

# テノイルトリフルオロアセトンとクラウンエーテルによるランタン(III)とバリウム(II)の協同抽出分離

メタデータ	言語: Japanese 出版者: 公開日: 2017-10-03 キーワード: 作成者: 土田, 友一, 本浄, 高治 メールアドレス: 所属:
URL	<a href="http://hdl.handle.net/2297/25033">http://hdl.handle.net/2297/25033</a>

ノ ー ト

## テノイルトリフルオロアセトンとクラウンエーテルによる ランタン(III) とバリウム(II) の協同抽出分離

土谷 友一\*, 本浄 高治®\*

Separation of lanthanum(III) and barium(II) as their thenoyltrifluoroacetone complexes with dibenzo-18-crown-6 by means of synergistic extraction

Tomokazu TSUCHIYA and Takaharu HONJO\*

\*Department of Chemistry, Faculty of Science, Kanazawa University Kakuma-machi, Kanazawa-shi, Ishikawa 920-1192

(Received 5 June 2000, Accepted 7 August 2000)

A new method for the separation of lanthanum(III) and barium(II) as their thenoyltrifluoroacetone(TTA) complexes with dibenzo-18-crown-6(DB18C6) in *o*-dichlorobenzene has been established by means of synergistic extraction and back-extraction combined with inductively coupled plasma atomic emission spectrometry(ICP-AES). When the mixtures of La(III) and Ba(II) were extracted for 5 min at pH 4.5, only lanthanum(III) was extracted quantitatively, whereas barium(II) remained in the aqueous phase. After the phases were separated, barium(II) was extracted quantitatively for 5 min at pH 7.9 again. Then, the two phases were each shaken with 0.1 M HCl in order to back-extract lanthanum(III) and barium(II) from the organic phases; both metal ions were determined by ICP-AES. In the process, lanthanum(III) and barium(II) TTA chelates in *o*-dichlorobenzene formed stable adducts with DB18C6 ( $\text{La}(\text{TTA})_3 \cdot n\text{DB18C6}$  and  $\text{Ba}(\text{TTA})_2 \cdot n\text{DB18C6}$ ,  $n = 0 - 2$ ). The stability constants( $\beta_n$ ) of the adducts determined by means of curve-fitting method were  $\log \beta_1 = 3.7$  and  $\log \beta_2 = 5.9$  for lanthanum(III), and  $\log \beta_1 = 3.8$  and  $\log \beta_2 = 7.9$  for barium(II). The extraction constant( $\log K$ ) of lanthanum(III) adduct was  $-3.7$ .

**Keywords** : lanthanum(III); barium(II); thenoyltrifluoroacetone; dibenzo-18-crown-6; synergistic separation extraction.

### 1 緒 言

ランタン(III) とバリウム(II) の分離は、一般にクロマトグラフ法<sup>1)</sup>や共沈法<sup>2)</sup>などで行われている。

Billah らは、以前に、テノイルトリフルオロアセトン(TTA) とジベンゾ-18-クラウン-6 (DB18C6) によるバリウム(II) の抽出分離定量を報告した<sup>3)</sup>。このクラウンエーテルの協同抽出を用いると、短い時間で定量的にバリウム(II) を抽出することができる。本研究は、その抽出系におけるランタン(III) の協同抽出挙動、及びランタン(III) とバリウム(II) の相互分離の可能性を調べた。

### 2 実 験

#### 2.1 装 置

pH の測定には、日立-堀場製 pH メーター F-12 型、両相を振り混ぜるためには、大洋製レシプロ式シェーカー SR-II 型、両相の分離をよくするためには、トミー製遠心分離器 L-100 型、またランタン(III) とバリウム(II) の濃度測定には、島津製誘導結合プラズマ発光分析装置 ICP-1000 III 型を使用した。

