

メタロホスト化合物を用いたリチウムイオン簡易分析法の開発

勝田 正一

千葉大学大学院理学研究科

概要【緒言】 リチウムは近年二次電池の材料として注目され、その需要が急激に伸びている。現在の主要なリチウム採取源は塩湖等の天然塩水であるが、海水も将来的な採取源として期待されている。この状況に関連して、塩水のリチウム含有量の定量は重要である。しかし、多くの天然塩水には高濃度のナトリウムが含まれているため、リチウムの定量は一般に容易ではない。我々は先に、 Li^+ を選択的に捕捉する環状メタロホスト $[\{\text{Ru}(\text{DMA})(\text{pyO}_2)\}_3]$ ($\text{DMA} = 3,5$ -ジメチルアニソール, $\text{pyO}_2 = 2,3$ -ピリジンジオラート) を合成した。また、これを用いた抽出-吸光光度法による塩水中 Li^+ の定量分析法を開発した。しかし、この方法では有害で危険な溶媒を用いることや、抽出に時間がかかることが問題であった。本研究では、多孔性高分子樹脂にメタロホストを担持させた固相抽出剤を調製し、これを用いた Li^+ の簡便かつ安全な分離定量法の開発を目指した。

【実験】 $[\{\text{Ru}(\text{DMA})(\text{pyO}_2)\}_3]$ の EtOH 溶液に HP2MG 樹脂を加え、溶媒留去により担持樹脂を調製した。遠沈管にピクリン酸塩 ($\text{Li}[\text{pic}]$, $\text{Na}[\text{pic}]$) の水溶液と担持樹脂を入れ、定温で振とうした。水相のアルカリ金属を蛍光光度法で定量し、これらの抽出率を求めた。また、抽出後の樹脂を取り出し、水で洗浄した後、MeOH で Li^+ を溶離した。

【結果・考察】 メタロホスト担持樹脂と $\text{Li}[\text{Pic}]$ 水溶液 (1.0×10^{-3} mol/L) を固相/水相比 0.12 g/mL で混ぜ、 50°C の条件で抽出を行ったとき、15 分間の振とうで Li^+ が定量的に抽出された。この振とう時間は、同メタロホストを用いて溶媒抽出を行った時の必要振とう時間 (8 時間) に比べて著しく短い。また、 $\text{Na}[\text{pic}]$ を用いた場合、 Na^+ の抽出率は振とう時間の増加に伴って低下した。これより、 Li^+ の定量的抽出と Li^+/Na^+ 間分離に適した振とう条件を、 50°C で 30 分間に決定した。抽出後の樹脂を水洗後、MeOH で Li^+ を溶離する方法を構築し、これを $\text{Na}[\text{pic}]$ を添加した人工海水に適用した。その結果、 Na^+/Li^+ 間のモル濃度比は 20,000 倍 (人工海水中) から 700 倍 (溶離液中) まで低下した。溶離液の蛍光分析により、海水中の Li^+ 濃度を正確に求めることができた。

1. 研究目的

近年、リチウムは二次電池などのバッテリーの材料として大きな注目を集めており、その需要が急激に伸びている。現在の主要なリチウム採取源は、南米や中国の塩湖などに見られるリチウムイオン (Li^+) を高濃度に含んだ天然塩水である。海水もまた Li^+ を含み、その濃度は一般に ppm レベルと低いものの、量が膨大であるため、将来的なリチウム採取源として期待されている⁽¹⁻³⁾。このような状況に関連して、天然塩水のリチウム含有量の定量は重要である。しかし、多くの天然塩水は、ナトリウムイオン (Na^+) 等の金属イオンを Li^+ よりも著しく高濃度で含んでいるため、

リチウムの定量は一般に容易ではない。実際、水試料中のリチウムの定量には、蛍光分析法、原子吸光分析法、ICP 発光分析法などの原子スペクトル分析法がよく用いられるが、高濃度の共存イオンがリチウムの分析を干渉したり、分析機器に深刻なダメージを与えたりすることが指摘されている⁽⁴⁾。

その他のリチウムの定量分析法としては、 Li^+ に選択的な配位子 (ホスト分子) を用いる方法が幾つか提案されている。例えば、 Li^+ 選択性ホスト分子を感応膜に加えた Li^+ イオン選択性電極による電位差滴定法や、 Li^+ との錯形成によって吸光・発光するホスト分子を用いた吸光・蛍光

分析法などである⁽⁶⁻¹³⁾。これらの方法ではあまり高価な分析機器を必要とせず、また比較的操作简单であるという利点があるが、その選択性はホスト分子の分子認識能によって支配される。大過剰量の Na^+ が共存する条件での Li^+ の分子認識は極めて困難であり、ほとんど全てのホスト分子(田端らが開発したポルフィリン誘導体⁽⁹⁾を除く)について、海水(モル濃度で Li^+ の数万倍以上の Na^+ を含む)中の Li^+ の定量に適用できるほどの高い Li^+/Na^+ 選択性は報告されていない。

