

ノ ー ト

カルボキシメチルセルロース-硝酸ナトリウム水溶液系における
希土類元素の薄層クロマトグラフィーとイットリウムの分離武田 洋一^①, 石田 宏二¹Thin-layer chromatography of rare earths in a carboxymethyl cellulose-aqueous
sodium nitrate system, and the separation of yttriumYoichi TAKEDA¹ and Koji ISHIDA¹¹Laboratory of Chemistry, Nippon Medical School, 2-297-2, Kosugi-cho, Nakahara-ku, Kawasaki-shi, Kanagawa 211-0063

(Received 12 April 2004, Accepted 29 June 2004)

The adsorption behavior of all the rare earths, except for promethium, was surveyed on carboxymethyl cellulose thin layers in sodium nitrate solutions as a function of the concentration of salt. At lower salt concentrations, the R_f values of the lanthanoids showed an S-shaped variation with their atomic number, and yttrium lay near to lanthanum, relatively analogous to the adsorption behavior in chloride solutions. At higher salt concentrations, the behavior of the metals was considerably different from that in the chloride solutions, and the R_f values of the lanthanoids decreased with an increase of their atomic number. The R_f value of yttrium gradually approached that of europium with increasing salt concentration in nitrate media. Two-dimensional development appeared first with a 0.5 M sodium chloride solution and second with a 5 M sodium nitrate solution, allowing yttrium to be separated from all of the rare earths.

Keywords : rare earths; yttrium; thin-layer chromatography; carboxymethyl cellulose; aqueous sodium nitrate solutions.

1 緒 言

液体クロマトグラフィーは、希土類元素の相互分離に極めて有効な手法のひとつとして広く利用されている^{1)~3)}。希土類元素の液体クロマトグラフィーでは、溶離剤や抽出剤、固定相物質として使用される各種の配位子と希土類元素との安定度の差異に基づいて分離が達成され、多くの場合、ランタノイド収縮に基づく希土類元素のイオン半径の違いを反映した選択性が得られる。イットリウムは、分離系によって違いはあるが、通常、重希土類元素であるテルビウムからエルビウムまでの元素に近い挙動を示すので、それらの元素とイットリウムとの分離が困難な場合も多い。そのため、主に、高速液体クロマトグラフィー

(HPLC)をはじめとするカラム法において、錯形成剤や抽出剤の選択、分離条件の設定などによってイットリウムの溶出挙動が変化することを利用して、イットリウムとランタノイドとの分離の改善が図られている^{4)~10)}。

薄層クロマトグラフィー (TLC) による希土類元素の相互分離には、ジ-2-エチルヘキシルリン酸などの有機リン酸化合物を含む分離系が多く用いられている^{11)~13)}。また、無機塩類水溶液系シリカゲル TLC^{14)~18)} も、希土類元素混合物の相互分離が可能であることが示されているが、これら様々な TLC 系においても、イットリウムと重希土類元素は互いに類似した挙動を示す。

これに対し、塩化ナトリウム水溶液を移動相に、弱酸性陽イオン交換体であるカルボキシメチルセルロース (CMセルロース) を固定相に用いる TLC では、カルボキシメチル基への陽イオン交換と表面錯体の生成に基づいて希土

¹ 日本医科大学化学教室: 211-0063 神奈川県川崎市中原区小杉町 2-297-2

類(III) イオンが固定相に保持され、ランタノイド系列内の配位数変化の影響によって、ランタノイドのうち最も軽いランタンだけがイットリウムと似た吸着挙動を示すことが明らかにされた¹⁹⁾。

本研究では、TLCにより、既報の塩化物水溶液系¹⁹⁾に比べて希土類元素との錯生成力が幾分強い硝酸塩水溶液系について、プロメチウムを除く全希土類元素のCMセルロースに対する吸着挙動を硝酸ナトリウム濃度の関数として調べ、塩化ナトリウム系の吸着挙動と比較した。両系における吸着挙動の差異を利用して、塩化ナトリウム水溶液と硝酸ナトリウム水溶液を用いる二次元展開により、プロメチウムを除く全希土類元素混合物からイットリウムを特異的に分離することができたので報告する。

