

液状陽イオン交換剤による Zn および Cd の溶媒抽出に おけるアンモニウム塩の影響*

芝田隼次** 西村山治** 向井 滋***

Junji Shibata, Sanji Nishimura and Shigeru Mukai : Effect of Ammonium Salts on the Solvent Extraction of Zn and Cd with Liquid Cation Exchangers. The extraction of Zn and Cd from ammoniacal solution with D2EHPA and Versatic Acid 911 diluted in benzene was studied and the effect of ammonia on these extractions was clarified. The extraction of these metals with D2EHPA is not affected by ammonia, while the extraction with Versatic Acid 911 is considerably hindered. This is also recognized from the consideration by the average ligand number of metal ammine complex. The theoretical values obtained on the hypothesis that the metal ammine complex is not extracted into the organic phase are in good accord with the experimental results of Zn extraction. But there is a difference between the theoretical and experimental values of Cd extraction. The addition of p-nonyl phenol to the organic phase raises the extraction of these metals, especially in the pH region where the

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

*** 京都大学工学部資源工学教室 (Department of Mineral Science and Technology, Faculty of Engineering, Kyoto University, Kyoto)

* 1974 年 11 月金属学会東大阪大会および 1975 年 4 月金属学会東京大会に発表

extraction is hindered by the formation of the metal ammine complex. The separation of Cd from a binary solution of Zn and Cd was tried and it was confirmed that the extraction under the optimum pH and ammonia concentration, and the scrubbing of the extract with Cd solution are required.

(Received July 18, 1975)

I. 緒 言

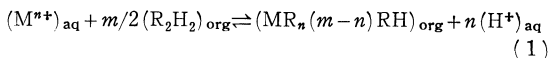
水溶液中のアンモニアは Cu, Ni, Co などの第 1 遷移金属および Zn, Cd などの第 2 遷移金属と容易に安定なアンミン錯体を形成し、これらの金属の抽出反応に著しい影響を与える^{(1)~(3)}。抽出平衡 pH が遊離アンモニアを生成するのに十分な pH 値に達すると、水溶液中に存在する金属イオンと遊離アンモニアとが結合し、有機相中に抽出されにくいアンミン錯体が生成され、遊離金属イオン濃度が減少するために金属の抽出率は低下する。金属アンミン錯体は pH 値の増加によりその生成量が増すために、pH 値が高くなるにつれて抽出反応に対するアンモニアの影響は顕著となると考えられる。

アンモニアは鉱石およびその他の物質をアンモニア浸出法により浸出する際に、水溶液中に極めて多量に存在すると考えられ、抽出反応に対するアンモニアの影響を調べることは実際的な応用面においても重要である。Cu, Ni, Co の抽出反応に対するアンモニアの影響については、すでに Ashbrook^{(4)~(6)} および著者ら⁽⁷⁾ が研究を行ない報告した。その中で著者らは、アンモニアの影響によってどの程度金属の抽出が妨害されるかを予測するための理論的解析を試み、この理論式によりアンモニア溶液からの金属の抽出特性をほぼ予測することが可能であることを明らかにした。

本研究では、さらに液状陽イオン交換剤による Zn と Cd のアンモニア溶液からの抽出特性を検討することとし、理論的分配比と実験値の比較、アンモニア濃度が増加した場合の検討、金属アンミン錯体の平均配位数からの考察および抽出剤に p-nonyl phenol を添加したときの効果などの諸点から抽出反応に与えるアンモニアの影響について調べた。また、これらの結果に基づいてアンモニア溶液からの両金属の分離の可能性について実験的検討を行なった。

II. 理 論

n 価の金属イオンの抽出平衡は次の一般式で表わすことができる。



ここで、 R_2H_2 は 2 量体を形成しているカルボン酸⁽⁸⁾ (あるいはジアルキルリン酸⁽⁹⁾) を示す。 m は平衡抽出種の形成にあずかる酸の全分子数である。式(1)のみかけの平衡定数 K および 2 液相間の金属の平衡分配比 D は次式で与えられる。ただし、 $[]$ は化学種のモル濃度である。

$$K = [MR_n(m-n)RH]_{org} [H^+]_{aq}^n / [M^{n+}]_{aq} [R_2H_2]_{org}^{m/2} \quad (2)$$

$$D = [M]_{org} / [M^{n+}]_{aq} = [MR_n(m-n)RH]_{org} / [M^{n+}]_{aq} \quad (3)$$

