

アミン性溶液による種々の金属の陽イオン 交換クロマトグラフ

重 富 康 正・小 松 安 知

1. 緒 言

溶離液として種々のアミン塩溶液を用いた金属のイオン交換分離については、すでに多数の報告^{1)~3)}がある。

またアンモニア性緩衝溶液によるイオン交換分離についてもすでに報告^{4)~6)}されている。

著者らもアミン性緩衝溶液によるイオン交換分離に興味を持ち、種々のアミン塩、アミン緩衝溶液によるイオン交換クロマトグラフ分離の検討をおこなった。また特にマグネシウムと亜鉛の塩化アンモニウム溶液中、塩化アンモニウム、アンモニア緩衝溶液中でのイオン交換熱、イオン交換速度を測定し、分離との関係について基礎的検討をおこなった。これらの結果について報告する。

2. 実 験

2.1 イオン交換カラム

溶出曲線の作成には内径 1.8cm、長さ 20cm の円筒型カラムに 50~100メッシュの Dowex 50w × 4 アミン型樹脂 20 ml をつめたカラムが使用された。またカラムの上部には 100 ml の分液ポートが接続され、溶離液は分液ポートより 1ml/min の速度で流された。また溶出液は 5ml または 10ml のフラクションに分取され、キレート滴定、または比色法により濃度が決められ、溶出曲線が作成された。

2.2 イオンの樹脂から溶液中への拡散速度の測定⁷⁾

イオン交換速度の測定は (1), (2) 式によっておこなった。

$$\frac{[B]_t}{[B]_\infty} = 1.08\sqrt{\frac{bt}{\pi}} \quad (1)$$

$$b = \frac{\pi_2 D_r}{r^2} \quad (2)$$

式中 $[B]_\infty$ はたとえばマグネシウムイオンの 1M 塩化アンモニウム溶液への拡散速度の測定の場合、あらかじめマグネシウム型とした樹脂 5 ml を 1M 塩化アンモニウム溶液 200 ml 中に投入する。マグネシウムとアンモニウムイオンとの間にイオン交換がおこり平衡に達する。平衡に到達後の水溶液中のマグネシウムの濃度が $[B]_\infty$ である。時間 t における水溶液中のマグネシウムの濃度が $[B]_t$ である。各時間 t における $[B]_t/[B]_\infty$ を計算し、 \sqrt{t} に対し図示し、勾配より \sqrt{b} を求める。 \sqrt{b} より b を計算し、 b と樹脂の半径 $r=0.0112\text{cm}$ を (2) 式に代入し、イオンの拡散速度を計算する。また、亜鉛の塩化アンモニウム、アンモニア緩衝溶液への拡

散速度も同様にして計算した。

2.3 分布係数および交換量の測定⁸⁾

たとえば 1M 塩化アンモニウム溶液中でのマグネシウムのイオン交換樹脂への分布係数を測定する場合、三角フラスコに塩化アンモニウムで 1M、塩化マグネシウムで 0.1M となるよう調製した溶液 100ml を取り、30°C に保った恒温槽に浸す。三角フラスコに、濾紙でよくふいたアンモニウム型樹脂 2ml を投入し、激しくかきまぜ、交換平衡に達せしめる。平衡到達後の溶液中のマグネシウムの濃度を測定し、分布係数をもとめる。分布係数より樹脂 0.1 ml あたりのマグネシウムの平衡交換量を計算した。他の場合についても同様の実験をおこなった。

2.4 イオン交換熱の測定⁹⁾

イオン交換熱の測定に使用した装置は、日本電子製 JRC-1 型自動液体クロマトグラフで、そのブロックダイヤグラムは前報⁹⁾ に示した。溶液は定流量ポンプにより参照カラムから試料注入口を経て、直接検出カラムに流れるようセットした。参照カラム、検出カラムには 100~200メッシュのガラスビーズにはさんで正確に 0.1 ml のアンモニア型イオン交換樹脂がつめられている。また、検出カラム内には、直径 0.145mm、長さ 16.0cm 比抵抗 1.028Ω の白金線が封入され、電池により適当なジュール熱を発生させ得るよう工夫されている。

