

界面活性剤抽出法を用いる白金族元素の分離

羅 暁天*, 村上良子*, 田頭昭二*, 佐々木義明*

Separation of platinum group metals by using a surfactant extraction method

Xiao Tian Luo*, Yoshiko Murakami*, Shoji Tagashira* and Yoshiaki Sasaki*

1 はじめに

水溶液中から金属イオンを分離するのに、共同沈殿現象を利用した沈殿分離法、溶媒抽出分離法、イオン交換分離法、各種のクロマトグラフ的分離法、膜分離法、あるいは起泡分離法など多くの手法が用いられている。¹⁾ これらの中で、溶媒抽出分離法は古くから広く利用されており、最も一般的な分離法である。しかし、クロロホルム、四塩化炭素、ベンゼンなど汎用の抽出用溶媒が揮発性であり、その毒性や環境への影響などが近年問題にされている。モントリオール議定書による規制に応じて、1998年4月に公定分析法であるJISK 0101（工業用水試験方法）およびJISK 0102（工場排水試験方法）において四塩化炭素の使用廃止が図られる²⁾ など、従来の溶媒抽出法が環境保全の観点から見直されている。四塩化炭素に限らず、有害物質を用いない環境に負荷を与えない各種の分析法を開発する必要がある。

最近、通常の有機溶媒に代わり、界面活性剤を抽出媒体とする分離分析法が創案され、活発な研究が展開されている。³⁻¹¹⁾ 界面活性剤のミセル溶液に強電解質を添加すると塩析現象で界面活性剤相が水相から分離する。また、非イオン性界面活性剤溶液を曇り点以上に加温したり、イオン性界面活性剤溶液をKrafft点以下に冷却しても界面活性剤相が分離する。この相分離に際し、ミセル溶液中の化学種は界面活性剤相中に取り込まれる。

陰イオン性界面活性剤であるドデシル硫酸ナトリウム（SDS）を塩化ナトリウムで塩析すると約80wt%の水分を含んだSDSゲル相が析出・分離

し、また、冷却分離で析出したSDSゲル相には約90wt%の水分が含まれる。一方、白金族元素（Ru, Rh, Pd, Os, IrおよびPt）はいろいろな酸化数を取りうるが、塩酸中であってはいずれもクロロ錯陰イオンとして存在する。¹²⁾ また、白金族元素はチオ尿素と反応し、錯陽イオンを形成することが知られており（表1）、パラジウム¹⁷⁾、白金¹⁸⁾、ルテニウム^{15, 19, 20)}、オスミウム^{21, 22)}の吸光度法やオスミウムとルテニウムの分別定量²³⁾に利用されている。白金族元素のチオ尿素錯体は比較的疎水性が小さく、チオ尿素錯陰イオンと陰イオン界面活性剤との相互作用は主として静電的なものと考えられる。陰イオン界面活性剤の塩析分離および冷却分離における白金族元素-チオ尿素錯体の抽出挙動を調べ、また、得られた知見に立脚した白金族元素の分離・回収法の開発を試みた。実験に用いる白金族元素として、通常酸化数（オスミウムはチオ尿素錯体を形成するIII価）の白金族元素を用いた（表1）。予備実験において、SDSへの塩析分離抽出が見られなかったため、陰イオン界面活性剤にはドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム（SDBS）を用いることとした。また、塩析剤に塩化ナトリウムを使用することは不適切であった。これは塩化ナトリウムがクロロ錯体を安定化させるためと思われる。そこで、塩析剤には硫酸ナトリウムを用いることとした。

2 実験

金属溶液としてテトラクロロ白金(II)酸カリウム ($K_2[PtCl_4]$) (関東化学, 特級), 塩化パラジウム(II) ($PdCl_2$), 塩化ルテニウム(III) ($RuCl_3 \cdot xH_2O$),

