

希土類元素イオンの酢酸-水-フェノール-オキシソ系溶媒における分配挙動

永井 英夫, 出口 俊雄,
実政 勲, 中村 孝成*

(1976年9月9日受理)

1 緒 言

オキシソ含浸沝紙上で, 円形クロマトグラフ的に希土類元素を分離する場合に, 展開剤中にフェノール及びオキシソを飽和させた系で展開すると, 沝紙に含浸させたオキシソ固体の表面に, フェノールを主成分とする疎水相が展開過程で徐々に形成されて, この相が固定相となって一種の逆相クロマトグラフィーが成立するという推察については既に報告¹⁾した. その場合に, このクロマトグラフィーの主な分離機構としては, 一応分配であろうと述べた¹⁾が, 詳細にこのクロマトグラフィーの展開過程を考えると次のようになる. 展開の初期には上述の

* 熊本大学理学部化学教室: 熊本県熊本市黒髪2-39-1

疎水相(固定相)はまだ十分に形成されていないために、展開はまず沈殿²⁾³⁾又は低溶解度クロマトグラフィー⁴⁾として行われる。次に含浸されたオキシソンの固体の表面に上述の固定相が形成されるに従って、上述の沈殿又は低溶解度クロマトグラフ的分離に溶媒抽出的な効果(分配)が加わって分離は相乘的に行われるようになる。しかしながら、展開前端付近では疎水相の形成は不十分であるから、これらの部分ではまだ再び沈殿又は低溶解度クロマトグラフィーの効果が強くなるものと考えられる。

又分配が分離の主機構となる部分においても、形成された固定相の成分比は時間の経過とともに変化する可能性がある。更にこの固定相のすぐ近くに、その担体であるオキシソンの固体があるために、通常の逆相クロマトグラフィーでは特殊な場合にしか問題にならない担体による吸着が、このクロマトグラフィーでは常に問題になる。これらの定量化され難い因子を多く含むために、既報¹⁾では従来の沈殿²⁾³⁾又は低溶解度クロマトグラフィー⁴⁾と同様の要領で至適条件を求め、考察の部において、この系の主な分離機構を分配と推定する定性的な論拠を挙げるにとどめた。しかしながら、これと類似のクロマトグラフィーを構成する場合に、バッチ法による適当な分配データが得られるならば、クロマトグラフィーによる分離の限界を予知するうえでも、又その至適条件の設定のうえでも重要な資料となるものと考えられる。

このために、本研究では、なるべく上述のクロマトグラフィーの実際に即したモデルとなりうるような系でバッチ法による分配を行った。その結果に基づいて、希土類元素のクロマトグラフの挙動を考察し、実際のクロマトグラフィーにおいても、部分的な分離の改善を行うことができた。

2 実験

2.1 試薬及び装置

希土類元素の試料溶液は既報¹⁾と同様に調製し、その他の試薬は市販の試薬特級をそのまま使用した。

装置：日立 181 型分光光度計

2.2 操作

フェノール 17 ml に各濃度 (0.5%, 1% 及び 2%) の酢酸溶液 50 ml を加えて、約 30 分間振とうし、完全に二相に分かれるのを待って上部液相から 8 ml 採取し、これに 0.16 g のオキシソンを加えて約 5 分間振とうし、次に所要の希土類元素溶液 (0.1 mg/ml) を 2 ml 加えて、15 分間振とうする。二相に分離後上層の黄色液相から 2 ml を採取し、 $10^{-3}M$ アルセナゾ III 0.5 ml を

加え、蒸留水で 50 ml に希釈した後、660 nm で吸光度を測定し、希土類元素の定量⁵⁾を行った。

3 結果と考察

上述のようにして得られた、上部(親水性)液相中の希土類元素の残留百分率を Fig. 1 に示した。

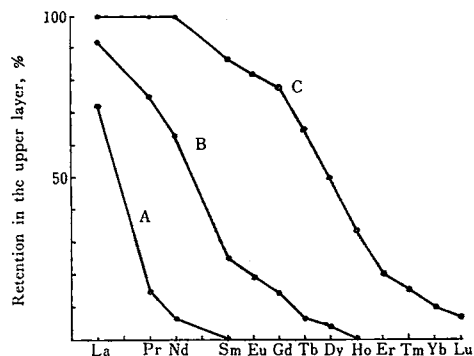


Fig. 1 Effect of acetic acid concentration on the retention of lanthanoid ions in the upper layer

A: 0.5% acetic acid saturated with phenol and oxine;
B: 1% acetic acid saturated with phenol and oxine;
C: 2% acetic acid saturated with phenol and oxine

