

PEG/硫酸ナトリウム水性二相系高速向流クロマトグラフィーにおける希土類元素の保持挙動

日大生産工(院) 渡辺 春菜 日大生産工 渋谷 雅美

【緒言】高速向流クロマトグラフィー(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分離システムである。液体を固定相として用いるため、溶質の吸着剤への不可逆的な吸着による損失がないという特徴があり、HPLCに匹敵する高い効率で物質を分離することが可能である。一方、有機溶媒を用いない環境に優しい抽出法として水性二相抽出法がある。水性二相抽出系は、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。最近、当研究室ではポリエチレングリコール(PEG)- Na_2SO_4 水性二相系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報告した。¹⁾さらに、この水性二相系を HSCCC に導入し、数種の希土類元素の相互分離に成功した。¹⁾しかし、その保持機構については明らかにされていない。そこで、本研究では PEG- Na_2SO_4 水性二相系 HSCCC における希土類元素の保持機構の解明を目的として検討を行った。

【実験】HSCCC 装置には、東日本セミコンダクタテクノロジーズ製 J 型高速向流クロマトグラフを用い、カラムチューブには、内径 2.0 mm、チューブ内容量 17.5 ml のテフロンチューブを用いた。水性二相抽出系は、PEG#1000、 Na_2SO_4 、MES、BES 緩衝溶液、アセチルアセトンを混合して構成し、PEG に富む相を固定相、 Na_2SO_4 に富む相を移動相とした。試料溶液としては、La、Nd、Ce、Yb の原子吸光分析用標準溶液を移動相で 0.05 mM に希釈したものをを用いた。これらの希土類元素は、ポストカラム反応試薬として Arsenazo-III を用いることにより検出した。検出器は UV-VIS 検出器を用い、検出波長は 650 nm とした。溶液の流量は全て

1.0 ml/min とし、また HSCCC 装置の回転速度は 750 rpm とした。図 1 に HSCCC システムの概略を示す。

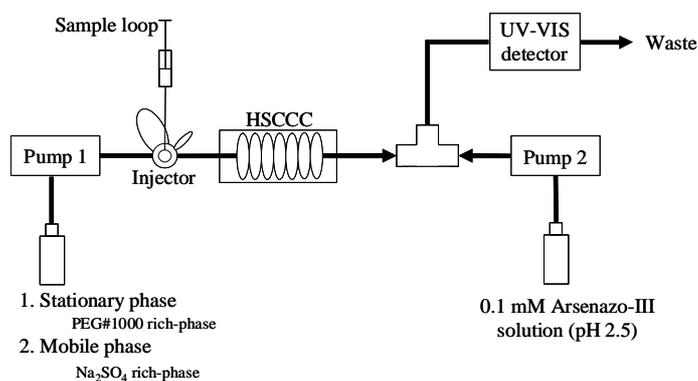


図1 HSCCCシステム

【結果及び考察】初めに固定相(PEG 相)の pH に対する希土類元素の保持の依存性について検討した。その結果を図 2 に示す。固定相の pH を 7.22 としたところ、各希土類元素は $\text{La} < \text{Ce} < \text{Nd}$ の順に溶出し、保持に差が生じた。pH 6.87 の時は、各希土類元素の保持時間はいずれも約 15 min であり、各希土類元素間に保持の差はほとんど見られなかった。また、どちらの場合においても Yb の検出は行えなかった。さらに pH 6.18 としたところ、全ての希土類元素を検出することができた。このとき、Yb の保持は他の希土類元素よりも大きくなった。これらの結果から、固定相の pH が高くなると各希土類元素の保持は大きくなることがわかった。固定相の pH が高いとき、希土類元素はアセチルアセトナト錯体を形成し、固定相へ分配される。よって、希土類元素のアセチルアセトナト錯体の安定度定数は、原子番号が大きいほど大きいことから、希土類元素の保持は、アセチルアセトナト錯体の安定度定数に依存していると考えられる。

Retention Behavior of Rare Earth Elements in High Speed Counter Current Chromatography with Polyethylene Glycol/Sodium Sulfate Aqueous Two-Phase System