#### 2.2 試 薬

ランタン(III) 標準試薬は、キシダ化学製原子吸光分析

\* 金沢大学理学部化学科: 920-1192 石川県金沢市角間町

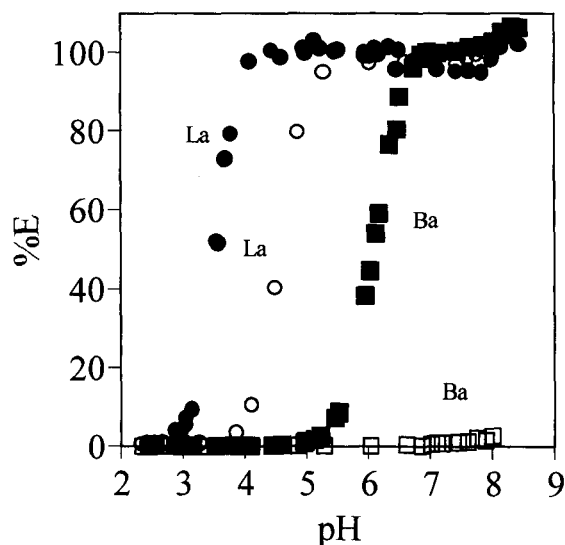


Fig. 1 Extraction curve of La(III) and Ba(II) with TTA with or without DB18C6 in *o*-dichlorobenzene

●: La(III), 0.1 M TTA and 0.01 M DB18C6; ○: La(III), 0.1 M TTA; ■: Ba(II), 0.1 M TTA and 0.01 M DB18C6; □: Ba(II) 0.1 M TTA; Shaking time: 5 min

用の 1000 ppm ( $f = 1.004$ ) 溶液を 0.1 M HCl で希釈して使用した。バリウム(II)は、片山化学製  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (特級) を 0.1 M 塩酸で適当に希釈して使用した。DB18C6 はメルク製 (特級, >98%) を、TTA は和光純薬製 (特級) をそのまま使用した。*o*-ジクロロベンゼンは石津製薬製 (特級) をそのまま用いた。pH 緩衝剤として、片山化学製の酢酸アンモニウム (特級) を用いた。pH の調節には、片山化学製のアンモニア水 (特級, 28%) を、片山化学製の塩酸 (精密分析用) を適当に水で希釈して使用した。本研究で使用した水は、すべて蒸留し、イオン交換樹脂に通した水を使用した。

### 2.3 操作

ランタン(III) (1 ppm) とバリウム(II) (1 ppm) を含む試料溶液に、緩衝溶液として 0.01 M 酢酸アンモニウムを加え、ランタン(III) を抽出するために pH を 4.5 に調節した。水溶液の体積を 20 ml とし、50 ml の共栓付き遠心管に入れ、有機相として DB18C6 (0.01 M) と TTA (0.1 M) を含む *o*-ジクロロベンゼン溶液を 20 ml 加え、振り混ぜ器で 5 分間振り混ぜ、両相の分離を良くするために 2000 rpm で 5 分間遠心分離し、水相と有機相に分けた。ランタン(III) が抽出されている有機相を別の遠心管に採り、0.1 M 塩酸を等量加え、振り混ぜ器で 5 分間振り混ぜ、ランタン(III) を逆抽出し、5 分間遠心分離を行った後、水相中のランタン(III) の濃度を ICP-AES (波長 408.671 nm) で測定した。また、1 回目の抽出で水相中に残ったバリウム(II) を定量的に抽出するために、pH を 7.9 とし、

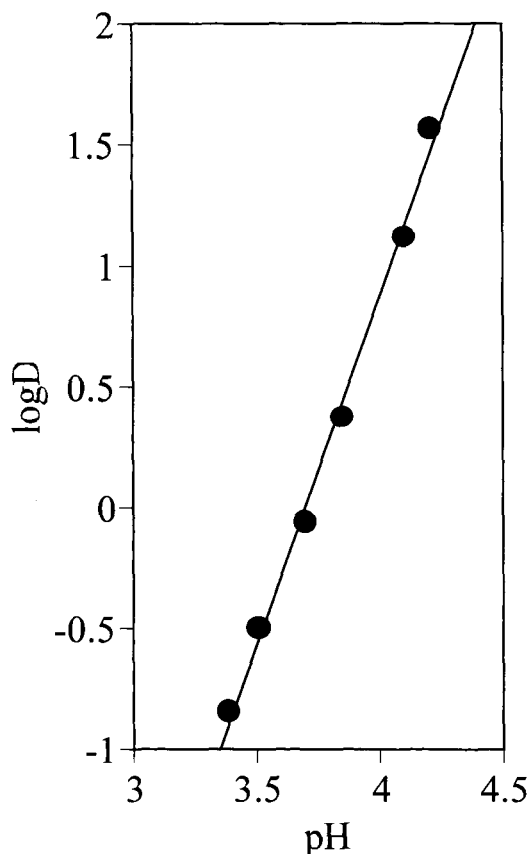


Fig. 2 Effect of pH on the extraction of La(III)