熱測定をおこなう場合、たとえばマグネシウムとアンモニウムイオンのイオン交換熱を測定する場合、参照カラム、検出カラムに 0.1 ml のアンモニウム型樹脂をつめ定流量ポンプで参照カラム、検出カラムに一定流速 0.36 ml/min で水を派す。十分水を流し、記録計にノイズがあらわれなくなってから検出カラム内に封入した白金線を用いてジュール熱を発生させ、その熱変化を記録する。次に参照カラムに 1M 塩化アンモニウム溶液を流しつつ、バルブの切換えによって検出カラムには塩化マグネシウムを含む 1M 塩化アンモニウム混合溶液を十分流す。このマグネシウムを含む 1M 塩化アンモニウム溶液は、分布係数を測定した場合の平衡到達後の残液を実際には、用いた。この場合、マグネシウムイオンと樹脂中のアンモニウムとの間に、イオン交換がおこり、その熱によるピークが描かれる。溶液中のマグネシウムと樹脂中のマグネシウムが平衡に達したところで発熱はおわり、ピークは消える。この時得られたピークの面積とジュール熱によるピーク面積を比較し、樹脂 0.1 ml あたりのイオン交換熱を求める。また、分布係数より計算した交換量を参照して、モル交換熱を求めた。

他のイオン交換熱も同様にして求めた。

2.5 カラム法による分布係数の測定^{9), 10)}

カラム法で分布係数を測定する場合、次の式が成り立つことが知られている。

$$K'_d = \frac{V_m}{A \cdot L} - \alpha$$

式中 K'_d は容量分布係数で A はカラム断面積、 L はカラムの樹脂柱の長さ、 V_m は溶離液中に分離しようとする物質の最高濃度帯があらわれるに必要な溶離液の量で、 α はカラムの間隙容量である。 A 、 L 、 α は実測し、 V_m は溶出曲線より求める。

3. 結果と考察

3.1 アンモニウム塩溶液による種々の金属の溶出

3.1.1 塩化アンモニウム溶液による種々の金属の溶出¹⁾溶離液として、1M 塩化アンモニウム溶液を用い、種々の金属イオンを溶出させた場合の溶出曲線を図1に示した。図からあきらかなように、水銀[II]、カドミウム[II]は最初の20mlの溶離液の中に全て含まれており極めて容易に溶出することがわかった。また、マグネシウム、ニッケル、マンガン、コバルト等の金属は保持容量が50~150mlの間にあり、カルシウム、ストロンチウム、バリウムのアルカリ土類金属は溶出が著しく、おくれることがわかった。このことは、水銀、カドミウムはハロゲン配位錯体が極めて安定で、1M

