

ポリエチレングリコール/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分離

—pHゾーンリファイニング法の適用—

日大生産工(院) ○渡邊 春菜

日大生産工 齊藤 和憲・南澤 宏明・日秋 俊彦

埼玉大院 澁川 雅美

1. 緒言

1960年代後半, 米国国立衛生研究所 (NIH) の伊東洋一郎により開発された高速向流クロマトグラフィー (high speed countercurrent 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細いテフロンチューブ内に留め, 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うシステムである¹⁾. 固定相に液体を用いるため, 溶質の充填剤表面への不可逆的な吸着がないほか, 通常の HPLC と比べて大量の試料を導入できるという利点を持つ. また, HSCCC における試料成分の分離条件を設定する際に液-液抽出で得られた分配係数を利用することができるという特長も有している. 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及び水を用いて構成される. 本研究では, アセチルアセトン抽出剤として用いたポリエチレングリコール (PEG)/Na₂SO₄ 水性二相系を HSCCC に導入し, 数種の希土類金属について分離を試みた. 希土類金属に pH ゾーンリファイニング²⁾を適用し, 最適な濃縮及び分離の条件を検討した.

2. 実験方法

2.1 水性二相系の調製

図1に実験手順を示す. 水性二相抽出系は, PEG#1000 5.4 g, Na₂SO₄ 167.0 g, 1 mmol BES 緩衝剤 (0.2134 g), 純水 750.0 g, アセチルアセトン 50 mmol (5.0 g)を混合して構成した. これに 0.1 M 水酸化ナトリウム水溶液を加えて pH を 7.15 に調整し, 最後に純水で全量を 1000 g とした. これを分液漏斗に移し, 十分攪拌した後, 1 日放置して測定の前日に上相と下相を分取した. 上相 (37.3 % PEG, 2.8 % Na₂SO₄) を固定相, 下相 (2.7 % PEG, 18.6 % Na₂SO₄) を移動相とした.

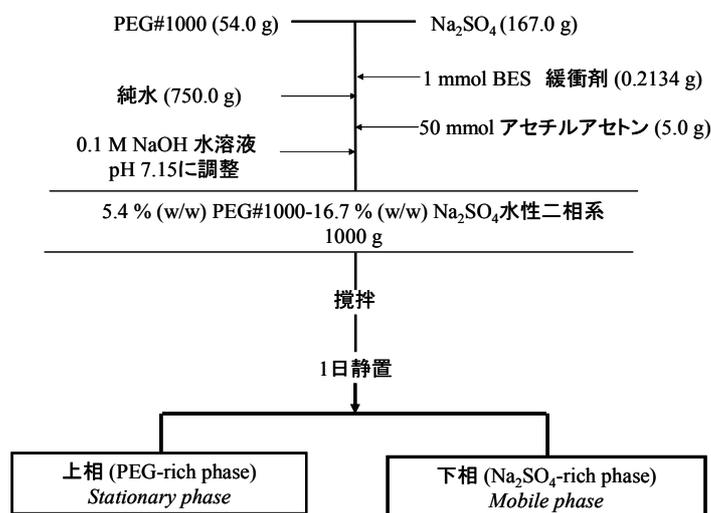


図1 PEG#1000-Na₂SO₄水性二相系の調製方法

Separation of Rare Earth Elements by High-Speed Counter Current Chromatography with Polyethylene Glycol/Sodium Sulfate Aqueous Two-Phase System —Application of pH-zone Refining Technique —

Haruna WATANABE, Kazunori SAITOH, Hiroaki MINAMISAWA,
Toshihiko HIAKI and Masami SHIBUKAWA

2.2 HSCCC システム

本研究で使用した HSCCC システムの概略を図 2 に示す。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, 内容量 16.5 ml, または内径 1.5 mm, 内容量 9.5 ml のテフロンチューブを用いた。試料溶液としては, La, Nd, Ce および 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 カラムの回転速度は 750 rpm とした。

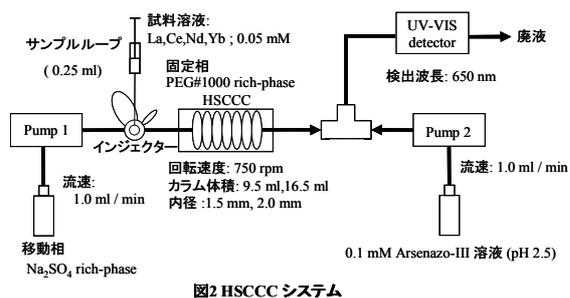


図2 HSCCC システム

3. 結果及び考察

3.1 水性二相系 HSCCC における希土類元素の pH ゾーンリファイニング現象

アセチルアセトン添加系における La, Ce, Nd および Yb の保持挙動について検討を行った。その結果を図 3 に示す。得られたクロマトグラムから, 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 (表 1) が大きいほど大きくなることがわかった。