Aqueous phase: 1 ppm La(III); Organic phase: 0.1 M TTA and 0.01 M DB18C6 in *o*-dichlorobenzene; Shaking time: 5 min

同様の操作でバリウム(II) の抽出を行い、水相中のバリウム(II) の濃度を ICP-AES (波長 455.404 nm) で測定した。

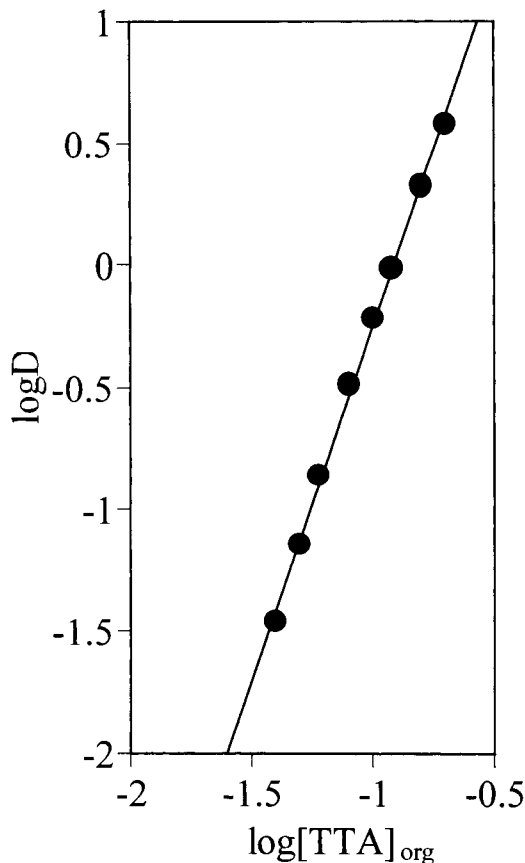
## 3 結果と考察

### 3.1 ランタン(III) とバリウム(II) の協同抽出

TTA と DB18C6 の *o*-ジクロロベンゼン溶液を用いて、pH を 3~8 まで変え、ランタン(III) とバリウム(II) の抽出率を調べた (Fig. 1)。Fig. 1 から分かるように、ランタン(III) の抽出率は pH 4 でほぼ 100% となった。また、バリウム(II) の抽出曲線は約 pH 5 で立ち上がっているため、pH 4.5 でバリウム(II) からランタン(III) が抽出分離でき、つづいて、pH 7 以上でバリウム(II) が抽出できると考えられる。TTA だけでは、抽出 pH がより高くなるため、加水分解などの影響も現れる。また、バリウム(II) を定量的に抽出することができない。

### 3.2 振り混ぜ時間の影響

既報<sup>3)</sup>に従い、振り混ぜ時間を 5 分として予備実験を行ったが、振り混ぜ時間を 1~30 分間と変化させて抽出率を調べた結果、1 分以内で、ランタン(III) とバリウム(II)



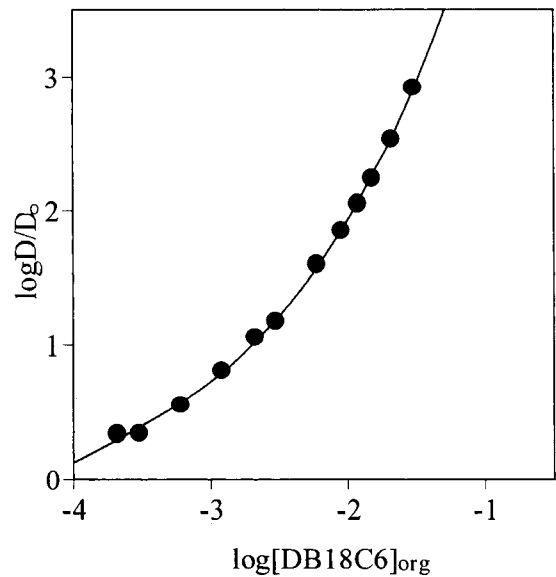
**Fig. 3** Effect of TTA concentration on the extraction of La(III)  
Aqueous phase: 1 ppm La, pH 3.75 ± 0.02; Orgnic phase: TTA and 0.01 M DB18C6 in *o*-dichlorobenzene; Shaking time: 5 min

