

報 文

種々のポリアミノポリカルボン酸とスカンジウム(III)との錯形成反応とその錯形成平衡を用いるスカンジウムの等速電気泳動分離

増田嘉孝[®], 岡田洋子^{*}, 村瀬一郎^{**}, 関戸栄一^{*}

(1990 年 11 月 1 日受理)

EDTA 類似化合物である 8 の配位座を持つジエチレントリアミン五酢酸 (DTPA), 10 の配位座を持つトリエチレンテトラミン六酢酸 (TTHA), 12 の配位座を持つテトラエチレンペンタミン七酢酸 (TPHA) の各配位子と, スカンジウム(III) との錯体の安定度定数を pH 滴定法によりグラフ解法を用いて求めた. これより水溶液 ($\mu=0.1$; KNO_3) において, 4 種の TPHA 単核錯体と 2 種の TPHA 二核錯体の存在が認められた. 又, 滴定曲線から TTHA が Sc(III) と 2 種の水酸化錯体を形成している結果も得られた. 1:1 錯体の安定度定数 ($\log K_{\text{ML}}$) については次の値を得た. Sc(III)-DTPA (20.99) > Sc(III)-TTHA (19.12) > Sc(III)-TPHA (19.04). これらを基に混合溶媒系 (50% v/v) で, リーディング液として 5 mM HCl と 1 mM β -アラニン (pH=2.40), ターミナル液として 10 mM クエン酸を用いたとき La(III)-TPHA 錯体と Sc(III)-TPHA 錯体の良い分離が得られた.

1 緒 言

EDTA は, アルカリ土類金属を含む非常に多くの金属と 1:1 の安定な水溶性のキレートを生成するため日常広く分析に利用されている¹⁾. この EDTA に選択性を増すために, 配位原子 (N, O) を多種用い配位座を増加させた一連のポリアミノポリカルボン酸の金属キレートの化学的及び物理的性質が研究されてきた^{2)~4)}. 又スカンジウム(III) は外殻の電子配置が三価のランタノイドと同様なので, スカンジウム(III) の化学的性質は三価のランタノイドと類似するものと考えられる. ところが, ランタノイドの安定度定数については既に多数の報告がなされているが, スカンジウム錯体に関する安定度定数の報告はいまだ少ない⁵⁾⁶⁾.

本研究では, ジエチレントリアミン五酢酸 (DTPA), トリエチレンテトラミン六酢酸 (TTHA), テトラエチレンペンタミン七酢酸 (TPHA) の各配位子と, スカンジウム(III) との水溶液中における錯形成反応を pH 滴定法により検討し, それらの錯体の安定度定数を求めた. 更に, この得られたスカンジウム(III)-

TPHA 錯体の安定度定数と以前に得られたランタノイド(III)-TPHA 錯体の安定度定数⁷⁾の比較・検討をもとに, 細管式等速電気泳動法 (CITP)^{8)~12)}により, 希土類金属(III) からスカンジウム(III) イオンを分離分析することを目的として, リーディング液の選択, pH, 有機溶媒の影響などが泳動挙動に及ぼす効果について検討を行った.

2 実 験

2.1 装 置

pH 測定には Orion Research Model 701A, 電極には Orion 81-02 を使用した. すべての pH 滴定は, 恒温水 (25 $\pm$ 0.1 $^{\circ}$ C) を循環させた二重壁滴定容器中で行った.

細管式等速電気泳動による測定では, 島津製細管式等速電気泳動分析装置 IP-2A 型及び島津製電位こう配検出器 PGD-2 型を使用した. 泳動管にはプレカラムとして 1.0 mm i.d. $\times$ 60 mm のポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 管と, メインカラムとして 0.5 mm i.d. $\times$ 100 mm のフッ化エチレン-プロピレン共重合体 (FEP) 管とを直列に接続した. 分析部は, 25 $^{\circ}$ C に保ち, 泳動電流は最初 200 μ A とした後 50 μ A に切り替えた.

