ遠心沈殿管に入れ縦型振盪機で 1.8, 28.8 および 360 ks 振盪した後、 50 s^{-1} の回転速度で 0.9 ks の遠心分離を行った。両相を分離し、逆抽出率と水相の pH 値の測定を行った。この結果を抽出率-pH 曲線として Fig. 8 に示した。

図から明らかなように時間の経過とともに抽出率-pH 曲線はしだいに図中実線で示した平衡抽出率-pH 曲線に近づいていくことがわかる。したがってこの反応は可逆的ではあるが逆抽出反応速度が極めて小さいことを示唆している。

最後に $2.0 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ Versatic Acid 10 ケロシン溶液による $4.5 \times 10^{-2} \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ $Cu(ClO_4)_2$ 溶液からの Cu^{2+} の抽出と $4.5 \times 10^{-2} \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ の Cu 塩を含む有機相から過塩素酸溶液による逆抽出の結果を抽出率-pH 曲線で Fig. 9 に比較した。この図からわかるように Cu^{2+} の抽出および逆抽出における抽出率-pH 曲線は Fe^{3+} の場合と異なり完全に一致し、 Cu^{2+} の逆抽出反応が極めて迅速に進行することを示唆している。

Fe^{3+} の逆抽出反応速度が極めて小さいことは、この方法の工業化を阻害する要因と考えられ、 Fe^{3+} の逆抽出反応の促進が交換抽出反応の工学的プロセスとしての成長に極めて重要であると思われる。

Fig. 9 Extraction of Cu^{2+} with Versatic Acid 10 from an aqueous phase and stripping of Cu^{2+} from an organic phase. (Shaking time for stripping; 1.8 ks)

V. 結 言

Fe^{3+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} および Zn^{2+} を含む混合水溶液から Fe^{3+} のみを選択的に有機相中に抽出する目的で Versatic Acid 10 の Cu 塩を用いる交換抽出法の適用性について検討した結果、次の諸点を明らかにした。

Fe^{3+} は Versatic Acid 10 の Cu 塩で迅速に効率よく抽出される。 Fe^{3+} の完全抽出に要する Versatic Acid 10 の Cu 塩の量は水相の初期 pH 値により大きく左右され、pH 値が高くなるにつれ、Cu 塩の所要量は減少する。また Fe^{3+} の完全抽出に必要な Cu 塩添加量は水相中の Fe^{3+} 濃度によっても大きく影響を受け、 Fe^{3+} の希薄溶液に対しては多量の Cu 塩の添加を要する。このことより Fe^{3+} の抽出は Versatic Acid 10 の Cu 塩による交換抽出反応と

† Fig. 1 で示した交換抽出法による抽出率-pH 曲線

ともに Versatic Acid 10 による直接抽出反応の併進によって進むと考えられる。

Versatic Acid 10 の Cu 塩を用いる交換抽出反応では Fe^{3+} の完全抽出に必要な量以上に Cu 塩を添加した場合に始めて Cu が有機相中に残留するようになり、同時に Pb^{2+} も抽出される。 Zn^{2+} は抽出されない。

有機相中に抽出された Fe^{3+} の逆抽出反応速度は極めて小さい。

文 献

- (1) 矢沢 彬, 江口元徳: 湿式製錬と廃水処理, 共立出版, (1975), 165.
- (2) A.W.Fletcher, D.S.Flett and J.C.Wilson: Trans. Inst. Min. Metall, **73**(1964), 762.
- (3) A.J.van der Zeeuw: Hydrometallurgy, **2**(1976/1977), 275.
- (4) L.M.Gindin, A.F.Fedyashina, I.G.Yudelevich and P.I.Artyukhin: Izv. Sib. Otd. Akad. Nauk, SSSR, Ser Khim. Nauk, No.3(1967), 95.

日本金属学会誌 第 46 巻 第 6 号 (1982) 603-608

黒鉛炉原子吸光法による鉄鋼中の微量スズの定量

小林 剛* 井出 邦和* 須藤恵美子**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 46, No. 6 (1982), pp. 603-608

Determination of Trace of Tin in Iron and Steels by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry

Takeshi Kobayashi*, Kunikazu Ide* and Emiko Sudo**

Graphite furnace atomic absorption spectrometry has been established for the determination of trace of tin in the acid solutions and chips of iron and steels.

In the solution method, samples were dissolved in such acids as nitric acid, hydrochloric acid and hydrofluoric acid. Phosphoric acid was added to the solutions and the concentration of phosphoric acid was adjusted to 0.2 kmol/m^3 . Twenty μL of the solutions was pipetted into the graphite furnace. After the drying and ashing (773 K-30 s) steps, tin was atomized (2773 K-4 s). The detection limit of tin by the solution method was 0.2 ppm in the sample. Relative standard deviation was within 3% at 60 ppm tin level.

In the solid method, tin was directly atomized from the chip at 2873 K for 20 s. The standard solutions of tin were used for the calibration. The detection limit of tin by the solid method was 0.1 ppm. Relative standard deviation was about 15% at 60 ppm tin level.

(Received February 5, 1982)

I. 緒 言

原子吸光法による鉄および鉄鋼中のスズのフレイム原子化法は JIS 化されている⁽¹⁾が、スズ含有率 0.01% 以下の微量分析には適用されない。一方、高感度でかつ簡便、迅速な直接分析法として黒鉛炉原子吸光法の適用が試みられ、非鉄金属⁽²⁾⁽³⁾や鉄鋼⁽⁴⁾⁽⁵⁾についての報告が見られる。Tamba と Luperi⁽⁴⁾は試料の液性や溶解法について検討し、鋼種によって溶解法をグループ分けして低合金鋼、ステンレス鋼、高速度鋼中の 0.002% までのスズを定量している。しかし、さらに微量域まで定量するためには、灰化温度を低くしてスズの揮散を防止することが重要である。

灰化が不十分の場合、原子化時のバックグラウンド吸収や干渉を増加させる。Beaty と Cooksey⁽⁶⁾は、パージガスに水素ガスを使用することによりバックグラウンド吸収を減少させている。

そこで本報ではパージガスに 10% H_2 -Ar 混合ガスを使用して灰化を促進させる方法と、リン酸を添加することによって妨害する酸の蒸発除去法を検討した。

黒鉛炉原子吸光法には固体試料を直接原子化させて測定できるという特長がある。このことから試料の前処理等は不要となり、また溶液化による希釈がないので高感度で迅速な定量が可能である。近年、広川と高田⁽⁷⁾は日本鉄鋼標準試料の微小金属片を用いて検量線を作成し、鉄鋼、銅、

* 金属材料技術研究所 (National Research Institute for Metals, Tokyo)

** 金属材料技術研究所, 現在: 新日本製鉄株式会社基礎研究所 (National Research Institute for Metals, Tokyo. Present address: Fundamental Research Laboratories, Nippon Steel Corp., Kawasaki)