

MCI-GEL(SCK01)を用いた希土類元素の分離とその溶離挙動

Separation of Rare-earth with MCI-GEL(SCK01) Ion Chromatography

高井 信治*・水野 達雄*

Nobuharu TAKAI and Tatuio MIZUNO

はじめに

近時、希土類元素の化学工業や電子産業への利用は著しく、蛍光材料におけるイットリウム、ユロピウムや磁性材料へのサマリウム等の使用など、多岐にわたっている。また、最近研究例の多い超電導材料にも、欠かせない主要な元素になっている。しかし、希土類元素の分析に関しては、この元素の電子配列が酷似し、相互に類似した化学的性質を持つこと、また、通常添加物や混合物として使用されるため、これらの製品中に含まれる元素の分離や定量には、時間が掛かることが問題点としてあげられている。

一方、近時発展の著しいイオンクロマトグラフィーは、表面のみにイオン交換基をもつ低交換容量のイオン交換樹脂を充填したカラムに、イオン強度の小さい溶離液を流して、試料とカラムの相互作用によって各種のイオンを分離溶出させることができるため、陰イオンやアルカリ金属・アルカリ土類金属イオンのように他に適当な分析機器のない分析に多用されており²⁾³⁾、最近では重金属や有機アミン類への応用についても報告されている⁴⁾⁵⁾。

本実験では、分離カラムにスチレンジビニルベンゼンの表面のみに交換基を有した充填剤SCK-01(三菱化成)を使用したイオンクロマトグラフィーを用いて、乳酸とエチレンジアミン系の溶離液で、希土類金属イオンを分析するための条件について検討し、いくつかの新たな知見が得られたので報告する。

装 置

実験に使用した装置は、溶離液ポンプにメタルフリータイプのHLC-803D(TOSOH)を用い、陽イオン交換樹脂SCK01(三菱化成)を充填したガラスカラム(150mm×3φ)に接続した。試料の導入はポンプに付属のインジェクター7125型(レオダイン製、注入量100μl)を用い、検出器には電気伝導度計CM-8(TOSOH)を

使用した。なお、溶離液のpH調整にはpH計HM-20E(東亜電波)で行った。

試 薬

溶離液に使用した乳酸とエチレンジアミンには、特級試薬(和光純薬)をそのまま用いた。試料としての希土類元素には、放射性のあるプロメチウムを除き、おのおの酸化物を添川理化学より入手した。ランタンとセリウムは、塩化物より調整し、99.9%以上のものを除いて、必要によりEDTA滴定により定量を行った。

使用濃度に調整した溶離液は、1Nの塩酸と水酸化ナトリウムでpH調整を行い、0.45ミクロンのメンブランフィルターを通した後、超音波とアスピレーターによる脱気を行い使用した。希土類金属の試料液は、1000ppm溶液を0.14Nの硝酸酸性下で作成して、蒸留水にて10ppmに調整してインジェクターに注入した。

結果および考察

1. 溶離液のpHの影響

乳酸(CH₃-CH(OH)-COOH, M.W 90.08)とエチレンジアミン(NH₂-CH₂-CH₂-NH₂, M.W 60.10)を、酸とアルカリが中和するように2:1のモル比の溶離液を調整して用いた。乳酸4mMエチレンジアミン2mMの溶離液について塩酸でpHを酸性側に調整していくと、リテンションタイムのカーブはFig. 1のような谷型を示す。これは溶離液が二成分系であるため、エチレンジアミンの解離によるカラムとの相互作用の増大と、乳酸の金属錯体の安定度の低下によるリテンションタイムの遅れとの競合により、pH4.5付近でこの曲線が交差すると考えられる。

