

# 水性二相高速向流クロマトグラフィーによる希土類元素の分離

日大生産工(院) 栗林 弘晃 日大生産工 渋谷 雅美

【緒言】高速向流クロマトグラフィー(High speed counter current chromatography; HSCCC)は強い遠心力とアルキメデスのスクリュウ効果によって液体をカラム内に固定し、その液体と混和しない他の液体を送液することにより、二相間での分配平衡を利用して分離を行なうシステムである<sup>1)</sup>。充填剤を用いないので、溶質の充填剤表面への不可逆的な吸着による損失がないほか、通常の高速度液体クロマトグラフィーと比べて大量の試料を導入できるという利点をもつ。現在、多くの生体物質の分離・分取に用いられているが、近年金属イオンの高感度、高精度分析のための前処理法のひとつとしても有用であることが報告されている<sup>2)</sup>。

一方、有機溶媒を用いない環境にやさしい抽出法として水性二相抽出法がある。水性二相抽出法は2種類の水溶性高分子または高分子と塩の水溶液を用いて構成される水を主体とした液液抽出法として、利用価値が認識されている。この方法は種々の生理活性物質の分離手法として利用されてきた。また無機化合物や超微粒子の分離に関する研究も進められている。最近、当研究室ではポリエチレングリコール(PEG)- $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 水性二相系において、ハロゲン化物イオンやチオシアン酸イオンを添加することにより多くの金属イオンがPEG相に抽出される現象を平衡論的に解析した<sup>3)</sup>。また、水性二相抽出法を希土類元素の分離に適用するための基礎的検討についても報告した<sup>4)</sup>。本研究では、水性二相系をHSCCCに導入し、希土類元素の相互分離を目的として検討を行なった。

【実験】HSCCC装置としては東日本セミコンダクタテクノロジーズJ型高速向流クロマトグラフを用いた。カラムチューブには内径2mm 内容量58.5mlもしくは内径1.5mm、内容量44.0mlのテフロンチューブを用いた。水性二相系はPEG、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、水により構成し、上相(PEGに富む相)を固定相、下相( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ に富む相)を移動相とした。試料は希土類元素の原子吸光分析用標準溶液を移動相で希釈したものをを用いた。ポストカラム反応試薬としてArsenazo-IIIを用い、UV-VIS検出器により検出を行なった。Fig. 1に

HSCCCシステムの概略を示す。

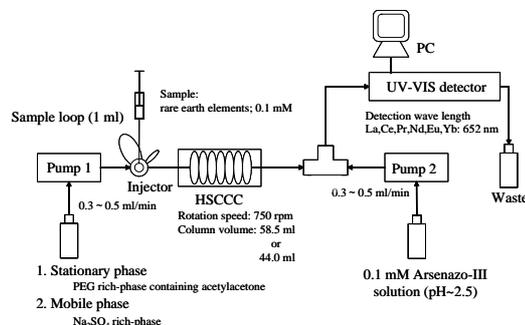


Fig.1 Schematic diagram of HSCCC system

【結果および考察】バッチ法により、アセチルアセトンに添加したPEG- $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 水性二相系における各希土類元素の分配比( $D$ )を測定した。その結果をFig. 2に示す。ここで $D$ は移動相( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ に富む相)中の溶質の全濃度に対する固定相(PEGに富む相)中の溶質の全濃度と定義した。この系では、すべての希土類元素の $D$ に0.1以上の差があった。これをもとにこの系をHSCCCに導入し、各希土類元素の保持挙動を調べた。その結果をFig. 3に示す。ここでLa, CeおよびEuは混合試料として測定した。この系でYbは他の希土類元素より遅く溶出されると予想されたが、実際にはそれほど差が生じなかった。そこで、被検体としてLa, Ce, NdおよびYbを選択し、4種希土類元素の一斉分離を試みた。得られた結果をFig. 4に示す。ここで移動相流量は0.3 ml/minに設定した。ピークに重なりがあるもの

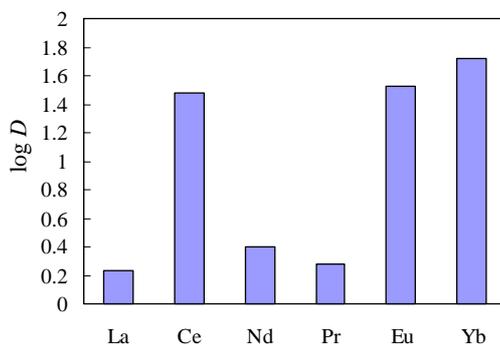


Fig.2 Distribution ratios of rare earth elements in PEG#4000- $\text{Na}_2\text{SO}_4$  aqueous two-phase system

0.5mmol of acetylacetone and 0.9g of 0.8M CAPS buffer(pH 8.8) were added to the two-phase system formed by mixing 3.0g of 50%(w/w) PEG#4000 and 6.0g of 20%(w/w)  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