表 1. 白金族元素の塩酸中での存在化学種, チオ尿素錯体の組成およびに取りうる酸化数

実験に用いた白金族元素	塩酸中での存在化学種 ¹²⁾	チオ尿素錯体の組成	取りうる酸化数* ¹²⁾
K ₂ [Pt ^{II} Cl ₄]	[PtCl ₄] ²⁻	[Pt(H ₂ NCSNH ₂) ₄] ²⁺ ¹³⁾	I, II, III, <u>IV</u> , VI
Pd ^{II} Cl ₂	[PdCl ₄] ²⁻	[Pd(H ₂ NCSNH ₂) ₄] ²⁺ ¹⁴⁾	I, <u>II</u> , IV
Ru ^{III} Cl ₃	[RuCl ₅] ²⁻	[Ru(HNCSNH ₂) ₂] ²⁺ ¹⁵⁾ [Ru(HNCSNH ₂) ₃] ¹⁵⁾	II, <u>III</u> , IV, V, VI, VII, VIII
Rh ^{III} (NO ₃) ₃	[RhCl ₆] ³⁻		I, II, <u>III</u> , IV, V, VI
Na ₂ [Ir ^{IV} Cl ₆]	[IrCl ₆] ²⁻		I, II, III, <u>IV</u> , VI
Os ^{III} Cl ₃	[OsCl ₆] ³⁻	[Os(H ₂ NCSNH ₂) ₆] ³⁺ ¹⁶⁾	II, III, IV, VI, <u>VIII</u>

* 最も普通の酸化数を二重下線で示してある

硝酸ロジウム(III)(Rh(NO₃)₃), ヘキサクロロイリジウム(IV)酸ナトリウム(Na₂[IrCl₆]), 塩化オスミウム(III)(OsCl₃·3H₂O) (関東化学, 特級)および塩化イットリウム(III)(YCl₃·6H₂O)(Merck, 特級)の適量を塩酸で溶解後, 水で希釈して調整した。使用に際しては, この貯蔵溶液を水で希釈して用いた。チオ尿素(tu)貯蔵溶液はチオ尿素(H₂NCSNH₂)(関東化学, 特級)の適量を水で溶解・希釈し1 M 溶液を調製した。ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(SDBS)溶液はドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(東京化成工業, 特級)の適量を水で溶解・希釈し10 wt% 溶液を調製した。なお, SDBSのKrafft点は31.5℃²⁴⁾, 臨界ミセル濃度は1.2×10⁻³ M(60℃)²⁵⁾である。その他の試薬はすべて市販特級品を使用した。

白金族元素の定量には, SEIKO製SPS 1200 VR型高周波誘導結合プラズマ発光分光分析装置を使用した。定量は内標準法で行い, 内標準物質にイットリウム(III)イオンを用いた。水相とSDBS相とを分離するのに, 日立製HIMAC SCT5B型遠心分離機(塩析分離時)および温度制御のできるHIMAC CF7D2型遠心分離機(冷却分離時, 0℃)を使用した。

3. 塩析-冷却分離操作

容積10mlの共栓付き遠心分離管に, 白金族元素, チオ尿素および塩酸の各溶液を適量とり, 水

を加えた後よく振り混ぜた。錯形成反応を促進させる必要のある場合(Ru, RhおよびIrに関する一部の実験), 遠心分離管を恒温水槽に浸し, 必要な温度で必要な時間加熱した。SDBS溶液を加えて振り混ぜ, 硫酸ナトリウム溶液で全量を10mlとした後, 再びよく振り混ぜた。次いで, 遠心分離(4000rpm, 5分間)により, SDBS相と水相とを分離した。水相をデカンテーションで除去した後, 遠心分離管に水あるいは塩酸を加えてSDBS相を溶解し全量を10mlとした。よく振り混ぜた後, 遠心分離管を1~2時間水中に静置して冷却しSDBS相を析出させたのち, 遠心分離(4500rpm, 10分間, 0℃)により界面活性剤層と水相に分離した。