Fig. 2のIn(k')とpHについて示したグラフでは、pH 3.5~4.0の低いpH領域とpH5.5~6.0の高いpH領域の傾きが、ほぼ対称形を示している。

*東京大学生産技術研究所 第4部

研究速報

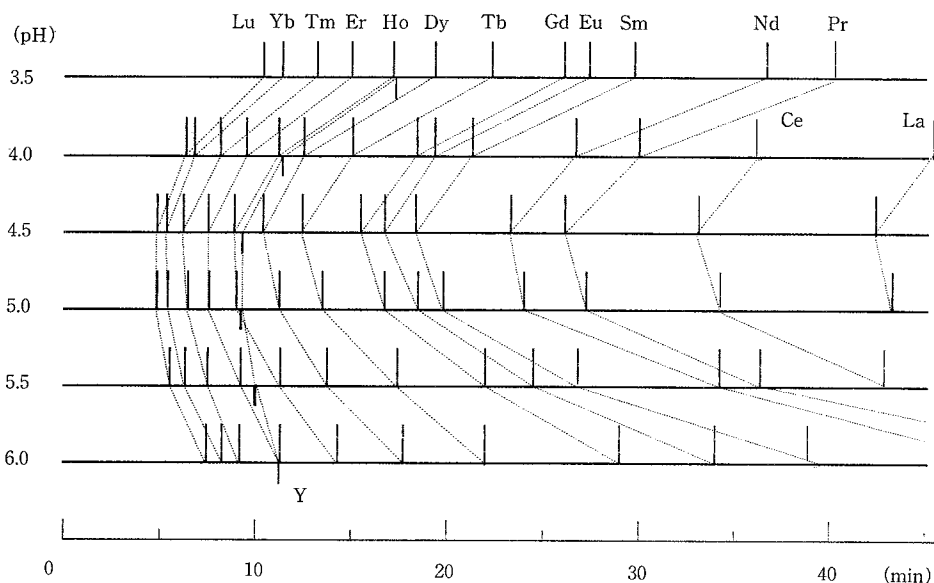


Fig. 1 Effect of eluent pH on retention time
 ELUENT: Lactic acid 4mM, Ethylenediamine 2mM FLOW RATE 1.0ml/min

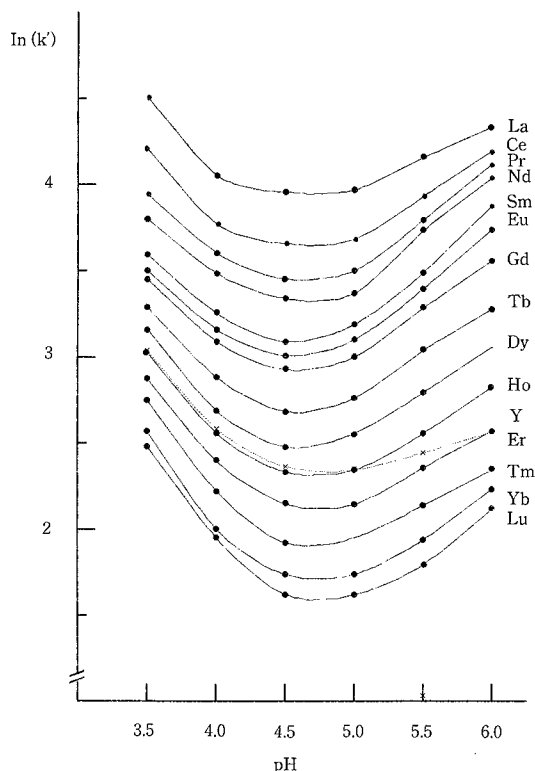


Fig. 2 Relate capacity factor with pH
 ELUENT: Lactic acid 4mM, Ethylenediamine 2mM
 FLOW RATE 1.0ml/min

Table 1 Effect of eluent concentration on separation factor (M/Lu)

Lactic acid EDA	7mM	6mM	5mM	4mM	3mM	2mM
	3.5mM	3mM	2.5mM	2mM	1.5mM	1mM
Lu	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
Yb	1.10	1.14	1.14	1.13	1.14	1.11
Tm	1.50	1.43	1.36	1.35	1.38	1.35
Er	1.60	1.64	1.73	1.70	1.67	1.62
Ho	2.10	2.00	2.09	2.03	2.03	1.93
Dy	2.50	2.29	2.45	2.40	2.36	2.23
Tb	3.10	2.93	3.00	2.93	2.89	2.66
Gd	4.00	3.57	3.82	3.70	3.61	3.39
Eu	4.10	3.71	3.95	4.00	3.86	
Sm	4.60	4.14	4.45	4.40	4.29	
Nd	6.00	5.29	5.73	5.60	5.26	
Pr	7.20	6.36	6.68	6.33	6.19	
Ge	10.20	9.07	8.73	8.30	7.94	
La	12.70	11.14	11.45	10.40	9.86	
Y	2.40	2.21	2.18	2.15	2.03	1.84
Sc					0.14	0.09

2. 溶離液濃度の影響

溶離液の濃度について、溶離液のpHを4.5に調整して測定を行った結果を、Fig. 3に示す。溶離液濃度を高くすることで、溶出は早くなるがピークが重なり分離度の向上は見られなかった。また、低濃度の乳酸2mMエチレンジアミン1mMの溶離液では、溶出はきわめて遅く溶離液による相互作用が極端に低くなること示されている。