そこで, Nd と Yb を被検体とし, 試料溶液に添加する酸の種類と濃度が金属の保持に及ぼす影響について検討した。移動相を中性とし, 試料溶液に HCl 及び HNO₃ を濃度 75 ~

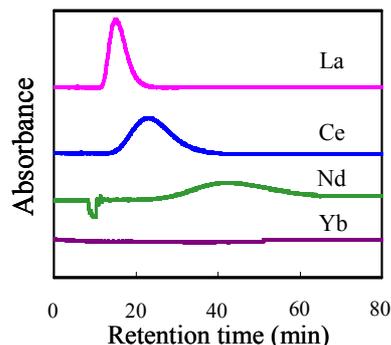


図3 HSCCCにおける各希土類元素のクロマトグラム

固定相 pH = 7.60 移動相 pH = 7.20

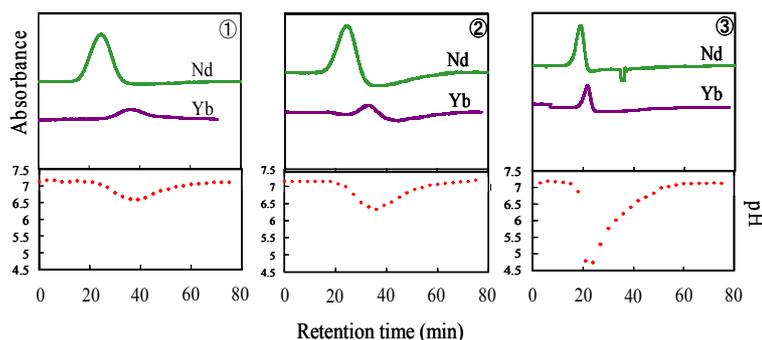


図4 希土類金属の保持に及ぼす試料溶液中の塩酸濃度の影響

固定相 pH 7.60 移動相 pH 7.10 カラム体積 16.5 ml (内径 2 mm)

① [H⁺]=75 mM ② [H⁺]=100 mM ③ [H⁺]=150 mM

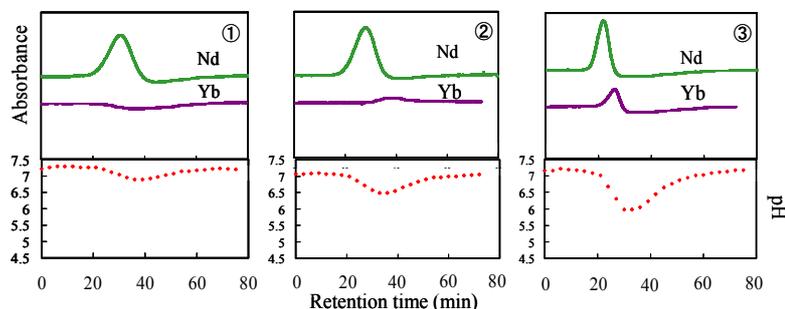


図5 希土類金属の保持に及ぼす試料溶液中の硝酸濃度の影響

固定相 pH 7.60 移動相 pH 7.10 カラム体積 16.5 ml (内径 2 mm)