2 実験

金属イオン原液：プロメチウムを除く希土類元素の酸化物を6Mの硝酸に溶解して蒸発乾固し、希土類元素の硝酸塩とした。各塩を金属イオン濃度が0.1Mとなるように0.1M硝酸に溶解し、金属イオン原液を調製した。

試料溶液：金属イオン原液を0.01M硝酸で希釈して 1×10^{-3} M溶液とした。

混合試料溶液：二次元展開で用いる混合試料溶液は、既報¹⁹⁾の希土類塩化物溶液を各金属イオン濃度が 1×10^{-3} Mとなるように0.01M塩酸で希釈して調製した。

CMセルロース、TLC用微結晶セルロース、希土類元素酸化物、発色剤は、既報¹⁹⁾と同じものを用いた。薄層板の作製、展開及び検出は、既報¹⁹⁾と同様の方法で行った。なお、CMセルロースはpH 3.0で前処理した。二次元展開では、混合試料液0.5 μ lを薄層板の下端から2.5cm、右端から2.5cmのところスポットして10分間風乾し、はじめに0.5M塩化ナトリウム水溶液で15cm展開した。薄層板を70 $^{\circ}$ Cのホットプレート上で乾燥し、室温まで冷却した後、5M硝酸ナトリウム水溶液で15cm展開した。

3 結果と考察

3.1 吸着挙動

Fig. 1に0.5M及び5M硝酸ナトリウム水溶液を展開溶媒としたときの希土類元素の R_f 値を原子番号に対して示した。

0.5M硝酸ナトリウム水溶液系では、ランタンからサマリウムまでの軽希土類元素群とエルビウムからルテチウムまでの重希土類元素群において R_f 値が原子番号の増加とともに減少し、ユウロピウムからジスプロシウムまでの元素群では R_f 値のわずかな増大傾向が現れた。その結果、塩化ナトリウム系¹⁹⁾の場合と似て、ランタノイドの R_f 値は原子番号に対して緩やかなS字型の変化を示した。低濃度の硝酸ナトリウム系では、希土類ニトラト錯体生成の

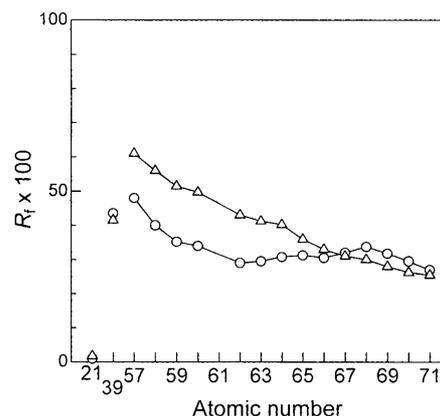


Fig. 1 Variation with atomic number of R_f -values of rare earths on CM cellulose in an aqueous sodium nitrate solutions

○: 0.5 M; △: 5 M

寄与が小さいため、希土類元素との錯生成力の弱い塩化物系の場合と似た挙動が現れるものと推定される。

一方、塩濃度が5Mの場合には、塩化物系ではランタノイドの R_f 値に原子番号に対するS字型の変動が認められた¹⁹⁾のとは対照的に、硝酸ナトリウム水溶液系では全ランタノイドにわたって原子番号の増加に伴って R_f 値がほぼ一様に減少する傾向を示した。

イットリウムの R_f 値は、0.5M硝酸ナトリウム水溶液系ではランタンとセリウムの間位置し、5M硝酸ナトリウム水溶液系では、ユウロピウムと同程度の値を示した。

なお、スカンジウムは、展開溶媒中の塩濃度にかかわらず、常に原点付近にとどまった。

3.2 塩濃度の影響と分離

硝酸ナトリウム水溶液系における希土類元素の R_M 値 $\{\log(R_f^{-1} - 1)\}$ を塩濃度の関数としてFig. 2に示した。塩類水溶液-シリカゲル系^{14)~18)}や塩化ナトリウム水溶液-CMセルロース系¹⁹⁾の場合と同様に、いずれのランタノイドの R_M 値も、塩濃度が低い範囲では展開溶媒の塩濃度の増加に伴い、主として移動相中のナトリウムイオンと希土類イオンの間で競争的な陽イオン交換反応に基づいて希土類イオンの吸着が抑制されて急激に減少したが、塩濃度が2M付近で極小値をとり、それ以上の高濃度では塩析効果によって逆に増大した。