* 神戸大学理学部化学科: 657 兵庫県神戸市灘区六甲台町 1 の 1

** 同仁化学研究所: 862 熊本県熊本市健軍町 2861

2・2 試薬

2・2・1 0.1 M NaOH 標準溶液 市販特級品の固体の水酸化ナトリウム (NaOH) を同重量の水に溶かし、数日間放置し、炭酸ナトリウムを沈降させた。この上澄み液を希釈して、二酸化炭素を含まない水に溶かし、ソーダライム管をつけたポリエチレン瓶に保存し、これを 0.1 M NaOH 標準溶液とした。その標定はフタル酸水素カリウムで行った。

2・2・2 Sc(III)標準溶液 酸化物 Sc_2O_3 (純度 99.9%) を常法により硝酸塩とし、蒸留水に溶解して調製した。これをエリオクロムブラック T (EBT) を指示薬とする EDTA 滴定により標定した。

2・2・3 La(III)標準溶液 上記と同様の方法で調製し、キシレノールオレンジ (XO) を指示薬とする EDTA 滴定により標定した。

2・2・4 ポリアミノポリカルボン酸及びそれらの金属(III)錯体の貯蔵溶液 EDTA 溶液は、 $\text{EDTA} \cdot 2\text{Na}$ 塩を直接溶かして調製した。その溶液は、EBT を指示薬とする Zn 標準溶液に対する直接滴定で標定した。DTPA と TTHA の溶液は、1 モルの酸に対して DTPA は NaOH を 2 モル含む蒸留水に、TTHA は NaOH を 3 モル含む蒸留水に固体酸をそれぞれ溶かした。又 TPHA の溶液は、ひょう量した固体を直接蒸留水に溶解した。これらの溶液は、XO を指示薬とする Th (IV) 標準溶液での直接滴定で標定した。各々の金属(III)錯体溶液は、上記の金属(III)標準溶液と配位子のポリアミノポリカルボン酸溶液を 1:1 に混合し、1 mM 金属(III)-ポリアミノポリカルボン酸錯体を調製した。

2・3 操作

滴定は、25°C の恒温で行い、測定溶液は Sc(III) とポリアミノポリカルボン酸の割合が、1:1, 2:1, 1:2 の各水溶液 ($\mu=0.1$; KNO_3 , 全量 150 ml) を調製し、このときポリアミノポリカルボン酸が分析濃度 5×10^{-4} M になるようにした。ただし配位子が DTPA 及び TTHA の場合には、中和点を明確にするために 1 M HNO_3 を加えた。各測定溶液にピロガロールで除酸素済みの窒素を通気しながら、標定した NaOH をマイクロビュレット (1 ml) より滴下し、pH 測定を行った。

細管式等速電気泳動法による分析では、リーディング液には pH 調整にカウンター陽イオンとして β -アラニン及びヒドロキシセルロースを含む 5 mM 塩酸を用いた。

リーディング液の溶媒組成は種々の有機溶媒-水溶液

溶媒系を用いた。ターミナル液には 10 mM クエン酸の水溶液を用いた。各々の錯体の PU 値を求めるために 1 mM 濃度の試料標準溶液を Hamilton 製マイクロシリンジで 2 μl 注入し、泳動電流 (200~50 μA) を加えた。

細管式等速電気泳動法の定性指標 PU 値は、 P_{Si} を i 番目の試料の電位こう配、 P_L をリーディング液の電位こう配、 P_T をターミナル液の電位こう配として次式で定義される。

$$\text{PU}_i = \frac{P_{Si} - P_L}{P_T - P_L}$$

実際には、 $P_{Si} - P_L$ 及び $P_T - P_L$ はチャート紙上の長さで代用する。

3 結果と考察

3・1 錯形成反応

得られた滴定曲線の一例を Fig. 1 に示す。Sc(III)-TPHA 滴定曲線は、すべて低い pH で緩衝領域が現れていることから、 MH_3L^- , MH_2L^{2-} , MHL^{3-} などの水素化錯体の存在が考えられる。TPHA のみの滴定曲線は 7 個のプロトンを含んでいるため、明確な変曲点は示していない。

