

複素環化合物による金属イオンの液膜輸送 —イオンクロマトグラフィを用いて

Transport of metal ions through a liquid membrane by heterocyclic compounds
— Analysis by ion chromatography

9830105 大久保 恭子 Kyoko OHKUBO

指導教官 小川 昭二郎

1. 実験の背景と目的

本研究室では、海水からリチウムを抽出し、分離することを目指し、リチウムイオン選択性を持つ化合物の研究を進めている。

ここでは、1, 10-フェナントロリン誘導体をキャリアとした、金属イオンの液膜輸送を、イオンクロマトグラフィを使い評価した。

これまで、溶液中の金属イオン濃度は、原子吸光度計で測定していた。この測定器は、多量の試料を必要とするため、測定の回数は限られていた。本研究で使用しているイオンクロマトグラフィは、50 μ L 程度の試料で測定できる。これは輸送に使用する溶液の量に比べるとほんのわずかであり、時間ごとの金属イオン濃度を測定することが可能である。さらに、一回の測定で複数の金属イオンを同時に定量することができるため、キャリアのイオン選択性を調べる輸送実験の評価に適している。

2. 実験内容

以下の輸送実験 A, B, C は、Fig.1 のような装置を用いた。

原相と受相はガラス壁で隔てられ、それぞれ有機相と接している。

キャリアの溶けた有機相はマグネチックスターラーにより 150rpm で攪拌した。

今回使用したキャリアは、2, 9-ジドデカノイルアミノ-1, 10-フェナントロリン (1)、2, 9-ジヘキシルアミノ-1, 10-フェナントロリン (2)、2-アミノ-9-ドデカノイルアミノ-1, 10-フェナントロリン (3)、2, 9-ジプロパノイルアミノ-1, 10-フェナントロリン (4)、2-ドデカノイルアミノピリジン (5) である。

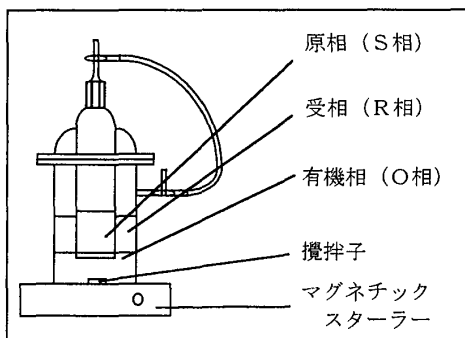
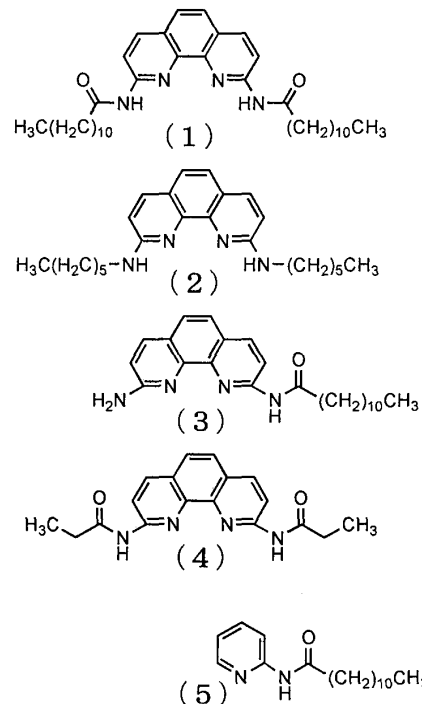


Fig.1 輸送装置

輸送実験は、有機相：キャリア-ジクロロメタン溶液 3.1mM, 30mL, 受相：イオン交換した蒸留水 15mL でおこなわれ、キャリアと原相の各条件は Table 1 の通りである。

Table 1 Experimental conditions
(carrier and source phases)

	キャリア	原相 (15mL)
A	1	LiClO ₄ 水溶液, 10mM
B	2	
C	1	LiClO ₄ , NaClO ₄ , KClO ₄ 混合水溶液, 各 50mM
D	2	
E	3	
F	4	
G	5	
K	1	LiCl, NaCl, KCl 混合水溶液, 各 1M
L	2	

3. 結果

0~4320分(72時間)の受相のリチウムイオン濃度変化はFig.2-4のようになり、4320分後の受相のリチウムイオン濃度、ナトリウム、カリウムイオンに対するリチウムイオンの選択性はTable2のようになった。