一方、2000年代の初めに、Severinらによって新しい Li^+ 選択性のホスト分子が報告された⁽¹⁴⁻¹⁶⁾。これは、3つのアレーン金属錯体が 2,3-ピリジンジオラート(pyO_2^{2-})等の架橋配位子によって環状に連結した三核錯体である。この‘メタロホスト化合物’は、自己集積反応によって比較的簡単に合成することができ、また Li^+ イオンを小さな環の空孔に選択的に取り込んで安定な錯体を生じるという特長がある。著者らも 10 年ほど前から Severin 型メタロホストに注目し、その誘導体の合成と性能評価を行ってきた(一部は当財団助成研究 No.0803, No.1402)⁽¹⁷⁻²⁰⁾。著者らが合成したメタロホストの中で、特に Li^+ 選択性に優れるのが $[\{\text{Ru}(\text{DMA})(\text{pyO}_2)\}_3]$ (DMA = 3,5-ジメチルアニソール)である。その構造式を Fig. 1 に示す。この化合物をジクロロメタンに溶かし、ピクリン酸ナトリウム($\text{Na}[\text{pic}]$)を添加した試料水と振り混ぜることにより、 Li^+ を三元錯体 $\text{Li}^+ - [\{\text{Ru}(\text{DMA})(\text{pyO}_2)\}_3] - [\text{pic}]^-$ としてジクロロメタンへ選択的に抽出することができた⁽²⁰⁾。この抽出系の Li^+/Na^+ 間分離係数は 70,000 であり、これは現在までに報告されている溶媒抽出系の Li^+/Na^+ 分離係数として最も高い値である。実際、本抽出系を用いて、海水から Li^+ のみを抽出分離することができた。

また、 $[\{\text{Ru}(\text{DMA})(\text{pyO}_2)\}_3]$ を用いた Li^+ の抽出-吸光光度分析法を開発した(当財団助成研究 No.1402)⁽²¹⁾。その原理は、先ず $[\{\text{Ru}(\text{DMA})(\text{pyO}_2)\}_3]$ のトルエン溶液を用いて、 $\text{Na}[\text{pic}]$ を加えた試料水から Li^+ を三元錯体 $\text{Li}^+ - [\{\text{Ru}(\text{DMA})(\text{pyO}_2)\}_3] - [\text{pic}]^-$ としてトルエンへ抽出する。次に、トルエン相を分取して、脱イオン水で洗浄した後、色素陰イオン(3',3'',5',5''-テトラプロモフェノールフタレインエチルエステル, [TBPE])の水溶液と振り混ぜ、三元錯体中の $[\text{pic}]^-$ を [TBPE] で置換する。これによって三元錯体が発色するので、その 571 nm における吸収度を測

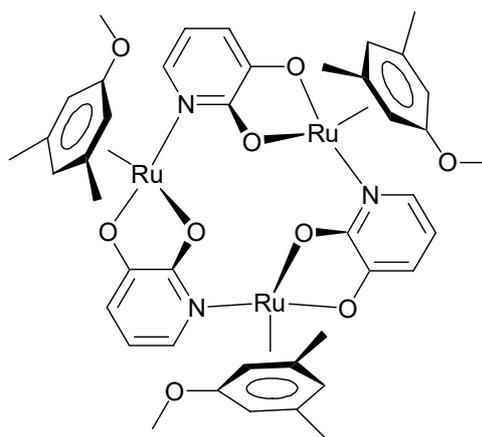


Fig. 1. Structural formula of $[\{\text{Ru}(\text{DMA})(\text{pyO}_2)\}_3]$

定することにより、 Li^+ を定量することができる。実際に、本法を用いて千葉県沿岸海水の Li^+ 濃度を分析したところ、炎光分析法(標準添加法を利用)による分析値とよく一致する結果が得られた。

以上のように、著者らは Li^+ に対して非常に選択性の高いホスト化合物を創製し、それを利用した Li^+ の高感度・高選択的な抽出-吸光光度分析法を開発することに成功した。しかし、この方法にもまだ解決すべき問題が残っている。その一つは、抽出時間が非常に長いことである。 $[\{\text{Ru}(\text{DMA})(\text{pyO}_2)\}_3]$ によって Li^+ をトルエンへ完全に抽出するには、25°Cで 8 時間以上振とうする必要がある。これは、 $[\{\text{Ru}(\text{DMA})(\text{pyO}_2)\}_3]$ と Li^+ との反応が遅いためである。また、トルエンのような疎水性有機溶媒は、安全性(引火性)と毒性(人体や環境への影響)の面で好ましくない。溶媒の揮発性が高いと、抽出速度を促進する目的で温度を上げることも困難である。

