報 文

β -ジケトン型キレート抽出剤とルイス塩基を含む含浸型液体膜 におけるランタノイド(III)の上り坂輸送

伊藤 貴志*

Uphill transport of lanthanoid(III) ions through supported liquid membranes based on β -diketone and Lewis bases

Takashi ITO*

*Department of Chemistry, Science University of Tokyo, 1-3, Kagurazaka, Shinjuku-ku, Tokyo 162-8601

(Received 25 January 2001, Accepted 19 March 2001)

The uphill transport of lanthanoid (III) ions (Ln^{3+} ; La^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Eu^{3+} , Er^{3+} and Lu^{3+}) was performed with supported liquid membranes (SLMs) containing *n*-decane solutions of 1,1,1,2,2,3,3-heptafluoro-7,7-dimethyl-4,6-octanedione (FOD) in the presence and absence of tri-*n*-octylphosphine oxide (TOPO) or 4,4'-dioctadecyl-2,2'-dipyridyl (DODpy). In all of the SLMs examined, the proton-driven uphill transport of Ln^{3+} was observed, as indicated by a decrease in the pH of the outer (feed) solutions after the transport of Ln^{3+} from the outer (originally, pH 3.5, 4.5 or 5.5) to inner (receiving) solutions (pH 1) as well as a coincidence of the concentrating factors observed for Ln^{3+} with those calculated from a theoretical model for uphill transport through an SLM. Both an increase in the initial pH of the outer solution and the addition of Lewis bases into SLMs result in an enhancement of the transport rate of Ln^{3+} on one hand and a deterioration of the separation among Ln^{3+} on the other hand. Interestingly, the separation selectivity between the lighter and heavier lanthanoid ions was better for SLMs containing DODpy than for those containing TOPO. An enhancement of the transport rate as well as the separation selectivity reflect adduct formation between tris(β -diketonato)lanthanoid and the Lewis bases.

Keywords : supported liquid membranes (SLMs); proton-driven uphill transport; lanthanoid ions; adduct formation; β -diketone.

1 緒 言

液体膜による化学種の輸送・分離においては、輸送しようとする目的化学種を膜の外部溶液（供給相）側で抽出し、内部溶液（受容相）側で逆抽出するという構造になっている。目的化学種がその濃度勾配に従って輸送される場合には、内外の溶液中における濃度が等しくなった時点で輸送が終了するが、受容相と供給相の間にエネルギー差（例えば、目的化学種の以外の化学種の濃度勾配）が存在すると、外部溶液中の目的化学種を内部溶液へ濃縮できる“上り坂

輸送”が可能となることが知られている。ランタノイド(III)イオン (Ln^{3+}) に対してはこれまでに、溶媒抽出において Ln^{3+} 間の分離が良好であることが知られている、ジ(2-エチルヘキシル)リン酸 (DEHPA) をはじめとする酸性有機リン酸化合物を輸送担体として用いた、上り坂輸送膜に関する報告が多数ある¹⁾。このような酸性有機リン酸化合物やキレート抽出剤を輸送担体として用いた場合、 H^+ が pH の低い内部溶液から pH の高い外部溶液側へ移動するのに伴い、 Ln^{3+} が外部溶液から内部溶液へ輸送されることになる {Fig. 1(a)}。このような系では、内部溶液-外部溶液間の pH の差を大きくすれば、輸送速度が大きくなる一方で、 Ln^{3+} 間の分離は悪くなることが知られ

* 東京理科大学理学部化学科: 162-8601 東京都新宿区神楽坂
1-3

Fig. 1 Principle of proton-driven uphill transport for Ln^{3+} through SLMs containing a β -diketone type extraction reagent (HA) in the (a) absence and (b) presence of a Lewis base (B)

Chemical structures of 1,1,1,2,2,3,3-heptafluoro-7,7-dimethyl-4,6-octanedione (FOD), used as HA, as well as tri-*n*-octylphosphine oxide (TOPO) and 4,4'-di-*n*-octadecyl-2,2'-dipyridyl (DODpy), used as B, were also shown.

ている¹⁾²⁾.

一方、 β -ジケトンなどのキレート抽出剤を用いた Ln^{3+} の溶媒抽出においては、有機相にルイス塩基を添加することにより、有機相中で Ln^{3+} の β -ジケトナト錯体とルイス塩基との間の付加錯体の形成に基づき、抽出率が增大することが知られている (協同効果)³⁾⁴⁾。リン酸トリブチル (TBP) などの一座ルイス塩基による協同効果では、 Ln^{3+} 間の分離効率が低下することが知られており⁴⁾、このような一座ルイス塩基を添加した液体膜による上り坂輸送においても、輸送速度は大きくなるものの、 Ln^{3+} 間の分離能

がルイス塩基を加えていない場合と比べ著しく低下するとの報告がある¹⁾。その一方で、2,2'-ジピリジルや 1,10-フェナントロリンなどの二座ルイス塩基による協同効果においては、軽希土イオン-重希土イオン間の分離効率がむしろ向上することが知られているが⁴⁾、このような二座ルイス塩基に基づく協同効果を上り坂輸送系に適用した例はない。