4. ICP-AESにおける定量操作

塩析分離後の水相あるいは冷却分離後の水相2mlを目盛り付き試験管に分取した。0.04mg/mlのイットリウム溶液1mlを内標準として加えた後1 M塩酸1mlを加えた。最後に水で全量を10mlとし, よく混合した。これらの溶液を表2に示す装置条件で高周波誘導結合プラズマ発光分光分析法(ICP-AES)により測定した。別途調製した内標準溶液で作成した検量線を用いて試料溶液中の金属濃度を算定した。

表2. ICP-AES における装置条件

プラズマ部	
高周波周波数	27.12MHz
R. F. パワー	1.32kW
冷却ガス流量	0.5l/min
キャリアーガス流量	0.6l/min
プラズマガス流量	16l/min
高塩濃度溶液用ネブライザー使用	
主分光部	
回折格子	3600 本/mm
逆線分散	0.22 nm/mm
焦点距離	1 m
副分光部	
回折格子	1800 本/mm
逆線分散	1.1nm/mm
焦点距離	50cm
ホトマル種類	短
ホトマル電圧	低
測光高さ	6.0mm
積分時間	1.0 秒
積分回数	3回
測定波長	Pt 265.945nm
	Pd 324.270nm
	Ru 240.272nm
	Rh 343.489nm
	Ir 212.681nm
	Os 225.584nm
	Y 371.030nm
	Fe 259.940nm

5. 分離における白金族元素の抽出挙動

冷却分離操作における白金族元素のSDBS相への抽出挙動を調べるため、0.01M塩酸、2wt% SDBSおよび各種濃度のチオ尿素を含む溶液から 5×10^{-5} M白金族元素を冷却分離し、分離操作後の水相中に残存する各白金族元素の残存率とチオ尿素濃度との関係を調べた。得られた結果を図1および図2に分けて示す。データにはバラツキ（特にPt）が見られるものの、0.01M塩酸および2wt%SDBSの条件下での冷却分離において、チオ尿素濃度の広い範囲にわたりいずれの白金族元素もSDBS相へはわずか（0～20%）しか抽出されないことが分かった。そこで、塩析分離によりまずSDBS相へ白金族元素を抽出分離し、次いで、このSDBS相から冷却分離で白金族元素を水相へ逆抽出して回収する事とし、そのための条件を検

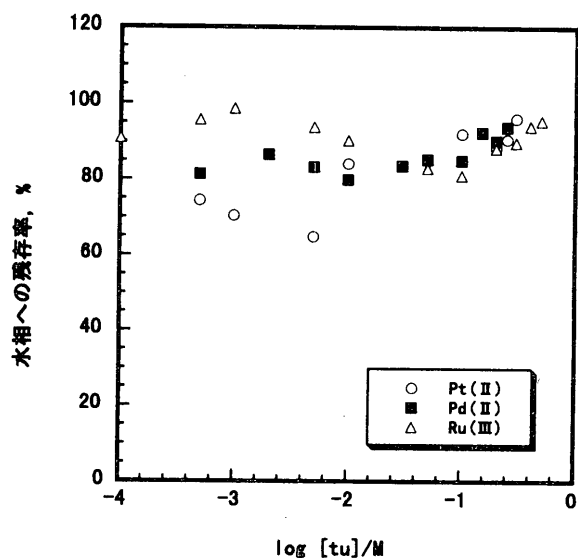


図1. 冷却分離におけるPt(II), Pd(II) およびRu(III)の水相への残存率に及ぼすチオ尿素濃度の影響 [Metal ion] = 5×10^{-5} M, [HCl] = 0.01M, [SDBS] = 2wt%.

