

氏名	石川 泉
学位の種類	博士(工学)
学位記番号	博乙第292号
学位授与の日付	平成17年9月30日
学位授与の要件	論文博士(学位規則第4条第2項)
学位授与の題目	硫黄を含む抽出剤による金属イオンの溶媒抽出に関する研究
論文審査委員(主査)	本浄 高治(自然科学研究科・教授)
論文審査委員(副査)	上田 一正(自然科学研究科・教授), 上田 穰一(教育学部・教授), 平山 直紀(自然科学研究科・助教授), 小村 和久(自然計測応用研究センター・教授)

### 英文による要約

The point of this research was to obtain basic investigation of on the extraction of a metallic ion with the sulphur containing extraction reagents, dihexyl sulphide; DHS ( $R_2S$ ) and dihexyl sulphoxide; DHSO ( $R_2SO$ ), with very few research examples. The organic extracts were examined by chemical analysis, Infra-red, Ultra-violet, Raman and nuclear magnetic resonance spectroscopies. The compatibility of the extraction agents with metals are investigated in both cases of  $R_2S$  and  $R_2S=O$  type extraction agents.

As the results, it is found that the following equilibrium equations in the extraction of silver(I) from nitric acid solutions by DHS;  $AgNO_3(a) + mHNO_3(a) + 2R_2S(o) \rightleftharpoons (R_2S)_2AgNO_3 \cdot (HNO_3)_m(o)$ ,  $AgNO_3(a) + mHNO_3(a) + R_2S(o) \rightleftharpoons R_2S \cdot AgNO_3 \cdot (HNO_3)_m(o)$ , in the extraction of divalent metals from nitric acid or hydrochloric acid solutions by DHS or DHSO;  $Hg(NO_3)_2(a) + mHNO_3(a) + 2R_2S(o) \rightleftharpoons (R_2S)_2Hg(NO_3)_2 \cdot (HNO_3)_m(o)$ ,  $Hg(NO_3)_2(a) + mHNO_3(a) + R_2S(o) \rightleftharpoons R_2S \cdot Hg(NO_3)_2 \cdot (HNO_3)_m(o)$ ,  $m = 0$  and  $1$ , at  $[HNO_3] < 4 \text{ mol dm}^{-3}$  and  $\geq 4 \text{ mol dm}^{-3}$ , respectively, in which (a) and (o) represent the aqueous and organic phases, respectively;  $HgCl_2(a) + 2R_2S(o) \rightleftharpoons (R_2S)_2HgCl_2(o)$ ,  $HgCl_2(a) + R_2S(o) \rightleftharpoons R_2S \cdot HgCl_2(o)$ ;  $MCl_2(a) + 2R_2SO(o) \rightleftharpoons MCl_2 \cdot 2R_2SO(o)$ ,  $MCl_3^-(a) + H^+(a) + 3R_2SO(o) \rightleftharpoons HMCl_3 \cdot 3R_2SO(o)$ ,  $MCl_4^{2-}(a) + 2H^+(a) + 2R_2SO(o) \rightleftharpoons H_2MCl_4 \cdot 2R_2SO(o)$ , where  $M = Hg, Zn$  and  $Cd$ . In the extraction of trivalent iron from hydrochloric acid solutions by DHSO, equilibrium equation is as follows,  $FeCl_3(a) + HCl(a) + 2R_2SO(o) \rightleftharpoons (R_2SO)_2 \cdot HFeCl_4(o)$ .

本研究の特徴となる点は、研究例の非常に少ない硫黄を含む抽出剤による金属イオンの抽出に及ぼす諸因子、抽出平衡、抽出化学種などの基礎的な知見を得て抽出機構を解明したことである。実験データは  $1-5\text{ g dm}^{-3}$  前後のマクロ量の金属濃度での取扱いとし、抽出対象とする金属は一つの抽出系では単一の金属としている。硫黄を含む抽出剤としてジヘキシルスルフィド (DHS,  $\text{R}_2\text{S}$ ) およびこれを酸化させて合成したジヘキシルスルホキシド (DHSO,  $\text{R}_2\text{SO}$ ) を用い、銀 (I)、水銀 (II)、亜鉛 (II)、カドミウム (II) および鉄 (III) の抽出を行った。化合物中に S を含む化合物の酸および金属との親和性が  $\text{R}_2\text{S}$  型および  $\text{R}_2\text{S}=\text{O}$  型抽出剤ではどのように変化し抽出選択性が発現するかを調べた。金属との配位原子は S であるのか、O であるのかを調べ、抽出化学種については水相の金属濃度、酸および塩濃度、抽出剤濃度を変化させて得た分配平衡データ、抽出有機相の赤外、紫外、ラマンおよび核磁気共鳴スペクトルの調査および抽出有機相の化学分析を行ない検討した。