そこで本研究では、短時間で安全・簡単に行える実用的な Li^+ 定量法を構築することを目的として、多孔性高分子樹脂に $[\{\text{Ru}(\text{DMA})(\text{pyO}_2)\}_3]$ を担持させた固相抽出剤を調製し、これを用いた Li^+ の分離・定量法の開発を試みた。

2. 研究方法

2.1 試薬及び装置

$[\{\text{Ru}(\text{DMA})(\text{pyO}_2)\}_3]$ は前報⁽²⁰⁾に従って合成した。担持用樹脂には、多孔性の巨大網目構造を有するメタクリル酸エステル系の Diaion® HP2MG 樹脂(Supelco)を用いた。メタクリル酸エステル系の樹脂を選んだのは、樹脂表

面と水相との親和性により、抽出効率を高めるためである。水はイオン交換水を更に Milli-Q Labo システム (Millipore) を用いて精製したものを用いた。ピクリン酸リチウム (Li[pic]) 水溶液は、水酸化リチウム (和光純薬, 特級) とピクリン酸 (関東化学, 鹿 1 級) を水中で中和させることによって調製した。Na[pic] 水溶液は市販のピクリン酸ナトリウム一水和物 (関東化学, 鹿 1 級) を水に溶かして調製した。これらのピクリン酸塩水溶液の濃度は、アルカリ金属イオンの濃度を炎光光度法で測定することによって求めた。炎光光度分析に用いるナトリウム標準溶液は、塩化ナトリウム (関東化学, 特級) を減圧下 250°C で 24 時間乾燥させた後、水に溶かして調製した。同用のリチウム標準溶液は、市販の 1,000 mg/L 標準溶液 (関東化学, 原子吸光分析用) を適宜希釈して調製した。炎光光度分析の際には、各標準溶液及び試料溶液に対して、塩酸 (関東化学, 精密分析用) を 0.06 mol/L になるように加えた。人工海水は JIS K2510⁽²²⁾ に従って調製し、塩化リチウム (和光純薬, 99.9%) を 2.57×10^{-5} mol/L となるように加えた。天然海水は、稲毛海岸 (千葉県美浜区) で採取した後、孔径 0.45 μm のメンブランフィルターでろ過し、使用直前まで 4°C で保存した。メタノールは特級品を蒸留した。エタノール (和光純薬, 有機合成用, 99.5% (超脱水)) 及びその他の試薬類 (特級) は、市販品をそのまま用いた。

吸光光度分析及び炎光光度分析には、UV-1800 紫外可視分光光度計 (島津), Z-5000 偏光ゼーマン原子吸光光度計 (日立) をそれぞれ用いた。遠沈管の振とうはブロックバスシェーカー MyBL-100CS (Front Lab) を用いて、600 rpm の速度で行った。

2.2 メタロホスト担持樹脂の調製

樹脂は、メタノールと 4 mol/L 塩酸の 1:1 (体積比) 混合溶液に一昼夜浸漬したのち、脱イオン水で洗液が中性になるまで十分に洗浄し、 P_2O_5 デシケーター内で一晚真空乾燥した。次に、乾燥樹脂 1.6 g と 2.2×10^{-3} - 1.6×10^{-2} mol/L の $[\{\text{Ru}(\text{DMA})(\text{pyO}_2)\}_3]$ エタノール溶液 40 mL をナス型フラスコに入れ、1 時間浸漬した。ロータリーエバポレーターで溶媒を留去したのち、脱イオン水でフラスコ内を洗いながら樹脂を桐山漏斗に移し、桐山ろ紙 (No.5A) で吸引ろ過した。樹脂をビーカーに移し、 P_2O_5 デシケーター内で一晚真空乾燥した。

樹脂に担持された $[\{\text{Ru}(\text{DMA})(\text{pyO}_2)\}_3]$ の量を確認

するため、担持樹脂 0.052 g とジクロロメタン 10 mL を PFA 製の栓付遠沈管にとり、25°C で 10 分間振とうすることにより、 $[\{\text{Ru}(\text{DMA})(\text{pyO}_2)\}_3]$ を溶出した。ジクロロメタン相の $[\{\text{Ru}(\text{DMA})(\text{pyO}_2)\}_3]$ の濃度を吸光光度法により測定した ($\lambda_{\text{max}} = 331 \text{ nm}$, $\epsilon = (2.50 \pm 0.04) \times 10^4 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$ ⁽²⁰⁾)。