そこで本研究では、市販されている β -ジケトン型キレート抽出剤の中で最も疎水性が高いものの一つと考えられる、1,1,1,2,2,3,3-ヘプタフルオロ-7,7-ジメチル-4,6-オクタンジオン (FOD)⁵⁾ を輸送担体とする上り坂輸送膜を作製し、この液体膜に一座ルイス塩基であるトリオクチルホスフィンオキシド (TOPO)、もしくは二座ルイス塩基である 4,4'-ジ-*n*-オクタデシル-2,2'-ジピリジル (DODpy) を添加することによる効果を、 Ln^{3+} の輸送速度及び Ln^{3+} 間の分離能の観点から比較・検討を行った。また、FOD のみを含む液体膜についても、輸送速度及び分離能に対する外部溶液の pH の影響に関する検討を行い、ルイス塩基を添加した場合の結果と比較した。

2 実験

2.1 試薬

試薬はすべて特級試薬を用いた。1,1,1,2,2,3,3-ヘプタフルオロ-7,7-ジメチル-4,6-オクタンジオン (FOD) は東京化成製、トリオクチルホスフィンオキシド (TOPO) は同仁化学研究所製、4,4'-ジ-*n*-オクタデシル-2,2'-ジピリジル (DODpy) は和光純薬製、2,2'-ジピリジルと 4-フェニルピリジンはナカライテスク製、*n*-デカン は関東化学製をそれぞれ用いた。水は脱イオン水を用いた。ランタノイド(III) (Ln^{3+} ; La^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Eu^{3+} , Er^{3+} , Lu^{3+}) のストック水溶液 {各 0.03 M (mol dm⁻³)} は、ひょう量した酸化物 (三津和化学製) を当量の過塩素酸に溶解したものを、その正確な濃度はキシレノールオレンジを指示薬とした EDTA 滴定により決定した。

2.2 ランタノイド(III) の上り坂輸送実験

含浸型液体膜は、シャーレ内でテフロン (PTFE) 製メンブランフィルター (ミリポア製 FGLP04700, 細孔径: 0.2 μm , 直径: 47 mm) に *n*-デカン溶液を含浸させた後、余分な *n*-デカン溶液をキムワイプで軽く取り除くことにより作製した。*n*-デカン溶液としては、0.18 M FOD 溶液、及び 0.18 M FOD と 1.1×10^{-3} , 5.0×10^{-4} , 1.1×10^{-4} M の TOPO もしくは 4.8×10^{-4} , 9.6×10^{-5} M の DODpy を含む溶液を用いた。なお溶解度の関係上、1 mM DODpy を含む溶液は調製できなかった。このようにして作製した 2 枚の含浸型液体膜を、菅原らが用いたアクリル製薄層セル⁶⁾に向かい合うように固定し、受容相を形成させた。外

部溶液と接触している膜の面積は 14.1 cm^2 で、受容相の内容積は 3.2 cm^3 もしくは 3.4 cm^3 であった。外部溶液 (200 cm^3) としては、 0.1 M NaCl 及び La^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Eu^{3+} , Er^{3+} 及び Lu^{3+} をそれぞれ $4.5 \times 10^{-5} \text{ M}$ ずつ含む 0.01 M 酢酸ナトリウム-塩酸緩衝溶液 ($\text{pH } 3.5, 4.5, 5.5$) を用い、内部溶液としては HCl ($\text{pH } 1$) を用いた。 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ の恒温室内で一定速度でかくはんしつつ、時間経過ごとに内部溶液を $3.0 \times 10^{-2} \text{ cm}^3$ ずつマイクロピペットを用いてサンプリングし、100 倍に希釈後、誘導結合プラズマ発光分析装置により内部溶液中の各 Ln^{3+} 濃度を決定した。なお、いずれの実験とも 3 回以上行った。

2.3 装置

ランタノイド(III) 濃度は日立製高周波誘起プラズマ発光分析計 ICP-4000 を用いて測定した。また、溶液の pH は東亜電波製 pH 電極 GST-5211C 及び pH メーター HM-5S を用いて測定した。

3 結果と考察

3.1 β -ジケトンのみを含む液体膜によるランタノイド(III) の上り坂輸送

まず、 β -ジケトン型キレート抽出剤である FOD のみを輸送担体として含む含浸型液体膜による、ランタノイド(III) (Ln^{3+}) の輸送における外部溶液の pH の影響を検討した。