式(2)および式(3)より次式が得られる。

$$D = K \cdot [R_2H_2]_{org}^{m/2} / [H^+]_{aq}^n \quad (4)$$

もし抽出剤濃度 $[R_2H_2]_{org}$ が金属イオン濃度より極めて高い条件で抽出実験が行なわれるならば、 $[R_2H_2]_{org}$ は抽出系中で一定と考えられ、式(4)は次式のように簡略化される。

$$D = K_e / [H^+]_{aq}^n \quad (5)$$

式(5)における定数 K_e および n は次の関係から求めることができる。

$$[\partial \log D / \partial \text{pH}]_{(R_2H_2)_{org} = n} = n \quad (6)$$

$$\log K_e = -n \text{pH}_{0.5} \quad (7)$$

ここで、 $\text{pH}_{0.5}$ は平衡抽出率 50%、すなわち $\log D = 0$ における pH を表わす。

水溶液中にアンモニウムイオン (HL^+) が存在する場合には、遊離アンモニアが生成されるに十分な pH 値に達すると金属イオンはアンモニアと金属アンミン錯体を生成する。アンモニウムイオンの酸解離定数 K_L および金属アンミン錯体 ML_i^{n+i} の全生成定数 K_i はそれぞれ次式で示される。

$$K_L = [H^+][L] / [HL^+] \quad (8)$$

$$K_i = [ML_i^{n+i}] / [M^{n+}][L]^i \quad (9)$$

いま、遊離アンモニアが水相中で金属アンミン錯体を生成し、遊離金属イオン濃度を減少させることによってのみ金属の抽出平衡に影響を与えるものと仮定すると、すなわち水相中で生成された金属アンミン錯体は有機相中に抽出されないと仮定すると、このときの平衡分配比 D' は次式で表わすことができる。

$$D' = [M]_{org} / \sum_{i=0}^{\infty} [ML_i^{n+i}]_{aq} \quad (10)$$

式(3)、式(5)、式(8)および式(9)を式(10)に代入すると次式が得られる。

$$D' = K_e / \sum_{i=0}^{\infty} K_i K_L^i [H^+]^{n-i} [HL^+]^i \quad (11)$$

式(11)より既知の定数 K_i および K_L 、実験的に得られる定数 K_e および n 、アンモニウムイオン濃度 $[HL^+]$ を用いて各 pH 値における理論的分配比を得ることができる。

いま、金属イオン 1 個と結合しているアンモニアの平均数を i_{av} で表わし、水相中に配位数 i_{av} の金属アンミン錯体だけが存在していると仮定すると、式(11)は式(12)のように簡単化できる。

$$D'_{av} = K_e / K_{i_{av}} K_L^{i_{av}} [H^+]^{n-i_{av}} [HL^+]^{i_{av}} \quad (12)$$

アンモニウムイオン濃度 $[HL^+]$ が一定と考えられる条件のもとでは式(12)より次式が得られる。

$$[\partial \log D'_{av} / \partial \text{pH}]_{[HL^+] = n - i_{av}} = n - i_{av} \quad (13)$$

式(13)より明らかなように、pH 値が高くなり水相中での

金属アンミン錯体の生成が顕著になると i_{av} が増加し、金属の平衡分配比は連続的に変化し、式(13)の値は正から負に移行する。したがって、最大抽出率は $[\partial \log D_{av} / \partial pH]_{(HL^+)=0}$ 、すなわち $n=i_{av}$ なる関係が成立する pH 値において得られることがわかる。式(13)における平均配位子数 i_{av} は前報⁽⁷⁾で述べたと同様の方法により決定できる。

III. 試薬および実験方法

金属塩としては和光純薬工業から購入した $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ および $CdSO_4 \cdot xH_2O$ の試薬特級品を精製することなくそのまま使用した。ただし、 $CdSO_4$ の結晶水の分子数は EDTA 標準液を用いるキレート滴定法⁽¹⁰⁾により決定した。供試水相はこれらの金属塩を用いて、金属濃度を 0.005 M とし 1.00 M $NaNO_3$ あるいは 1.00 M および 3.00 M NH_4NO_3 溶液とした。