のほぼ100%の抽出率を得た。したがって、5分で十分であることが分かった。また、同様にランタン(III)とバリウム(II)の逆抽出の振り混ぜ時間についても調べたが、1分以内でランタン(III)とバリウム(II)のほぼ100%の回収率を得た。また、半抽出pH,  $pH_{1/2} = 3.50$ でランタン(III)の抽出率を調べたが、5分以内で抽出平衡に達することが分かった。

### 3.3 抽出化学種の組成

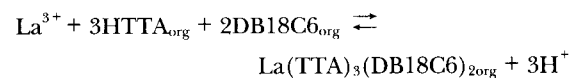
抽出化学種の組成は、 $\log D$ -pHプロット、 $\log D$ - $\log [TTA]_{org}$ プロット及び $\log D/D_0$ - $\log [DB18C6]_{org}$ より確かめた。

まず、 $\log D$ -pHプロットを行った (Fig. 2)。このプロットの傾きは2.9となり、この抽出に関与する $H^+$ の数は3であることを確かめた。次に、TTAの濃度を変えて抽出を行い、 $\log D$ - $\log [TTA]_{org}$ プロットを行った (Fig. 3)。このプロットの傾きは2.9となり、この抽出錯体にはランタン(III)イオンに対しTTAが3分子結合していることを確かめた。更に、DB18C6の濃度を変えて、 $\log D/D_0$ - $\log$



**Fig. 4** Effect of DB18C6 concentration on the extraction of La(III)  
Aqueous phase: 1 ppm La, pH 3.80 ± 0.02; Orgnic phase; 0.1 M TTA and 0.03 ~ 0.0002 M DB18C6 in *o*-dichlorobenzene; Shaking time: 5 min

$[DB18C6]_{org}$ プロットを行った (Fig. 4)。漸近線の傾きは2となり、ランタン(III)のTTAキレートにDB18C6が2分子付加した錯体を形成していることが分かった。また、カーブフィッティング法<sup>4)</sup>より付加錯体の安定度定数は $\log \beta_1 = 3.8$ ,  $\log \beta_2 = 7.9$ であった。但し、 $[ ]$ と $[ ]_{org}$ は水相と有機相中の化学種の濃度を示す。また、 $D$ と $D_0$ は、TTA抽出系にDB18C6が存在するときとしないときのランタン(III)分配比を示す。上述の実験結果より、この抽出系の抽出量論式は、



と表すことができる。抽出平衡定数、 $K$ は、

$$K = \frac{[La(TTA)_3(DB18C6)_2]_{org}[H^+]^3}{[La^{3+}][HTTA]_{org}^3[DB18C6]_{org}^2}$$