しかし、2M以上の高濃度領域における R_M 値の上昇の程度は、塩化ナトリウム水溶液系の場合とは異なり、ランタノイドの種類によってかなり違いが認められた。Fig. 2には、硝酸ナトリウム水溶液系における塩濃度に対する R_M 値の変動を、塩析効果が弱いランタンからユウロピウム、塩析効果が強く現れるホルミウムからルテチウム、及

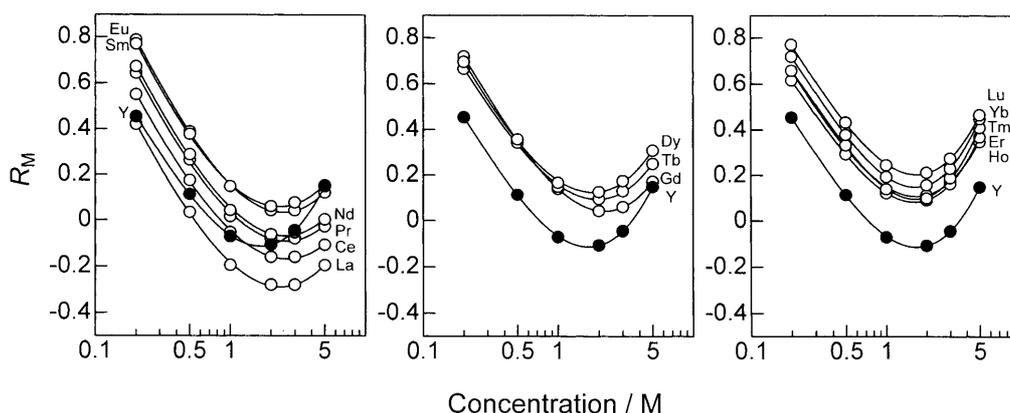


Fig. 2 Variation of R_M -values of rare earths on CM cellulose with concentrations of sodium nitrate

び塩析効果が中程度で認められるガドリニウムからジスプロシウムの3つの元素群に分けて示した。各ランタノイドにおける塩析効果の強さの違いは、ニトрат錯体生成能の差異に対応しているようである。ランタノイドのニトрат錯体の安定度 ($K_1 = [\text{LnNO}_3^{2-}]/[\text{Ln}^{3+}][\text{NO}_3^-]$, Lnは希土類元素)²⁰⁾は、ランタンからユウロピウムにおいて1.3~2とやや大きいので、これらの希土類元素は硝酸ナトリウム濃度が高いときにニトрат錯体の生成によってCMセルロースへの吸着が抑制されやすく、高濃度域における R_M 値の上昇が弱まると推定される。一方、ニトрат錯体の安定度が小さいジスプロシウムからルテチウムにおいては比較的顕著に R_M 値の上昇が認められ、ニトрат錯体の安定度が中程度のガドリニウム及びテルビウムでは両元素群の中間的な挙動を示したものと思われる。

イットリウムの R_M 値は、硝酸ナトリウム系の塩濃度の変化に伴ってニトрат錯体生成能の小さいホルミウム以降の重希土類元素と似た変動を示し、高濃度域での R_M 値の上昇はかなり大きい。そのため、イットリウムは硝酸ナトリウム濃度が低いときにはランタンと同程度の R_M 値を示すが、塩濃度の増加とともにランタノイド系列内におけるイットリウムの相対的位置は徐々に重希土類寄りになり、5 M 硝酸ナトリウム系ではユウロピウムと同程度の R_M 値を示すことが分かる。これに対して、0.5 M 塩化ナトリウム水溶液を展開溶媒に用いたときには、ランタン以外の希土類元素をイットリウムから分離できることが示されている¹⁹⁾。したがって、CMセルロースTLCでは、塩化ナトリウム系と硝酸ナトリウム系の吸着挙動の差異を利用して希土類元素混合物からのイットリウムの分離が可能である。Fig. 3に示したように、はじめに0.5 M 塩化ナトリウム水溶液を、次いで5 M 硝酸ナトリウム水溶液を用いる2次元展開により、プロメチウムを除くすべてのランタノイドとスカンジウムを含む混合物からイットリウムを選択的に分離することができた。