Fig. 2 に、実験開始時の外部溶液の pH (pH_{ini}) がそれぞれ (a) 3.5, (b) 4.5, (c) 5.5 である場合に観測された、6 種の Ln^{3+} のうち、 Lu^{3+} , Er^{3+} , Eu^{3+} , La^{3+} の内部溶液における濃度 ($[\text{Ln}^{3+}]_{\text{i}}$) の典型的な時間変化を示す。いずれの Ln^{3+} についても、時間が経過するにつれ内部溶液における濃度の上昇、すなわち外部溶液からの Ln^{3+} の輸送が観測されたが、その速度は pH_{ini} が高いほど大きくなった。また、輸送実験後の内部溶液における Ln^{3+} 濃度が (輸送がほとんど観測されなかった場合を除いて)、外部溶液のはじめの濃度 ($4.5 \times 10^{-5} \text{ M}$) よりも高くなることから、 Ln^{3+} を内部溶液へ濃縮できることが分かる。一方で、輸送実験終了時における外部溶液の pH を測定したところ、 pH_{ini} が 3.5, 4.5, 5.5 の場合に、それぞれ 3.2 ± 0.2 , 4.4 ± 0.1 , 5.1 ± 0.1 [それぞれ 3~6 回の測定の結果の“(平均値) $\pm$ (その標準偏差)”] となった。

これらの結果から、 Ln^{3+} が Fig. 1(a) に示すように pH 勾配に基づいて上り坂輸送されていることが分かる。すなわち、外部溶液から液体膜への Ln^{3+} の抽出により形成された LnA_3 が、濃度勾配により液体膜中を拡散した後、 pH の低い内部溶液側で逆抽出されるという、外部溶液から内部溶液への Ln^{3+} の輸送と、内部溶液の H^+ が FOD のプロトン化により、液体膜へ取り込まれた後液体膜を拡散

Fig. 2 Transport of Ln^{3+} through SLMs containing 0.18 M FOD from the outer (feed) into the inner (receiving) solutions. Initial pH of the outer solution (pH_{ini}) was (a) 3.5, (b) 4.5 and (c) 5.5, respectively.

Initial inner solution: HCl ($\text{pH } 1$). Initial outer solution: $[\text{La}^{3+}] = [\text{Pr}^{3+}] = [\text{Nd}^{3+}] = [\text{Eu}^{3+}] = [\text{Er}^{3+}] = [\text{Lu}^{3+}] = 4.5 \times 10^{-5} \text{ M}$ with 0.1 M NaCl and 1 mM AcOH-AcONa buffer.

●: La^{3+} ; ▲: Eu^{3+} ; ■: Er^{3+} ; ○: Lu^{3+}

し、 pH の高い外部溶液側へ Ln 錯体の形成に伴い放出されるという、内部溶液から外部溶液への H^+ の輸送が、同時に起こっていることになる。なお本実験では、外部溶液に酢酸-酢酸ナトリウム緩衝溶液を含むため、先に示した Ln^{3+} 輸送の前後における外部溶液の pH 変化と、内部溶液の Ln^{3+} 濃度の変化との相関を定量的に議論するのは困難である。

Ln^{3+} の上り坂輸送の速度は、膜界面での錯形成反応の速度より、むしろ液体膜中での化学種 (この場合、 LnA_3) の拡散が律速になると考えられることから、おおよそ次式

(Fick の法則) のように表される⁷⁾⁸⁾.

$$J = D_{\text{LnA}_3}([\text{LnA}_3]_o - [\text{LnA}_3]_i)/L \quad (1)$$

添字 o, i はそれぞれ液体膜の外部溶液側, 内部溶液側界面近傍の濃度であることを示しており, D_{LnA_3} は LnA_3 の液体膜中での拡散係数, L は液体膜の厚さ (本実験を通してほぼ一定であると思われる) を表している. この式 (1) から, $[\text{LnA}_3]_o$ と $[\text{LnA}_3]_i$ の差が大きいほど, また錯体の液体膜中の拡散係数が大きいほど Ln^{3+} の輸送速度が大きいことが分かる. $[\text{LnA}_3]_o$ と $[\text{LnA}_3]_i$ は次式で表される FOD(HA) による Ln^{3+} の有機相へのキレート抽出の抽出定数 K_{ex} により見積もれる³⁾.

$$K_{\text{ex}} = [\text{LnA}_3]_{(o)} \cdot [\text{H}^+]_{(a)}^3 / ([\text{Ln}^{3+}]_{(a)} \cdot [\text{HA}]_{(o)}^3) \quad (2)'$$

なお, 添字 (o), (a) はそれぞれ有機相中及び水相中の化学種もしくはその濃度を表す. 本実験で検討を行った FOD による溶媒抽出の K_{ex} 値としては, 有機相の溶媒に四塩化炭素を用いた場合の値として, Pr^{3+} で $10^{-10.3}$, Eu^{3+} で $10^{-9.5}$ との報告がある⁵⁾. 内部溶液は pH 1 なので, これらの K_{ex} 値から $[\text{LnA}_3]_i$ が非常に低いことが分かる. 一方で, 式 (2)' で $[\text{H}^+]_{(a)}$ が低いほど $[\text{LnA}_3]_o$ が高くなることから, 外部溶液の pH が高いほど LnA_3 濃度の勾配が大きくなり, その結果として式 (1) より Ln^{3+} の輸送速度が大きくなる. Fig. 2 に示されている pH_{ini} が高いほど輸送速度が大きくなるという傾向は, それとよく対応しており, Ln^{3+} が pH 勾配に基づいて輸送されていることを裏付けている.

