錯形成反応を利用した希土類元素のゾーン電気泳動分離の理論的評価[†]

平田 雄志

大阪大学基礎工学部 化学工学科^{††}

イオンの輸送方程式と錯形成反応の平衡関係を用いて希土類元素のゾーン電気泳動分離の理論を展開した。配位子交換速度の速い錯形成反応場においては、希土類金属種を含むイオンの移動度は、金属イオンとその錯体イオンの移動度の濃度平均として表され、配位子濃度、水素イオン濃度、錯安定度定数、錯化剤の解離定数および希土類金属種濃度の関数となる。この関係式を用いて移動度の pH 依存性、相対移動度を最大にする最適 pH ならびに希土類金属濃度の影響を検討した。2 次元泳動槽に混合希土類が点供給される場合の泳動帯の濃度分布（ガウス分布）を用いて分離係数を分取幅と相対移動度の関数として表した。導出した関係式を希土類元素の EDTA 錯体に適用し、穏和な泳動条件で分離係数 0.01 の高度分離が達成できることを数値的に示した。

緒 言

錯形成反応を利用した金属イオンの分離法は Schumacher¹⁾ によって提案され、濾紙を用いた金属イオンの微量分析法として発展してきた。適切な錯化剤を使用することによって難分離性金属イオンの鋭い分離が可能であり、分析化学の分野では全希土類元素の分離も報告されている³⁾。また小規模の連続分離も試みられた⁹⁾。しかしながら、従来の研究では、錯化剤・錯分解剤の選定とその濃度調整など鋭い分離を達成するための実験的検討に重点が置かれ、分離帯の移動、濃度分布、分離係数に関する定量的な解析は殆ど行われてこなかった。

著者らは、前報で等電点電気泳動法の分離能と濃縮能を定量的に検討し、混合希土類の連続分離に対して本法が卓越した分離能力をもつことを示した²⁾。しかしながら、等電点電気泳動法では泳動槽内に安定な配位子濃度勾配をつける必要があり、実際の適用にあたっては種々の問題が生じると予想される。一方、希土類イオンの移動度の差を利用するゾーン電気泳動法では、泳動槽内の配位子濃度を一定に設定すれば分離が可能となるので、操作上の障害は少ないと考えられる。

本研究では、錯形成反応を利用したゾーン電気泳動の分離原理をイオンの輸送方程式に基づいて記述し、2 次元泳動槽内に形成される泳動帯の濃度分布および分離係数に関する理論解析を行う。また、錯化剤として EDTA を用いた場合の希土類イオンの分離について数値的な検

討を加え、工業的操作としての実現可能性を考察する。

1. 錯形成反応場における金属イオンの移動度

1.1 移動度と配位子濃度の関係

金属イオンが単独で存在する場合の移動度と配位子濃度の関係は木曾⁴⁾ によって与えられているが、混合希土類の分離では複数の金属イオンが存在する場合の移動度の関係を明らかにする必要がある。

金属イオン M に配位している水分子が 1 個の配位子 L によって逐次置換される反応を考える⁵⁾。

ここで K_{ML_k} は錯安定度定数（生成定数）である。

$$K_{ML_k} = C_{ML_k} / (C_{ML_{k-1}} C_L) \quad k=1, n \quad (2)$$

このような錯形成反応場に電場を印加して、金属イオン M（移動度 U_M 、電荷 Z_M 、モル移動度 ω_M 、濃度 C_M ）とそれぞれの錯イオン ML_k （移動度 U_{ML_k} 、電荷 Z_{ML_k} 、モル移動度 ω_{ML_k} 、濃度 C_{ML_k} ）を同時に泳動させるとき、金属種 M を含む全泳動流束 J_{MT} は金属イオンの泳動流束 J_M とその錯イオンの泳動流束 J_{ML_k} の和として表される。

$$\begin{aligned} J_{MT} &= J_M + \sum_{k=1}^n J_{ML_k} = \{U_M C_M + \sum_{k=1}^n (U_{ML_k} C_{ML_k})\} F \phi \\ &= \{Z_M \omega_M F C_M + \sum_{k=1}^n (Z_{ML_k} \omega_{ML_k} F C_{ML_k})\} F \phi \end{aligned} \quad (3)$$

Eq.(1) の反応速度がイオンの泳動・拡散速度に比べて速い場合、金属イオンとその錯イオンはあたかも一つのイオンとして泳動し、その移動度 U は次式で与えられる。