Table 1に各試料の分離度をルテチウムを基準にして示すが、溶離液濃度の変化による分離度の変動は少なく、溶離作用に対する影響は少ないものと考えられる。イッ

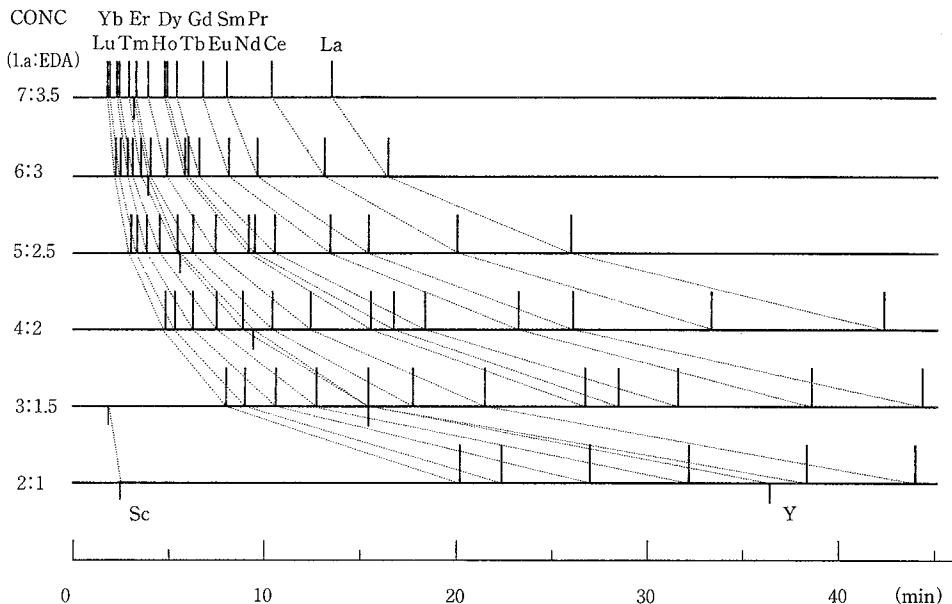


Fig. 3 Effect of eluent concentration on retention time
 ELUENT: Lactic acid: Ethylenediamine (2:1) pH 4.5 (by HCl) FLOW RATE 1.0ml/min

トリウム, スカンジウムについては原子量が小さいため溶離挙動が異なり, イットリウムは重希土類のホルミウムの近くに溶出する。スカンジウムは溶出が早く, 強い溶離液ではクロマトグラムの最初に溶出して来る Water. dipピークに重なってしまう。

3. 溶離液組成の影響

乳酸とエチレンジアミンの濃度比を変えた場合, 溶離挙動は多少変化するものの, 各試料間の溶出順序には変化は見られなかった。各試料の, ルテチウムを基準にした分離度を Table 2 に, リテンションタイムを Fig. 4, Fig. 5 に示す。乳酸 6mM エチレンジアミン 2mM の溶離液において混合時に pH が 4.6 となり pH 調整の必要がなくベースラインの伝導度も低くなるため, 感度と分離度も良好であることが示された。

なお, 従来のイオン交換樹脂を用いたカラムクロマトグラフィーでは, 溶離液のイオン強度の影響が大きく, イオン強度が高いと溶出を早くする傾向が示されているが⁹⁾, 今回の実験では 50mM の塩化ナトリウムを添加してもリテンションタイムは, ほとんど変化せず良好な分離が得られた。しかし, 添加量の増加によりバックグラウンドの伝導度が高くなるため, ベースラインが不安定となり S/N 比が低下した。

む す び

現在, イオンクロマトグラフィーは, 陰イオンやアル

Table 2 Effect of eluent rate on separation factor (M/Lu)

Lactic acid EDA	8mM	4mM	2mM	4mM	4mM	4mM
	2mM	2mM	2mM	4mM	2mM	1mM
Lu	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
Yb	1.13	1.13	1.14	1.22	1.13	1.11
Tm	1.48	1.35	1.41	1.41	1.35	1.43
Er	1.77	1.70	1.67	1.76	1.70	1.76
Ho	2.33	2.03	2.02	2.15	2.03	2.15
Dy	2.86	2.40	2.36	2.45	2.40	2.63
Tb	3.63	2.93	2.91	3.05	2.93	3.28
Gd	4.73	3.70	3.61	3.71	3.70	4.15
Eu	5.26	4.00	3.82	4.37	4.00	4.48
Sm	5.75	4.40	4.39	4.64	4.40	5.02
Nd	7.47	5.60	5.18	5.33	5.60	
Pr	8.79	6.33		6.21	6.33	
Ce	12.00	8.55		7.80	8.55	
La	16.29	10.40		9.18	10.40	
Y	2.35	2.15	1.94	1.91	2.15	2.30
Sc			0.18			0.15

カリ金属・アルカリ土類金属の分析に用いられているが, 溶離液を調整することで, 希土類金属等への応用が可能になることが示された。同一カラムの溶離液のラインを交換することのみで, 試料中の陽イオンの全体像が分析できれば, 迅速な組成分析が可能となる。さらに, カラムのコンディショニングや溶離液組成の設定ができる自動システムと連結することで, 管理分析の自動化が推進できることが示唆された。 (1988年1月7日受理)