また, Lu^{3+} ではいずれの pH においても内部溶液の濃

度が $2.5 \sim 2.7 \times 10^{-3} \text{ M}$ とほぼ一定値になり, 初めに外部溶液に含まれていた全 Lu^{3+} の 8~9 割を内部溶液に捕集できたことになる. Lu^{3+} について濃縮効率 $\{= (\text{内部溶液における } [\text{Lu}^{3+}] \text{ の最大値}) / (\text{外部溶液における初めの } [\text{Lu}^{3+}])\}$ を求めると, いずれも 55~60 倍で, 菅原ら⁹⁾により導出された上り坂輸送における濃縮効率の理論最大値 $\{= (\text{外部溶液の体積}) / (\text{内部溶液の体積})\}$ である約 60 倍とほぼ一致した. このことから, ここで示した FOD のみを含む液体膜による Ln^{3+} の輸送が, 確かに Fig. 1(a) に示したような H^+ 濃度勾配に基づく上り坂輸送によるものであることが分かる.

次に, Ln^{3+} 間の輸送速度を比較すると, いずれの pH_{ini} においても $\text{Lu}^{3+} > \text{Er}^{3+} > \text{Eu}^{3+} \gg \text{La}^{3+}$ の順で大きかったが, pH_{ini} が上昇するほどいずれのイオンにおいても輸送速度が大きくなった. 特に La^{3+} については, pH_{ini} が 3.5 と 4.5 の場合にはほぼ内部溶液側への輸送が観測されないことから, この条件では La^{3+} とその他の 3 種の Ln^{3+} との間での分離が可能であることが分かる. また, $\text{pH}_{\text{ini}} = 5.5$ での La^{3+} の輸送においては, その他の 3 種の Ln^{3+} の輸送がほぼ終了した時点での輸送速度の増大が観測されているが, これは輸送実験開始後しばらくは, 液体膜の外部溶液側界面における FOD の錯体形成が, 主に La^{3+} 以外の Ln^{3+} との間で起こるためであると考えられる. なお Nd^{3+} と Pr^{3+} については, pH_{ini} が 3.5 の場合には La^{3+} と同様ほとんど輸送されず, pH_{ini} が 4.5 と 5.5 の場合には La^{3+} と Eu^{3+} の中間くらいの速度で輸送された.

Table 1 にそれぞれの pH_{ini} における各 Ln^{3+} の輸送開始時における, 上り坂輸送の速度 k_{Ln} 及び Lu^{3+} の輸送速度との比 $k_{\text{Lu}}/k_{\text{Ln}}$ をまとめた. k_{Ln} ($\text{mol cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$) は次のように定義した.

Table 1 Fluxes of uphill transport of Ln^{3+} (k_{Ln})^{a)} and their ratios to those of Lu^{3+} ($k_{\text{Lu}}/k_{\text{Ln}}$)^{b)} through SLMs containing FOD^{c)}

$\text{pH}_{\text{ini}}^{\text{d)}$		La^{3+}	Pr^{3+}	Nd^{3+}	Eu^{3+}	Er^{3+}	Lu^{3+}
3.5	k_{Ln}	— ^{e)}	— ^{e)}	— ^{e)}	1.5×10^{-11}	5.0×10^{-11}	1.3×10^{-10}
	$k_{\text{Lu}}/k_{\text{Ln}}$	—	—	—	11	2.8	
4.5	k_{Ln}	1.0×10^{-11}	9.8×10^{-11}	1.2×10^{-10}	1.9×10^{-10}	4.8×10^{-10}	7.1×10^{-10}
	$k_{\text{Lu}}/k_{\text{Ln}}$	73	7.4	6.0	3.4	1.5	
5.5	k_{Ln}	2.9×10^{-10}	6.6×10^{-10}	7.2×10^{-10}	1.1×10^{-9}	1.2×10^{-9}	1.3×10^{-9}
	$k_{\text{Lu}}/k_{\text{Ln}}$	4.3	2.0	1.8	1.2	1.1	

a) The average values for 3~6 runs. Relative standard deviations were within 10% for $\text{pH}_{\text{ini}} = 4.5$ and 5.5, and were 50~80% for $\text{pH}_{\text{ini}} = 3.5$.

$$k_{\text{Ln}} (\text{mol min}^{-1} \text{ cm}^{-2}) = \Delta[\text{Ln}^{3+}]_i \times V_i / (t \cdot A)$$

$\Delta[\text{Ln}^{3+}]_i$: an increase in the Ln^{3+} concentration in the inner (receiving) solution (mol dm^{-3})

V_i : volume of the inner solution (dm^3); t : time for Ln^{3+} transport (min)