Sc(III)-TPHA 系 (1:1) は、 a が 5 から 6 の範囲で明りょうな変曲点を示しているので一水素化錯体 MHL^{3-} が、 a が 4 から 5 で二水素化錯体 MH_2L^{2-} が、 $a < 4$ のとき TPHA のみの滴定曲線よりもかなり pH が低下しているので三水素化錯体 MH_3L^- の生成が推定される。

錯体の安定度定数については、適当な錯体種の生成を考慮してグラフ解法¹³⁾により求めた。ここでは、Sc

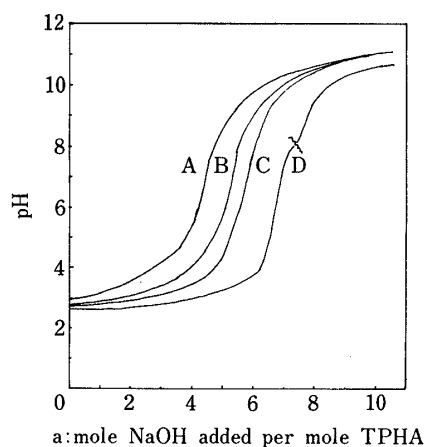
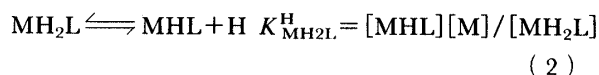
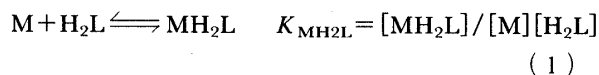


Fig. 1 Titration curves of 5×10^{-4} M TPHA (A) and 1:2(B), 1:1(C) and 2:1(D) mixtures of scandium(III) and TPHA at 25°C ($\mu=0.1$, KNO_3).

(III)-TPHA の単核二水素化錯体 MH_2L^{2-} の生成を考慮した場合の安定度定数を求める例を式(1)~(10)に挙げる(電荷省略).



質量均衡の法則及びプロトン均衡の法則より

$$T_{\text{L}} = \sum([\text{H}_2\text{L}] + [\text{L}] + [\text{MH}_2\text{L}] + [\text{MHL}]) \quad (3)$$

$$T_{\text{M}} = [\text{M}] + [\text{MH}_2\text{L}] + [\text{MHL}] \quad (4)$$

$$(7-a)T_{\text{L}} = [\text{H}] - [\text{OH}] + \sum(j[\text{H}_2\text{L}] + 2[\text{MH}_2\text{L}] + [\text{MHL}]) \quad (5)$$

式(1)~(5)より錯体の安定度定数は

$$K_{\text{MH}_2\text{L}} = \frac{(6-a)T_{\text{L}} - [\text{H}] + [\text{OH}] + [\text{H}_2\text{L}](P-S)}{[\text{H}_2\text{L}]P} \quad (6)$$

配位子濃度は

$$[\text{H}_2\text{L}] = \frac{\{(6-a)T_{\text{L}} - [\text{H}] + [\text{OH}]\} K_{\text{MH}_2\text{L}}^{\text{H}} + \{(5-a)T_{\text{L}} - [\text{H}] + [\text{OH}]\} [\text{H}]}{(P-2S)[\text{H}] - (P-S)K_{\text{MH}_2\text{L}}^{\text{H}}} \quad (7)$$

ただし,

$$P = 1 + \frac{K_2^{\text{H}}}{[\text{H}]} + \frac{K_2^{\text{H}} K_1^{\text{H}}}{[\text{H}]^2} + \frac{\sum [\text{H}]^i}{\prod K_2^{\text{H}}} \quad (8)$$

$$S = 2 + \frac{K_2^{\text{H}}}{[\text{H}]} + \frac{\sum \{(i+2)[\text{H}]^i\}}{\prod K_2^{\text{H}}} \quad (9)$$

($1 \leq j \leq 7, 1 \leq i \leq 4, 4 \leq Z \leq 7$)

$$K_{\text{MH}_n\text{L}} = \frac{K_{\text{MH}_{n+1}\text{L}} K_{\text{MH}_{n+1}\text{L}}^{\text{H}}}{K_{n+1}^{\text{H}}} \quad (10)$$

ここで酸解離定数を, $K_n^{\text{H}} = [\text{H}_{n-1}\text{L}][\text{H}] / [\text{H}_n\text{L}]$ とする.