① [H⁺]=75 mM ② [H⁺]=100 mM ③ [H⁺]=150 mM

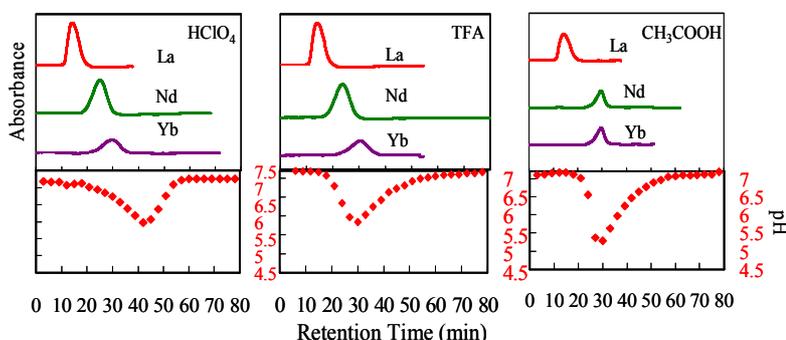


図6 添加する酸の種類による希土類金属の保持の変化

固定相 pH = 7.67 移動相 pH = 7.10

150 mM として添加し酸性にしたところ、図4及び図5のクロマトグラムを得た。水素イオン濃度が増加するにしたがって各希土類元素の保持は小さくなり、さらに溶出ピーク幅も減少した。一方、流出液を3 ml ずつ採取し pH を測定したところ、溶出液の pH は金属イオン溶出後に最小になることから、水素イオンの保持は希土類金属の保持よりも大きいことがわかった。そこで、各条件下における希土類金属の溶出 pH を調べた結果、表2のようになった。表2から、酸の種類や濃度により金属イオンの溶出位置は異なるが、溶出している pH は金属イオンによってほぼ一定であることがわかる。さらに、HCl 及び HNO₃ を同濃度添加した際の各希土類金属の保持を比較すると、HNO₃ を添加したときのほうが大きくなった。そこで、NO₃⁻及び Cl⁻の分配係数を測定したところ、それぞれ $K_D = 4.17$, $K_D = 2.70$ であることがわかった。これより水素イオンの移動速度は、対陰イオンの種類に依存することが示唆された。

次に、試料溶液に添加する酸の種類が pH ゾーン形成に及ぼす影響を詳細に調べるため、被検体として La, Nd 及び Yb を用い、濃度 150 mM の HClO₄, CF₃COOH または CH₃COOH を添加して実験したところ、図6のクロマトグラムを得た。金属の保持は、HClO₄ を添加したとき最も大きくなった。また、流出液を採取して pH を測定したところ、水素イオンの保持は HClO₄ を添加したとき最大となった。一方、図4③、図5③及び図6のクロマトグラムを比較すると、Nd と Yb の保持の差は HClO₄ を添加したときに最も大きくなり、水素イオンの保持も最大となった。これは、水素イオンの移動速度が、ClO₄⁻を対イオンとするときに最も小さくな

表1 希土類金属-アセチルアセトン錯体の安定度定数³⁾

$\log \beta_3$			
La ³⁺	Ce ³⁺	Nd ³⁺	Yb ³⁺
10.91	11.29	12.26	14.64

アセチルアセトンの $pK_a = 8.88 \pm 0.02$

表2 Nd及びYbの溶出pH

		pH	
		Nd	Yb
HCl	75 mM	6.9	6.6
	100 mM	6.9	6.4
	150 mM	7.0	5.5
HNO ₃	75 mM	6.8 *(pH 6.9~7.1)	
	100 mM	6.8	6.5
	150 mM	7.1	6.3

*Yb溶出せず. 溶出液の最小pH値

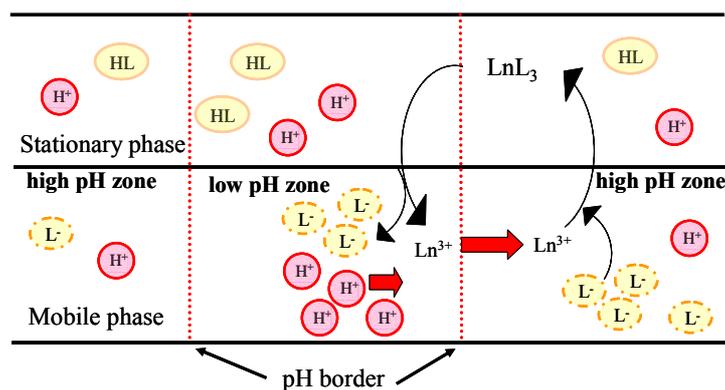


図7 予想される pHゾーンリファイニング機構

移動速度

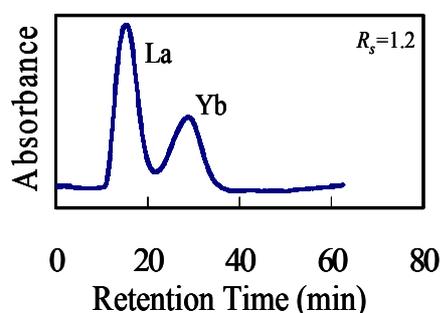
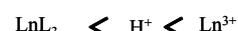