抽出剤には D 2 EHPA† および Versatic Acid 911 を用い、いずれもベンゼンにより希釈し 0.2 M の濃度として使用した。これらの抽出剤の構造および性質は前報⁽⁷⁾に示したと同様である。

その他、水相中に添加した $NaNO_3$, NH_4NO_3 , 希釈剤として用いたベンゼン、キレート滴定に使用した EDTA 2-ナトリウム塩等はすべて特級試薬である。

実験方法は前報⁽⁷⁾と同様である。ただし、Zn および Cd の濃度はドータイト XO 指示薬を用いて EDTA 標準溶液による滴定から決定した。また、混合金属水溶液からの分離実験においては、両金属の濃度は日本ジャーレルアッシュ社製原子吸光分光計 AA-781 型により分析した。

IV. 実験結果および考察

1. D 2 EHPA による抽出実験

Fig. 1 は 1.00 M $NaNO_3$ あるいは 1.00 M および 3.00 M NH_4NO_3 を含む 0.005 M 金属塩の水溶液から Zn および Cd を D 2 EHPA により抽出した実験結果を $\log D$ -pH 図として表わしたものである。Fig. 1 から明らかなように、 NH_4NO_3 溶液からの抽出結果は、 $NaNO_3$ 溶液からの抽出結果に比べて、 $\log D$ -pH 直線の勾配はほぼ同じであるが、その位置はやや高い pH 値に移動していることが認められる。1.00 M $NaNO_3$ 系に対する pH 値のずれは、1.00 M NH_4NO_3 系の場合には Zn および Cd についてそれぞれ 0.07, 0.15 pH 単位であり、3.00 M NH_4NO_3 系の場合には Zn および Cd についてそれぞれ 0.21, 0.32 pH 単位である。1.00 M $NaNO_3$ 系からの抽出に対するデータを最小自乗法により整理して Table 1 に示した。n および K_0 の値と既知の値である K_L および K_i の値を用いて式(11)に従って理論的分配比を算出し、各 pH 値に対する $\log D'$ を求めることができる。Table 2 に Zn および Cd

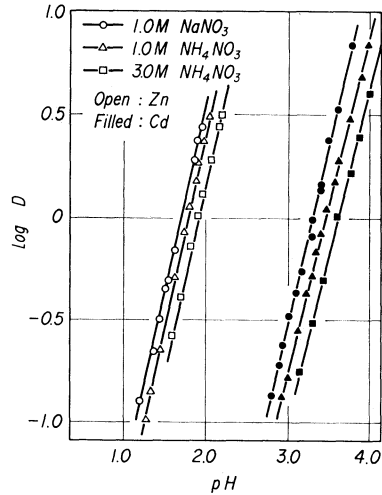


Fig. 1 Extraction of Zn and Cd with 0.2 M D 2 EHPA from $NaNO_3$ or NH_4NO_3 solution.

Table 1 Values of n, $pH_{0.5}$ and K_e on the extraction of Zn and Cd from 1.00 M $NaNO_3$ solution.

	n	$pH_{0.5}$	K_e
Zn	1.97	1.71	4.28×10^{-4}
Cd	1.74	3.30	1.81×10^{-6}

Table 2 Over-all stability constants of metal ammine formation.

	$\log K_1$	$\log K_2$	$\log K_3$	$\log K_4$	$\log K_5$	$\log K_6$
Zn	2.27	4.61	7.01	9.06	—	—
Cd	2.60	4.65	6.04	6.92	6.60	4.90

$\log K_L = -9.37$

に対する K_i 値, K_L 値⁽¹¹⁾を表わした。こうして得た理論的分配比は両金属ともに Fig. 1 の 1.00 M $NaNO_3$ 系の $\log D$ -pH 直線と完全に一致し、抽出平衡に対するアンモニアの影響はみられない。すなわち、Fig. 1 の実験条件の範囲内では、式(11)の分母の水溶液中での金属アンミン錯体の生成を考慮した項である第 2 項以下は第 1 項に比べて無視できるほど小さく、D 2 EHPA による Zn および Cd の抽出平衡 pH 領域では金属アンミン錯体は全く生成していないものと考えられる。したがって、両金属にみられた $\log D$ -pH 直線の移動は金属アンミン錯体の生成によるものではなく、単に $NaNO_3$ と NH_4NO_3 の間の塩析効果の違いによるものと考えられる。