[†] 1991 年 7 月 12 日受理

^{††} 〒560 豊中市待兼山町 1-1

$$U = (U_M C_M + \sum_{k=1}^n U_{ML_k} C_{ML_k}) / (C_M + \sum_{k=1}^n C_{ML_k})$$

$$= F(Z_M \omega_M C_M + \sum_{k=1}^n Z_{ML_k} \omega_{ML_k} C_{ML_k}) / C_{M0} \quad (4)$$

分母の $C_{M0} = C_M + \sum_{k=1}^n C_{ML_k}$ は金属種 M の全濃度を表す。
Eq.(2)をEq.(4)に代入すると

$$C_{M0} = [1 + K_{ML_1} C_L + K_{ML_1} K_{ML_2} C_L^2 + \dots + (\prod_{k=1}^n K_{ML_k}) C_L^n] C_M \quad (5)$$

$$U = [U_M + U_{ML_1} K_{ML_1} C_L + U_{ML_2} K_{ML_1} K_{ML_2} C_L^2 + \dots + U_{ML_n} (\prod_{k=1}^n K_{ML_k}) C_L^n] (C_M / C_{M0}) \quad (6)$$

配位子濃度 C_L の増加とともに移動度 U は金属イオン M の移動度 U_M から錯イオン ML_n の移動度 U_{ML_n} まで変化する。

複数の金属イオンが存在し、それらが競争的に錯形成反応を起している場合でも、反応速度が速い場合にはそれぞれの金属を含むイオンの移動度はEq.(6)に従うと考えられる。錯安定度定数が互いに異なる場合には、それぞれの金属の錯生成量に応じてEq.(6)の移動度も異なり、電気泳動による分離が可能となる。

1.2 移動度の pH 依存性

通常、よく用いられる錯化剤はプロトン授受を行う官能基をもち、逐次解離するものが多い。未解離の H_1L が次のように逐次解離し

ここで

$$K_j = C_H C_{H_{j-1}L} / C_{H_{j-1}L} \quad (8)$$

最終解離した L^{l-} がEq.(1)にしたがって m 種の金属イオンと競争的に錯形成反応を行う場合を考える。この場合の錯化剤全濃度 C_{C0} は次式で与えられる。

$$C_{C0} = C_{H_1L} + C_{H_{1-1}L} + \dots + C_L + \sum_{j=1}^m (\sum_{i=1}^n C_{M_i L_j}) \quad (9)$$

$\sum_{j=1}^n C_{M_i L_j} = C_{M_i 0} - C_{M_i}$ およびEqs.(5),(8)を用いるとEq.(9)は次のように変形される。

$$C_{C0} = (C_H^l / K_1 K_2 \dots K_l + C_H^{l-1} / K_2 K_3 \dots K_l + \dots + C_H / K_l + 1) C_L + \sum_{i=1}^m [1 - 1 / (1 + K_{M_i L_1} C_L + K_{M_i L_1} K_{M_i L_2} C_L^2 + \dots + K_{M_i L_1} K_{M_i L_2} \dots K_{M_i L_n} C_L^n)] C_{M_i 0} \quad (10)$$

錯化剤の逐次平衡定数 K_j と錯安定度定数 $K_{M_i L_k}$ ならびに錯化剤全濃度 C_{C0} と各金属全濃度 $C_{M_i 0}$ が与えられた場合、配位子濃度 C_L および移動度 U の pH 依存性はEqs.(6),(10)を用いて調べられる。

* Eq.(11)は希土類金属を含むイオン（希土類金属イオンとEDTA錯イオン）の移動度を表す。そのような移動度をもつイオンを希土類イオンとよぶ。

** Pm^{3+} の錯安定度定数は25℃では報告されていない。全希土類の錯安定度定数が揃っている20℃、イオン強度0.1のデータ $\log K_M = 16.61 (Nd^{3+})$, $17.0 (Pm^{3+})$, $17.14 (Sm^{3+})$ を参考にして25℃の $\log K_M = 16.96 (Pm^{3+})$ を求めた。

2. 希土類金属EDTA錯体の移動度

2.1 希土類イオン移動度の pH 依存性

EDTAは多くの金属イオンと安定な錯体を生成する代表的な錯化剤であり、配位子交換反応速度も速い。前節で導出した関係式を希土類金属のEDTA錯体に適用し、移動度の pH 依存性を調べる。

