

ポリエチレングリコール/硫酸ナトリウム
水性二相系における金属-アセチルアセトン錯体の分配挙動

日大生産工(院) ○清水 真吾 日大生産工 南澤 宏明
日大生産工 齊藤 和憲 日大生産工 渋谷 雅美

【緒言】

液液抽出法は、操作が比較的容易であり、目的物質の選択的分離が可能であることから幅広く使用されている。しかし、従来優れた抽出溶媒として使用しているベンゼンもしくは四塩化炭素のような有機溶媒は人体に有害であり、環境に悪影響をもたらす危険があるため、その使用は法的に規制されている。一方、これに代わる環境にやさしい方法として、2種類の水溶性高分子または高分子と塩の水溶液からなる水性二相系を用いた水主体の抽出法が近年注目されている。本研究室では水溶性高分子としてポリエチレングリコール (PEG) を、また塩として Na_2SO_4 を用いて水性二相系を形成し、金属イオンと無機陰イオン (SCN , I , Br) との錯形成反応を利用した金属イオンの抽出に関する研究を行ってきた。これまでに、 SCN により多くの金属イオンが PEG に富む上相に抽出されることが見出されている¹⁾。本研究では抽出剤としてアセチルアセトン (AA) を用い、金属-AA 錯体の分配挙動に関する基礎的検討を行った。

【実験】

50 % (w/w) PEG#4000 (平均分子量 2700~3400) 水溶液 3 g と 20 % (w/w) Na_2SO_4 水溶液 6 g を混合し二相系を調製した。これに抽出剤、pH 調整剤、金属標準溶液および水を所定量添加した。この溶液を恒温槽で 25°C に保ち、15 分間振とう、15 分間 2000 rpm で遠心分離を行った後、再び恒温槽に浸した。上相と下相をそれぞれ 25 ml メスフラスコに 0.01-0.1 g 採取し、5 mM 硝酸で定容とした。測定は黒鉛炉加熱原子吸光分析法により行った。標準溶液には、調製した二相系の各相を 0.01-0.1 g 分取し、これに既知量の金属を添加して、5 mM 硝酸で定容としたものを用いた。

【結果と考察】

抽出剤としてアセチルアセトンを用いて各金属イオンの抽出率に及ぼす pH の影響について検討を行った。この結果を Fig.1 に示す。pH の上昇にともなう各金属イオンの抽出率は高くなり、pH5 では Fe(III) および Cu(II) イオンのみ PEG に富む上相に抽出され、pH9 においては全ての金属イオンが上相に抽出された。このことより、pH 5 に調整した PEG- Na_2SO_4 水性二相系にアセチルアセトンを添加することにより、Fe(III) および Cu(II) イオンを他の金属イオンから選択的に分離できる可能性が示唆された。

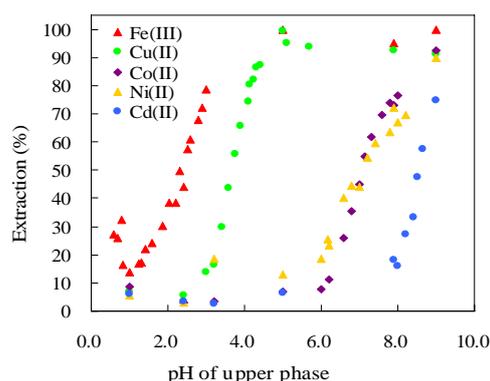


Fig. 1 Effect of pH on the extraction of metal ions in PEG- Na_2SO_4 aqueous two-phase system.

pH buffer solution: pH 1.0-5.9; H_2SO_4 or KOH, pH 5.0; 1.0 M acetate, pH 6.0-7.3; 0.8 M MES, pH 7.6-8.7; 0.1-0.8 M TAPS, pH 7.9; 1.0 M Bis-Tris, pH 9.0; 0.8 M CAPS

次に、分配比に及ぼす pH およびアセチルアセトン添加量の影響について検討を行った。この結果を Figs.2-4 に示す。pH もしくは AA 添加量の対数と $\log D$ の間には、それぞれの金属イオンについて傾きが 0.6 から 1.3 の直線関係が得られ、金属イオンに AA が 1~2 分子配位した錯体が抽出されていることが推測された。

そこで、各種溶媒に Fe(III)-AA を溶解させた試料の

Distribution behavior of metal-acetylaceton complex for
polyethylene glycol/sodium sulfate aqueous two-phase system.

Shingo SHIMIZU, Hiroaki MINAMISAWA, Kazunori SAITOH and Masami SHIBUKAWA

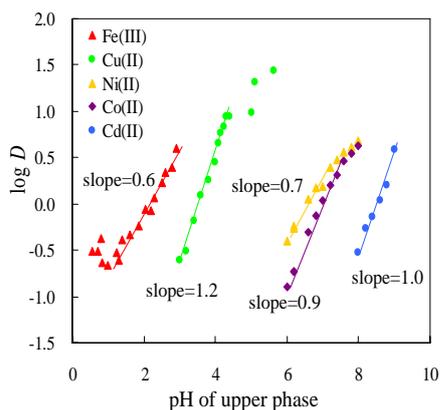


Fig. 2 Effect of pH on the distribution ratios of metal ions in PEG- Na_2SO_4 aqueous two-phase system.

pH buffer solution: pH 1.0-5.9: H_2SO_4 or KOH, pH 5.0; 1.0 M acetate, pH 6.0-7.3; 0.8 M MES, pH 7.6-8.7; 0.1-0.8 M TAPS, pH 7.9; 1.0 M Bis-Tris, pH 9.0; 0.8 M CAPS

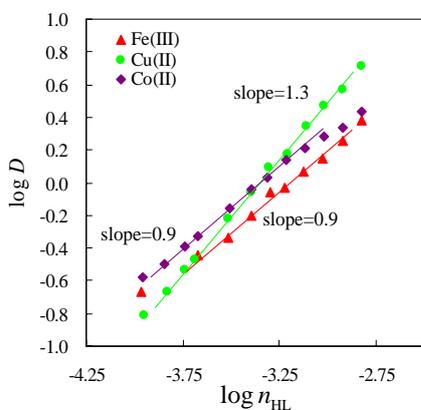


Fig. 3 Dependence of distribution ratios of metal ions on amount of acetylaceton added to PEG- Na_2SO_4 aqueous two-phase system.