2. Versatic Acid 911 による抽出実験

Fig. 2 は 1.00 M $NaNO_3$ あるいは 1.00 M および 3.00 M NH_4NO_3 を含む 0.005 M 金属水溶液から Zn および Cd を Versatic Acid 911 によって抽出した実験結果を表わしたものである。1.00 M $NaNO_3$ 系の場合には抽出剤として D 2 EHPA を用いたときより、抽出はより高い pH 値

† di-(2-ethyl hexyl)phosphoric acid.

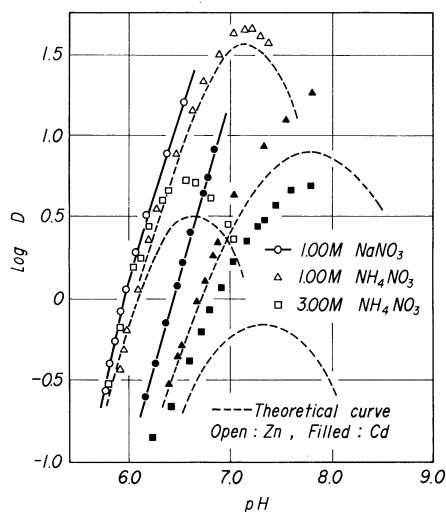


Fig. 2 Extraction of Zn and Cd with 0.2 M Versatic Acid 911 from NaNO_3 or NH_4NO_3 solution.

で行なわれており、Zn と Cd の $\log D$ -pH 直線はより接近していることがわかる。 NH_4NO_3 溶液からの抽出では、Zn および Cd の $\log D$ -pH プロットは pH 値の高い領域において直線関係からはずれ、平衡分配比が低下しており、水溶液中の金属イオンに対するアンモニアの影響が現われていることが認められる。 3.00 M NH_4NO_3 系の場合には両金属共にアンモニアによる平衡分配比の低下はさらに大きく、とくに Zn の抽出においてアンモニアの影響は顕著である。 Fig. 2 の 1.00 M NaNO_3 系からの抽出実験結果を最小自乗法により整理して Table 3 に示した。 Table 3 の α および β の値は D2 EHPA による抽出実験から得た NaNO_3 と NH_4NO_3 の塩析効果の相違による補正值である。 ここでは、D2 EHPA と Versatic Acid 911 による抽出平衡に対する塩析効果が同じであると仮定して、D2 EHPA に対して得られた 1.00 M および 3.00 M NH_4NO_3 系の pH 値のずれをそれぞれ α, β とした。 K_{e1} および K_{e3} は 1.00 M NaNO_3 -Versatic Acid 911 系の実験結果から塩析効果の相違を考慮して求めた 1.00 M および 3.00 M NH_4NO_3 -Versatic Acid 911 系に対する K_e の値である。 n および K_{e1}, K_{e3} の値と既知の値である K_L および K_i の値を用いて式 (11) に従って理論的分配比を算出し、Fig. 2 に破線で示した。 Zn については理論値と実験値の間はかなりよい一致がみられるが、Cd については両者の間に相違が認められる。 とくに 3.00 M NH_4NO_3 溶液からの抽出実験結果は理論値と極めて大きな差がみられる。 これは理

Table 3 Values of n and $\text{pH}_{0.5}$ on the extraction of Zn and Cd from 1.00 M NaNO_3 solution, and the appropriate K_e on the extraction from 1.00 M or 3.00 M NH_4NO_3 solution.

	n	$\text{pH}_{0.5}$	$\text{pH}_{0.5} + \alpha$	$\text{pH}_{0.5} + \beta$	K_{e1}	K_{e3}
Zn	2.45	5.99	6.06	6.20	1.42×10^{-15}	6.46×10^{-16}
Cd	2.27	6.44	6.59	6.76	1.10×10^{-15}	4.52×10^{-16}

