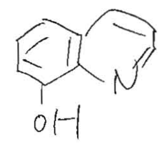
・オキシンを利用した抽出

8-ヒドロキシキノリン (HQ)



$$H_2Q^+ \underset{}{\overset{K_1\ (pK_1=4.92)}{\rightleftharpoons}} HQ + H^+$$

$$HQ \underset{K_2\ (pK_2=9.23)}{\rightleftharpoons} Q^- + H^+$$

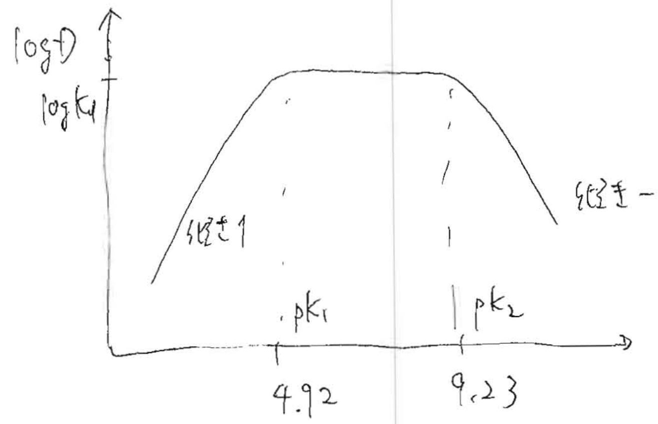
有機相中では H_2Q^+, Q^- を無視

$$HQ_w \overset{K_d^{HQ}}{\rightleftharpoons} HQ_o$$

$$D = \frac{[HQ]_o}{[H_2Q^+]_w + [HQ]_w + [Q^-]_w}$$

$$= \frac{[HQ]_o}{\frac{[H^+]_w[HQ]_w}{K_1} + [HQ]_w + \frac{K_2[HQ]_w}{[H^+]_w}} = \frac{K_d^{HQ}}{\frac{[H^+]_w}{K_1} + 1 + \frac{K_2}{[H^+]_w}}$$

よって、$\log D$ を $pH = -\log[H^+]$ に対してプロットとすると、



オキシンは Q^- の形で金属イオンに配位する。

- 無電荷 → 有機相へ
- イオン → 水相へ

錯形成

$$M^{n+} + nQ^- \xrightleftharpoons{\beta_n} MQ_n$$

$$\rightarrow \beta_n = \frac{[MQ_n]_w}{[M^{n+}]_w[Q^-]^n} = \frac{1}{[MQ]_w[Q^-]^n} \quad \frac{[MQ_n]_o}{K_d^{MQ}} \cdot \frac{[HQ]_o^n}{[H^+]^n K_a^n}$$

$$K_a = \frac{[H^+][Q^-]}{[HQ]_w} \rightarrow \frac{1}{[Q^-]^n} = \left(\frac{[HQ]}{[H^+]K_a}\right)^n$$

$$K_d^{MQ_n} = \frac{[MQ_n]_o}{[MQ]_w} \rightarrow [MQ]_w = \frac{[MQ]_o}{K_d^{MQ}}$$

オキシン錯体の分配

$$MQ_{n\,w} \xrightleftharpoons[K_d^{MQ_n}]{} MQ_{n\,o}$$

$$\rightarrow \text{金属イオンの分配比} \quad D = \frac{[MQ_n]_o}{[M^{n+}]_w + [MQ_n]_w} \sim \frac{[MQ_n]_o}{[M^{n+}]_w}$$

よって、

$$D = \frac{\beta_n K_d^{MQ_n} (K_a)^n [HQ]_o^n}{(K_d^{HQ})^n [H^+]_w^n} = \frac{K_{ex} \cdot [HQ]_o^n}{[H^+]_w^n} \quad ☆$$

↑ 示せ

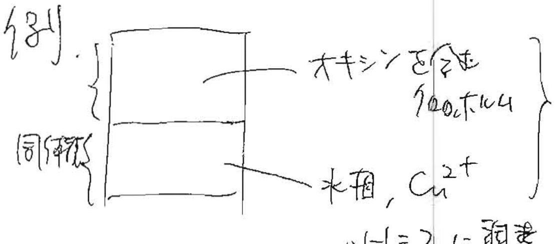
K_{ex}：抽出平衡定数

$$M^{n+}_w + nHQ_o \rightleftharpoons MQ_{n\,o} + nH^+_w$$

水相　　有機相

pHを調整する。

例.