2.3 固相抽出操作

2.3.1 固相抽出実験

PP 製の栓付遠沈管にメタロホスト担持樹脂 (担持量 2.0×10^{-4} mol/g) を 0.050 g 又は 0.18 g, Li[Pic] 水溶液又は Na[Pic] 水溶液 (いずれも濃度 1.0×10^{-3} mol/L) を 1.5 mL 入れ、25°C 又は 50°C で 5 分間から 12 時間振とうした。水相中の Li^+ 又は Na^+ の濃度を炎光光度法により測定した。水相中のアルカリ金属イオンの初濃度と抽出後の濃度から、固相への抽出率を算出した。

2.3.2 固相洗浄実験

抽出操作後に、固相に共抽出された Na^+ を除去する目的で、脱イオン水による洗浄効果を調べた。はじめに、2.3.1 と同様の方法で、担持樹脂 (担持量 2.0×10^{-4} mol/g) 0.24 g, Li[Pic] 水溶液 (濃度 1.0×10^{-3} mol/L) 又は Na[Pic] 水溶液 (濃度 0.10 mol/L) 2.0 mL, 50°C の条件で、30 分間振とうした。その後、孔径 1 μm のグラスファイバーシリンジフィルター (Membrane Solutions) を取り付け PP 製シリンジに固相を移し、脱イオン水 3.0 mL を加えて洗浄したのち、加圧により洗液を排出した。この洗浄操作を 5 回まで繰り返した。各洗液中の Li^+ 又は Na^+ の濃度を炎光光度法により測定した。洗浄前の樹脂中のアルカリ金属量と洗液中の量から、樹脂中のアルカリ金属の残存率を算出した。

2.3.3 溶離回収実験

固相抽出及び固相洗浄後に、固相から Li^+ を溶離・回収する目的で、メタノールによる溶離効果を調べた。はじめに、2.3.1 と同様の方法で、担持樹脂 (担持量 2.0×10^{-4} mol/g) 0.24 g, Li[Pic] 水溶液 (濃度 1.0×10^{-3} mol/L) 2.0 mL, 50°C の条件で、30 分間振とうした。その後、2.3.2 と同様の方法で、フィルター付シリンジ内で脱イオン水 3.0 mL による固相洗浄を 2 回行った。次に、シリンジ内にメタノール 3.0 mL を加えて溶離したのち、加圧により溶離液を排出した。この洗浄操作を 5 回まで繰り返した。各溶離液 1 mL ずつを PFA 製ビーカーに移し、減圧下で溶媒を除去したのち、メタロホストを分解するために濃硝

酸 1 mL を加えた。加熱によって蒸発乾固させた後、残渣を 0.06 mol/L 塩酸に再溶解し、その溶液中の Li^+ の濃度を蛍光光度法により測定した。溶離前の樹脂中の Li^+ 量と溶離液中の量から、 Li^+ の溶離率を算出した。

2. 3. 4 人工海水及び天然海水中的の Li^+ の分離・定量操作

海水(人工又は天然)の希釈率が 2.5 倍、 $\text{Na}[\text{Pic}]$ 濃度が 1.2×10^{-2} mol/L となるような水溶液を調製し、その 2.0 mL を PP 製の栓付遠沈管に入れた。これにメタロホスト担持樹脂(担持量 2.0×10^{-4} mol/g) 0.24 g を加え、 50°C 、600 rpm で 30 分間振とうした。固相をフィルター付シリンジに移し、脱イオン水 3.0 mL を加えて洗浄したのち、加圧により洗液を排出した(2 回)。更に、メタノール 3 mL を加えて溶離したのち、加圧により溶離液を排出した(3 回)。溶離液 1 mL を PFA 製ビーカーに移し、減圧下で溶媒除去後、濃硝酸 1 mL を加えた。加熱による蒸発乾固後、残渣を 0.06 mol/L 塩酸に再溶解し、 Li^+ 濃度を蛍光光度法で測定した。

3. 研究結果

3. 1 メタロホストの担持量

実験 2. 2 の操作によって調製された担持樹脂(固相)の $[\{\text{Ru}(\text{DMA})(\text{pyO}_2)_3\}]$ 担持量は、用いた $[\{\text{Ru}(\text{DMA})(\text{pyO}_2)_3\}]$ エタノール溶液の濃度に比例して変化した。最も $[\{\text{Ru}(\text{DMA})(\text{pyO}_2)_3\}]$ 濃度が高い条件 (1.6×10^{-2} mol/L) で調製された担持樹脂では、乾燥樹脂 1 g あたりの担持量が 2.0×10^{-4} mol であった。この担持量は、 $[\{\text{Ru}(\text{DMA})(\text{pyO}_2)_3\}]$ の van der Waals 体積 (680 \AA^3 ; 文献 20 の分子データから Facio 17.1.1 ソフトウェア⁽²³⁾によって計算)と樹脂の比表面積 ($570 \text{ m}^2/\text{g}$, カタログ値)を用いて概算すると、単分子吸着を仮定した場合の理論的な最大担持量の 22% に相当する。以下の固相抽出実験には、この担持量の樹脂を用いた。