論式の展開に際して用いた金属アンミン錯化合物は有機相中に抽出されないという仮定が Cd の抽出に対してはあてはまらないためと考えられる。

そこで、Zn および Cd の平衡有機相を硝酸により逆抽出し、これをインドフェノール青法⁽¹²⁾により分析して有機相中に含まれているアンモニア濃度を測定した。測定結果は Fig. 3 に示すようである。図から明らかなように、Cd の平衡有機相については低 pH 領域、すなわち Cd アンミン錯化合物を生じにくい pH において有機相に含まれるアンモニア量は少なく、平衡 pH 値が増すにつれて、すなわち水溶液中に生じる Cd アンミン錯化合物の生成量が多くなるに伴って有機相に含まれるアンモニア量は著しく増加していることがわかる。したがって、有機相中に Cd アンミン錯化合物が抽出されることが推察され、またこれは Fig. 2 において平衡 pH 値が高くなるにつれて理論値と実験値が一致しなくなり、しだいにその差が大きくなることと相関するものと考えられる。 Zn の平衡有機相については有機相中に含まれるアンモニア量は少なく、平衡 pH 値が増してもアンモニア量にほとんど変化が認められないので、Zn アンミン錯化合物は有機相中に抽出されにくいことがわかる。

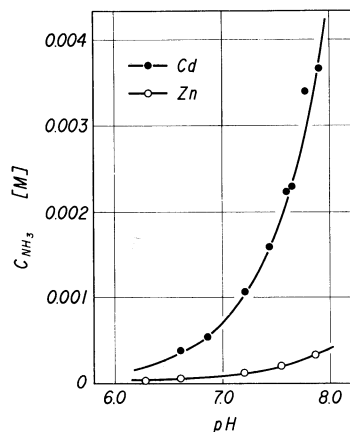


Fig. 3 Total ammonia concentration in the organic phase measured by the indophenol method.

3. 金属アンミン錯化合物の平均配位子数からの検討

Fig. 4 は水溶液中において生成される Zn アンミン錯化合物の平均配位子数を前報⁽⁷⁾で示した計算法に従って算出し、各 pH 値に対する平均配位子数として表わしたものである。 Fig. 5 は同様にして Cd アンミン錯化合物の平均配位子数を示している。全アンモニア濃度が高くなるとより

低い pH 値において金属アンミン錯化合物が生成し、 i_{av} -pH 曲線は全体に酸性側に移動する。全アンモニア濃度 1 M および 3 M のどちらの場合にも、D2EHPA による Zn および Cd の抽出 pH 領域において金属アンミン錯化合物は全く生成されないことがわかる。また、さきに述べたように式 (13) は金属の抽出が本研究で展開した理論式に従うならば、最大分配比を与える pH 値は n および i_{av} の値から決定できることを示している。Fig.2 に示した NH_4NO_3 溶液からの Zn の抽出は本理論式にほぼ従うので、Fig.4 から最大分配比を与える pH 値を決定することができると考えられる。こうして Fig.4 から得られた pH 値は 1.00 M および 3.00 M NH_4NO_3 系についてそれぞれ 7.08, 6.59 であり、Fig.2 に示されている最大分配比を与える pH 値 7.13, 6.57 とよく一致し、最大分配比を与える pH 値は Fig.4 の平均配位子数と pH の関係および n の値から推定することが可能であると考えられる。

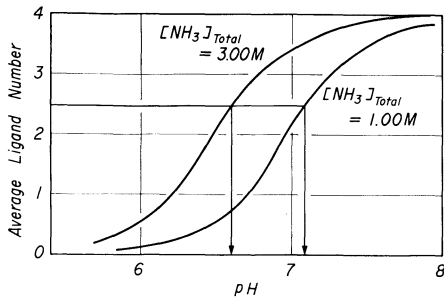


Fig.4 Relationship between pH and the average ligand number of ZnL_i^{n+} .

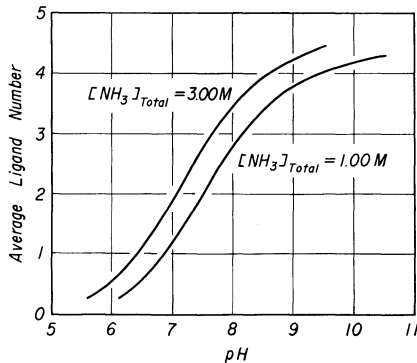


Fig.5 Relationship between pH and the average ligand number of CdL_i^{n+} .