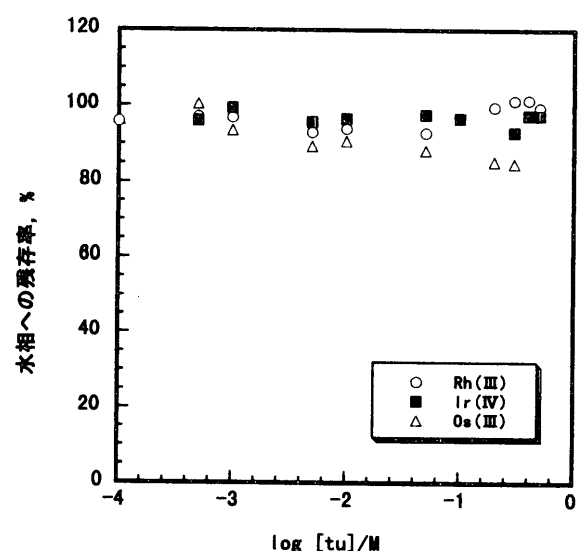


図2. 冷却分離におけるRh(III), Ir(IV) およびOs(III)の水相への残存率に及ぼすチオ尿素濃度の影響 [Metal ion] = 5×10^{-5} M, [HCl] = 0.01M, [SDBS] = 2wt%.

討した。

6. 白金族元素の塩析分離抽出と冷却分離逆抽出

Pt(II)濃度 5×10^{-5} Mの時、SDBS相からの冷却分離逆抽出に水を用いた場合の塩析分離における抽出率および塩析-冷却分離の全過程を通じての回収率に及ぼす塩析分離段階での各種因子の影響を調べた。チオ尿素濃度 10^{-3} ~ 10^{-1} Mの間では

ば一定の抽出率および回収率が得られ、この範囲の外側では低い値を示した。なお、チオ尿素濃度がゼロのときには白金(II)は抽出されなかった。硫酸ナトリウム濃度に関しては、2 wt%まではほとんど抽出されず、2~4 wt%の間で濃度の増加とともに抽出率も回収率も増加し、4~8 wt%の間ではほぼ一定値を示した。SDBS濃度(0.05~3 wt%)に関しては、1 wt%以下で回収率の低下が起こっているものの、抽出率への影響は見られなかった。しかし、冷却分離後における全過程を通じての回収率を見ると、すべての実験条件下で抽出率を大きく下回り、冷却分離段階での逆抽出が不完全であった。塩析分離後のSDBS相は含水しておりその中に硫酸ナトリウム等が含まれるため、その後の冷却分離におけるSDBS相の析出速度を大きくし、そのことが逆抽出率を低下させているように思われる。SDBS相からの冷却分離逆抽出に塩酸を水の代わりに用いると析出速度の低下が観測された。そこで、逆抽出に塩酸を用いることとした。図3に示すように塩酸濃度の増加とともに析出速度は低下し、逆に、白金(II)の回収率が高くなり、約0.05M以上で一定の回収率に達した。また、チオ尿素と硫酸ナトリウムの濃度が共に高水準のときに最も高い値が得られ、その値は実験誤差内で定量的に回収されていることを示している。そこで、Pt(II)濃度 5×10^{-5} M、チオ尿素濃

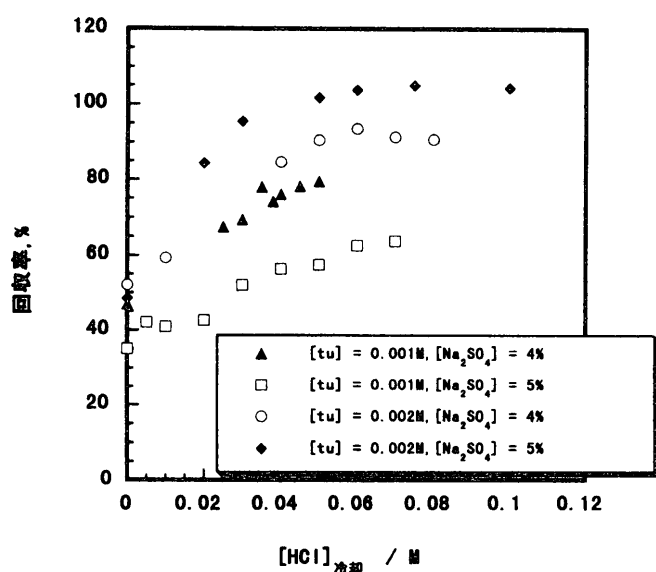


図3. 白金(II)の回収率に及ぼす冷却分離時塩酸濃度の影響
 $[Pt(II)] = 5 \times 10^{-5}$ M, $[HCl]_{塩析} = 0.01$ M,
 $[SDBS] = 2$ wt%.