EDTA (H_4L と略記)は4段階解離するが、最終解離した L^{4-} と希土類金属イオン M_i^{3+} との1対1錯形成反応が支配的であるとして解析を進める。すなわち、Eqs.(1),(4),(7)において $n=1$, $Z_{M_i}=3$, $Z_{M_i L}=-1$, $l=4$ 。さらに水和した希土類金属イオンと錯体のStokes径はほぼ等しいので⁵⁾, $\omega_{M_i} = \omega_{M_i L} = \omega$ とおく。錯安定度定数はEq.(2)の表記法によれば $K_{M_i L_1}$ となるが希土類のEDTA錯体は1種類 ($n=1$) であるので略して K_{M_i} と表すと、Eq.(6)より次式が得られる。

$$U_i / \omega F = (3 - K_{M_i} C_L) / (1 + K_{M_i} C_L)$$

$$= 1 + 2(1 - K_{M_i} C_L) / (1 + K_{M_i} C_L) \quad (11)$$

Eq.(4)において $\omega =$ 一定とおいたので、上式の無次元移動度 $U_i / \omega F$ は金属イオンの価数3と錯イオンの価数-1の濃度平均値、すなわち希土類イオン^{*}の有効価数を表している。 $U_i / \omega F$ は $K_{M_i} C_L$ の値に応じて3から-1まで変化するが、Eq.(11)の右辺第2項に着目してその変化領域を $|(1 - K_{M_i} C_L) / (1 + K_{M_i} C_L)| < 0.99$ で規定すれば、 $K_{M_i} C_L$ のとりえる範囲は $-2 < \log (K_{M_i} C_L) < 2$ となる。この範囲以外では $U_i / \omega F \approx 3$ ($\log (K_{M_i} C_L) < -2$) あるいは $U_i / \omega F \approx -1$ ($\log (K_{M_i} C_L) > 2$) となり、移動度は殆ど変化しない。

変数 $K_{M_i} C_L$ とEDTAの全濃度 C_{E0} 、金属種 M_i の全濃度 $C_{M_i 0}$ 、水素イオン濃度 C_H との関係はEq.(10)を変形した次式によって与えられる。

$$K_{M_i} C_L = K_{M_i} C_{E0} / [C_H^4 / K_1 K_2 K_3 K_4 + C_H^3 / K_2 K_3 K_4 + C_H^2 / K_3 K_4 + C_H / K_4 + 1 + \sum_{i=1}^m K_{M_i} C_{M_i 0} / (1 + K_{M_i} C_L)] \quad (12)$$

すなわち無次元配位子濃度 $K_{M_i} C_L$ は C_H , $K_{M_i} C_{E0}$, $K_{M_i} C_{M_i 0}$ およびEDTAの逐次解離定数の関数となり、Eq.(11)の無次元移動度 $U_i / \omega F$ もこれらの変数によって表される。

通常のゾーン電気泳動分離では、各希土類金属イオンに対してEDTAが過剰な条件で適切pHを設定して各希土類イオンに移動度の差を与える。そこで移動度の pH 依存性を $C_{E0} \geq C_{M_i 0}$ の条件で調べた結果を以下に示す。計算に用いた平衡定数（温度25℃、イオン強度0.1）は次の通りである。EDTAの解離定数： $pK_1=2.0$, $pK_2=2.68$, $pK_3=6.11$, $pK_4=10.17$ 、希土類金属イオンの錯安定度定数⁶⁾： $\log K_M = 15.46 (La^{3+})$, $15.94 (Ce^{3+})$, $16.36 (Pr^{3+})$, $16.56 (Nd^{3+})$, $16.96 (Pm^{3+})^*$, $17.10 (Sm^{3+})$, $17.32 (Eu^{3+})$,

Fig. 1 Variations of electrophoretic mobilities of rate-earth ions with pH ($C_{E0} = C_{M0} = 0.005 \text{ mol/dm}^3$)

17.35 (Gd^{3+}), 17.92 (Tb^{3+}), 18.28 (Dy^{3+}), 18.60 (Ho^{3+}), 18.83 (Er^{3+}), 19.30 (Tm^{3+}), 19.48 (Yb^{3+}), 19.80 (Lu^{3+})である。