4. 抽出剤に p-nonyl phenol を添加した時の効果

nonyl phenol は第3相の除去および分相性の改善などの目的で液々溶媒抽出系において用いられる試薬である。また、金属イオン-陽イオン交換系において nonyl phenol の添加は金属の抽出率を高めることが知られている⁽¹³⁾。そこで本抽出系において、p-nonyl phenol を添加した時に得られる効果について検討を行なった。Versatic Acid 911

0.2 M ベンゼン溶液に p-nonyl phenol 0.2 M, 1.0 M, 2.0 M を加えたものを供試有機相とし、3.00 M NH_4NO_3 溶液から Zn を抽出した時の結果を Fig.6 に示した。Fig.7 は同様な条件で Cd の抽出を行なった結果である。Fig.6 および Fig.7 に示されているように、Zn および Cd はどちらも p-nonyl phenol の添加により分配比が著しく増加している。とくに、p-nonyl phenol を添加しない場合には水溶液中における金属アンミン錯化合物の生成により分配比が低下していた領域においても分配比の増加が著しい。これは p-nonyl phenol の添加により金属アンミン錯化合物の有機相中への溶解度が増し、p-nonyl phenol を添加しないときとは異なった平衡抽出種を生成するためと考

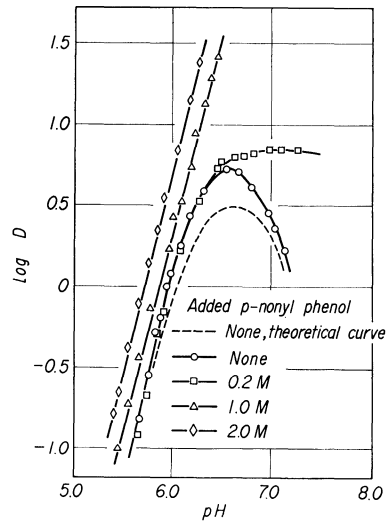


Fig.6 Effect of addition of p-nonyl phenol on the extraction of Zn with 0.2 M Versatic Acid 911 from 3.00 M NH_4NO_3 solution.

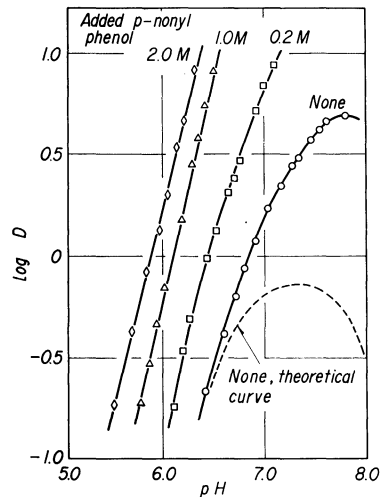


Fig.7 Effect of addition of p-nonyl phenol on the extraction of Cd with 0.2 M Versatic Acid 911 from 3.00 M NH_4NO_3 solution.

えられる⁽¹³⁾。なお、p-nonyl phenol だけをベンゼンで希釈した溶液を供試有機相として、同一条件の供試水相から抽出実験を行なったが Zn および Cd とも全く抽出されなかった。

5. Zn と Cd の分離に関する実験的検討

上で明らかにしてきたアンモニウムイオン存在下における Zn および Cd の抽出実験結果をもとにして、Zn と Cd の混合溶液からの金属の抽出分離について検討し、分離のよい条件を明らかにしようと試みた。また、金属の完全分離の可能性を確認するために数回のスクラビングを行ない、このときの分離効果についても検討を加えた。

Fig. 8 は Zn と Cd を 0.005 M 含む 3.00 M NH_4NO_3 溶液から初期 pH を変化させて抽出実験を行なった結果を示している。Fig. 8 より 9 前後の初期 pH 値で Zn と Cd の平衡分配比の差は最大となり、初期 pH 9 以上では両金属の分離効率はほぼ一定となることがわかる。Fig. 9 は

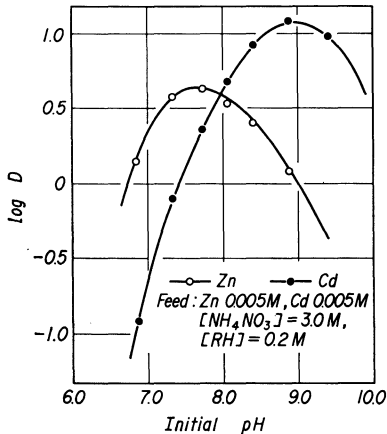


Fig. 8 Relationship between initial pH and $\log D$ on the extraction of individual element from solution containing Zn and Cd.