A : surface area of membrane filter contacting outer solution (cm^2)

b) The average of 3~6 values calculated from spontaneously obtained k_{Ln} values. Relative standard deviations were 40% at most.

c) SLM: PTFE membrane filter impregnated with a *n*-decane solution of FOD (0.18 M); Initial inner solution: HCl (pH 1); Initial outer solution: $[\text{La}^{3+}] = [\text{Pr}^{3+}] = [\text{Nd}^{3+}] = [\text{Eu}^{3+}] = [\text{Er}^{3+}] = [\text{Lu}^{3+}] = 4.5 \times 10^{-5} \text{ M}$ with 0.1 M NaCl and 1 mM AcOH-AcONa buffer (pH 3.5, 4.5 or 5.5). d) Initial pH of the outer solution. e) $\Delta[\text{Ln}^{3+}]_i$ could not be exactly determined.

$$k_{Ln} = \Delta[Ln^{3+}]_i \times V_i / (t \times A)$$

なお、 $\Delta[Ln^{3+}]_i$ (M) は輸送開始から時間 t (min) 経過後の内部溶液における $[Ln^{3+}]$ の変化、 V_i は内部溶液の体積 (dm^3)、 A は液体膜の外部溶液と接している面積 (cm^2) を表す。いずれの pH_{ini} においても、検討を行った Ln^{3+} 間での輸送速度は、おおよそ $Lu^{3+} > Er^{3+} > Eu^{3+} > Nd^{3+} \geq Pr^{3+} > La^{3+}$ の順となっていたが、 pH_{ini} の上昇に伴う輸送速度の増加の度合いは、軽希土イオンにおいて顕著で、重希土イオン (特に Lu^{3+}) ではそれほど大きくなく、結果として pH_{ini} を高くすると Ln^{3+} 間の分離が悪くなった。例えば Table 1 によると、 $pH_{ini} = 3.5$ では Nd^{3+} 、 Pr^{3+} 、 La^{3+} の輸送は約 7000 分経ってもほぼ観測されず、これら 3 種類の軽希土イオンとその他 3 種の中・重希土イオンとの分離が可能である一方、 $pH_{ini} = 5.5$ では La^{3+} を除くイオン間で輸送の速度はほぼ同じになる (k_{Lu}/k_{Ln} が 1 に近い値を取る) ことから、分離は全くできなくなる。なおいずれの pH_{ini} においても、周期律表において隣り合っている Pr^{3+} と Nd^{3+} との分離は困難であった。この分離の選択性は、β-ジケトンによるキレート抽出における Ln^{3+} 間の抽出されやすさの序列^{(3)~(5)}とよく対応しており、試料溶液の pH を制御することにより Ln^{3+} の分離が可能になることを示している。なお、本研究で検討を行った FOD のみを含む液体膜の Ln^{3+} 間の分離能は、杉浦らのニトロフェニルエーテルの誘導体を溶媒とした β-ジケトン型抽出剤含浸液体膜における分離能⁽⁷⁾⁽⁸⁾よりもはるかに高く、DEHPA をはじめとする酸性有機リン酸化合物を輸送担体として用いた場合⁽²⁾と同程度であった。

3.2 β-ジケトンとルイス塩基を含む液体膜によるランタノイド(III) の上り坂輸送

次に、FOD を含む液体膜に一座ルイス塩基 TOPO、もしくは二座ルイス塩基 DODpy を添加することによる効果について検討を行った。なお以下の実験ではいずれの場合も、外部溶液の初めの pH を 3.5 に固定し、内部溶液として pH 1 の HCl を用いた。更に、TOPO 及び DODpy の代わりに、4-フェニルピリジン及び 2,2'-ジピリジルを添加した場合についても、同様な検討を行ったが、ルイス塩基を加えない場合と比べ有為な差は観測されなかった。この結果はおそらく、疎水性が十分には高くないこれらのルイス塩基が、pH が非常に低い内部溶液にプロトン化した形で移動したことによるものであると考えられる。

Fig. 3 に、0.18 M FOD 及び 1.1×10^{-4} (●), 5.0×10^{-4} (▲), 1.1×10^{-3} M (■) の TOPO もしくは、 4.8×10^{-4} (○), 9.6×10^{-5} M (△) の DODpy を含む液体膜で観測された、6 種の Ln^{3+} のうち (a) Pr^{3+} 、(b) Eu^{3+} 及び (c) Lu^{3+} の内部溶液における濃度の典型的な時間変化

Fig. 3 Transport of (a) Pr^{3+} , (b) Eu^{3+} , and (c) Lu^{3+} through SLMs containing 0.18 M FOD and Lewis bases of various concentration from the outer (feed) into the inner (receiving) solutions

Initial inner solution: HCl (pH 1). Initial outer solution: $[La^{3+}] = [Pr^{3+}] = [Nd^{3+}] = [Eu^{3+}] = [Er^{3+}] = [Lu^{3+}] = 4.5 \times 10^{-5}$ M with 0.1 M NaCl and 1 mM AcOH-AcONa buffer (pH 3.5).