図8 試料溶液中に過塩素酸を添加した時のLaとYbの分離
固定相 pH 7.67 移動相 pH 7.10 [H⁺] = 150 mM
カラム体積 16.5 ml (内径 2.0 mm)

るためと推測される。

以上の結果から、試料溶液に添加した酸によって移動相中に pH の低いゾーンが形成され、この移動速度が金属イオンよりは小さいが、金属アセチルアセトナト錯体よりは大きいいため、このゾーンの前端に金属イオンが効果的に濃縮されたものと推測された(図 7)。すなわち、pH ゾーンリファイニングの効果によって希土類金属が濃縮され、溶出ピーク幅が小さくなったと推測できる。また、試料溶液に濃度 150 mM の HClO₄ を添加したとき、pH ゾーンリファイニングの効果が効果的に得られることがわかった⁴⁾。

3.2 pH ゾーンリファイニング効果を用いた水性二相系 HSCCC による希土類元素の分離

3.1 の結果から、pH ゾーンリファイニングの効果は試料溶液中に HClO₄ を添加すると効果的に得られることが明らかとなった。pH が低下するゾーンの幅が大きいほど分離度が大きくなると考えられるので、濃度 150 mM の HClO₄ を試料溶液に添加し La と Yb の分離を試みた。得られたクロマトグラム(図 8)より、分離度は $R_s=1.2$ と求められ、良好な分離が達成できた。一方、カラムの内径を 2.0 mm から 1.5 mm へ減少させて、各濃度の HClO₄ を添加して La と Yb の分離を試みたところ図 9 のクロマトグラムを得た。濃度 75 mM の HClO₄ を添加したとき、良好な分離が達成できた。また図 8 及び図 9 のクロマトグラムから、カラム内径が 2.0 mm のときのほうが分離度はわずかに大きいですが、内径を 1.5 mm とすると分離度を著しく損なうことなく分析時間を大幅に短縮できることがわかった。

4. 結言

抽出剤としてアセチルアセトンを用いた

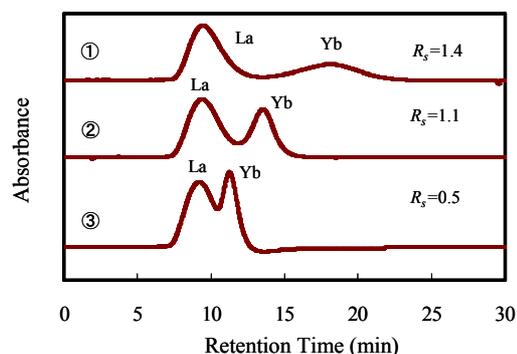


図 9 試料溶液中の過塩素酸の濃度における La と Yb の分離
固定相 pH = 7.67 移動相 pH = 7.10 カラム体積 9.5 ml (内径 1.5 mm)
① [H⁺] = 75 mM ② [H⁺] = 100 mM ③ [H⁺] = 150 mM
(pH: 溶出液を 3 ml 毎に採取して測定)

PEG/Na₂SO₄ 水性二相系高速逆流クロマトグラフィーにおいて、移動相を中性とし試料溶液に酸を添加すると、カラム中に pH の低いゾーンが形成され、この移動速度が金属イオンよりは小さいが、金属アセチルアセトナト錯体よりは大きいいため、このゾーン前端に金属イオンが濃縮された。すなわち、pH ゾーンリファイニングの効果によって希土類金属が濃縮され、溶出ピーク幅が小さくなった。この pH ゾーンリファイニング効果を用いて希土類元素の分離を試みたところ、水素イオンの移動速度が遅く、幅の大きい低 pH ゾーンが形成されるとき、良好な分離が達成できることが明らかとなった。

【参考文献】

- 1) Y. Ito “Principles, Apparatus and Methodology of High-Speed Countercurrent Chromatography”, Edited by Y. Ito, W.D. Conway, p 3 (1995), J. Wiley & Sons, New York.
- 2) Y. Ma and Y. Ito, *J. Chromatogr. A*, 753 (1996) 1-36
- 3) Lars Gunnar Sillwn, Arthur E. Martell, “STABILITY CONSTANTS SPECIAL PUBLICATION No.17” THE Chemical Society (1964).
- 4) 渡邊春菜, 栗林弘晃, 齊藤和憲, 南澤弘明, 日秋俊彦, 澁川雅美 第 68 回分析化学討論会要旨集, (2007) p206.