3. 2 固相抽出における抽出率と抽出速度

はじめに、担持樹脂 0.050 g、 1.0×10^{-3} mol/L $\text{Li}[\text{Pic}]$ 水溶液 1.5 mL の条件(固相/水相比 0.033 g/mL)で、 Li^+ の抽出率と振とう時間(1-12 時間)の関係調べた。抽出時の温度は 25°C とした。結果を Fig. 2(▲)に示す。なお、振とう 12 時間での抽出率(84%)は、図では省略してある。 Li^+ の抽出率は 3 時間以上の振とうでほぼ一定となり、平

衡に達していることが示された。この平衡化時間は、以前報告した同じメタロホストによるジクロロメタンやトルエンへの抽出における平衡化時間(8 時間以上)^(20,21)よりも大幅に短い。また、温度を 50°C に変えて、同様の実験を行った。その結果を Fig. 2(○)に示す。 50°C では更に抽出速度が増し、1 時間の振とうで既に平衡になっていることがわかる。

上記の条件では、平衡時の抽出率が約 85% であった。そこで、更に抽出率を高めるため、担持樹脂の量を 0.050 g から 0.18 g へ増やした(固相/水相比 0.12 g/mL)。また、最短の振とう時間を見つけるため、振とう時間を 5-60 分の範囲で変化させた。 Na^+ についても同じ条件で実験を行った。それらの結果を Fig. 3 に示す。 Li^+ の抽出率(○)は振とう 5 分間で 88%、15 分間で 96% であり、わずか 15 分間の振とうでほぼ定量的な抽出が達成されることがわかった。一方、 Na^+ の抽出率(●)は、振とう 5 分間のときに 51% であるが、以降は振とう時間の増加とともに低下し、60 分間では 14% になった。

このように、メタロホストの空孔に適合する Li^+ の場合は、溶媒抽出では抽出速度が非常に遅いが、固相抽出では比較的速いことがわかった。このメタロホストは疎水性が非常に高いため、溶媒抽出・固相抽出のいずれに場合も、水相中の Li^+ との反応は有機相又は固相と水相との界面で起こると予想される。溶媒抽出の場合はメタロホストの大部分がバルク有機相に存在するが、固相抽出の場合は全てのメタロホストが界面(樹脂表面)に存在し、またその面

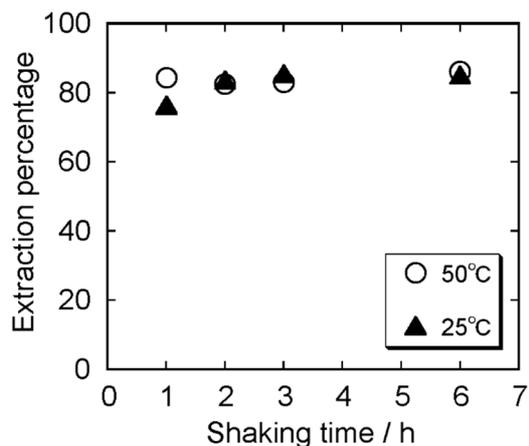


Fig. 2. Shaking time dependence of extraction percentage of Li^+ at 25°C (▲) and 50°C (○). Metallohost-loaded resin, 0.050 g; $\text{Li}[\text{pic}]$ aqueous solution (1.0×10^{-3} mol/L), 1.5 mL.

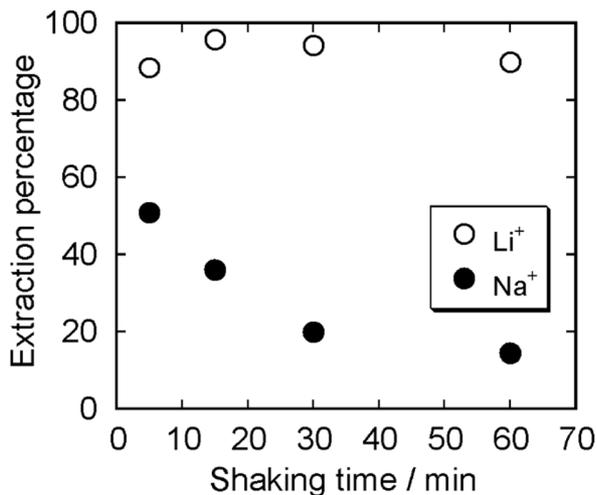


Fig. 3. Shaking time dependence of extraction percentage of Li⁺ (○) and Na⁺ (●) at 50°C. Metallohost-loaded resin, 0.18 g; Li[pic] aqueous solution (1.0×10⁻³ mol/L), 1.5 mL.