●: 1.1×10^{-4} M TOPO; ▲: 5.0×10^{-4} M TOPO; ■: 1.1×10^{-3} M TOPO; ○: 9.6×10^{-5} M DODpy; △: 4.8×10^{-4} M DODpy; ×: no Lewis base

を示す。また、0.18 M FOD のみでルイス塩基を含まない液体膜における結果 (×) も併せて示す。いずれの Ln^{3+} においても、液体膜中の TOPO 濃度及び DODpy 濃度が增加するにつれ、輸送速度が大きくなることが分かる。ま

Table 2 Fluxes of uphill transport of Ln^{3+} (k_{Ln})^{a)} and their ratios to those of Lu^{3+} ($k_{\text{Lu}}/k_{\text{Ln}}$)^{b)} through SLMs containing FOD and Lewis bases

Lewis base		La^{3+}	Pr^{3+}	Nd^{3+}	Eu^{3+}	Er^{3+}	Lu^{3+}
0.1 mM TOPO	k_{Ln}	9.5×10^{-12}	6.5×10^{-11}	7.5×10^{-11}	1.3×10^{-10}	1.9×10^{-10}	3.2×10^{-10}
	$k_{\text{Lu}}/k_{\text{Ln}}$	37	5.3	4.5	2.4	1.7	
0.5 mM TOPO	k_{Ln}	5.8×10^{-11}	1.6×10^{-10}	1.8×10^{-10}	2.4×10^{-10}	4.2×10^{-10}	4.8×10^{-10}
	$k_{\text{Lu}}/k_{\text{Ln}}$	9.9	3.1	2.8	2.0	1.2	
1 mM TOPO	k_{Ln}	1.2×10^{-10}	2.1×10^{-10}	2.4×10^{-10}	4.2×10^{-10}	5.5×10^{-10}	6.1×10^{-10}
	$k_{\text{Lu}}/k_{\text{Ln}}$	5.3	2.4	2.3	1.5	1.1	
0.1 mM DODpy	k_{Ln}	— ^{d)}	1.5×10^{-11}	2.2×10^{-11}	7.0×10^{-11}	1.4×10^{-10}	2.3×10^{-10}
	$k_{\text{Lu}}/k_{\text{Ln}}$	—	16	11	3.5	1.7	
0.5 mM DODpy	k_{Ln}	— ^{d)}	3.8×10^{-11}	5.1×10^{-11}	1.6×10^{-10}	2.5×10^{-10}	3.8×10^{-10}
	$k_{\text{Lu}}/k_{\text{Ln}}$	—	10	7.4	2.3	1.5	

a) The average values for 3 or 4 runs. Relative standard deviations were 50% at most. b) The average of 3 or 4 values calculated from spontaneously obtained k_{Ln} values. Relative standard deviations were 40% at most. c) SLM: PTFE membrane filter impregnated with a *n*-decane solution containing FOD (0.18 M) and the Lewis base; Initial inner solution: HCl (pH 1); Initial outer solution: $[\text{La}^{3+}] = [\text{Pr}^{3+}] = [\text{Nd}^{3+}] = [\text{Eu}^{3+}] = [\text{Er}^{3+}] = [\text{Lu}^{3+}] = 4.5 \times 10^{-5}$ M with 0.1 M NaCl and 1 mM AcOH-AcONa buffer (pH 3.5). d) $\Delta[\text{Ln}^{3+}]_i$ could not be exactly determined.

た、TOPO と DODpy をほぼ同じ濃度添加した場合 (●と○及び▲と△) について比較すると、TOPO を添加した場合のほうがいずれの Ln^{3+} でも輸送速度が大きかった。

これらの結果は、液体膜中に添加したルイス塩基 B との付加錯体 $\text{Ln}(\text{FOD})_3 \cdot n\text{B}$ (β -ジケトンによる溶媒抽出においては通常、TOPO で n は 1 か 2、ジピリジルにおいて $n = 1$ であることが知られている)⁴⁾ の形成により Ln^{3+} の液体膜への抽出が促進され、液体膜の外部溶液側での錯体濃度が増大することに起因していると考えられる。TOPO を添加したほうが DODpy を添加した場合よりも輸送速度の増大が著しいという結果は、式(3)' で定義される付加錯体の安定度定数 β_n が、TOPO のほうが DODpy よりも大きいことを反映していると考えられる。

$$\beta_n = [\text{EuA}_3 \cdot n\text{B}]_{(\text{o})} / ([\text{EuA}_3]_{(\text{o})} \cdot [\text{B}]_{(\text{o})}^n) \quad (3)'$$

実際、 β -ジケトンとして 2-テノイルトリフルオロアセトンを用いた場合の、シクロヘキサン中での付加錯体の安定度定数が、 $\text{B} = \text{TOPO}$ で $\log \beta_1 = 8.40$, $\log \beta_2 = 14.46$ ¹⁰⁾, $\text{B} = 2,2'$ -ジピリジルで $\log \beta_1 = 6.16$ ¹¹⁾ とそれぞれ報告されている。