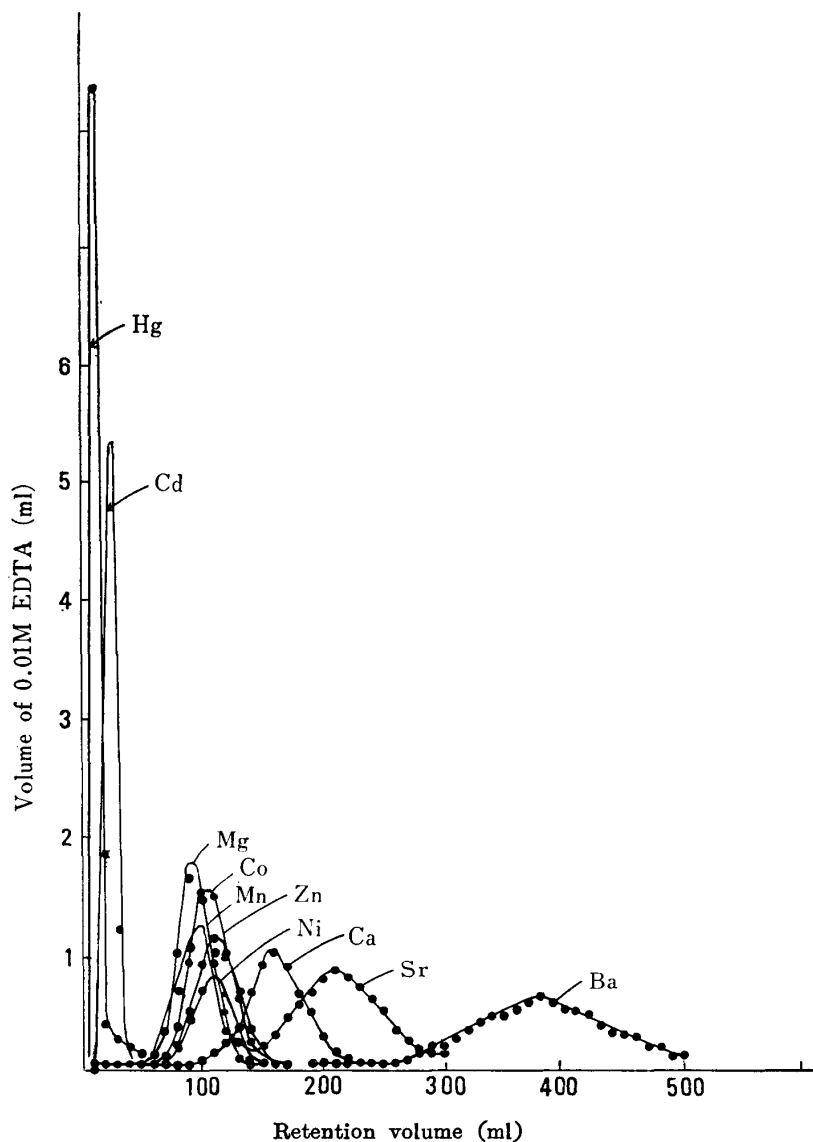


Fig. 1 Elution curves of various metal ions by 1M NH_4Cl . soln

塩化アンモニウム溶液中でほとんど、 $[\text{HgCl}_2]^-$ $[\text{CdCl}_2]^-$ の錯体を生成し、陽イオン交換樹脂にほとんど吸着されないためと思われる。また、ニッケル、コバルト等の金属はハロゲン配位錯体の安定度がそれ程大きくないので、1M 塩化アンモニウム溶液中では水銀、カドミウム等のようにヌルチャージ、または陰イオン性の高次ハロゲン配位錯体は生成していないが、 $[\text{ZnCl}]^+$ 、 $[\text{NiCl}]^+$ 、 $[\text{CoCl}]^+$ 等の低次ハロゲン配位錯体を生成し、交換樹脂に対する吸着が弱くなっているためと思われる。またマグネシウムは $[\text{MgOH}]^+$ 等のヒドロオキシ錯体が生成していることが予想される。これに対し、カルシウム、ストロンチウム、バリウムのアルカリ土類金属はハロゲン配位錯体を生成しないので二価の金属イオンとして存在し、強くイオン交換樹脂に吸着され、

そのため溶出がおくれると思われる。またこの溶出曲線とカラム容量 21.2ml カラムの間隙容量 9.95ml から求めた各金属の陽イオン交換樹脂に対する分布係数を表 1 に示した。表 1 の値から塩化アンモニウム溶離液による金属イオンの分離の可能性を検討することができる。

3.1.2 種々のアンモニウム塩溶液によるカドミウムと亜鉛の分離^{12), 13)} 図 1 の溶出曲線, または表 1 の分布係数の値からカドミウムと亜鉛は 1M 塩化アンモニウム溶

Table 1 Distribution coefficient of Various metal ions in 1M ammonium chloride solution.

Metal ion	Kd'
Hg	0
Cd	0.6
Pb	4.2
Mn	4.5
Co	4.75
Zn	4.9
Ni	5.0
Ca	7.5
Sr	10.
Ba	18.5