Fe(III): pH 2.1, Cu(II): pH 3.6, Co(II): pH 7.0

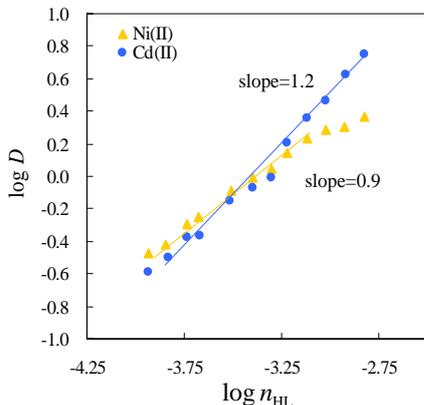


Fig. 4 Dependence of distribution ratios of metal ions on amount of acetylaceton added to PEG- Na_2SO_4 aqueous two-phase system.

Ni(II): pH 6.6, Cd(II): pH 8.5

紫外可視吸収スペクトルの pH 依存性を検討した。これらの結果を Figs.5-6 に示す。アセトニトリルおよびベンゼンに Fe(III)-AA 錯体を溶解したスペクトルが Fig.5 の 50% メタノールに Fe(III)-AA 錯体を溶解させたときの pH 5.6 以上のスペクトルと一致したのに対して、pH が酸性になるとスペクトルが明らかに異

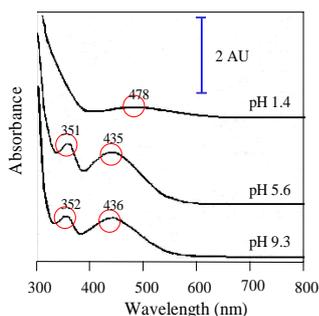


Fig. 5 Effect of pH on absorption spectra of Fe(III)-acetylaceton complex in 50% methanol solution. Fe(AA)₃: 0.57 mM, AU: absorbance unit

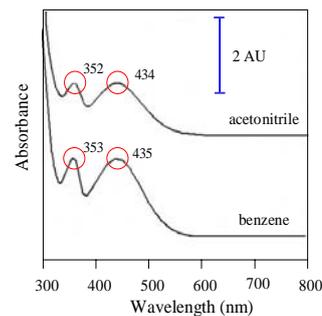


Fig. 6 Absorption spectra of Fe(III)-acetylaceton complex in benzen or acetonitrile.

Fe(AA)₃: acetonitrile: 0.34 mM
benzene: 0.4 mM
AU: absorbance unit

なることがわかった。

そこで、PEG 相に抽出された Fe(III)-AA 錯体の紫外可視吸収スペクトルの pH 依存性を検討した。そ

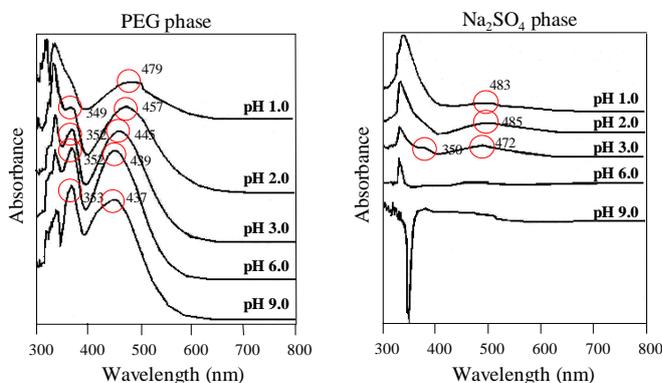


Fig. 7 Effect of pH on absorption spectra in PEG- Na_2SO_4 aqueous two-phase system added with Fe(III) ion and acetylaceton.

Fe(III): 1.18 μmol , AA: 0.5 mmol

の結果を Fig.7 に示す。pH の上昇にともない両相のスペクトルが変化し、pH が 1 では両相とも 480 nm 付近に極大吸収をもつスペクトルが得られ、pH が 2 では上相は 349 nm と 457 nm に、下相は 485 nm に極大吸収が得られた。pH 3 では上相は 352 nm と 445 nm に、下相は 350 nm と 472 nm に極大吸収が得られた。非水溶媒中の Fe(AA)₃ スペクトルと同じであることから、pH が 3 以上では抽出された錯体は Fe(AA)₃ であると考えられるのに対して、pH 3 以下ではこれとは錯体化学種が異なっていることがわかった。

この結果は、上記の平衡論的解析の結果を支持しており、非水溶媒による抽出と水性二相抽出における抽出化学種が異なることを示唆している。

【参考文献】

- 1) M. Shibukawa, N. Nakayama, T. Hayashi, D. Shibuya, Y. Endo, S. Kawamura, *Anal. Chim. Acta*, 427 (2001) 293.