今, $K_{\text{MH}_2\text{L}}^{\text{H}}$ の値を仮定し式(6)~(9)から $K_{\text{MH}_2\text{L}}$ を計算する. 得られた $K_{\text{MH}_2\text{L}}$ を $\text{p}K_{\text{MH}_2\text{L}}^{\text{H}}$ に対してプロットすると曲線が得られる. 各々得られた曲線が一点で交わると, $K_{\text{MH}_2\text{L}}$ と $\text{p}K_{\text{MH}_2\text{L}}^{\text{H}}$ が式(1), (2)及び(10)を満足することになる. Sc(III)-TPHA 系の結果を Fig. 2 に示す. 交点より $\text{p}K_{\text{MH}_2\text{L}}^{\text{H}} = 5.39$, $\log K_{\text{MH}_2\text{L}} = 11.68$ を得た.

MH_3L^- についても同様の操作を行い, $\text{p}K_{\text{MH}_2\text{L}}^{\text{H}} = 2.68$ を得た. MHL^- 及び ML^- の安定度定数は質量均衡とプロトン均衡を考慮して計算で求めた.

又, 滴定曲線より Sc(III)-TPHA 系 (2:1) では,

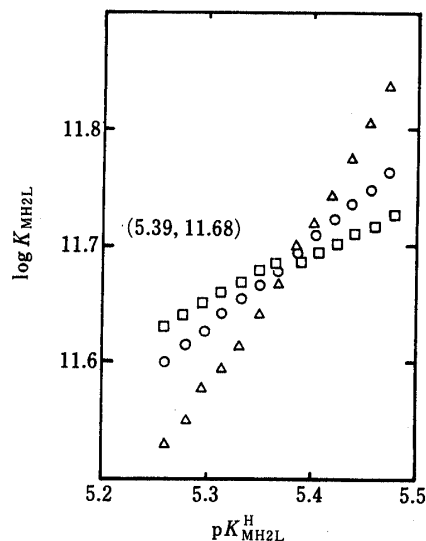
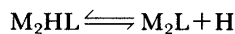
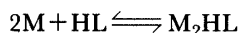
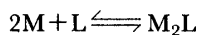


Fig. 2 Plots of $\log K_{\text{MH}_2\text{L}}$ vs. $\text{p}K_{\text{MH}_2\text{L}}^{\text{H}}$ for scandium(III) complexes with TPHA
 $a = 4.79$ ($\diamond$), 4.87 ($\circ$), 4.95 ($\triangle$)

Table 1 Stability constants of scandium (III)-TPHA, -TTHA and -DTPA complexes at 25°C , $\mu = 0.1$

Complex		Sc(III) -TPHA	-TTHA	-DTPA
ML	$\log K_{\text{ML}}$	19.0 ₄	19.1 ₂	20.9 ₉
MHL	$\log K_{\text{MHL}}$	16.1 ₆	14.4 ₂	12.7 ₁
MH ₂ L	$\log K_{\text{MH}_2\text{L}}$	11.6 ₈		
MH ₃ L	$\log K_{\text{MH}_3\text{L}}$	6.5 ₈		
M ₂ L	$\log K_{\text{M}_2\text{L}}$	8.4 ₀		
M ₂ HL	$\log K_{\text{M}_2\text{HL}}$	14.8 ₂		
M ₂ (OH)L	$\log K_{\text{M}_2(\text{OH})\text{L}}$		7.9 ₀ [†]	
M ₂ (OH) ₂ L	$\log K_{\text{M}_2(\text{OH})_2\text{L}}$		5.4 ₁ [†]	

[†] Bjerrum method



の反応を考慮して安定度定数が求められた. 又, Sc(III)-TTHA 及び Sc(III)-DTPA 系にも質量均衡とプロトン均衡を適用して安定度定数が求められた. 得られた各錯体の安定度定数を Table 1 に示す.