Fig. 1において上部(親水性)液相は、クロマトグラフィーの場合の移動相に相当する相であるから、ここに示された残留百分率は、クロマトグラフィーの場合の R_r 値(又は R_f 値)と関係する値であると考えられる。又、抽出される希土類元素は緒言でも述べたように、下部(疎水性)液相に含まれるものの外に、沈殿しているオキシソンの結晶表面に吸着されるものも含まれるから、通常の抽出百分率の場合とは異なる値になる。しかしながら、本研究の対象としているクロマトグラフィー¹⁾では、固定相は含浸済紙表面のオキシソンの固体によって保持されているので、本実験で用いた残留百分率のほうが、より実際のクロマトグラフィーの特性に深い関係を持つといえよう。

Fig. 1の曲線Bは既報の展開剤に相当するもので、これによればホルミウムからルテチウムまでの5種類の元素は分配による分離は不可能に見える。それにもかかわらず、実際のクロマトグラフィーでは一応帯域の判別が可能であるのは、緒言でも述べたように、このクロマトグラフィーでは展開の初期においてまず、沈殿又は低溶解度クロマトグラフィーとしての分離が行われるためであると考えられる。実際に得られたクロマトグラムでも、これらの隣接元素の帯域の重複はかなり著しく、中性子

照射によるラジオオートグラム (中性子束 2×10^{13} n/cm² s 中で 20 分間照射, 茨城県東海村日本原子力研究所において) によって分離している部分を判別できる程度であった。

Fig. 1 の曲線 A によれば, 0.5% 酢酸を主成分とする溶媒系は, ランタンからネオジウムまでの分離には, 既報の 1% 酢酸を主成分とする展開剤⁴⁾よりも優れた展開剤であろうと期待されるが, 実際に得られたクロマトグラムでも予想どおりであり, 特に既報の展開剤で分離の判別ができなかったセリウムとプラセオジウムの分離判別が可能になった。しかし, なお若干の帯域の重複は避けられなかった。サマリウムからテルビウムまでの 4 種類の元素の分離は, Fig. 1 の結果から見ても既報の 1% 酢酸主成分の展開剤が 3 種の展開剤の中で最も優れた結果が得られることが予想されるが, 実際のクロマトグラフィーでもそのとおりであった。テルビウムからルテチウムまでの 7 種類の希土類元素の分離には, Fig. 1 中では 2% 酢酸主成分の展開剤 C が, 既報のものよりも優れた分離結果を与えると予想されるが, 実際のクロマトグラムもそのような結果を与えた。しかしながら, それでもなおエルビウムからルテチウムまでの 4 種の希土類元素の分離では, 隣接帯域間でまだかなりの重複が見られた。

文 献

- 1) 永井英夫, 清島紘生: 本誌, **20**, 1289 (1971).
- 2) H. Nagai: *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **33**, 715 (1960).
- 3) H. Nagai: *ibid.*, **37**, 1076 (1964).
- 4) 永井英夫, 山崎育子: 本誌, **16**, 95 (1967).
- 5) J. S. Fritz, M. J. Richard, W. J. Lane: *Anal. Chem.*, **30**, 1776 (1958).

☆

Partition behavior of lanthanoid ions in a solvent system of acetic acid, water, phenol and oxine. Hideo NAGAI, Toshio DEGUCHI, Isao SANEMASA and Takanari NAKAMURA (Department of Chemistry, Faculty of Science, Kumamoto University, 2-39-1, Kurokami, Kumamoto-shi, Kumamoto)

When a mixture of lanthanoid ions was chromatographed on a filter paper disk impregnated with oxine by dilute acetic acid saturated with phenol and oxine, it was supposed that a oily hydrophobic phase was gradually formed over the surface of the impregnated oxine. Therefore, some extraction chromatographic partition between the oily hydrophobic phase and the developer should be expected. This study was undertaken to confirm the separation mechanism. The result of batch experiments suggested that a mixture of four ions from La to Nd would be successfully separated by [0.5% acetic acid solution saturated with phenol and oxine, a mixture of five ions from Nd to Tb by 1% acetic acid solution saturated with phenol

and oxine, and a mixture of seven ions from Tb to Lu by 2% acetic acid solution saturated with phenol and oxine. The results obtained here are consistent with the chromatographic performance of the impregnated filter paper.

(Received Nov. 22, 1976)

Keywords

Impregnated filter paper
Lanthanoids
Oxine complex
Paper chromatography