Cu^{2+}をキレート抽出する。

水相から99%の抽出率を得るための$[HQ]_o$は？

$K_{ex} = 10^{-1.7}$とする。

$$D = \frac{10^{-1.7}[HQ]_o^2}{(0.01)^2} = 10^{3.7}[HQ]_o^2 \quad ☆$$

$0.99 = \dfrac{D}{D+1}$ より D を求め 上式に代入 $\longrightarrow [HQ]_o = 0.14\ M$ //

☆ → $\log D = \log K_{ex} + n \log [HQ]_o + n\,pH$

pHと$\log D$の傾きはn(価数)による。

抽出されやすさ → $\log D = 0$ となるpH → $pH_{1/2}$ とする

$D = 1$ → $\%E = \dfrac{100D}{D+1} = \dfrac{100}{2} = 50$ → 水相と有機相に半分ずつ分配される。

2種類の金属イオンのキレート抽出

一方が99%以上抽出、他方が1%以下とする。

$\log D \geq 2$ → 抽出される。(有機相にキレートとして)　$D \sim 100$

$\log D \leq -2$ → 抽出されない　$D \sim \frac{1}{100}$

$$n\,pH_{1/2} = -\log K_{ex} - n \log [HQ]_o$$

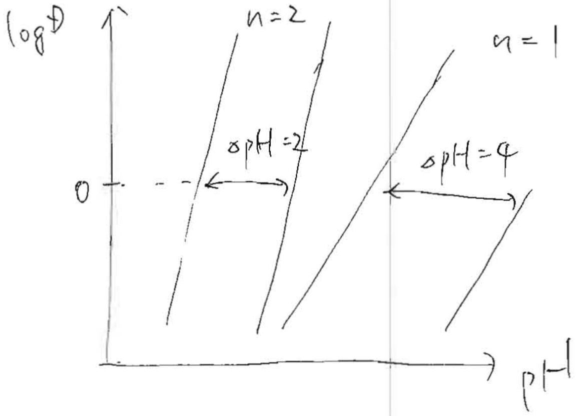
よって、$\log D = -n\,pH_{1/2} + n\,pH$ となる。

金属イオンAについて、　$2 = -n_A\,pH_{1/2\,A} + n_A\,pH$

B　$-2 = -n_B\,pH_{1/2\,B} + n_B\,pH$

よって、定量的に分離されるために必要な $pH_{1/2}$ の差は、

$$\Delta pH_{1/2} = pH_{1/2\,B} - pH_{1/2\,A} = \frac{2}{n_B} + \frac{2}{n_A}$$ となる。



共に2+のイオンでは $pH_{1/2}$ が2以上離れている必要がある。

text p.189 図12-4

例. Cu^{2+}-オキシン キレートのクロロホルムでの抽出　$[HQ]_0 = 0.1\ \mathrm{mol\ dm^{-3}}$ とする

$$2\,pH_{1/2} = -\log K_{ex} - 2\log [HQ]_0 = 1.7 - 2\times(-1)$$

よって $pH_{1/2} = 1.9$ のとき $\log D = 0$ となり
有機相と水相に半分ずつ分配される

例. M_A^{2+}, M_B^{2+} を分離したい. どれだけ $pH_{1/2}$ が離れていればよいか.

M_A^{2+} ↓ 99.9%以上 有機相
M_B^{2+} ↓ 99.9%以上 水相.

$$\longrightarrow \begin{cases} \log D = 3 \\ \qquad = -3 \end{cases}$$

$$\Delta pH_{1/2} = pH_{1/2\,B} - pH_{1/2\,A} = \frac{3}{\frac{n_B}{2}} + \frac{3}{\frac{n_A}{2}} = 3$$ となる.