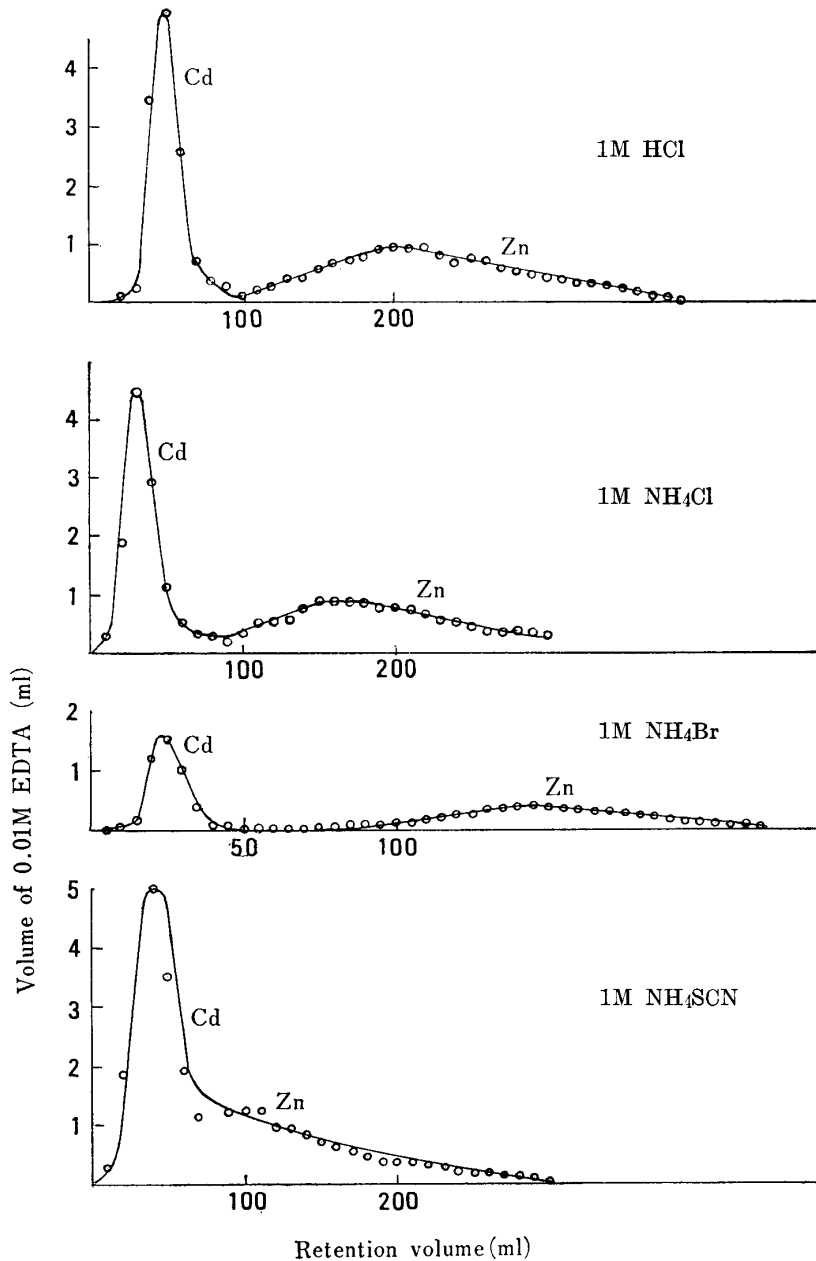


Fig. 2 Elution curves of cadmium and zinc.

液を用いたクロマトグラフで分離することが予想される。塩化アンモニウム以外のアンモニウム塩溶液および塩酸を用いたカドミウム、亜鉛の混合溶液の溶出結果を図2に示した。図2からあきらかなように塩酸、塩化アンモニウム、臭化アンモニウム溶液を用いた場合よく分離する。しかし臭化アンモニウムの場合が最も都合がよいことがわかる。これに対してチオシアン化アンモニウムではカドミウムと亜鉛は分離しないことがわかった。これは亜鉛のチオシアン配位錯体は可成り安定で1Mチオシアン化アンモニウム溶液中でヌルチャージまたは陰イオン性の亜鉛錯体が生成しているからと思われる。

3.1.3 塩化アンモニウム、アンモニア緩衝溶液による溶出¹³⁾、1M塩化アンモニウム、1Mアンモニア緩衝溶液によってマグネシウム、カドミウム、亜鉛、銅を溶出させた。その結果、この溶液の中ではカドミウム、亜鉛、銅はアンミン配位錯体 $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_9]^{++}$ 、 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_9]^{++}$ 、 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{++}$ を生成し強く樹脂に吸着されるため溶出がおくれるのに対し、マグネシウムはアンミン配位錯体の安定度が低いためほとんど影響を受けないことがわかった。