EDTA中に単独の希土類金属イオンが存在する場合の移動度対pHの関係を全希土類金属に対して示したのがFig. 1である。濃度条件は $C_{E0} = C_{M0} = 0.005 \text{ mol/dm}^3$ 。移動度が変化する領域は $0.5 < \text{pH} < 3$ に限られる。泳動液のpHを1.5に設定すれば、ほとんど全ての希土類イオンの移動度に相対差を与えることができる。軽希土類($\text{La}^{3+} \sim \text{Nd}^{3+}$)では $\text{pH} \approx 2.0$, 重希土類($\text{Dy}^{3+} \sim \text{Lu}^{3+}$)では $\text{pH} \approx 1.2$ が適切である。また、 Eu^{3+} と Gd^{3+} とは錯安定度定数がほぼ等しいので、移動度の差は非常に小さい。

2.2 相対移動度のpH依存性

原料中には複数の希土類金属イオンが共存し、泳動槽に流入する。良好な分離が行われた場合には泳動分離帯内には主成分以外の成分は微量にしか存在しない。したがって、泳動槽入口近くでは多成分系における希土類イオンの泳動速度差によって、また、槽出口近くでは個々の成分が単独で存在する場合の泳動速度差によって分離が進行する。

原子番号が隣接する元素間の移動度の差すなわち相対移動度 ΔU のpH依存性を軽希土類($\text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$)について調べた結果をFig. 2に示す。濃度条件は $C_{E0} = 0.005 \text{ mol/dm}^3$, $C_{\text{La}0} = C_{\text{Ce}0} = C_{\text{Pr}0} = C_{\text{Nd}0} = 0.001 \text{ mol/dm}^3$ である。実線はこれらの元素のうち1つしか存在していない1成分系を、点線は4成分が共存している系を表す。1成分系ではEDTAが過剰であるので、4成分系に比べてより低いpH領域で錯形成が進行し移動度の変化が生じる。金属イオンが大過剰に存在する低pH領域、また錯イオンが大過剰に存在する高pH領域では、各希土類イオン間での移動度の差はなくなり $\Delta U \approx 0$ となる。図が煩雑になるのを避けるため、相対移動度については1成分の場合のみ示した。相対移動度の最大値は、 $\Delta U/\omega F =$

Fig. 2 Variations of electrophoretic mobilities of La, Ce, Pr and Nd ions with pH ($C_{E0} = 0.005 \text{ mol/dm}^3$, $C_{\text{Ce}} = C_{\text{Pr}} = C_{\text{Nd}} = 0.001 \text{ mol/dm}^3$)

1.03 (La-Ce), 0.90 (Ce-Pr), 0.43 (Pr-Nd)となる。

効果的なゾーン電気泳動分離を行うためには、それぞれの成分に対する相対移動度をできるだけ大きくする必要がある。Fig. 2の場合については、相対移動度 ΔU が最も小さいPr-Nd系に着目して泳動液pHを設定すると、 $\text{pH} = 1.76$ となる。また、この条件における隣接希土類の相対移動度は $\Delta U/\omega F(\text{La-Ce}) = 0.56$, $\Delta U/\omega F(\text{Ce-Pr}) = 0.80$, $\Delta U/\omega F(\text{Pr-Nd}) = 0.43$ となる。

2.3 移動度の金属濃度依存性

Eqs. (11), (12)を用いて移動度に対する金属イオン濃度の依存性を調べる。希土類金属イオンが単独で存在している場合の配位子濃度のpH変化(Eq. (12))および移動度のpH変化(Eq. (11))をFigs. 3, 4に示した。軽希土類分離を想定してEDTAの濃度は $\log(K_M C_{E0}) = 12$ に設定した。1成分系であるので添え字*i*は省略してある。

配位子濃度のpH変化に対する金属濃度 C_{M0}/C_{E0} の影響は $\text{pH} > 2.5$ の領域で現れる。希土類イオン濃度 C_{M0} の減少とともに配位子濃度、移動度のpH変化に対する C_{M0} の影響は減少する。希土類イオンの濃度が希薄になった場合の配位子濃度 C_L は $C_{M0} = 0$ をEq. (12)に代入した次式で近似される。

$$C_L/C_{E0} = K_M C_L / (K_M C_{E0} + 1/(C_H^4/K_1 K_2 K_3 K_4 + C_H^3/K_2 K_3 K_4 + C_H^2/K_3 K_4 + C_H/K_4 + 1)) \quad (13)$$