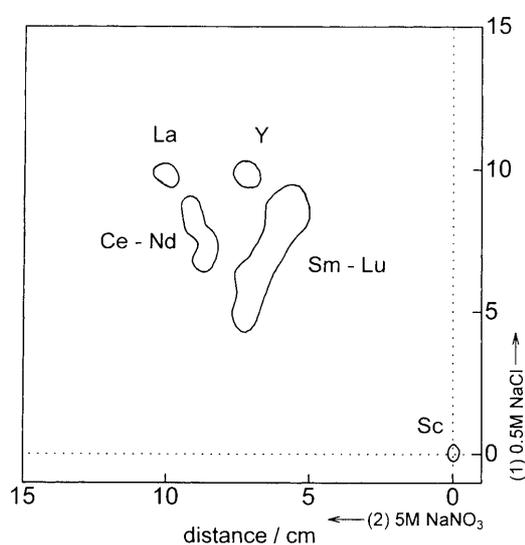


Fig. 3 Separation of yttrium from a mixture of all the rare earths except promethium

Two-dimensional development first with a 0.5 M NaCl solution and second with a 5 M NaNO_3 solution

文 献

- 1) K. Robards, S. Clarke, E. Patsalides: *Analyst (London)*, **113**, 1757 (1988).
- 2) M. Kumar: *Analyst (Cambridge, U.K.)*, **119**, 2013 (1994).
- 3) K. L. Nash, M. P. Jensen: *Sep. Sci. Technol.*, **36**, 1257 (2001).
- 4) F. W. E. Strelow, A. H. Victor: *Talanta*, **37**, 1155 (1990).
- 5) E. A. Jones, H. S. Bezuidenhout: *J. Chromatogr.*, **537**, 277 (1991).
- 6) R. Kuroda, T. Wada, G. Kishimoto, K. Oguma: *Chromatographia*, **32**, 65 (1991).
- 7) R. Kuroda, T. Wada, Y. Kokubo, K. Oguma: *Talanta*, **40**, 237 (1993).
- 8) Nuryono, C. G. Huber, K. Kleboth: *Chromatographia*, **48**, 407 (1998).

- 9) P. N. Nesterenko, P. Jones: *J. Chromatogr. A*, **804**, 223 (1998).
- 10) H. Wu, N. Watanabe, Y. Gohsi, R. Kotama: *Fresenius J. Anal. Chem.*, **363**, 424 (1999).
- 11) H. Holzapfel, L. V. Lan, G. Werner: *J. Chromatogr.*, **20**, 580 (1965).
- 12) K. Jung W. Weuster, H. Specker: *Ber. Bunsenges Phys. Chem.*, **83**, 1131 (1979).
- 13) H. Specker, A. Hufnagel: *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **318**, 198 (1984).
- 14) K. Ishida, S. Ninomiya, Y. Takeda, K. Watanabe: *J. Chromatogr.*, **351**, 489 (1986).
- 15) K. Ishida, S. Ninomiya, M. Osawa: *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **328**, 228 (1987).
- 16) S. Ninomiya, N. Takeda, K. Ishida: *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **332**, 798 (1988).
- 17) K. Ishida, Y. Uchida, S. Ninomiya, M. Osawa: *Fresenius J. Anal. Chem.*, **336**, 419 (1990).
- 18) Y. Takeda, K. Ishida: *Fresenius J. Anal. Chem.*, **370**, 371 (2001).
- 19) 武田洋一, 石田宏二: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **53**, 729 (2004).
- 20) R. M. Smith, A. E. Martell: "Critical stability constants, Vol. 4. Inorganic complexes", p. 48 (1976), (Plenum Press, New York).