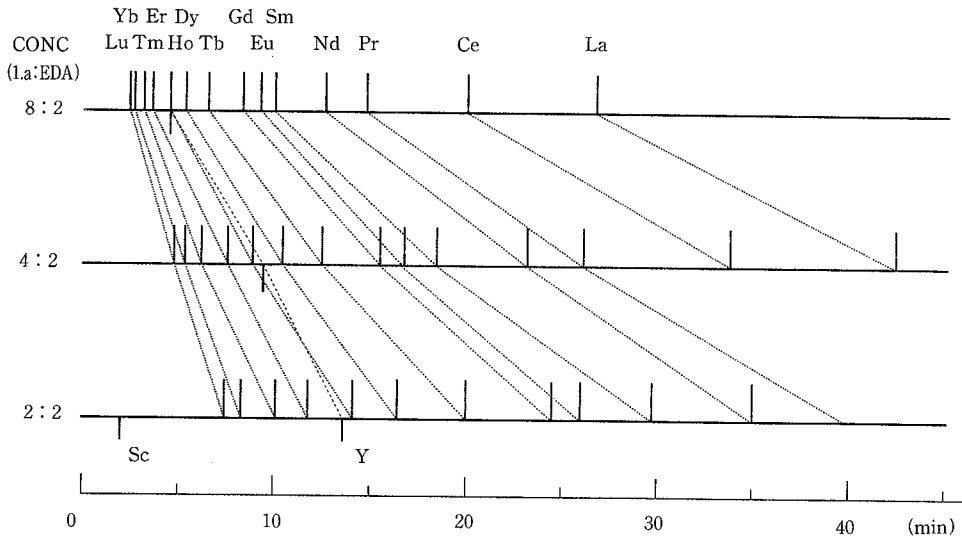


Fig. 4 Effect of eluent rate on retention time (Lactic acid)

ELUENT: Lactic acid (8, 4, 2mM) Ethylenediamine 2mM pH 4.5 (by HCl) FLOW RATE 1.0ml/min

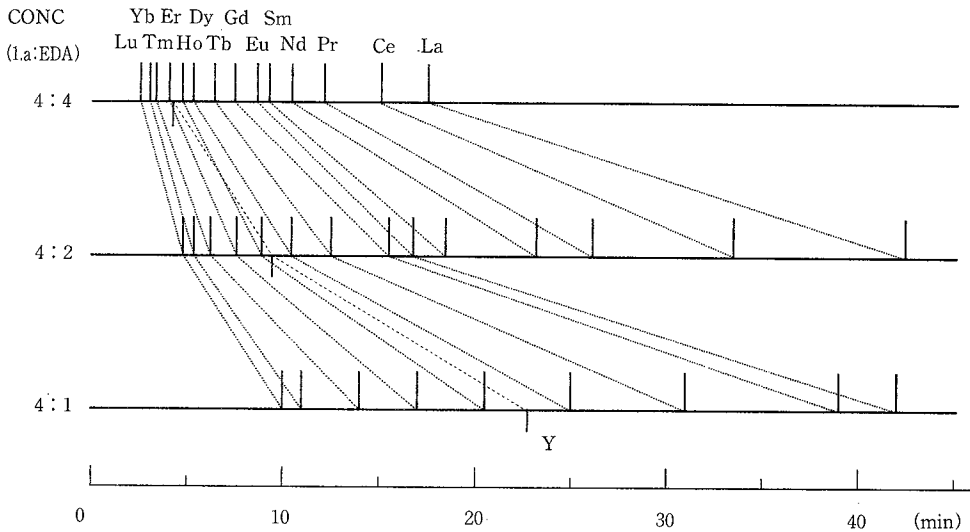


Fig. 5 Effect of eluent rate on retention time (Ethlenediamine)

ELUENT: Lactic acid 4mM, Ethylenediamine (4, 2, 1mM) pH 4.5 (by HCl) FLOW RATE 1.0ml/min

参考文献

1) 柴田正三：ぶんせき，77，[2]，91 (45) (1977)
 2) J.S. Fritz, D.T. Gjerde, R.M. Becker: Anal. Chem. 52 (1980) 1519
 3) D.T. Gjerde, G. Schmuckler, J.S. Fritz: J. Chromatogr. 187 (1980) 35
 4) 高井信治，水野達雄：生産研究，Vol. 39 (1987) No. 11, 484
 5) J.S. フリッツ，D.T. ジャード，C. ポーランド：「イオンクロマトグラフィー」斎藤紘一訳 p.149 (産業出版)
 6) 高田芳矩，有川喜次郎：分析化学，24, 762 (1974)