四つの単核 TPHA 錯体種; ScH_3L^- , $\text{ScH}_2\text{L}^{2-}$, ScHL^{3-} , ScL^{4-} 及び二核 TPHA 錯体; Sc_2L^- , Sc_2HL が得られた. 二つのヒドロキソ TTHA 錯体の存在が滴定データから可能である. 単核正規錯体の安定度定数 ($\log K_{\text{ML}}$) の順序は次のとおりである.

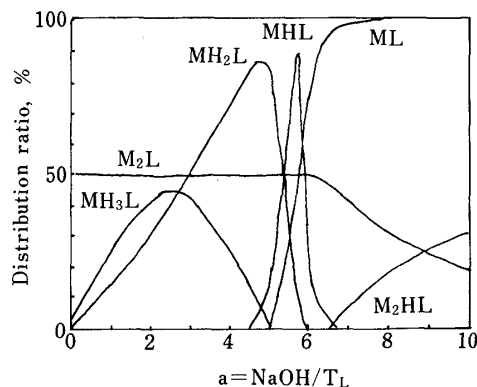


Fig. 3 Distribution diagram of scandium(III) complexes as a function of pH for a 1:1 mixture of Sc(III) and TPHA (5×10^{-4} M)

The percentages are relative to total ligand concentration.

Sc(III)-DTPA (20.99) > Sc(III)-TTHA (19.12) > Sc(III)-TPHA (19.04)

DTPA 錯体の安定度定数に比べて TTHA 及び TPHA 錯体の安定度定数の減少は TPHA 及び TTHA 分子の中にはスカンジウムに結合していないドナー基が多く存在していることによるとと思われる。単核一水素化 TPHA 錯体の安定度定数は DTPA 及び TTHA のそれよりも非常に大きいことが分かった。

次に Sc(III)-TPHA(1:1) 系溶液内の錯体種の分布曲線を求めた結果を Fig. 3 に示す。MH₃L 種は、 $0 < a < 5.0$ に存在し、 $a = 2.52$ 付近で 44.4% と最も多く存在する。MH₂L 種は、 $0 < a < 6.0$ の広範囲にわたって存在し、 $a = 4.56$ で最大存在量 83.69%、MHL 種は $4.50 < a < 6.80$ に存在し、 $a = 5.76$ で最大存在量 89.7% を示している。ML 種は、 $a = 5.00$ 付近から存在し始め、 $a = 7.38$ で 100% となる。M₂L 種は全域にわたって存在している。 $a = 6.20$ まで 50% 存在し、徐々に減少して $a = 10.0$ で 20.0% となる。M₂HL 種は、 $a = 6.50$ 付近からしだいに増加していき、 $a = 10.0$ で最大存在量 29.8% となる。

3・2 細管式等速電気泳動法による Sc(III)-TPHA 錯体の泳動挙動

細管式等速電気泳動法 (CITP) は、試料イオンの実効移動度の相違に基づいて分離分析を行うことができる⁹⁾。金属イオンの実効移動度をコントロールするために、錯体平衡やイオン対平衡がしばしば利用されてきている¹⁴⁾¹⁵⁾。そこで、CITP を用いてポリアミノポリカル