そこで塩化アンモニウム、アンモニア系緩衝溶液を用いてのマグネシウムと亜鉛のイオン交換分離が可能であると思われる。実際に1M塩化アンモニウム、1Mアンモニア緩衝溶液を用いて、マグネシウムおよび亜鉛の混合溶液を分離溶出した結果を図4に示したが、よく分離していることがわかる。

3.1.5 マグネシウム、亜鉛イオンの拡散速度の測定¹⁴⁾ イオン交換分離に関する要因として、イオンの拡散交換速度、とくに溶液中への拡散速度とイオン交換熱の差が考えられる。これらの値のうち、まず拡散速度の測定をおこなった。

拡散速度の計算は(1)、(2)式によったが、三角フラスコに1M塩化アンモニウム溶液200mlをとり30°Cに保たれた恒温槽に浸す。次にあらかじめマグネシウム型、または亜鉛型とした樹脂5mlを投入し、激しくかきまぜる。適当な時間経過後の溶液中の金属濃度を表に示した。ただし、濃度は溶液5mlに対する0.01M EDTA溶液の滴定値であらわした。

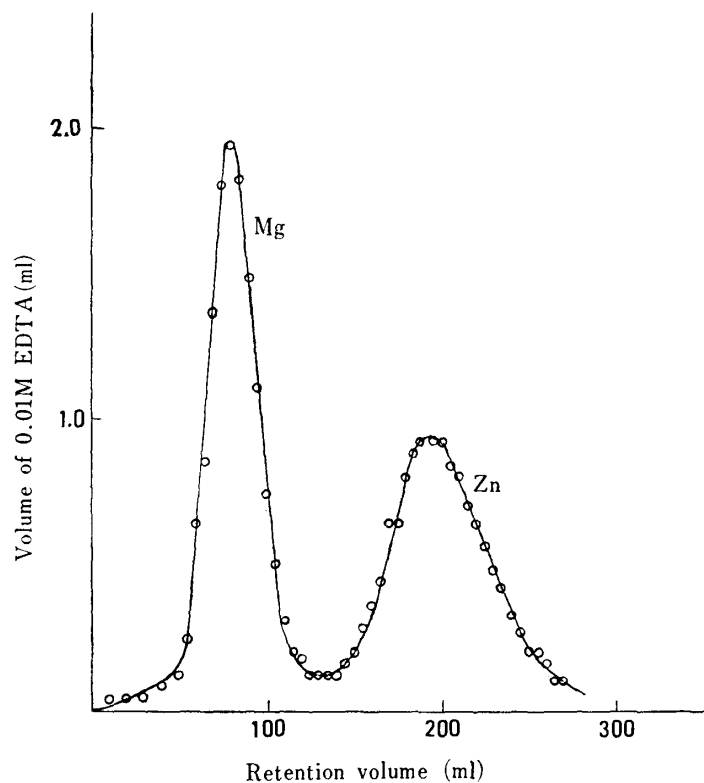


Fig. 3 Separation of magnesium and zinc by 1M ammonia, 1M ammonium chloride effluent.

同様に1M塩化アンモニウム, 1Mアンモニア溶液中でおこなわれた結果を表2, 3に示した。表2, 3の結果を図示し, 曲線の外挿値より $[B]_{\infty}$ をもとめる。各場合の $[B]_{\infty}$ の値を表4に示した。

Table 2 Relation between concentration of metal ion in 1M NH_4Cl soln and passed time

Time (sec)	Concentration of Zn (ml)	Concentration of Mg (ml)
7	1.48	2.31
17	2.97	3.71
27	3.92	4.63
39	4.64	5.25
60	5.36	6.03
600	6.40	6.95
1800	6.48	7.00
2700	6.55	7.02
3600	6.55	7.05

Concentration of metal ion in solution is presented by titration value of 0.01M EDTA standard solution for 5ml of solution.

Table 3 Relation between concentration of metal ion in 1M NH_3 , 1M NH_4Cl and passed time

Time (sec)	Concentration of Zn (ml)	Concentration of Mg (ml)
10	1.87	3.04
20	3.35	4.15
30	4.21	5.02
40	4.70	5.43
60	5.29	6.02
600	6.04	6.90
1800	6.16	6.93
2700	6.19	6.94
3500	6.19	6.94

Concentration of metal ion in solution is presented by titration value of 0.01M EDTA standard solution for 5ml of solution.