DHS による硝酸溶液からの銀 (I) の抽出、硝酸および塩酸溶液からの水銀 (II) の抽出では、抽出化学種  $(\text{R}_2\text{S})_2\text{AgNO}_3$ ,  $(\text{R}_2\text{S})_2\text{AgNO}_3 \cdot \text{HNO}_3$ ,  $(\text{R}_2\text{S})_2\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $(\text{R}_2\text{S})_2\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{HNO}_3$ ,  $(\text{R}_2\text{S})_2\text{HgCl}_2$  が推論された。  $4\text{ mol dm}^{-3}$  以上の硝酸溶液からの抽出では、硝酸を含む抽出化学種が見出された。この硝酸の結合状態は、DHS が酸をほとんど抽出しないこと、塩酸溶液からの抽出では塩酸の抽出が見出されないこと、および酸の種類が異なっても金属と DHS の配位数に違いが見られないことから硝酸塩と硝酸の水素結合を含む構造であると推察された。銀および水銀の抽出濃度が増加した場合は  $\text{R}_2\text{S} \cdot \text{AgNO}_3$ ,  $\text{R}_2\text{S} \cdot \text{AgNO}_3 \cdot \text{HNO}_3$ ,  $\text{R}_2\text{S} \cdot \text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{R}_2\text{S} \cdot \text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{HNO}_3$ ,  $\text{R}_2\text{S} \cdot \text{HgCl}_2$  が生成することが判った。DHS による塩酸溶液からの水銀 (II) の抽出では、水相からは  $\text{HgCl}_2$  のみが抽出されるため、水相のクロロ錯体  $\text{HgCl}_2$  の濃度に対応した分配比を示し、  $0.01\text{ mol dm}^{-3}$  以上の塩酸濃度では塩酸濃度の上昇に伴い分配比が単調減少することが判った。

次いで DHSO による塩酸および硝酸の抽出、II 価、III 価金属の抽出について検討した。DHSO は  $\text{HCl} \cdot \text{R}_2\text{SO}$  および  $\text{HNO}_3 \cdot \text{R}_2\text{SO}$  の化学種の生成により、塩酸、硝酸および水を良く抽出し、DHS が酸および水をほとんど抽出しないことと対照的であることが判った。DHSO は酸素原子により酸と配位し、同様に酸素原子で配位する TBP, TOPO による硝酸、塩酸の抽出と類似の傾向を示していることが判明した。DHSO による塩酸溶液からの水銀 (II)、亜鉛 (II) およびカドミウム (II) の抽出において、 $\text{MCl}_2 \cdot 2\text{R}_2\text{SO}$ ,  $\text{HMCl}_3 \cdot 3\text{R}_2\text{SO}$ ,  $\text{H}_2\text{MCl}_4 \cdot 2\text{R}_2\text{SO}$  ( $\text{M} = \text{Hg}, \text{Zn}$  又は  $\text{Cd}$ )、水銀濃度が高い場合には  $\text{HgCl}_2 \cdot \text{R}_2\text{SO}$  で表される抽出化学種が推論された。DHSO はプロトンを含むクロロ錯体を抽出する能力を有し  $\text{HHgCl}_3$ ,  $\text{H}_2\text{MCl}_4$  が抽出され、分配比は塩酸濃度  $2\text{ mol dm}^{-3}$  以上で塩酸濃度の増加とともに上昇する現象が観察された。DHSO による塩酸溶液からの鉄 (III) の抽出では抽出化学種  $\text{R}_2\text{SO})_2 \cdot \text{HFeCl}_4$  が推論され、  $1\text{ mol dm}^{-3}$  以下の低濃度の塩酸溶液からは鉄 (III) ほとんど抽出されず、  $2\text{ mol dm}^{-3}$  以上の高濃度の塩酸溶液から抽出され塩酸濃度の増大に伴い分配比は急激に増大することが判明した。