イオンの有機相への分配

一般に、イオンは有機相に分配されない。そうでない場合を考える。

$$\mu_w = \mu_w^0 + RT \ln a_w$$
$$\mu_o = \mu_o^0 + RT \ln a_o$$

相平衡 ⇒ $\mu_w = \mu_o$ となる
$\mu_w^0 + RT\ln a_w = \mu_o^0 + RT\ln a_o$
$\mu_o^0 - \mu_w^0 = +RT\ln a_w - RT\ln a_o$
$= -RT\ln \frac{a_o}{a_w}$

$$\Delta G^0 = \mu_o^0 - \mu_w^0 = -RT\ln\frac{a_o}{a_w} = -RT\ln K_d$$

↑
標準溶媒間移行ギブスエネルギー変化

一般には $\mu_o^0 \gg \mu_w^0$

M^+, X^- のいずれかのみが有機相に分配することはない（電荷中性のため）

→ 両者を考える。

$$\Delta G_M^0 = \mu_{Mo}^0 - \mu_{Mw}^0 = -RT\ln K_{d,M}$$

$\rightarrow K_{d,M} = \exp\left(\frac{35.100}{8.31\times 298}\right) = 1.43\times 10^6$

$$\Delta G_X^0 = \mu_{Xo}^0 - \mu_{Xw}^0 = -RT\ln K_{d,X}$$

$\rightarrow K_{d,X} = \exp\left(\frac{-16.400}{8.31\times 298}\right) = 1.33\times 10^{-3}$

よって、$\Delta G_M^0 + \Delta G_X^0 = -RT\ln\left(\underbrace{K_{d,M}\cdot K_{d,X}}\right)$

1より大きければ電解質が有機相に分配される。

MとXの一方が有機相に分配されやすいとき、他方も有機相に移ることがある。

例. 過塩素酸イオン$_M$ − 1,2−ジクロロエタン (DCE) $\Delta G^0 = 16.4$ kJ/mol.

→ 有機相へは行かない

テトラフェニルアルソニウムイオン (TPA) $\Delta G^0 = -35.1$ kJ/mol → DCE中で安定

$$\Delta G^0_{M\,(H_3O^+)} + \Delta G^0_{X\,(TPA)} < 0 \quad (K_{d,M}\cdot K_{d,X} > 1)$$

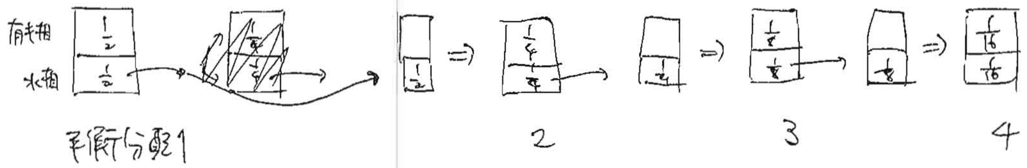
⇒ 過塩素酸イオンが有機相へ分配される。

クロマトグラフィーの理論.

ガスクロマト (GC) ← 揮発性であること
液体クロマト (LC) ← 溶液に解けること
超臨界流体クロマト (SFC) ← 揮発性でなくてもよい.

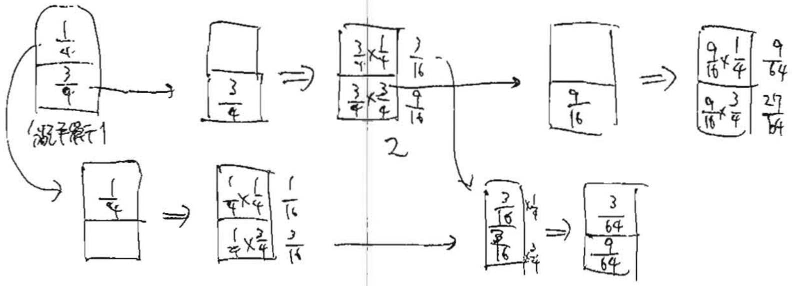
原理. (連続多段抽出)

