(日本女子大学*) (昭和31年5月30日受理)

電気クロマトグラフ法 (第18報)

希土類元素の分離

牧 正 文

Electrochromatography. XVIII. Separation of Rare Earths

Masafumi MAKI

(Japan Women's University)

By utilization of the formation of a complex salt of citric acid, separation of Y^{3+} , La^{3+} , Ce^{3+} , Pr^{3+} , and Nd^{3+} by electrochromatography has been carried out and the following results obtained: 1) citric acid-NaCl solution as an electrolyte gave good results by adjusting the concentration of citric acid to 0.0125~0.05 M when the concentration of NaCl was 0.05 M , or the concentration of NaCl to about 0.05 M when the concentration of citric acid was 0.05 M ; 2) the effects on the separation of the rare earths produced by changing the pH of 0.05 M citric acid-0.05 M NaCl solution through the addition of NH_4OH or HCl were found to be such that lower pH values caused the migration of rare earths toward the cathode, while increased pH values resulted in decreased mobility, and at pH 2.8~3.0, the direction of migration was reversed. Further increase in pH value caused an increase in the velocity of migration toward the anode, and finally it had a tendency to show a definite value. Mutual separation of rare earths at lower pH values was inefficient, but it improved with an increase in pH value, and it was the best at pH 2.6. The direction of migration was then reversed and the separation returned to an optimum at pH 3.0, further increase in pH value being ineffective. As an example, the separation of 5 kinds of rare earths was possible from their differences in migration velocity at pH 2.6 and pH 3.0, with the exception of Pr and Nd:

pH 2.6 Y -0.27, La -0.53, Ce -0.43, Pr -0.33.

pH 3.0 Y 0.41, La 0.19, Ce 0.30, Pr 0.35, Nd 0.37

(Unit: μ /sec/v/cm) (-sign indicates mobility toward the cathode). (Received May 30, 1956)

緒 言

従来一般に希土類元素相互の完全な分離は困難であり、従ってまた個々の希土を分離して直接定量することも難かしかつた。

しかし近來イオン交換法、クロマトグラフ法の応用の発達によりこの事態は急激に変化してきた。すなわち、イオン交換樹脂を用いる分離法が F. H. Spedding, E. R. Tompkins, E. C. Freiling 等によって多数発表されており^{1)~16)}、また通常のクロマトグラフによる方法が F. H. Pollard, M. Lederer 等によって報告されている^{17)~20)}。しかしながら電気クロマトグラフ法を利用する希土の分離に関しては少数しか報告されていない。K. Clusius 等²¹⁾は酢酸を電解質溶液として若干の希土の分離をおこなっているが分離は不完全のようである。なお H. H. Strain 等²²⁾及び M. Lederer²³⁾によって数種の希土の分離に関して簡単な報告がなされている。

このように電気クロマトグラフ法による希土の分離に関してはまとまった報告がないから系統的に各希土の電気クロマトグラフ法による分離を検討し、かつ頭書の定量の目的も含めて電気クロマトグラフ法を利用して各希土を純粋に分離することを目的として実験をおこなった。

前記 Strain あるいは Lederer はそれぞれ単に乳酸あるいはクエン酸を電解質溶液として用いているが、著者は各希土のクエン酸錯塩形成のさいの、pH によるその相互の安定度の相異を利用して更に効果的な分離をおこ

なつた。分離の対象としては、Y, La, Ce, Pr, Nd の 5 希土を用いた。

希土資料

Y^{3+} : Y_2O_3 を 2 N HCl に溶解して水に溶解。 Ce^{3+} : $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ を 1 N HCl 酸性で H_2O_2 を加えて還元して水で希釈。 La^{3+} : $La(NO_3)_3$ を水で希釈。 Pr^{3+} : Pr_6O_{11} を 2 N HCl に溶解、希釈。 Nd^{3+} : $Nd(NO_3)_3$ を水に溶解。

(Y_2O_3 , $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$, Pr_6O_{11} は原子力研夏目氏より分与をうけた。 $La(NO_3)_3$, $Nd(NO_3)_3$ は Kahlbaum 製品。各希土は 0.05 M の濃度の溶液とした)

クエン酸濃度による分離状況の変化

クエン酸-NaCl 水溶液を東洋口紙 No. 3, 2×50 cm^2 に飽和させ、この口紙の原点に各希土の試料溶液を適量 (0.002~0.01 cc 程度) 付着させ、口紙の両端に 400 V の直流電圧を 3 時間かけて各希土の分離状況を観察した。顕色には 1% オキシソール溶液を噴霧後 NH_3 上にさらした。実験装置、方法等の詳細は第 9, 10 報²⁴⁾の場合と大差ない。

NaCl の濃度を 0.05 M に一定に保ちながらクエン酸濃度を 0.006, 0.025, 0.05, 0.1 M と変化させた場合の各希土の口紙上の移動距離の変化は第 1 図に示すように、クエン酸濃度が増大すると移動距離は多少減少するが、相互の分離状況には大きな変化はない。クエン酸濃度が 0.0125~0.05 M の範囲では移動斑点のまとまりが比較的よいのでこの範囲が大体適当である。

* 東京都文京区高田豊川町

第1図 クエン酸濃度による移動距離の変化
(400 V で 3 hr 移動, 移動度の温度係数を 2.5 %°C として 15°C に補正)