本研究の結果から、DHS の硫黄原子による水銀 (II) に対する強い選択抽出性が示され、DHSO では酸素原子による水銀 (II)、亜鉛 (II)、カドミウム (II)、鉄 (III) の抽出性が発現することが判明した。低濃度の塩酸溶液からの水銀 (II) の抽出では DHS および DHSO が有効であり、一方、DHSO による塩酸溶液からの水銀 (II) および鉄 (III) 抽出では  $1\text{ mol dm}^{-3}$  以下の低濃度の塩酸溶液から水銀 (II) の抽出を行なうことで鉄との分離が可能であることが推論され、電池からの水銀の回収のような事例において溶液中に共存する水銀と鉄の分離が可能であることが推論された。

本研究は金属の溶媒抽出について二相間分配に関する電解質濃度の影響、化学平衡、抽出有機相の化学種について新しい知見を得たことが特徴であり、溶媒抽出の現象をより深く理解するために特に重要なデータ、解析を含むと考えられる。

## 学位論文審査結果の要旨

本学位論文に関し、平成17年7月15日に第1回学位論文審査委員会を開催し、口述発表と面接審査を行った。さらに、7月26日に第2回審査会を開催し、口述発表の後に協議した結果、次のように判定した。

本論文は、研究例の非常に少ない硫黄を含む抽出剤による銀(I)、水銀(II)、亜鉛(II)、カドミウム(II)、鉄(III)の抽出に及ぼす諸因子、抽出平衡、抽出化学種などの基礎的な知見を得て抽出機構を解明したものである。研究成果は以下の通りである。

1) ジヘキシルスルフィド(DHS、 $R_2S$ )による硝酸溶液からの銀(I)および水銀(II)の抽出では、抽出化学種 $(R_2S)_2AgNO_3$ 、 $(R_2S)_2AgNO_3 \cdot HNO_3$ 、 $(R_2S)_2Hg(NO_3)_2$ 、 $(R_2S)_2Hg(NO_3)_2 \cdot HNO_3$ 、 $(R_2S)_2HgCl_2$ が確認された。 $4 \text{ mol dm}^{-3}$ 以上の硝酸溶液からの抽出では、硝酸を含む抽出化学種が見出された。この硝酸の結合状態は、硝酸塩と硝酸の水素結合を含む構造であると推察された。DHSによる塩酸溶液からの水銀(II)の抽出では、水相からは $HgCl_2$ のみが抽出されるため、水相のクロロ錯体 $HgCl_2$ の濃度に対応した分配比を示し、 $0.01 \text{ mol dm}^{-3}$ 以上の塩酸濃度では、塩酸濃度の上昇に伴い分配比が単調減少することが分かった。

2) ジヘキシルスルホキシド(DHSO、 $R_2SO$ )による塩酸および硝酸の抽出では、DHSOは酸素原子により酸と配位し、 $HCl \cdot R_2SO$ および $HNO_3 \cdot R_2SO$ の化学種の生成により、塩酸、硝酸および水をよく抽出するのに対し、DHSは酸および水をほとんど抽出しないことが分かった。

DHSによる塩酸溶液からの水銀(II)、亜鉛(II)およびカドミウム(II)の抽出化学種として、 $MCl_2 \cdot 2R_2SO$ 、 $HMCl_3 \cdot 3R_2SO$ 、 $H_2MCl_4 \cdot 2R_2SO$  ( $M = Hg, Zn, Cd$ )、水銀濃度が高い場合には、 $HgCl_2 \cdot R_2SO$ の抽出化学種であることを確認した。またDHSOはプロトンを含むクロロ錯体を抽出する能力を有し $HHgCl_3$ 、 $H_2MCl_4$ が抽出され、分配比は塩酸濃度が $2 \text{ mol dm}^{-3}$ 以上で塩酸濃度の増加とともに上昇する現象が観測された。

3) DHSOによる塩酸溶液からの鉄(III)の抽出では、抽出化学種として $(R_2SO)_2 \cdot HFeCl_4$ が確認され、 $1 \text{ mol dm}^{-3}$ 以下の低濃度の塩酸溶液からは鉄(III)はほとんど抽出されず、 $2 \text{ mol dm}^{-3}$ 以上の塩酸溶液から抽出され、塩酸濃度の増大に伴い分配比は急激に増大することが分かった。

以上のように、本論文は、2種の硫黄を含む抽出剤による5種の重金属イオンの溶媒抽出において、二相間分配に関する電解質濃度の影響、化学平衡、抽出有機相の化学種について新しい知見を得たもので、博士論文に値すると判定した。