Table 4 $[B]_{\infty}$ value

Metal	Media	$[B]_{\infty}$ (ml)
Mg	1M $\cdot \text{NH}_4\text{Cl}$	6.94
Zn	1M $\cdot \text{NH}_4\text{Cl}$	6.19
Mg	1M $\cdot \text{NH}_4\text{Cl}$, 1M NH_3	7.05
Zn	1M $\cdot \text{NH}_4\text{Cl}$, 1M NH_3	6.55

$[B]_{\infty}$ means concentration of metal ion in ion exchange equilibrium and is presented by titration value of 0.01M EDTA standard solution for 5ml of solution

各時間における $[B]_t/[B]_{\infty}$ を計算し, $1.08\sqrt{t}$ に対して図示した結果を図4に示した。図4において, 各プロットは直線となり, その勾配, すなわち \sqrt{b} の値を表5に示した。

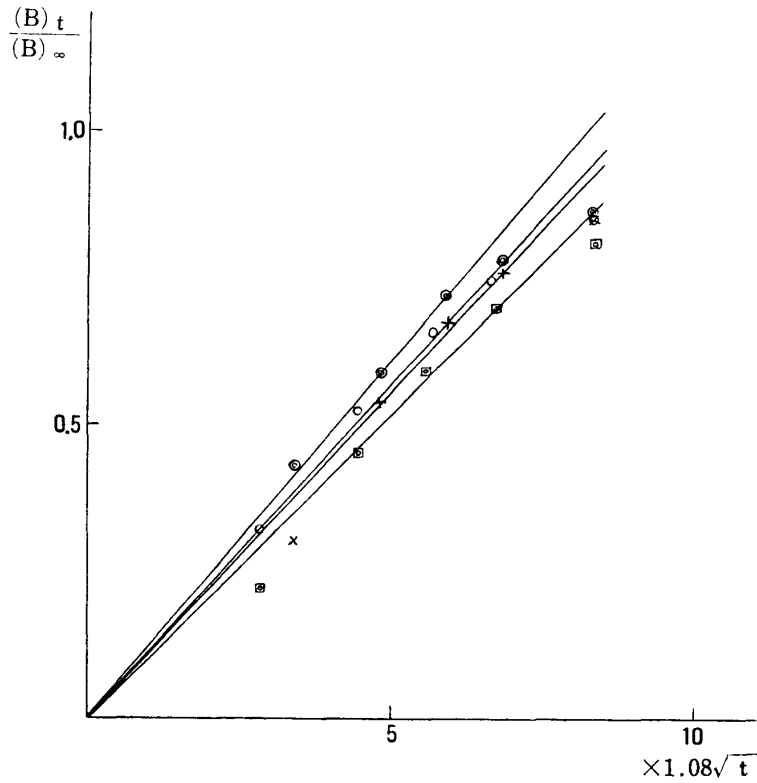


Fig. 4 Detrmination of b value

Table 5 b value of magnesium and zinc in each media

Metal	Media	\sqrt{b}	b
Mg	1M·NH ₄ Cl	0.118	0.0139
Zn	1M·NH ₄ Cl	0.108	0.0116
Mg	1M·NH ₄ Cl, 1M NH ₃	0.114	0.0130
Zn	1M·NH ₄ Cl, 1M NH ₃	0.0975	0.00951

表5のbの値と使用した交換樹脂の半径 0.0112 cm を(2)式に代入し、イオン交換速度 Dr を計算した。その結果を表6に示した。

Table 6 Diffussion coeffiecut, Dr, of magnesium and zinc ion from resin to solution.