NaCl 濃度による分離状況の変化

上記クエン酸-NaCl 水溶液のクエン酸濃度を 0.05 M に一定に保ち, NaCl 濃度を 0.025, 0.05, 0.075, 0.1 M と変化させて上記と同じく各希土の分離状況を観察した。結果は第2図のようで, NaCl 濃度増加とともに各希土の移動距離は多少増大してくる。NaCl 濃度が 0.025 M 以下では斑点がぼけるので適当な NaCl 濃度は 0.05 M 附近である (0.05 M 以上の濃度でもよいが, ろ紙中を流れる電流が増大するから出来得る範囲で NaCl 濃度は小さい方が望ましい)。

pH による分離状況の変化

クエン酸-NaCl 溶液に NH_4OH あるいは HCl を種々の割合に加えて, pH による各希土の分離状況の変化を観察した。pH と各希土の移動度との関係は第3図にします通りで, pH が小さい場合には各希土は陰極側に向かって移動し, pH 増大とともに移動度が減少し, pH 2.8 ~ 3 で移動方向が反転し, 以下 pH 増大とともに陽極側に向かって移動度が増大するが, やがて一定の値に近づく傾向がみられる。

各 pH における各希土の相互の分離性の変化をみるために Y の移動度を 1 として, これに対する各希土の移

第2図 NaCl 濃度による移動距離の変化
(400 V で 3 hr 移動, 第1図と同じく 15°C に補正)

動度の比を pH に対して画くと第4図のようになる。

第4図からわかるように各希土相互の分離性は pH 1.8 では相互に移動度が接近して悪いが, pH 増大とともにその分離性がよくなり pH 2.6 で最大に達し, 更に pH が大きくなると逆転して各希土の移動度は Y より小さくなるが再度分離性はよくなり pH 3.0 で最良となっている。更に pH が増大すると各希土の移動度は相互に漸次接近してくるので分離がおこなわれにくくなる。

すなわち上記5希土は pH 2.6, pH 3.0 においては Pr, Nd 相互間を除いては完全に分離できる。分離の例を第5図にします。

なお著者の実験をおこなった範囲では Pr と Nd とは分離する pH 域はあるが相互に接近しており完全なる分離は困難であった。また付言すると, これら希土を分離して直接個々の希土を定量する目的には, この方法を連続法^{25, 26)}に適用して個々の希土を分取出来るようにすればよいのではないかと考える。

総括

クエン酸錯塩形成による Y^{3+} , La^{3+} , Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} の電気クロマトグラフ法による分離に関する研究をおこない。1) クエン酸-NaCl 溶液を用いた場合, NaCl

第3図 pHによる各希土の移動度の変化
(第1図と同じく 15°Cに補正, pH3 迄は他の間隔の10倍に拡大. 第4図においても同じ)

第4図 Yに対する各希土の移動度の比のpHによる変化 (Y=1とする)

濃度を 0.05 M に一定にしたときはクエン酸濃度として 0.0125~0.05 M, またクエン酸濃度を 0.05 M に一定にしたときは NaCl 濃度として 0.05 M 附近が適当であることを認めた。

2) 0.05 M クエン酸-0.05 M NaCl 溶液に NH_4OH あるいは HCl を添加して pH を変化させ pH による上記希土の分離状況の変化を観察した, Pr, Nd 相互間を除いては上記5希土は pH 2.6 及び pH 3.0₀ において相互に最もよく分離された。

第5図 Y, La, Ce, Pr, Nd のろ紙上の分離図

本研究に対して御指導を載いた東京工業大学教授・岩崎岩次先生並びに試料の1部を載いた原子力研究所, 夏目晴夫氏に深謝致します。(昭31, 4, 3, 日本化学会第9年会講演)

文 献

- 1) E. R. Tompkins et al: *J. Am. Chem. Soc.* **69**, 2769 (1947).
- 2) F. H. Spedding et al: *ibid.* **69**, 2777 (1947).
- 3) *ibid.* **69**, 2786 (1947).
- 4) D. H. Harris and E. R. Tompkins: *ibid.* **69**, 2792 (1947).
- 5) B. H. Keteile and G. E. Boyd: *ibid.* **69**, 2800 (1947).
- 6) F. H. Spedding et al: *J. Am. Chem. Soc.* **69**, 2812 (1947).
- 7) E. R. Tompkins et al: *ibid.* **69**, 2859 (1947).
- 8) F. H. Spedding et al: *ibid.* **72**, 2349 (1950).
- 9) *ibid.* **72**, 2354 (1950).
- 10) *ibid.* **72**, 5350 (1950).
- 11) *ibid.* **73**, 4840 (1951).
- 12) F. T. Fitch and D. S. Russell: *Anal. Chem.* **23**, 1469 (1951).
- 13) F. H. Spedding: *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 856 (1952).
- 14) *ibid.* **76**, 612 (1954).
- 15) E. C. Freiling: *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 1021 (1954).
- 16) F. H. Spedding et al: *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 2557 (1954).
- 17) F. H. Pollard, J. F. W. McOmie and H. M. Stevens: *J. Chem. Soc.* 4730 (1952).
- 18) *ibid.* 3435 (1954).
- 19) M. Lederer: *Compt. rend.* **236**, 1557 (1953).
- 20) H. Götte and D. Pätz: *Z. Elektrochem.* **58**, 636 (1954).
- 21) K. Clusius et al: *Helv. chim. Acta.* **36**, 1160 (1953).
- 22) H. H. Strain et al: *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 6154 (1952).
- 23) M. Lederer: *Compt. rend.* **236**, 200 (1953).
- 24) 牧: 本誌 **4**, 302 (1955).
- 25) W. Grassmann and K. Hannig: *Naturwiss.* **37**, 397 (1950).
- 26) E. L. Durrum: *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 4875 (1951).