積が大きいため、抽出速度が速くなったと考えられる。

一方、メタロホストの空孔に適合しない Na⁺ については、溶媒抽出でも抽出速度が速いことがわかっている⁽²⁰⁾。固相抽出の場合に振とう時間の増加に伴う抽出率の低下が見られた原因は、現時点では明らかでない。

以下の固相抽出実験では、Li⁺ の高抽出率と Na⁺ との相互分離を考慮し、固相/水相比 0.12 g/mL、振とう時間 30 分、抽出温度 50°Cで行うことにした。

3.3 水による固相洗浄の効果

溶媒抽出の場合は Li⁺/Na⁺間の分離係数が 10,000 以上という非常に高い選択性が得られたが、今回の固相抽出では、3.2で決定した条件で 66 である。この選択性では、海水等のような高濃度の Na⁺ を含む塩水から Li⁺ を選択的に抽出することは困難である。溶媒抽出の場合は、抽出後の有機相を水で1回洗浄することによって、共抽出イオンをほぼ完全に除去することが可能であった⁽²⁰⁾。そこで、固相を水で洗浄することによって、共抽出イオンを除くことを検討した。

Fig. 4 に、固相抽出後の樹脂 0.24 g (乾燥重量) について、水 3 mL で繰り返し洗浄操作を行ったときの Li⁺ (○) 及び Na⁺ (●) の樹脂残存率を示す。Li⁺ の残存率は 1 回の洗浄毎に約 1%減少し、5 回目の洗浄後で 94%である。これより、Li⁺ は水による洗浄ではほとんど溶出されないことがわかる。一方、Na⁺ の残存率は、1 回目の洗浄後に 20%

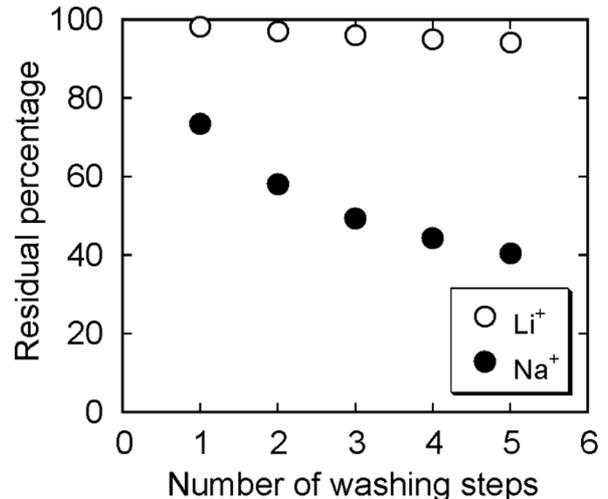


Fig. 4. Residual percentage of Li⁺ (○) and Na⁺ (●) on resin as a function of the number of washing steps with water.

程度減少するが、洗浄回数の増加とともに除去効果は小さくなっており、最終的に残存率 40%程度で一定になっている。このように、固相抽出での洗浄効果は、溶媒抽出の場合に比べて小さいことがわかった。この結果から、メタロホストを担持する樹脂自身が Na⁺ の抽出に関与していることが示唆される。

以下の実験では、Li⁺ の残存率も考慮して、水による洗浄回数を 2 回とした。

3.4 メタノールによる Li⁺ の溶離・回収

3.3までの結果から、本法では海水のような高濃度の Na⁺ を含む塩水から Li⁺ のみを分離するのは困難であることがわかった。しかし、それでも共存する Na⁺ の量をかなり減らすことができるので、Li⁺ の蛍光光度分析のための前分離法として利用できる可能性がある。そのためには、固相から Li⁺ を定量的に溶離・回収することが必要である。そこで、メタノールを溶離液に用いて、固相から Li⁺ をメタロホストと共に溶離することを検討した。

Fig. 5 に、固相抽出と水洗浄を行った後の樹脂 0.24 g (乾燥重量) について、メタノール 3.0 mL で繰り返し溶離操作を行ったときの Li⁺ の溶離率を示す。1 回の溶離毎に樹脂中の Li⁺ を約 60%溶離することができ、3 回目まででほぼ定量的な溶離が達成されている。そこで、以下の実験では、メタノールによる溶離回数を 3 回とした。