## Separation of Rare Earth Elements by High-Speed Countercurrent Chromatography Based on Aqueous Biphasic Systems

Hiroaki KURIBAYASHI and Masami SHIBUKAWA

の, 4 種希土類元素を分離できる可能性が示唆された。

次いで, 希土類元素の保持挙動に及ぼす PEG の分子量の影響について検討した。これまで Shibukawa らは, 無機陰イオンの分配挙動に及ぼす PEG- $\text{Na}_2\text{SO}_4$  水性系二相系の組成の影響について検討を行い, PEG,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 水の 3 成分の質量百分率が等しい系どうして比較すると, PEG の分子量が大きいほど無機陰イオンの  $D$  の差が大きくなることを報告した。また, 同一の PEG-無機電解質二相系では, 上下相における PEG の濃度差が大きいほど無機陰イオンの  $D$  の差が大きくなることも明らかにした<sup>5)</sup>。そこで, PEG#10000 もしくは PEG#1000 と  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  とからなる水性二相系を用い, HSCCC における保持挙動を調べた。得られた結果をそれぞれ Fig. 5 と Fig. 6 に示す。Fig. 5 からわかるように PEG の分子量を増加させると, ピークが広がってしまい, 相互分離は困難であった。これは, 固定相として用いる PEG 相の粘性が大きくなり, カラム内で二相が効率よく搅拌されていないためと考えられる。一方, PEG#1000 を用いた系では Fig. 6 に示したように 4 種希土類元素が完全に分離された。これは, PEG の濃度を増加させることによって, 希土類元素の保持を大きくすることができ, 分離度が上がったためと考えられる。

以上の結果より, PEG#1000- $\text{Na}_2\text{SO}_4$  水性二相系においてアセチルアセトン錯形成剤として添加することによって, HSCCC を用いて 4 種希土類元素を分離できることが明らかになった。

#### 【参考文献】

- 1) Y.Ito: "Principles, Apparatus, and Methodology of High-Speed Countercurrent Chromatography" in "High-Speed Countercurrent Chromatography", Edited by Y.Ito, W.D.Conway, p.3 (1995), (J.Wiley & Sons, New York).
- 2) E.Kitazume: "Separation of Rare Earth and Certain Inorganic Elements by High-Speed Countercurrent Chromatography" in "High-Speed Countercurrent Chromatography", Edited by Y.Ito, W.D.Conway, P.415 (1995), (J.Wiley & Sons New York).
- 3) M.Shibukawa, et al., *Anal.Chim.Acta*, **427**, 293(2001).
- 4) 栗林 弘晃, 石井 一行, 積田 麻耶, 南澤 宏明, 渋川 雅美, 第 65 回分析化学討論会要旨集, P2015, 272(2004).
- 5) M.Shibukawa, et al., *Anal.Sci.*, **16**, 1039(2000).

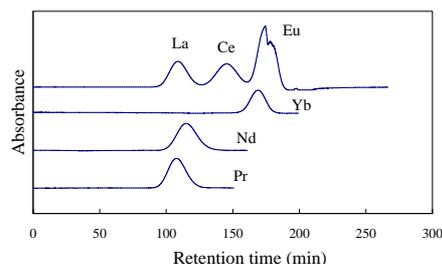


Fig.3 Chromatograms of rare earth elements in PEG #4000- $\text{Na}_2\text{SO}_4$  aqueous two-phase system

Total composition: Stationary phase = PEG #4000; 4.0 % (w/w)  
Mobile phase =  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; 13.0 % (w/w)  
Extracting reagent:  $6.0 \times 10^{-3}$  M acetylacetone  
pH = 7.7 (CAPS buffer)  
Flow rate: 0.5 ml/min

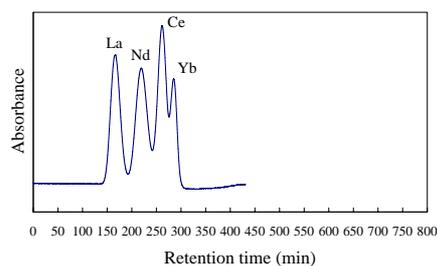


Fig.4 Chromatograms of four rare earth elements

Total composition: Stationary phase = PEG #4000; 4.0 % (w/w)  
Mobile phase =  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; 13.0 % (w/w)  
Extracting reagent:  $6.0 \times 10^{-3}$  M acetylacetone  
pH = 7.7 (CAPS buffer)  
Flow rate: 0.3 ml/min

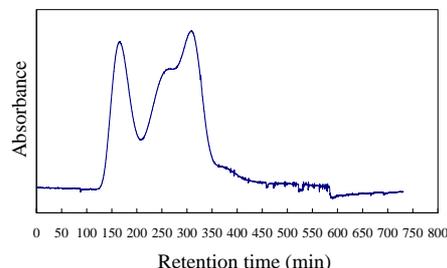


Fig.5 Chromatograms of rare earth elements in PEG #10000- $\text{Na}_2\text{SO}_4$  aqueous two-phase system

Total composition: Stationary phase = PEG #10000; 4.0 % (w/w)  
Mobile phase =  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; 13.0 % (w/w)  
Extracting reagent:  $6.0 \times 10^{-3}$  M acetylacetone  
pH = 7.7 (CAPS buffer)  
Flow rate: 0.3 ml/min

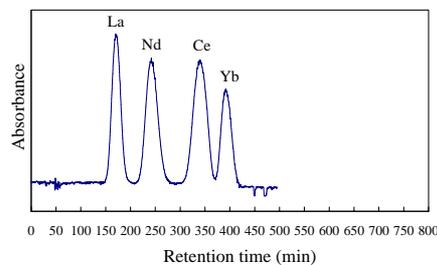


Fig.6 Separation of chromatograms of rare earth elements by HSCCC

Total composition: Stationary phase = PEG #1000; 5.4 % (w/w)  
Mobile phase =  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; 16.7 % (w/w)  
Extracting reagent:  $6.0 \times 10^{-3}$  M acetylacetone  
pH = 7.7 (CAPS buffer)  
Flow rate: 0.3 ml/min