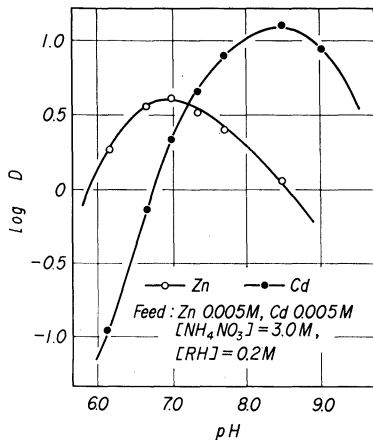


Fig. 9 Relationship between equilibrium pH and $\log D$ on the extraction of individual element from solution containing Zn and Cd.

Fig. 8 の結果を横軸に平衡 pH 値をとって表わしたものである。初期 pH 値が 9 前後で最も分離効率がよいことがわかったので、初期 pH 値を 9.0 に保ったままアンモニア濃度を 0.5 M から 4.0 M まで変化させて、この時の平衡分配比の変化について調べた。得られた結果は Fig. 10 に示すようである。Fig. 10 から明らかのように、低アンモニア濃度では両金属の平衡分配比はほぼ同様の値をもつが、アンモニア濃度が高くなるにつれて両金属の平衡分配比の差は大きくなり、ほぼ 3 M 以上のアンモニア濃度で平衡分配比の差は一定となることがわかる。したがって、初期 pH 9 においては Zn と Cd の分離の最適アンモニア濃度はおよそ 3 M と考えられる。

次に上で決定した最も分離効率のよい条件のもとで抽出実験を行ない、この平衡有機相をスクラビングして、Zn から Cd を分離することを試みた。初期水相は Zn, Cd 0.005 M, NH_4NO_3 3.0 M, 初期 pH 9.0 の水溶液である。

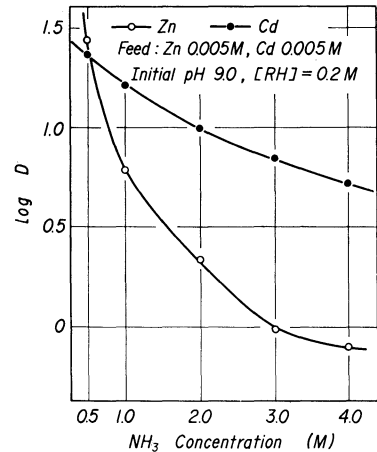


Fig. 10 Relationship between ammonia concentration and $\log D$.

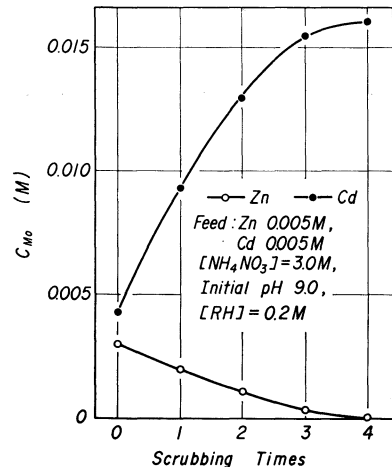


Fig. 11 Relationship between scrubbing time and metal concentration in the organic phase.

スクラビングに用いる洗滌水相は Zn を含まない 0.005 M Cd 溶液であり、アンモニア濃度および初期 pH 値は初期水相と同一の条件である。Fig. 11 はこれらの結果を示したものである。Fig. 11 のスクラビング回数 0 には初期水相から Zn と Cd を抽出したとき、有機相中に含まれている Zn と Cd の濃度を示した。Fig. 11 よりスクラビング回数が増すごとに有機相中に含まれていた Zn は水相中に移り、一方有機相中の Cd は次第に増加することがわかる。また、ほぼ 4 回のスクラビングにより有機相中の Zn はほぼ完全に除去することができる。4 回のスクラビングを行なったときの有機相中に含まれている Zn および Cd の濃度を Table 4 に示した。

Table 4 Metal concentration in the organic phase after 4 times scrubbing.