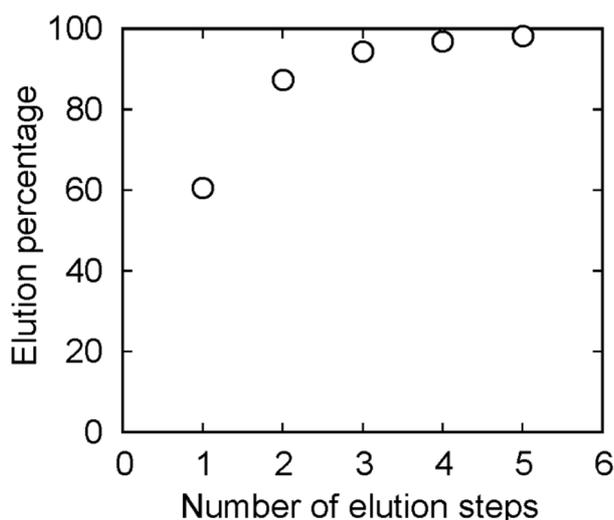


Fig. 5. Elution percentage of Li^+ as a function of the number of elution steps with methanol.

3. 5 海水からの Li^+ の固相抽出と蛍光光度分析による定量

本研究で確立したメタロホスト担持樹脂による固相抽出法を前分離法として利用し、海水中の Li^+ の蛍光光度分析を行った。はじめに、既知量 ($2.57 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$) の Li^+ を含む人工海水について固相抽出—蛍光光度分析を3回行った。 Li^+ の分析値の平均±標準偏差は $(2.91 \pm 0.08) \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ となり、真の値に近い結果を得ることができた。 Na^+/Li^+ 間のモル濃度比は、人工海水の中では約 20,000 倍であるが、一連の分離操作を行った後の蛍光分析用試料中では約 700 倍まで低下していることがわかった。

更に、天然海水についても同様に3回の固相抽出—蛍光光度分析を行った結果、 Li^+ 濃度として $(3.21 \pm 0.17) \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ が得られた。これは同じ場所で採取された海水(採取時期は異なる)について先に報告した分析値 $2.6 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ ⁽²¹⁾ に近い値である。

4. 結論及び今後の課題

本研究では、メタクリル酸エステル系の多孔性高分子樹脂に Li^+ 選択性のメタロホスト [$\{\text{Ru}(\text{DMA})(\text{pyO}_2)_3\}$] を担持させた固相抽出剤を調製し、これを用いた海水からの Li^+ の固相抽出と定量分析について検討した。その結果、先に報告した同メタロホストを用いる溶媒抽出法に比

べて、今回の固相抽出法では Li^+ の抽出時間が著しく短縮された。これは、先の溶媒抽出法の問題が解決されたという点で、本研究の重要な成果である。

しかし、固相抽出での Li^+/Na^+ 間の分離選択性は、溶媒抽出法の場合よりも著しく低下した。この原因の一つとして、今回使用した Diaion® HP2MG 樹脂がエステル官能基を持つことから、樹脂自身とアルカリ金属イオンとの相互作用が考えられる。他の材料による樹脂として、スチレン—ジビニルベンゼン共重合体の Diaion® HP20 についても検討したが、この樹脂はメタロホストを担持させると表面が非常に疎水的になり、抽出効率が悪くなるという問題があった。最終的には、今回の HP20MG によるメタロホスト担持樹脂を Li^+ の蛍光光度分析のための前分離法として応用することができたが、今後は他の樹脂についても検討して選択性の向上を目指すとともに、当初予定していたような比色法による簡易分析へ展開することが課題である。

一方、多孔性樹脂表面へのホスト分子の担持によって抽出速度が大幅に増大したことから、溶媒抽出法でも工夫によっては抽出速度を改善できる可能性が示唆された。例えば、超音波を利用した液液抽出法⁽²⁴⁾を用いることにより、液滴サイズの微小化(液液界面積の増大)に伴う抽出速度の向上が期待される。操作上、溶媒抽出法のほうが固相抽出法よりも容易な点もあることから、この方向での研究も検討したいと思う。

最後に、本研究をご支援いただいた公益財団法人ソルト・サイエンス研究財団に深謝いたします。

5. 文献

- 1) K. Yoshizuka, A. Kitajou and M. Holba, *Ars Separatoria Acta*, 2006, **4**, 78–85.
- 2) B. Swain, *Sep. Purif. Technol.*, 2017, **172**, 388–403.
- 3) P. K. Choubey, K. S. Chung, M. S. Kim, J. C. Lee and R. R. Srivastava, *Miner. Eng.*, 2017, **110**, 104–121.
- 4) L. Wang, H. Li, Y. Dong, J. Peng, H. Fenga and W. Lia, *Anal. Methods*, 2015, **7**, 8235–8240.
- 5) S. Kitazawa, K. Kimura, H. Yano and T. Shono, *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, **106**, 6978–6983.
- 6) K. Suzuki, H. Yamada, K. Sato, K. Watanabe, H. Hisamoto, Y. Tobe and K. Kobiro, *Anal. Chem.*, 1993,