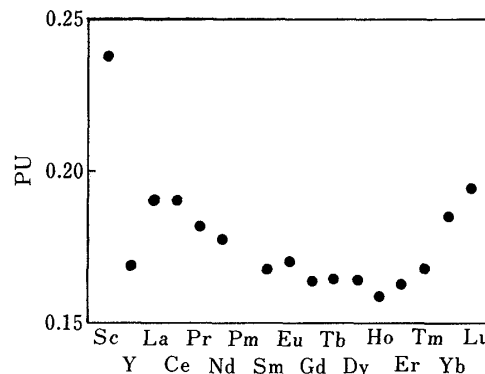


Fig. 4 PU values of rare earth metal(III)-TPHA complexes

Leading electrolyte: 10 mM HCl; Terminating electrolyte: 20 mM ϵ -aminocaproic acid; pH=4.20

ボン酸との錯形成を利用し、希土類金属(III) からスカンジウム(III) イオンの分離を検討した。特に、求めた Sc-TPHA 錯体の安定度定数の中で MHL 錯体の安定度定数は、他のランタノイド-TPHA 錯体のそれより大きいので良好な分離が期待された。ランタノイドのイオン半径に比べ、スカンジウム(III) のイオン半径の小さいことが要因と思われる。

リーディング液の溶媒組成が水溶液の場合について、スカンジウム、イットリウム、各ランタノイドの TPHA 錯体の PU 値を検討したときの一例を Fig. 4 に示す。実験はすべてリーディング液として 10 mM HCl をターミナル液として 10 mM カプロン酸水溶液を用いた。予想したようにスカンジウム(III) 錯体の PU 値が最も大きかったが、スカンジウム(III) 錯体と各錯体の PU 値の差が小さいため、分離は難しいと考えられた。実際にそれぞれ混合錯体を注入すると混合ゾーンを形成してしまっ。界面活性剤 Triton X-100 もしくはヒドロキシメチルセルロースをリーディング液に加えたが、分離可能となる良好な結果は得られず、期待された分離は行えなかった。リーディング液の溶媒組成にアセトン-水混合溶媒を用いることにより種々の金属-ポリアミノポリカルボン酸錯体の分離が良好に行えることが明らかにされている⁹⁾¹⁶⁾。

そこで、リーディング液に有機溶媒と水との混合溶媒を用いた。誘電率一定 ($\epsilon=56$) としてアセトン、アセトニトリル、メタノール、エタノールの各有機溶媒を用いて、Sc(III)-TPHA 錯体と La(III)-TPHA 錯体の混合溶媒による分離について検討した結果、エタノールでは Sc(III)-TPHA 錯体と La(III)-TPHA 錯体が混合

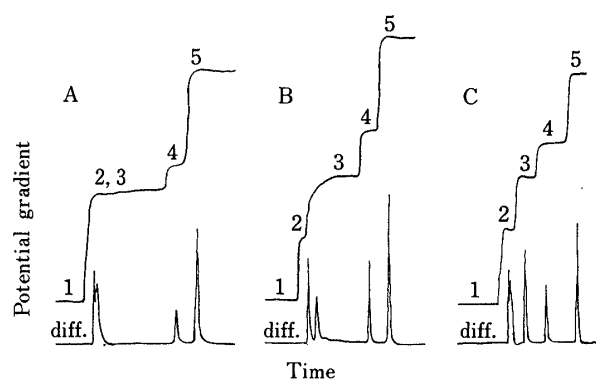


Fig. 5 Isotachopherograms of Sc(III)- and La(III)-TPHA complexes

(A) water, (B) 50% v/v acetonitrile-water, (C) 50% v/v acetone-water. 1: Cl^- ; 2: Sc(III)-TPHA; 3: La(III)-TPHA; 4: TPHA; 5: citrate anion. Leading electrolyte: 5 mM HCl, 3 mM β -alanine; Terminating electrolyte: 10 mM citric acid; Sample: 2.0 μl of a mixed solution (each component 1 mM)