Figs. 3, 4には $C_{M0}/C_{E0} \geq 0.1$ の場合の関係を示したが、Eqs. (11), (13)から求められる配位子濃度および移動度のpH変化は $C_{M0}/C_{E0} = 0.1$ の曲線とほとんど一致する。すなわち、希土類イオンの濃度がEDTA濃度の1/10以下になれば、移動度のpH変化は無限希釈状態の関係式Eqs. (11), (13)により近似できることがわかった。pH一定の条件で行われるゾーン電気泳動では分離の進行とともに拡散によって濃度が減少するが、それとともに移動

Fig. 3 Variations of ligand concentration with pH and C_{M0}/C_{E0}

度の変化が小さくなり、泳動液の pH に対応した一定値に漸近してゆくことを上記の結果は示している。重希土類については $\log K_M C_{E0} = 17$ の場合を検討し、同様の結果を得た。

3. 濃度分布と分離係数

3.1 泳動帯の移動と濃度分布

流通系 2 次元電気泳動槽の概念図を Fig. 5 に示した。泳動槽の幅は B ，高さは H である。両端の電極室は膜により泳動槽と隔てられ、電極に直流電圧を印加することによって電場が形成される。泳動槽全幅にわたって pH 一定の EDTA を含む泳動液が一定速度で供給され、その一部から混合希土類金属イオンを含む原料が連続的に供給される。それぞれの希土類イオンは、速度 v_{ix} で x 方向に泳動しながら速度 v_z で z 方向に流通し、槽を流出する。

錯形成反応を伴う電気泳動現象では関係するイオンの数は多い。2 成分系の希土類金属イオンを分離する場合でも、 H^+ 、 OH^- 、EDTA の各解離イオン、金属イオン、金属錯体イオン、pH 調製用の緩衝液に含まれるイオンがあり、イオンの数は 10 を超える。したがって、個々のイオンについて輸送方程式、錯形成反応、電気的中性条件、電流条件を考慮した解析を行おうとすれば数値解析に頼らざるを得ない。しかしながら、希土類イオンが希薄な場合には、前節で示したように泳動速度は一定になる。そこで本論文では、各イオンが独立的に一定速度で泳動・拡散する場合の泳動帯を解析し、分離係数を評価する。定常状態下のイオン種 i の輸送方程式は次式で表され

$$\frac{\partial C_i v_z}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial x} (D_i \frac{\partial C_i}{\partial x} - v_{ix} C_i) \quad (14)$$

泳動速度 v_{ix} は次式で表される。

Fig. 4 Variations of mobility with pH and C_{M0}/C_{E0}

Fig. 5 Schematic diagram of two-dimensional electrophoretic separator

$$v_{ix} = -U_i d\phi / dx \quad (15)$$

D_i , v_{ix} , v_z が一定の場合、Eq.(14) は 1 次元非定常拡散方程式に変換される。

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + v_{ix} \frac{\partial C_i}{\partial x} = D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} \quad (16)$$

ここで $t = z/v_z$ は泳動時間すなわち滞留時間を表す。

イオン種 i が点 $(x=x_0, z=0)$ から連続的に供給される場合、Eq.(16) の解はガウス分布となる。

$$C_i = \frac{A_i}{2\sqrt{\pi D_i t}} \exp \{ -(x-x_0-v_{ix}t)^2 / 4D_i t \} \quad (17)$$

分布の中心位置での最大濃度 C_{max} を用いて Eq.(17) を無次元化すると次式が得られる。

$$C_i^* = C_i / C_{max} = \exp \{ -(x-x_0-v_{ix}t)^2 / 2\sigma_i^2 \} \quad (18)$$

ここで σ_i は分布の標準偏差である。

$$\sigma_i = \sqrt{2D_i t} \quad (19)$$

電気泳動槽ではジュール熱が発生する。ジュール発熱による熱対流を制御するためにガラス粒子などを充填した泳動槽が用いられる。そのような泳動槽では液の分流

による拡散が生じるが、その場合の濃度分布は上式中の分子拡散係数 D_i に有効拡散係数 E を代入して表される。球を充填した場合には、次の相関式が提案されている¹⁾。

$$E/D = 0.7 + 0.08(d_p v_z / \varepsilon D) / \{1 + 8.8(\varepsilon D / d_p v_z)\} \quad (20)$$