Metal	Media	Dr cm ² sec ⁻¹
Mg	1M·NH ₄ Cl	1.755×10 ⁻⁷
Zn	1M·NH ₄ Cl	1.470×10 ⁻⁷
Mg	1M·NH ₄ Cl, 1M·NH ₃	1.638×10 ⁻⁷
Zn	1M·NH ₄ Cl, 1M·NH ₃	1.198×10 ⁻⁷

表6からあきらかなように、マグネシウムでは、1 M 塩化アンモニウム溶液と、1 M 塩化アンモニウム、1 M アンモニア溶液中での差は、0.117×10⁻⁷ であるのに対して、亜鉛では 0.272×10⁻⁷でその差が比較的大きく、緩衝液中への亜鉛の脱着は、かなりおくれる傾向を示している。

このことが、溶出の差に影響しているのではないかとと思われる。

3.1.6 マグネシウム，亜鉛のイオン交換熱の測定

3.1.6.1 分布係数の測定 三角フラスコに塩化マグネシウムの固体を1M塩化アンモニウム溶液にとかし，最終濃度が塩化マグネシウムで0.1M，塩化アンモニウムで1Mとなるよう溶液を調製した。他の場合についても同様に金属塩溶液を調製した。この溶液100mlにアンモニア型樹脂2mlを投入し，30°Cに保った恒温槽中に浸し激しくかきまぜ，イオン交換平衡に達せしめる。平衡到達後，溶液中の金属を分析し計算した分布係数を表7に示した。

Tabl 7 Distribution coefficient of magnesium and zinc.

Metal	Media	Concentration before adding resin	Concentration at ion exchange equilibrium	Kd'
Mg	1M·NH ₄ Cl	0.1	0.0918	4.48
Zn	1M·NH ₄ Cl	0.1	0.0947	2.78
Mg	1M·NH ₄ Cl, 1M·NH ₃	0.1	0.0926	4.00
Zn	1M·NH ₄ Cl, 1M·NH ₃	0.1	0.0878	6.91

表からあきらかなように，マグネシウムでは両溶液中での差はわずかであり，アンモニアを含む方がKd値が小さい。これは実際にクロマト溶出の場合でも早く溶出するという結果とよく一致している。これに対し，亜鉛はアンモニアが含まれている方が，分布係数が2倍となっている。このことは，クロマトグラフの場合も著しく溶出が遅れるという結果とよく一致している。