輸送実験後の外部溶液の pH については、液体膜に TOPO を添加した場合も、DODpy を添加した場合も 3.2 ± 0.1 で、それらを含まない場合 (3.2 ± 0.2) とほとんど同様だった。このことから、外部溶液から内部溶液へ移動した Ln^{3+} の量に応じて H^+ が内部溶液から外部溶液へ移動したことが分かる。また、多少ばらつきはあるものの、Fig. 3(c) において $[\text{Lu}^{3+}]$ の最大値はおおよそ 2.5×10^{-3} M 前後であり、 Lu^{3+} の濃縮効率は、菅原ら⁹⁾により導出された上り坂輸送における濃縮効率の理論最大値である約

60 倍とほぼ一致した。以上の結果から、ルイス塩基を含む場合には Fig. 1(b) に示すような機構で、 Ln^{3+} の上り坂輸送がなされているものと考えられる。

Table 2 に TOPO 及び DODpy を添加した場合の、 k_{Ln} 及び $k_{\text{Lu}}/k_{\text{Ln}}$ をまとめた。ルイス塩基の濃度が増加するにつれ、先に述べたように Ln^{3+} の輸送速度が大きくなる一方で、 Ln^{3+} 間の輸送速度の差が小さくなること、すなわち Ln^{3+} 間の分離が悪くなることが分かる。なお、DODpy を添加した場合には、 La^{3+} の輸送は観測されなかった。

3.3 Ln^{3+} の上り坂輸送における輸送速度と分離能との関係

上記の結果から、外部溶液の pH を上昇させるか液体膜にルイス塩基を添加すれば、 Ln^{3+} の輸送速度を増大させることができる一方、いずれの場合も Ln^{3+} 間の分離が悪くなることが分かった。しかし、この分離能の低下の度合いはそれぞれ異なっている。

Fig. 4 に、Table 1 と 2 に示した値のうち、それぞれ (a) Pr^{3+} , (b) Nd^{3+} 及び (c) Eu^{3+} について、 Lu^{3+} の輸送速度 k_{Lu} を横軸に $k_{\text{Lu}}/k_{\text{Ln}}$ を縦軸にプロットしたものを示す。いずれの場合も、 k_{Lu} が増加すると $k_{\text{Lu}}/k_{\text{Ln}}$ が小さくなる、すなわち Pr^{3+} , Nd^{3+} , Eu^{3+} の輸送速度が Lu^{3+} の輸送速度に近づき、分離効率が低下するという傾向が観測された。しかし Fig. 4 によると、内部溶液の pH を上げた場合 (×) のほうが一座・二座いずれのルイス塩基 (それぞれ●及び○) を加えた場合よりも、 k_{Lu} の増加の割に $k_{\text{Lu}}/k_{\text{Ln}}$ の低下が抑えられている。一座ルイス塩基 TOPO を添加した場合の分離能の低下については、溶媒抽出の協同効果において報告されている Ln^{3+} 間の分離効率の低下を反映しているものと考えられる⁴⁾。一方、二座ルイス塩基 DODpy を添加した液体膜における Ln^{3+} の上り坂輸送

Fig. 4 Relation between k_{Lu} and (a) k_{Lu}/k_{Pr} , (b) k_{Lu}/k_{Nd} or (c) k_{Lu}/k_{Eu} in the presence and absence of the Lewis bases

SLM: PTFE membrane filter impregnated with a *n*-decane solution of FOD (0.18 M) in the absence (×) and presence of TOPO (●) or DODpy (○). The data were taken from Table 1 and Table 2, and error bars show standard deviations.

においても、ルイス塩基を添加しない場合と比べ分離能が低下しており、2,2'-ジピリジルなどの二座ルイス塩基によ

る協同効果抽出において報告されている、 Ln^{3+} 間の分離効率の向上⁴⁾を反映した結果とはならなかった。この結果は、この上り坂輸送系において観測された Ln^{3+} 間の分離能が、付加錯体 $\text{Ln}(\text{FOD})_3 \cdot n\text{B}$ の安定性の序列以外の、なんらかの要素をも反映していることを示しており、今後更なる検討が必要である。