$d_p v_z / \varepsilon D > 50$ の条件では上式は次式で近似される。

$$E = 0.08 d_p v_z / \varepsilon \quad (21)$$

3.2 分離係数

複数のイオンが同一の点から連続して流入する場合を検討する。それぞれのイオンが独立して一定の速度で泳動する場合には、その濃度分布はEqs. (18), (19) で表される。分離が進んだ状態では、Fig. 5 に示したように、主成分 ($i=1$) の濃度分布に隣接成分 ($i=2$) の濃度分布が一部重なった状態が出現し、分離係数は主成分に対する第2成分の濃度比として求めることができる。

電気泳動法の実験能力は、各希土類イオンの原料濃度が影響しない形で評価する必要がある。そこで無次元化した濃度 C_i^* を用いて分取幅 b に対する分離係数 α_b を次式で定義する。

$$\alpha_b = \frac{\int_{-\beta/2}^{\beta/2} C_2^* d\xi / \int_{-\beta/2}^{\beta/2} C_1^* d\xi}{\int_{-\beta/2}^{\beta/2} \exp\{-(\xi - \Delta v_x t / \sigma_1)^2 / 2(\sigma_2 / \sigma_1)^2\} d\xi} \quad (22)$$

$$= \frac{\int_{-\beta/2}^{\beta/2} \exp\{-(\xi - \Delta v_x t / \sigma_1)^2 / 2(\sigma_2 / \sigma_1)^2\} d\xi}{\int_{-\beta/2}^{\beta/2} \exp(-\xi^2 / 2) d\xi} \quad (22)$$

ここで

$$\Delta v_x = v_{2,x} - v_{1,x}, \quad \beta = b / \sigma_1, \quad \xi = (x - x_0 - v_{1,x} t) / \sigma_1 \quad (23)$$

すなわち、分離係数 α_b は主成分濃度の最大位置の左右に $b/2$ の幅で分取したときの第2成分の無次元濃度比を表し、パラメータは $\Delta v_x t / \sigma_1, b / \sigma_1, \sigma_2 / \sigma_1$ となる。

主成分と第2成分の拡散係数が等しい場合には、 $\sigma_2 / \sigma_1 = 1$ となる。希土類イオンの場合には個々のStokes径はほぼ等しいので、近似的にこの関係が成立する。また、充填層泳動槽に対してEqs. (20), (21) を用いる場合にもこの関係は成立する。 $\sigma_2 = \sigma_1 = \sigma$ の場合の分離係数 α_b 対 $\Delta v_x t / \sigma$ の関係をFig. 6 に示した。パラメータは分取幅 b である。 $b=0$ の場合には、Eq. (22) より α_0 は主成分濃度の最大位置における第2成分の無次元濃度を表す。

$$\alpha_0 = \exp\{-(\Delta v_x t / \sigma)^2 / 2\} \quad (24)$$

$b=2\sigma$ の幅で分取する場合には流入した原料中の主成分の68%が、 $b=4\sigma$ の分取幅では95%が回収される。 $\Delta v_x t / \sigma$ の増加に伴って分離係数は急激に減少する。分離係数が0.01となる条件は、 $\Delta v_x t / \sigma = 3.05$ ($b=0$), 3.46 ($b=2\sigma$), 4.33 ($b=4\sigma$) となる。

3.3 泳動時間と電位勾配

所定の実験係数を達成するために必要な泳動時間（滞

Fig. 6 Variations of separation factors with $\Delta v_x t / \sigma$

留時間) t と電位勾配 $d\phi/dx$ の関係は $\Delta v_x t / \sigma$ より求めることができる。拡散係数が等しい場合には、 $D_i = D = \omega RT$ の関係を用いると

自由液では

$$\Delta v_x t / \sigma = (1/\sqrt{2})(\Delta U / \omega F)(\sqrt{Dt}/B)(d\phi^*/dx^*) \quad (25)$$

充填層では

$$\Delta v_x t / \sigma = (1/\sqrt{2})(D/E)^{1/2}(\Delta U / \omega F)(\sqrt{Dt}/B)(d\phi^*/dx^*) \quad (26)$$

が得られる。Eq. (21) を適用するとEq. (26) は次式となる。

$$\Delta v_x t / \sigma = 2.5(\Delta U / \omega F)(\varepsilon B^2 / d_p H)^{1/2}(Dt/B^2)(d\phi^*/dx^*) \quad (27)$$