試料Aが水相:有機相に $\frac{1}{2}:\frac{1}{2}$ (=1:1) に分配されるとする　$K_D = 1.0$



分液ロートで水相をとる → 有機相加える → 分配される → 水相をとる → …

試料Bは水相:有機相に 3:1 で分配されるとする.　$K_D = 0.33$



分配抽出をN回くり返したとき No. k における比率　$\left(\frac{1}{2}+\frac{x}{2}\right)^{N-1}$ の展開式 x^{k-1} の係数

$$\frac{(N-1)!}{(N-k)!\,(k-1)!}\cdot 2^{-(N-1)}$$

$2^{-(N-1)}(1+x)^{N-1}$

${}_{N-1}C_{k-1} = \frac{(N-1)!}{(N-1-k+1)!\,(k-1)!}$

二項定理

${}_nC_k = \frac{n!}{(n-k)!\,k!}$

Bの場合. $\left(\frac{1}{4}+\frac{3x}{4}\right)^{N-1}$ の x^{k-1} の係数　$\frac{(N-1)!}{(N-k)!\,(k-1)!}\,3^{k-1}\cdot 4^{-(N-1)}$

一般に. K_D の分配のとき

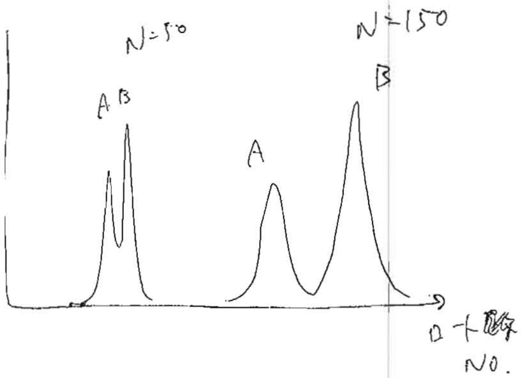
$$\left(\frac{K_D}{1+K_D}+\frac{x}{1+K_D}\right)^{N-1}$$

の x^{k-1} の係数　$\frac{(N-1)!}{(N-k)!\,(k-1)!}\,K_D^{N-k}\,(1+K_D)^{-(N-1)}$

となる.

1
1 1
1 2 1
1 3 3 1
1 4 6 4 1
1 5 10 10 5 1

$(x+y)^n = \sum_{k=0}^{n} {}_nC_k\, x^{n-k} y^k$

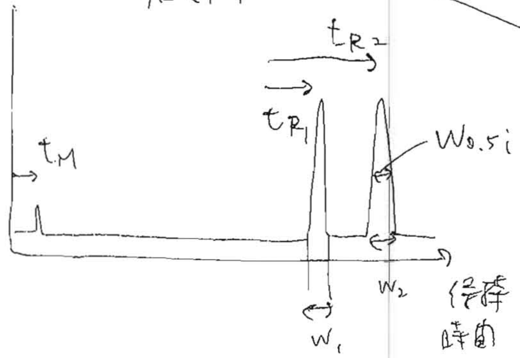


Nを多くすると、AとBを分離できる。

└→ 理論段数

$$N_i = \frac{t_{Ri}^2}{\sigma_i^2}$$

クロマトグラム → $e^{-\frac{(t-t_{Ri})^2}{2\sigma_i^2}}$ と表せる (Gauss分布)



$$N_i = 16 \times \left(\frac{t_{Ri}}{W_i}\right)^2$$

$$= 8\ln 2 \times \left(\frac{t_{Ri}}{W_{0.5i}}\right)^2$$

$$= 2\pi \left(t_{Ri} \cdot \frac{h_i}{A_i}\right)^2$$

保持係数

$$k_i = \frac{t_{Ri} - t_M}{t_M}$$

$$k_i = K_D\left(\frac{V_s}{V_m}\right)$$

s: 固定相
m: 移動相

分離度 $R_s = \dfrac{2(t_{R2} - t_{R1})}{W_1 + W_2}$ = 1.5 → 2成分は分離.

$N_1 = N_2 = N$ のとき

$$R_s = \frac{\alpha - 1}{2(\alpha + 1)} \frac{k}{1+k} \sqrt{N} \quad \left(\alpha = \frac{k_2}{k_1},\ k = \frac{k_1 + k_2}{2}\right)$$

ファンディームタープロット

カラム長 L　理論段数 N として $H = \frac{L}{N}$　(理論段高)

$$H = A + \frac{B}{u} + C_m u + C_s u$$

多流路拡散　分子拡散　移動相　固定相

u：移動相の線流速 (cm/s)　A, B, C_m, C_s は操作条件により決まる.

$A = \underbrace{2\lambda d_p}_{\text{粒径}}$　$B = \underbrace{2\gamma D_m}_{\text{拡散係数}}$