度0.01M、塩析分離時の塩酸濃度0.01M、SDBS濃度2 wt%、硫酸ナトリウム濃度5 wt%および冷却分離時の塩酸濃度0.07Mを抽出条件で他の白金族元素の抽出を行った。

パラジウム(II)は白金に比べ広い濃度範囲で定量的に抽出および逆抽出された。

ルテニウム(III)は d^5 イオンであり六配位低スピン型錯体のとき置換反応不活性となりうる²⁶⁾ことを考慮して、塩析分離操作においてSDBSおよび硫酸ナトリウムを加える前に60℃、10分間の加熱操作を追加した。結果は定量的抽出を示す塩析分離条件は得られず、最適条件でも約70%の抽出率にとどまった。

ロジウム(III)についてはRu(III)の場合と同様の理由から、Rh(III) (d^6 イオン)の塩析分離操作においてもSDBSと硫酸ナトリウムを加える前に60℃、10分間の加熱操作を追加した。データ全体にわたり回収率が抽出率を上回る値が得られた。これは、塩析分離後水相をデカンテーションで捨てても遠心分離管の器壁に残る水相があり、また、SDBS相ゲルに含まれる水分があり、これらの水中に相対的高濃度のロジウムが含まれており、このロジウム分が回収率の測定値に上乘せられているためと思われる。このことを考慮に入れると、抽出率は最適条件下でも約40%にしか達しないものの、冷却分離段階では定量的な逆抽出が行われているものと思われる。また、Rh(III)の場合には0.01Mのチオ尿素濃度では不足で0.02M以上で最大一定の抽出率に達した。

イリジウム(IV)については d^5 イオンであるため、加熱操作を追加した。加熱しないと抽出されないが、10分間の加熱で抽出率30~40%へと改善し、さらに60分間の加熱では60~70%にまで達した。しかし、定量的な抽出までには至らなかった。

オスミウム(III)は抽出率が低く、チオ尿素濃度が増加すると抽出率の改善が若干見られるが、それでも20~30%程度の抽出率でしかない。また、逆抽出率も低いため、回収率で見ると10%を超えることがなかった。

7. 他の白金族元素からの白金(II)の分離

白金族元素濃度 5×10^{-5} M, SDBS濃度 2 wt%, 硫酸ナトリウム濃度 5 wt%および加熱操作なしという共通の条件下で, 抽出率に及ぼす塩析分離時の塩酸濃度の影響について再検討し, 図4に示す結果を得た。ただし, これまでの実験結果を考慮しチオ尿素濃度は個別に設定した。すなわち, Pt, PdおよびOsでは0.01Mで, RuおよびRhでは0.05Mで, また, Irでは0.1Mで実験した。いずれの元素も塩析分離時の塩酸濃度の影響をほとんど受けていない。Pt(II)およびPd(II)はほぼ定量的に抽出されるが, Ru(III)(50%), Rh(III)(40%)およびOs(III)(20%)の抽出は不完全であり, また, Ir(IV)はほとんど抽出されていない。