上式の導出において $v_z = H/t$ の関係を用いた。

泳動液の pH を決めるとそれに対して $\Delta U / \omega F$ が定まるので、上式を用いて泳動時間 t と電位勾配の関係を検討することができる。装置条件が幅 $B=0.1\text{m}$ 、長さ $H=0.2\text{m}$ 、粒子径 $d_p=100\mu\text{m}$ 、空隙率 $\varepsilon=0.4$ の充填層型泳動槽と自由液泳動槽との比較を以下に行う。分取幅が $b=2\sigma$ の場合、分離係数 $1/100$ を得るためには上述したように $\Delta v_x t / \sigma = 3.46$ とする必要がある。この条件をEqs. (25), (27) に代入すると、

自由液では

$$(\Delta U / \omega F)(\sqrt{Dt}/B)(d\phi^*/dx^*) = 4.9 \quad (28)$$

充填層では

$$(\Delta U / \omega F)(Dt/B^2)(d\phi^*/dx^*) = 9.8 \times 10^{-2} \quad (29)$$

が得られる。泳動時間と電位勾配の関係は、自由液では $\sqrt{t}(d\phi/dx) = \text{一定}$ 、充填層では $t(d\phi/dx) = \text{一定}$ となる。 $\Delta U / \omega F = 1$ の場合には、自由液では $(\sqrt{Dt}/B)(d\phi^*/dx^*) = 4.9$ 、充填層では $(Dt/B^2)(d\phi^*/dx^*) = 9.8 \times 10^{-2}$ となる。

100Vの電圧を印加する場合には、液温25℃で $d\phi^*/dx^* = 3.89 \times 10^3$ となるので、希土類イオンの拡散係数を $3 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ とすれば*、泳動時間は自由液では $t = 53\text{s}$ 、充填層では $t = 840\text{s}$ となる。一方、泳動時間を30minとすれば、印加電圧は自由液で17V、充填層で47Vとなり、比較的低い電圧で1/100の分離係数が達成できる。充填層では分流による分散があるために自由液に比べて泳動帯が広がり、同一の分離係数を得るためにはより長い泳動時間あるいはより大きな印加電圧を必要とする。また、 $\Delta U/\omega F = 0.5$ の混合希土類を充填層型泳動槽で分離する場合には泳動時間、印加電圧は上記の数値の2倍になる。

3.4 従来法との比較

現在、希土類元素の工業的分離にはイオン交換法、溶媒抽出法が主に用いられている。イオン交換法では、多成分の混合希土の完全分離も可能であるが、バッチ方式で操作され、1回の精製に通常10~30日を要する。一方、現在の主流である溶媒抽出法では1元素しか精製できなく、かつ、原子番号が隣接する希土類元素間の分離係数も通常1に近いので多段のミキサー・セトラーが必要になる。本解析結果によれば、充填層型電気泳動槽では泳動時間30分、印加電圧100V程度の穏和な条件で分離係数0.01の高度分離が可能ながわかった。すなわち、電気泳動法では、イオン交換法に比べて短時間の分離が、溶媒抽出法に比べて高度な分離が期待できる。本法の工業化が今後の課題となる。

結 言

1) 錯形成反応を利用した希土類元素のゾーン電気泳動分離原理を記述し、希土類イオンの移動度と配位子濃度、錯安定度定数、pHとの関係式Eqs.(5),(6),(10)を導出した。

2) 希土類金属のEDTA錯形成反応にこれらの関係を適用して移動度とpHの関係を調べ、希土類金属イオンの濃度がEDTA濃度の1/10以下の場合には移動度の金属イオン濃度依存性がなくなることを示した。すなわち、拡散によって泳動帯の濃度が希薄になっても泳動速度は変化しない。

3) 点源から連続的に希土類金属イオンが供給される場合の濃度分布(ガウス分布)から分離係数を求め、分離係数0.01の連続分離が適度な印加電圧ならびに滞留時間で達成できることを示した。

* 希土類金属の電気泳動実験結果⁵⁾を参考にして上記の拡散係数を求めた。

[謝 辞] 本研究は、文部省科学研究費(一般研究(C)・01550738)によって行われたものの一部である。ここに付記して謝意を表します。

Nomenclature.