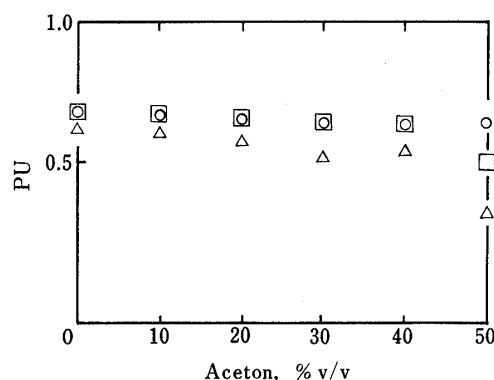


Fig. 6 Effect of the concentration of acetone (% v/v) on the separation of Sc(III) and La(III)-TPHA complexes

The condition is the same as Fig. 5. (○) TPHA, (□) La(III)-TPHA, (△) Sc(III)-TPHA

ゾーンを作り, 分離できなかった. しかし, エタノール以外の溶媒を用いたときに, 分離の可能性が示されたが, 今回分離のより明確なアセトンとアセトニトリル溶媒について検討した.

溶媒としてアセトンとアセトニトリルの使用による各錯体の分離効果を比較するために, 溶媒組成一定 (50% v/v アセトンもしくはアセトニトリル) で得られたイソタコフェログラムを Fig. 5B, C に示す. サンプルは Sc(III)-及び La(III)-TPHA 混合錯体を 2 μl 注入した. 水溶液では, 混合ゾーンを形成し各錯体の分離はよ

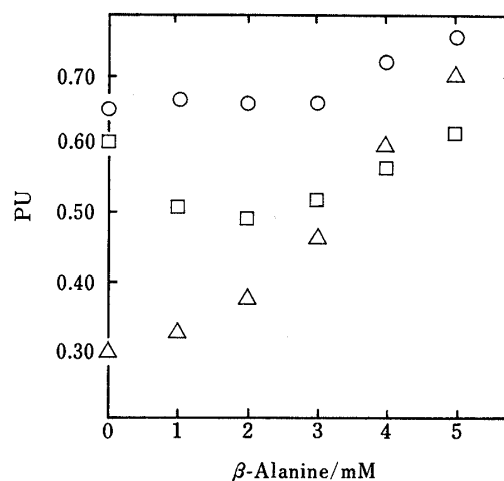


Fig. 7 Effect of the concentration of β -alanine on the separation of Sc(III)- and La(III)-TPHA complexes

(○) TPHA, (□) La(III)-TPHA, (△) Sc(III)-TPHA

くない (Fig. 5A). アセトニトリル-水溶液溶媒系では, 水溶液に比べると分離されているが, 2 及び 3 の部分にテイリングが見られる. アセトン-水溶液溶媒系では, 各錯体の良好な分離が得られた.

そこで, リーディング液の溶媒組成にアセトン-水混合溶媒を用いた. 又 TPHA の実効移動度は TPHA 錯体よりも低くすることが可能なので, TPHA をターミナル液として使用することが考えられた.

次に, Sc(III)-TPHA 及び La(III)-TPHA 錯体の分離におけるリーディング液中のアセトンと β -アラニンの濃度の影響について検討した. アセトン濃度は 0~50% v/v まで変化させて, TPHA, Sc(III)-TPHA 錯体, La(III)-TPHA 錯体の PU 値を求めた. アセトン-水溶液溶媒系が 50% v/v のとき良好な分離が得られた (Fig. 6). 又錯体の PU 値の差は β -アラニンの濃度の増加につれて減少する (Fig. 7). 分離は, β -アラニンの濃度が 1 mM, pH では 2.40 のとき良い結果が得られ, 濃度が 2 mM よりも大きくなると分離が悪くなり, 1 mM より小さい場合にも結果は良くなかった.

(日本分析化学会第 38 年回及び第 51 回
分析化学討論会において一部発表)

文 献

- 1) 上野景平: “キレート滴定法”, (1967), (南江堂).
- 2) P. Letkeman, A. E. Martell: *Inorg. Chem.*, **18**, 1284 (1979).