表3に他の白金族元素からの 5×10^{-5} M Pt(II)の分離を調べた結果をまとめて示す。

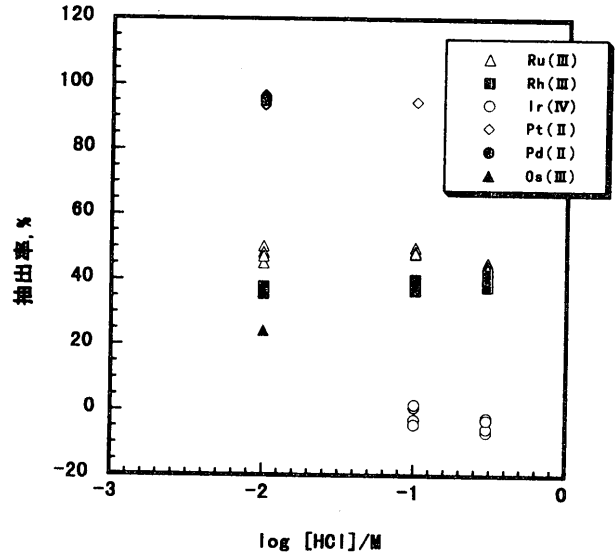


図4. 抽出率に及ぼす塩析分離時の塩酸濃度の影響
 [Metal ion] = 5×10^{-5} M,
 [tu] = 0.01 M (Pt, Pd, Os), 0.05 M (Ru, Rh), 0.1 M (Ir)
 [SDBS] = 2wt%, [Na₂SO₄] = 5wt%

表3. 他の白金族元素からの白金(II)の分離に関する結果

試料	Pt(II)の回収率 (%)	共存白金族元素の回収率 (%)
5.0×10^{-5} M Pt(II) + 5.0×10^{-5} M Pd(II)	91.6	115.4
	89.9	108.2
	91.1	101.3
	80.1	98.8
5.0×10^{-5} M Pt(II) + 5.4×10^{-5} M Ir(IV)	85.3, 86.5	-5.1, -4.4
	88.3, 89.8	0.2, 0.6
5.0×10^{-5} M Pt(II) + 5.3×10^{-5} M Rh(III)	91.1, 87.6	35.9, 32.4
	86.7*, 90.0*	6.1*, 7.3*
	91.3	29.5
	86.0*, 88.3*	11.2*, 12.9*
5.0×10^{-5} M Pt(II) + 5.3×10^{-5} M Ru(III)	86.5*, 84.8*,	12.1*, 14.8*,
	81.6*, 85.6*	11.1*, 9.2*
	82.4*, 84.9*,	8.4*, 9.6*,
	83.1*	8.5*

*塩析分離後, SDBS相を水で溶解した後 Na₂SO₄を加えて2回目の塩析分離を行い, 次いで冷却分離を行った場合。

パラジウム(II)との分離においては、予想通り、塩析分離においても冷却分離においてもほとんど相互分離することなく同一挙動を示し、Pt(II)とPd(II)は共に定量的回収率を与えた。イリジウム(IV)との分離においては、塩析分離の段階でほとんどのIr(IV)が水相中に残り、白金のみを約90%の回収率でイリジウムから分離できた。ロジウム(III)との分離においては、Rh(III)が30~40%の回収率を示し、Pt(II)からの分離は不完全である。そこで、塩析分離後のSDBS相を水で溶解後、再度硫酸ナトリウムで2回目の塩析分離を行い、1回目のSDBS相中からロジウムのみを逆抽出し、その後、冷却分離操作を行ってみた。その結果、ロジウムの回収率を10%程度にまで低減することができた。なお、この場合でも白金の回収率は約90%の値を保持した。

ルテニウム(III)の塩析分離段階での抽出率もロジウム同様に低い。そこで、Ru(III)からの分離においては、塩析分離を2回繰り返した。こうすることで、約10%のルテニウム回収率のもと約90%の白金を回収でき、これら2元素の相互分離ができた。