$A_i = \int_{-\infty}^{\infty} C_i dx$	coefficient in Eq.(17)	$[\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}]$
B	width of electrophoretic separator	$[\text{m}]$
b	fractionation width	$[\text{m}]$
C	concentration	$[\text{mol}/\text{dm}^3]$
C_H	concentration of hydrogen ion	$[\text{mol}/\text{dm}^3]$
C_L	concentration of ligand L'^{-}	$[\text{mol}/\text{dm}^3]$
D	diffusivity	$[\text{m}^2/\text{s}]$
F	Faraday constant	$[\text{C}/\text{mol}]$
H	Length of electrophoretic separator	$[\text{m}]$
J	migration flux	$[\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})]$
K_l	constant of l stage dissociation of complexing agent	
l	number of successive dissociation reactions	
m	number of metal ions	
n	number of successive complexing reactions	
t	electromigration time	$[\text{s}]$
U	electrophoretic mobility	$[\text{m}^2/(\text{V} \cdot \text{s})]$
$v_{i,x}$	migration velocity of i species in x direction	$[\text{m}/\text{s}]$
v_z	flow velocity in z direction	$[\text{m}/\text{s}]$
x	coordinate in migration direction	$[\text{m}]$
x^*	x/B	$[-]$
Z	ion valence	$[-]$
z	coordinate in flow direction	$[\text{m}]$
α_b	separation coefficient for fractionation width b	$[-]$
β	b/σ	$[-]$
Δv_x	$v_{2,x} - v_{1,x}$	$[\text{m}/\text{s}]$
σ	standard deviation of concentration distribution	$[\text{m}]$
ϕ	electric potential	$[\text{V}]$
ϕ^*	dimensionless electric potential $= \phi F/RT$	$[-]$
ω	molar mobility	$[\text{m}^2 \cdot \text{mol}/(\text{J} \cdot \text{s})]$
<Subscripts>		
0	total concentration	
C	complexing agent	
E	EDTA	
i	species index	
L	ligand	
M	metal	

Literature cited

- 1) Deligny, C.L.: *Chem. Eng. Sci.*, **25**, 1177 (1970)
- 2) Ito, R., Y. Hirata, K. Katsurada and H. Shigesada: *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **15**, 690 (1989)
- 3) Jercan, E. and G.R. Popa: *J. Chromatog.*, **42**, 89 (1969)
- 4) Kiso, Y.: "Zone Electrophoresis" (in Japanese) p. 119, Nankodo (1972)
- 5) idem: *ibid.*, p. 138, Nankodo (1972)
- 6) Martell, A.E. and R.M. Smith: "Critical Stability Constants", Vol. 1, Amino Acids, p. 204, Plenum Press, New York and London (1977)
- 7) Nihon-Bunseki-Kagakukai (ed.): Bunseki Kagaku Taikai "Saku Keisei Han-nou" (in Japanese), p. 21, Maruzen, Tokyo (1974)
- 8) Schumacher, E.: *Helvetica Chimica Acta.*, **40**, 221 (1957)
- 9) Shvedov, V.P. and A.V. Stepanov: *Radiochemistry*, **1**, 65 (1960)

Theoretical Estimation of Electrophoretic Zone Separation of Rare-Earth Elements Utilizing Complexing Reaction

Yushi Hirata

Dept. of Chem. Eng., Osaka Univ., Toyonaka 560

Key Words : Separation, Rare-Earth Elements, Electrophoretic Zone Separation, Electrophoresis, Separation Factor

The principle of electrophoretic zone separation of rare-earth elements is described by combining the ion transport equation with the equilibrium relation of a complex-forming reaction. In a fast ligand-exchanging reaction, the mobility of a unified rare-earth ion is given by a concentration average of the mobilities of its metal and complexions. A theoretical relation for the mobility is derived as a function of the ligand concentration, pH, the stability constants and the concentration of the metal ions involved in the reaction. Using the relation, pH variations of the mobility, an optimum pH giving the maximum relative mobility and effects of the metal concentrations on the mobility are studied. The separation factor is expressed as a function of the fractionation width and the relative mobility using the Gaussian concentration distributions of major and minor components in a migration zone for the case where mixed rare-earth elements are fed to a point in a two-dimensional electrophoretic cell. By applying theoretical equations to the EDTA complexing reaction, it is demonstrated numerically that high-level continuous separation with a separation factor of 0.01 is achievable for relatively short migration time at a moderate voltage.