次に、TOPO を添加した場合 (●) と DODpy を添加した場合 (○) とを比較すると、 Eu^{3+} では k_{Lu}/k_{Ln} の低下の度合いがそれほど変わらないことが両者のプロットがほぼ同じ線に載ることから分かる {Fig. 4(c)}。なお Er^{3+} でも、Fig. 4(c) と同様な関係が得られ、TOPO を添加した場合と DODpy を添加した場合とで、 k_{Lu}/k_{Ln} の低下の度合いがそれほど変わらなかった。それに対して、 Pr^{3+} と Nd^{3+} では、DODpy を添加した場合のほうが TOPO の場合よりも k_{Lu}/k_{Ln} の低下が抑えられている {Fig. 4(a) 及び Fig. 4(b)}。更に先に述べたように、DODpy を添加した液体膜では、TOPO を添加した液体膜とは異なり、 La^{3+} の輸送は観測されなかった (Table 2)。これらの結果は、溶媒抽出で報告されている有機相中での TOPO 付加錯体と、2,2'-ジピリジル付加錯体の安定性の違い⁴⁾¹²⁾に基づき説明できる。つまり、二座ルイス塩基 DODpy を含む液体膜の外部溶液側においては、重希土イオンの DODpy 付加錯体のほうが、軽希土イオンのそれよりも選択的に形成されるため、 Lu^{3+} などの重希土イオンからなる錯体と、 Pr^{3+} などの軽希土イオンからなる錯体との液体膜中における濃度勾配の差が、TOPO を加えた液体膜の場合と比べて大きくなる。そのため、DODpy を添加した液体膜では、TOPO を添加した液体膜と比べ、重希土イオンと軽希土イオンとの輸送速度の差が大きくなった、すなわち上り坂輸送における分離効率が良くなったものと考えられる。

4 結 言

以上の結果により、β-ジケトン型キレート抽出剤を含む液体膜を用いた Ln^{3+} の上り坂輸送系において、外部溶液の pH を上げるか、もしくは液体膜中にルイス塩基を添加することにより、 Ln^{3+} の輸送速度を向上させることができることが分かった。 Ln^{3+} 間の分離は、ルイス塩基を添加すると、添加しない場合と比べて悪くなったが、疎水性が高い二座ルイス塩基である DODpy を用いることで、一座ルイス塩基である TOPO を用いた場合と比べて、軽希土イオン-重希土イオン間の分離能の低下を抑えることが分かった。すなわち、添加するルイス塩基をうまく選択すると、 Ln^{3+} の液体膜による上り坂輸送において、分離能をある程度保持しつつ分離速度を向上させうる可能性が本研究により示された。

最後に、本研究に関してご助言をいただきました東京理科大学

理学部の長谷川佑子先生、及び本研究で用いた薄層セルを分けていただいた東京大学大学院理学系研究科の梅澤喜夫先生、日本大学文理学部の菅原正雄先生に心から深く感謝の意を表します。

文 献

- 1) R. Kopunec, TH. Ngo Manh: *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **183**, 181 (1994).
- 2) S. Nakamura, M. Takeyasu, K. Akiba: *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **181**, 281 (1994).
- 3) T. Sekine, Y. Hasegawa: "Solvent Extraction Chemistry: Fundamentals and Applications", (1977), (Marcel Dekker, New York).
- 4) J. N. Mathur: *Solv. Extr., Ion Exch.*, **1**, 349 (1983).
- 5) T. R. Sweet, D. Brengartner: *Anal. Chim. Acta*, **52**, 173 (1970).
- 6) M. Sugawara, K. Okude, K. Tohda, Y. Umezawa: *Anal. Sci.*, **12**, 331 (1996).
- 7) M. Sugiura, M. Kikkawa, S. Urita: *J. Membr. Sci.*, **42**, 47 (1989).
- 8) M. Sugiura, M. Kikkawa, S. Urita, A. Ueyama: *Sep. Sci. Technol.*, **24**, 685 (1989).
- 9) M. Sugawara, H. Yoshida, A. Henmi, Y. Umezawa: *Anal. Sci.*, **7**, 141 (1991).
- 10) K. Akiba, M. Wada, T. Kanno: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **43**, 1031 (1981).
- 11) M. S. Bhatti, J. F. Desreux, G. Duyekaerts: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **42**, 767 (1980).
- 12) T. Shigematsu, M. Tabushi, M. Matsui, T. Honjyo: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **40**, 2807 (1967).

要 旨

β -ジケトン型キレート抽出剤 1,1,1,2,2,3,3-ヘプタフルオロ-7,7-ジメチル-4,6-オクタンジオン (FOD) の *n*-デカン溶液を含浸したテフロン製のメンブランフィルター膜によるランタノイド(III) イオン (Ln^{3+} ; La^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Eu^{3+} , Er^{3+} , Lu^{3+}) の上り坂輸送における、外部溶液 (供給相) の pH 及び液体膜へのルイス塩基添加の影響を検討した。外部溶液の pH の上昇もしくは液体膜中のルイス塩基濃度の上昇に伴い、 Ln^{3+} の輸送速度は大きくなった一方で、 Ln^{3+} 間の分離は悪くなった。その際、疎水性の高い二座ルイス塩基である 4,4'-ジオクタデシル-2,2'-ジピリジル (DODpy) を添加した場合には、一座ルイス塩基であるトリオクチルホスフィンオキシド (TOPO) を添加した場合と比べ、軽希土イオン-重希土イオン間の分離能の低下を抑えることができることが分かった。ルイス塩基を添加したときに観測されたこれらの効果は、液体膜中における Ln^{3+} の β -ジケトナトキレートとルイス塩基との間の付加錯体形成により説明できた。