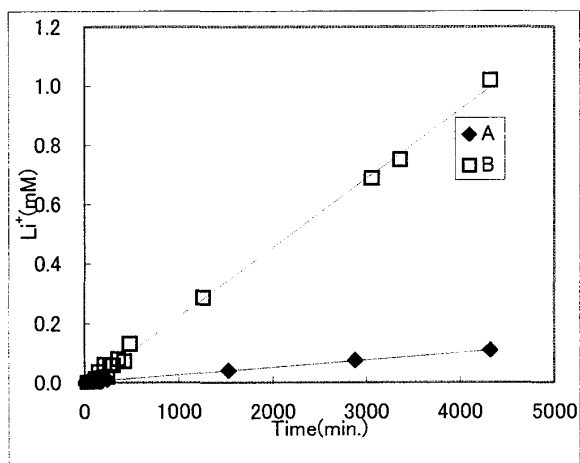


Fig.2 Concentration of Li^+ vs. time in receiving phases(A,B)

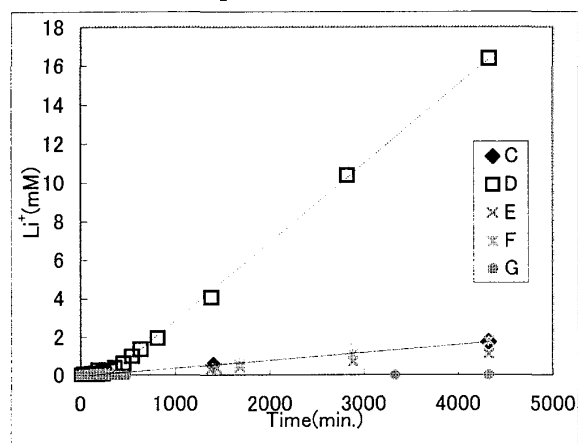


Fig.3 Concentration of Li^+ vs. time in receiving phases(C,D)

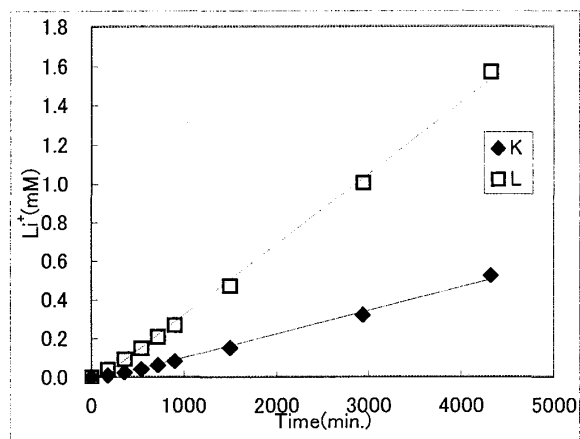


Fig.4 Concentration of Li^+ vs. times in receiving phases(K,L)

Table 2 Transport of Li^+ for a competitive experiment for an equimolar mixture of Na^+ , K^+ at 4320 min.

	n_{Li^+} (mM)	$n_{\text{Li}^+}/n_{\text{Na}^+}$	$n_{\text{Li}^+}/n_{\text{K}^+}$
A(1)	0.11	-	-
B(2)	1.02	-	-
C(1)	1.72	37.6	53.0
D(2)	16.3	20.0	212
E(3)	1.10	8.33	115
F(4)	1.77	20.2	99.0
G(5)	0.0053	0.069	0.179
K(1)	0.52	8.53	18.0
L(2)	1.57	13.0	101

4. 考察

* キャリヤについて(実験C~Gの比較)

5つのキャリヤのうち、リチウムイオンをいちばん多く輸送したのは(2)であった。

他の金属イオンに対する選択性では、ナトリウムイオンに対しては(1)が、カリウムイオンに対しては(2)がいちばん高かった。

(2)は、ナトリウムイオンに対する選択性も高かったため、この中ではいちばん優秀なキャリヤといえる。

また、(5)は、リチウム濃度もきわめて低く、ナトリウムイオンやカリウムイオンの方が選択されていたので、リチウムイオンを選択するキャリヤとしては適していないとわかった。

(5)と、(1)や(3)を比較すると、フェナントロリンのふたつの窒素原子がリチウムイオンを選択するために必要であることがわかる。

* 塩化物塩と過塩素酸塩の比較

原相が塩化物塩の水溶液よりも、過塩素酸塩の水溶液の方が、金属イオンを多く輸送した。

参考文献

- ・ 伊福美佐, 2000年度お茶の水女子大学修士論文, 1,10-フェナントロリン誘導体をキャリヤとする金属イオンの液膜輸送
- ・ 小林真紀恵, 2000年度お茶の水女子大学卒業論文, 1,10-フェナントロリン誘導体をキャリヤとするリチウムイオンの液膜輸送