	Feed organic phase	Scrubbed organic phase
Zn	3.00×10^{-3} M	4.00×10^{-6} M
Cd	4.25×10^{-3} M	1.58×10^{-2} M
Cd/Zn	1.42	3.95×10^3

以上の検討結果から最も分離効率のよい条件を決定し、数回のスクラビングを行なうことにより Zn から Cd をほぼ完全に抽出分離することが可能であると考えられる。

V. 結 言

本研究では、抽出剤として D 2 EHPA および Versatic Acid 911 を選び、アンモニア溶液から Zn および Cd の抽出実験を行ない、両金属の抽出反応に与えるアンモニアの影響について明らかにすることを試みた。

その結果、D 2 EHPA による抽出 pH 領域では両金属ともアンモニアの影響はみられなかった。一方、Versatic Acid 911 による抽出においては、両金属ともアンモニアの存在によりかなり抽出が抑制されており、アンモニアの影響が顕著であることが認められた。

アンモニアの影響によってどの程度金属の抽出が抑制されるかを予測するための理論的解析を試み、その結果 Zn の抽出が抑制される程度は理論式からの予測とよく一致するが、Cd の抽出が抑制される程度は理論式から予測されるよりも小さいことが認められた。すなわち、理論的分配比と実験値の間には、Zn についてはかなりよい一致がみ

られるが、Cd については両者の間に大きな相違のあることが認められた。これは、主として Cd のアンミン錯体が有機相中に抽出されやすいためであることを推察した。

金属アンミン錯体の平均配位数による考察から、D 2 EHPA による抽出 pH 領域では金属アンミン錯体は全く生成せず、Versatic Acid 911 による抽出 pH 領域では金属アンミン錯体の生成が顕著であることを明らかにした。

Versatic Acid 911 に p-nonyl phenol を添加したときの効果について検討を行ない、その結果 p-nonyl phenol を添加した場合には Zn および Cd の抽出率は増加することが認められ、また金属アンミン錯体が生成する pH 領域においても著しい抽出率の増加が認められた。

Zn と Cd の混合溶液から Cd を抽出分離することを検討し、もっとも分離効率のよい pH およびアンモニア濃度などの条件を明らかにし、この条件のもとで抽出およびスクラビングを行なうことにより Cd を抽出分離することが可能であることを確かめた。

おわりに本実験を進めるに当り御協力いただいた関西大学大学院生伊与木茂樹君に感謝します。

文 献

- (1) G.M. Ritcey and B.H. Lucas : Can. Mining and Metallurgical Bulletin, **65** (1972), 46.
- (2) G.M. Ritcey and A.W. Ashbrook : Trans. Inst. Min. Metall., **78** (1969), C 57.
- (3) G.M. Ritcey and B.H. Lucas : Int. Conf. Solvent Extraction, The Hague, (1971), 463.
- (4) A.W. Ashbrook : J. Inorg. Nucl. Chem., **34** (1972), 1721.
- (5) A.W. Ashbrook : J. Inorg. Nucl. Chem., **34** (1972), 3243.
- (6) A.W. Ashbrook : J. Inorg. Nucl. Chem., **34** (1972), 3523.
- (7) 芝田隼次, 堀内 正, 伊与木茂樹, 西村山治 : 金属学会誌, **38** (1974), 316.
- (8) A.W. Fletcher and D.S. Flett : J. Appl. Chem., **14** (1964), 250.
- (9) C.A. Blake et al. : Ind. Engng. Chem., **50** (1958), 1763.
- (10) 上野景平 : キレート滴定法, 南江堂, (1960), 233.
- (11) A. Ringbom : 錯形成反応 (田中信行, 杉 晴子訳), 産業図書, (1965), 275.
- (12) JIS K0102, (1971), 40.
- (13) D.S. Flett and D.S. West : J. Inorg. Nucl. Chem., **29** (1967), 1365.