- 65, 3404–3410.
- 7) H. Sugihara, T. Okada and K. Hiratani, *Anal. Sci.*, 1993, **9**, 593–597.
- 8) G. D. Christian, *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 1996, **14**, 899–908.
- 9) H. Sun and M. Tabata, *Talanta*, 1999, **49**, 603–610.
- 10) K. Koyanagi and M. Tabata, *Bunseki Kagaku*, 2002, **51**, 803–807.
- 11) A. Caballero, R. Tormos, A. Espinosa, M. D. Velasco, A. Tarraga, M. A. Miranda and P. Molina, *Org. Lett.*, 2004, **24**, 4599–4602.
- 12) D. Citterio, J. Takeda, M. Kosugi, H. Hisamoto, S. Sasaki, H. Komatsu and K. Suzuki, *Anal. Chem.*, 2007, **79**, 1237–1242.
- 13) G. Kaur, A. Singh, P. Venugopalan, N. Kaur and N. Singh, *RSC Adv.*, 2016, **6**, 1792–1799.
- 14) H. Piotrowski, G. Hilt, A. Schulz, P. Mayer, K. Polborn and K. Severin, *Chem. Eur. J.*, 2001, **7**, 3196–3208.
- 15) K. Severin, *Coord. Chem. Rev.*, 2003, **245**, 3–10.
- 16) K. Severin, *Chem. Commun.*, 2006, 3859–3867.
- 17) S. Katsuta, Y. Iwabe, Y. Kato, Y. Kudo and Y. Takeda, *Inorg. Chim. Acta*, 2008, **361**, 103–108.
- 18) S. Katsuta, T. Imoto, Y. Kudo and Y. Takeda, *Anal. Sci.*, 2008, **24**, 1215–1217.
- 19) S. Katsuta, H. Nomura, T. Egashira, T. Imoto, Y. Kudo and Y. Takeda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2011, **84**, 259–265.
- 20) S. Katsuta, H. Nomura, T. Egashira, N. Kanaya and Y. Kudo, *New J. Chem.*, 2013, **37**, 3634–3639.
- 21) S. Katsuta, Y. Saito and S. Takahashi, submitted for publication.
- 22) JIS K 2510, 潤滑油さび止め性能試験方法, 1980.
- 23) M. Suenaga, *J. Comput. Chem., Jpn.*, 2005, **4**, 25–32.
- 24) D. Radziuk and H. Mohwald, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, **18**, 21–46.

Development of a Simple Method for Determination of Lithium Ions Using Metallohost Compounds

Shoichi Katsuta

Graduate School of Science, Chiba University

Summary

In recent years, lithium has attracted much attention as the material used for secondary batteries, and the demand increases rapidly. At present, lithium is mainly extracted from natural saline water such as salt lake, but seawater is also expected as a future extraction source. Relatedly, the determination of lithium in saline water is important. But it is generally difficult because saline water contains high concentration of sodium. We recently synthesized a macrocyclic metallohost, $[\{\text{Ru}(\text{DMA})(\text{pyO}_2)\}_3]$, which captures Li^+ with high selectivity. In addition, an extraction-spectrophotometric method using this metallohost for the determination of Li^+ in saline water was developed. However, this method has problems that it uses a flammable and harmful organic solvent and that the extraction of Li^+ is very slow. In this study, we prepared a solid-phase extractant by immobilizing the metallohost on a porous polymer resin and aimed at development of a simple and safe method for the separation and determination of Li^+ .

A HP2MG resin was added to an EtOH solution of the metallohost, and the solvent was evaporated to prepare the solid-phase extractant. In a centrifuge tube, an aqueous solution of Li picrate ($\text{Li}[\text{pic}]$) or Na picrate ($\text{Na}[\text{pic}]$) was placed together with the extractant, and the tube was shaken at a constant temperature. The metal ion in the aqueous phase was determined by flame photometry to evaluate the extraction percentage.

When the extraction was conducted at 50 °C, Li^+ was quantitatively extracted by 15 min shaking. The shaking time is much shorter than that required for the solvent extraction of Li^+ with the metallohost and picrate (8 h). On the other hand, the extractability of Na^+ decreased with an increase of the shaking time. From the results, we fixed the extraction temperature of 50 °C and the shaking time of 30 min, which were suitable for quantitative extraction of Li^+ and separation of Li^+ and Na^+ . After the extraction, the resin was washed with water and Li^+ was eluted from the resin with MeOH. Applying this method to artificial seawater, the molar concentration ratio of Na^+/Li^+ was decreased from 20,000 in the seawater to 700 in the eluent. By flame photometric analysis of the eluent, the Li^+ concentration in the seawater can be accurately determined.