- 3) "Coordination Chemistry", Edited by A. E. Martell, Vol. 2, ACS Monograph 174, p. 1 (1978), (American Chemical Society, Washington D. C.).
- 4) "Critical Stability Constants", Edited by A. E. Martell, R. M. Smith, Vol. 3 (1977), (Plenum Press, New York).
- 5) H. Itoh, Y. Ikegami, Y. Suzuki: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **57**, 3426 (1984).
- 6) H. Itoh, N. Itoh, Y. Suzuki: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **57**, 716 (1984).
- 7) 三角省三: 日化, **89**, 723 (1968).
- 8) H. Yoshida, I. Nakatsuka, S. Hikime: *Bunseki Kagaku*, **28**, 382 (1979).
- 9) Y. Nakabayashi, K. Nagaoka, Y. Masuda, R. Shinke: *Analyst* (London), **114**, 1109 (1989).
- 10) P. Gebauer, P. Bocek, M. Deml, J. Janak: *J. Chromatogr.*, **199**, 81 (1980).
- 11) T. Hirokawa, M. Nishino, Y. Kiso: *J. Chromatogr.*, **252**, 49 (1982).
- 12) J. Pospichal, P. Gebauer, P. Bocek: *Chem. Rev.*, **89**, 419 (1989).
- 13) G. Schwarzenbach: *Helv. Chim. Acta*, **33**, 947 (1950).
- 14) T. Hirokawa, N. Aoki, Y. Kiso: *J. Chromatogr.*, **312**, 11 (1984).
- 15) "Analytical Isotachopheresis", Edited by P. Bocek, M. Deml, P. Gebauer, V. Dolnik, B. J. Radola, p. 89 (1988), (VCH, Weinheim, Basel, Cambridge, New York).
- 16) Y. Nakabayashi, K. Nagaoka, Y. Masuda, R. Shinke: *Talanta*, **36**, 639 (1989).



Complex formation of scandium(III) with polyaminopolycarboxylic acids and isotachophoretic separation of scandium using complexation equilibria. Yoshitaka MASUDA, Yoko OKADA*, Ichiro MURASE** and Eiichi SEKIDO* (*Department of Chemistry, Faculty of Science, Kobe University, Nada-ku, Kobe-shi, Hyogo 657; **Dojindo Laboratories, 2861, Kengun-Murazoe, Kumamoto-shi, Kumamoto 862)

The complex formation of tetraethylenepentamineheptaacetic acid (TPHA or H_7L) or triethylenetetraminehexaacetic acid (TTHA or H_6L) or diethylenetriaminepentaacetic acid (DTPA or H_5L) with scandium(III) ion was investigated, and the stability constants were determined by potentiometric measurements. In aqueous 0.1 M KNO_3 solution, four mononuclear TPHA complex species ScH_3L^- , ScH_2L^{2-} , $ScHL^{3-}$ and ScL^{4-} were formed. The binuclear TPHA complexes, Sc_2L^- and Sc_2HL , were also formed. The existence of two hydroxo TTHA complexes were indicated by titration data. The order of stability constants of mononuclear complex ($\log K_{ML}$) was as follows: $Sc(III)$ -DTPA (20.99) > $Sc(III)$ -TTHA (19.12) > $Sc(III)$ -TPHA (19.04). The lower stability constants of TPHA and TTHA complexes compared to DTPA was thought to be due to the higher number of donor groups in the TPHA and TTHA molecule which were not bound to scandium. It was found that the stability constant of monoprotonated mononuclear TPHA complex is greater than those of DTPA and TTHA. The tendency to form protonated complexes increased as expected with increasing number of carboxylic groups in the molecule. The separation of scandium(III)- and lanthanum(III)-TPHA complex by isotachopheresis is also described in detail. The satisfactory separation of scandium in acetone-water medium (50% v/v) was accomplished by using citric acid as the terminating electrolyte with the leading solution containing 5 mM hydrochloric acid, buffered at pH 2.4 with 1 mM β -alanine.

(Received November 1, 1990)

Keyword phrases

isotachophoretic separation; scandium; lanthanum; polyaminopolycarboxylic acid; potentiometric titration; stability constant.