となり、両辺の対数をとると、次のように表すことができる。

$$\log K = \log D - 3\log [HTTA]_{org} - 2\log [DB18C6]_{org} - 3pH$$

したがって、Fig. 2~4を解析することにより抽出定数、 $\log K = -3.7$ が得られた。

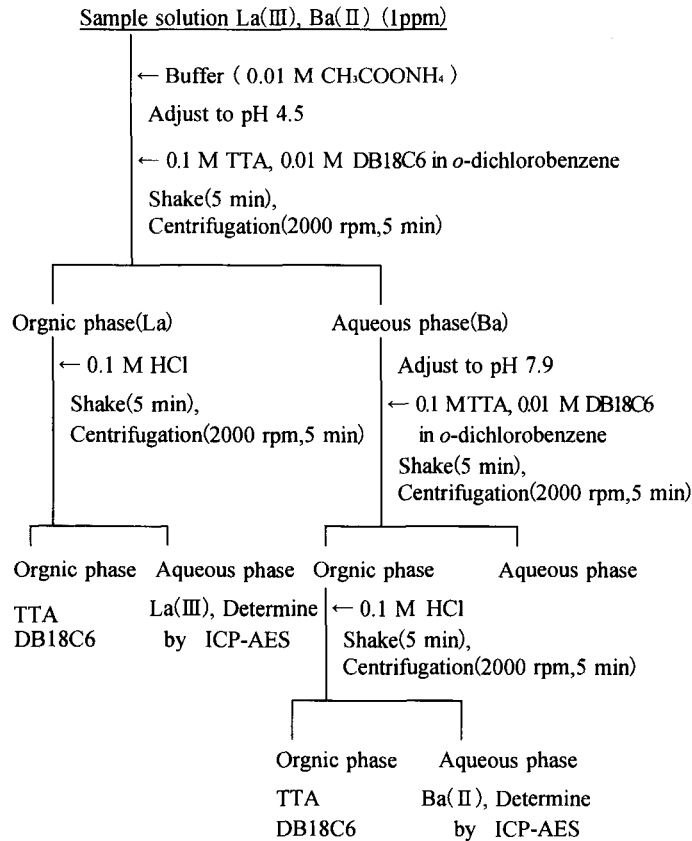


Fig. 5 Analytical scheme for the separation of La(III) and Ba(II) by synergistic extraction

Table 1 Separation of La(III) and Ba(II) by two stage extraction

Metal added, ppm		Metal found, ppm	Recovery, %
First stage extraction at pH 4.5			
La	1.0	1.00 ± 0.02	100 ± 2
Ba	1.0	0.0	0.0
Second stage extraction at pH 7.9			
La	1.0	0.0	0.0
Ba	1.0	1.00 ± 0.02	100 ± 2

Aqueous phase: 1 ppm La(III) and 1 ppm Ba(II); Organic phase: 0.1 M TTA and 0.01 M DB18C6 in *o*-dichlorobenzene; Shaking time: 5 min

Table 2 Selective extraction separation of La(III) from Ba(II)

Metal added, ppm		Recovery, %	
La	Ba	La	Ba
1.0	1	100	0.0
1.0	10	102	0.0
1.0	100	101	0.6
1.0	1000	102	0.1

Aqueous phase: 1 ppm La(III) at pH 4.5; Organic phase: 0.1 M TTA and 0.01 M DB18C6 in *o*-dichlorobenzene; Shaking time: 5 min

### 3・4 ランタン(III)とバリウム(II)の分離

ランタン(III)とバリウム(II)の分離スキーム (Fig. 5) を用いて、ランタン(III)とバリウム(II)の混合溶液からの相互分離を行った (Table 1)。水相の pH を 4.5 とした 1 回目の抽出では、ランタン(III)のみが抽出され、ランタン(III)とバリウム(II)の分離ができた。また、残った水相にアンモニア水を加え、pH を 7.9 に調整して 2 回目の抽出を行って見たところ、バリウム(II)が定量的に回収された。このとき、ランタン(III)は 1 回目の抽出で回収されているため検出されなかった。つまり、水相の pH を

1 回目は 4.5、2 回目は 7.9 とした 2 段階抽出を行うことでランタン(III)とバリウム(II)をそれぞれ定量的に抽出分離することができた。

次にバリウム(II)の濃度を変えて、1 回目のランタン(III)の抽出への影響を調べた (Table 2)。ランタン(III) 1 ppm に対して、1000 倍量のバリウム(II)存在下でも分離できていることが示された。したがって、Fig. 5 に示した協同抽出操作を用いて、<sup>140</sup>Ba とその β 壊変生成物の <sup>140</sup>La の回収にも応用できると考えられる。

(2000 年 3 月, 日本化学会第 78 春季年会にて一部発表)

文 献

- 1) 日本化学会編: “実験化学講座 放射化学 12”, p. 381 (1956), (丸善).
- 2) 日本化学会編: “実験化学講座 放射化学 12”, p. 312 (1956), (丸善).
- 3) M. Billah, T. Honjo, K. Terada: *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **347**, 107 (1993).
- 4) T. Honjo, M. Horiuchi, and, T. Kiba: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **47**, 1176 (1974).