8. おわりに

白金族元素 (Ru, Rh, Pd, Os, IrおよびPt) のチオ尿素錯体について、界面活性剤としてドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (SDBS) を用い、界面活性剤抽出における錯体の抽出挙動を研究した。白金族元素濃度について各種濃度のチオ尿素を含むミセル溶液からSDBS相を冷却分離しても、各白金族元素の抽出はほとんど起こらなかった。一方、硫酸ナトリウムによる塩析分離においては、Pt(II)およびPd(II)が定量的に抽出され、Ru(III)、Rh(III)およびOs(III)は30~50%の抽出率を示し、Ir(IV)はほとんど抽出されなかった。この結果は、白金族元素の酸化数が増加すると抽出率が低下することを示している。酸化数の増加が生成するチオ尿素錯陽イオンの電荷の増加をもたらす、相対的に強い水和が起こるため、錯体の抽出性が低下する。これらの知見をもとに、他の白金族元素からのPt(II)の分離・回収を試み、Ir(IV)、Rh(III) およびRu(III)からの分離におい

て満足すべき結果を得た。しかし、Pd(II)との分離はできなかった。

参考文献

- 1) 日本分析化学会編：“分離分析”，(1998)，(朝倉書店)。
- 2) 並木博：環境と測定技術，25(8)，77(1998)。
- 3) M. F. Silva, L. Fernandes, R. A. Olsina and D. Stacchiola: *Anal. Chim. Acta*, 342, 229(1997)。
- 4) T. Saitoh, T. Ohyama, K. Takamura, T. Sakurai, T. Kaise and C. Matsubara: *Anal. Sci.*, 13, 1(1997)。
- 5) E. Pramauro, A. B. Prevot, V. Zelano, M. Gulmini and G. Viscardi: *Analyst*, 121, 1401(1996)。
- 6) S. Tagashira, Y. Murakami, M. Nishiyama, N. Harada and Y. Sasaki: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 69, 3195(1996)。
- 7) S. G. Weber : "Comprehensive Analytical Chemistry XXXI. Surfactants in Analytical Chemistry", Edited by E. Pramauro and E. Pelezetti, pp. 393-451(1996), (Elsevier, Amsterdam)。
- 8) W. L. Hinze and E. Pramauro: *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 24, 133(1993)。
- 9) S. Tagashira, Y. Murakami, S. Otobe and Y. Sasaki: *Anal. Sci.*, 13, 857(1997)。
- 10) S. Tagashira, Y. Murakami, S. Otobe and Y. Sasaki: *Anal. Sci.*, 14, 849(1998)。
- 11) S. Tagashira, Y. Murakami, M. Yano and Y. Sasaki: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 71, 2137(1998)。
- 12) 高木誠司：“新訂定性分析化学(中巻)”，pp. 391~419，(1967)，(南江堂)。
- 13) I. L. Bagbanly and A. A. Albendov : *Azerb. Khim. Zh.*, 1967, 59。
- 14) I. L. Bagbanly and B. Z. Rzaev : *Azerb. Khim. Zh.*, 1967, 117。
- 15) R. P. Yaffe and A. F. Voigt : *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 2503(1952)。
- 16) R. D. Sauerbrunn and E. B. Sandell : *J.*

- Am. Chem. Soc.*, 75, 3554(1953).
- 17) W. Nielsch : *Mikrochim. Acta*, 1954, 532.
- 18) I. L. Bagbanly and A. A. Albendov : *Dokl. Akad. Nauk Azerb. SSR*, 24, 24(1968).
- 19) G. H. Ayres and F. Young : *Anal. Chem.*, 22, 1277(1950).
- 20) A. D. Westland and F. E. Beamish : *Anal. Chem.*, 26, 739(1954).
- 21) K. J. Jensen : *Anal. Chem.*, 37, 1430 (1965).
- 22) R. D. Sauerbrunn and E. B. Sandell : *Anal. Chim. Acta*, 9, 86(1953).
- 23) E. W. Berg and H. E. Moseley : *Anal. Lett.*, 2, 259(1969).
- 24) M. J. Rosen : "*Surfactants and Interfacial Phenomena*", p. 216, (1989), (John Wiley and Sons).
- 25) M. J. Rosen : "*Surfactants and Interfacial Phenomena*", p. 122, (1989), (John Wiley and Sons).
- 26) F. Basolo and R. G. Pearson : "*Mechanisms of Inorganic Reactions*", p. 143, (1968), (John Wiley and Sons).