Haruna WATANABE and Masami SHIBUKAWA

次に、数種の希土類元素の相互分離を達成した際、金属試料溶液は移動相よりも酸性であったことに着目し⁽¹⁾、金属試料溶液の pH を低くして、検討を行った。今回の検討では、Yb 試料溶液に 1M HCl, HNO₃ をそれぞれ添加し、pH 2.17 に調整して検討を行った。その結果を図 3 に示す。図 3 のクロマトグラムから Yb は約 17 min に溶出していることがわかる。これは図 2 の固定相 pH 6.18 のクロマトグラムと比較すると、保持時間がほとんど同じであり、さらに、ピークの広がりも減少していることがわかる。この結果は、試料溶液に添加した H⁺ の影響によるものであるかを調べるために、経過時間における移動相の pH 測定を行った。その結果を図 4 に示す。図 4 より、約 20 min 付近で H⁺ は最も溶出していることがわかった。

以上の結果から、Yb と H⁺ の保持は Yb < H⁺ であることがわかった。このことから、固定相に分配された Yb は、保持の遅い H⁺ が流れてくることによって、固定相の pH が低くなり、移動相に分配したと考えられる。つまり、Yb は保持の遅い H⁺ によって押し出され、溶出したと考えられる。さらに、図 3 においてマイナスピークが観測され、これは H⁺ の保持時間と一致する。この結果から、Yb が溶出した後、H⁺ が溶出したと考えられる。また、Arsenazo- と H⁺ が共存することで吸光度が変化し、マイナスピークとなったと考えられる。

1) 日本大学生産工学部 修士論文
栗林 弘晃 (2004)

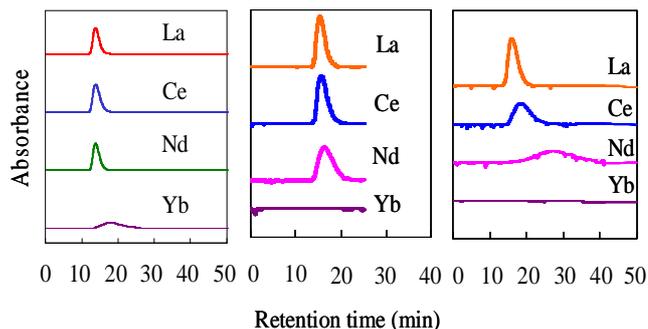


図2 固定相のpHに対するランタノイドの保持の依存性
pH:6.18 pH:6.87 pH:7.22

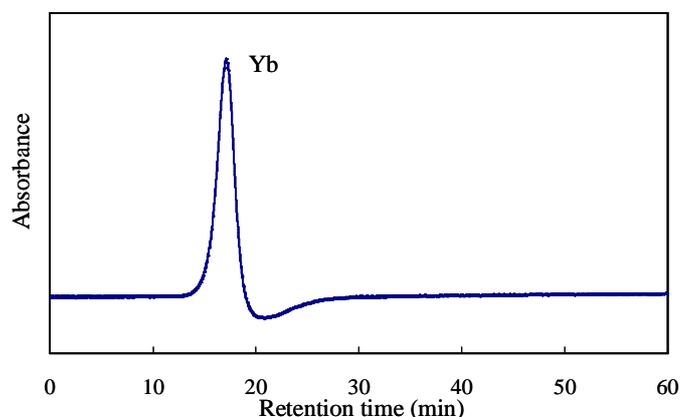


図3 Yb試料溶液に酸を添加した時のクロマトグラム
固定相 pH:6.50

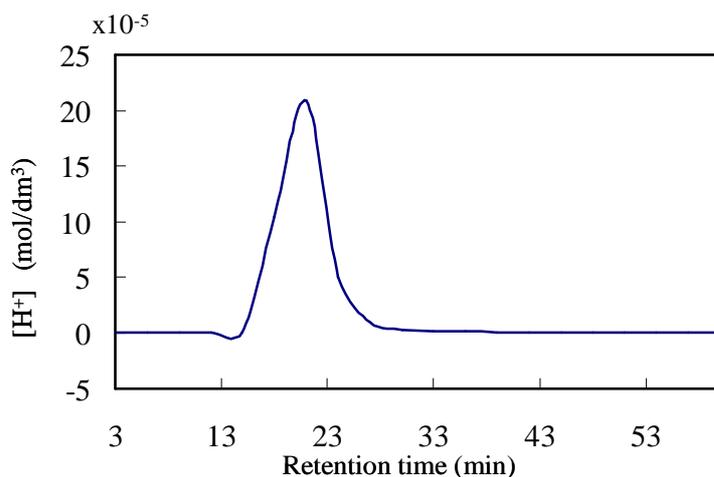


図4 [H⁺]の溶出量と保持時間の関係
緩衝溶液:1 mM BES溶液 (固定相pH 6.50)
酸:1M HCl, HNO₃