3.1.6.2 ジュール熱によるサーモグラム¹⁵⁾ マグネシウムおよび亜鉛のイオン交換熱を測定する目的で，まず検出カラム内で発生さ

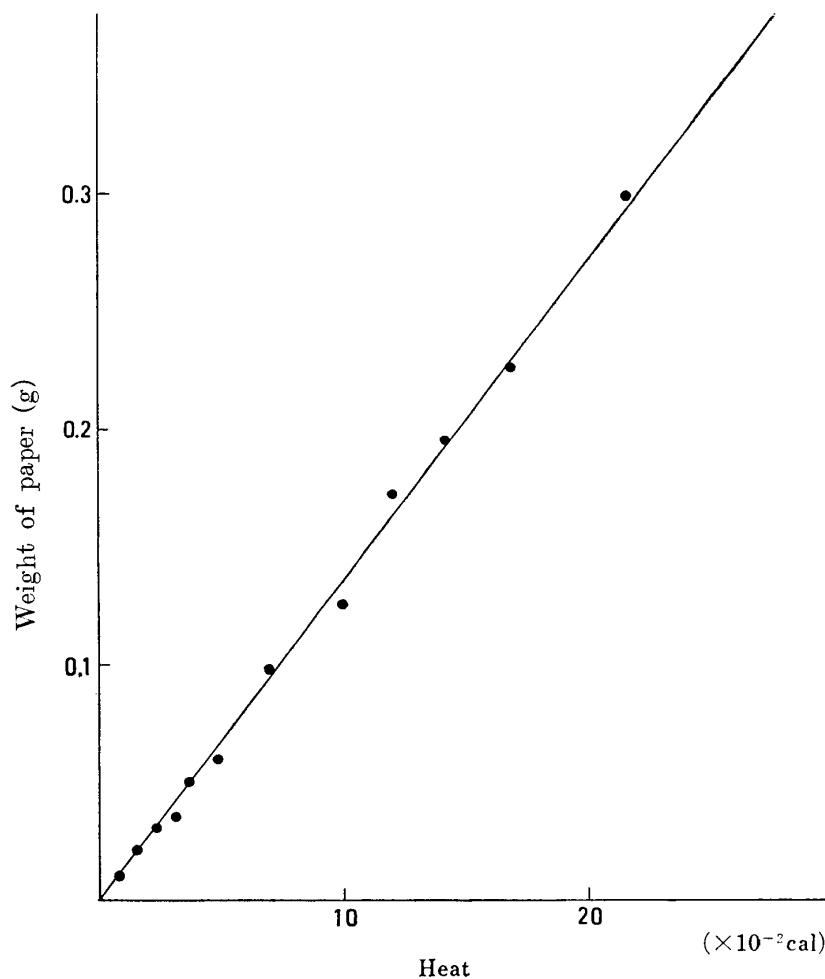


Fig. 5 Relation between Joule energy and weight of paper

せたジュール熱とそれによるサーモグラムの面積との関係を求めた。たとえば最初のサーモグラムは 20 mA で30秒流した場合で、この場合発生した熱は次の式をもちいて計算できる。

$$Q = \frac{1}{J} \cdot I^2 RT$$

ここで、Jはジュール定数、4.18で、Iは電流(0.02A)、T時間(30秒)、を代入し $2.944 \times 10^{-3} \text{cal}$ となる。以下発生した熱量とサーモグラムの面積との間の関係を図5に示した。図5からあきらかなように、発生した熱量とサーモグラムの面積との間には、よい直線関係があることを示している。またこのジュール熱によるサーモグラムは、実際に測定するイオン交換熱によるサーモグラムと、型および大きさが、ほぼ同じとなるよう、通電する場合の電流、電圧および時間が工夫されている。

3.1.6.3 イオン交換熱の測定 参照カラムに 1M 塩化アンモニウム溶液を流しつつ、検出カラムに分布係数の測定に用いた残液、たとえばマグネシウムで 0.0918 M の 1M 塩化アンモニウム溶液を流した。この場合、発熱がやんだ段階でもなお塩化マグネシウム溶液が検出カラムを流れていなければならない。発熱がやみサーモグラムがベースラインを走り始めたところでバルブを切り換え、検出カラムに金属塩を含まない参照カラムを流れている溶液を流す。検出カラム内で脱イオン交換反応がおこり、これによる逆のサーモグラムがあらわれる。これら各場合のサーモグラムの面積をもとめ、図5より求めた吸着過程の発熱量を表8に示した。ただし脱着過程については、ほぼ同じ値で符号が反対であった。

Table 8 Ion exchange energy of magnesium and zinc per 0.1ml resin.

Metal	Media	Area (g)	quantity of energy (cal)
Mg	1M·NH ₄ Cl	0.1315	3.21×10^{-2}
Zn	1M·NH ₄ Cl	0.3132	7.72×10^{-2}
Mg	1M·NH ₄ Cl, 1M·NH ₃	0.1155	2.90×10^{-2}
Zn	1M·NH ₄ Cl, 1M·NH ₃	0.3650	9.00×10^{-2}

表8に示された交換熱と表7の分布係数より求めた樹脂 0.1 ml あたりの平衡交換量から、モル交換熱を計算した。その結果を表9に示した。

Table 9 Mole ion exchange energy of magnesium and zinc

Metal	Media	Ion exchange quantity per 0.1ml resin (mole)	Mole ion exchange energy (cal)
Mg	1M·NH ₄ Cl	4.1×10^{-5}	-797
Zn	1M·NH ₄ Cl	2.65×10^{-5}	2913
Mg	1M·NH ₄ Cl, 1M·NH ₃	3.7×10^{-5}	-783
Zn	1M·NH ₄ Cl, 1M·NH ₃	6.1×10^{-5}	1491

表 からあきらかなように、マグネシウムと亜鉛ではかなり差が認められる。このことから考えると、イオン交換熱の差が分離の要因となるとすれば、1M 塩化アンモニウム溶液を溶離液としてもマグネシウムと亜鉛は分離しなければならなくなる。しかしここで測定したイオン交換熱はみかけ上のもので、マグネシウム、亜鉛はこれら溶液中において・ Mg^{2+} 、 Zn^{2+} のような簡単なイオンとして存在するのではなく、複雑な錯イオンを形成し、イオン交換以外に錯形成反応を含む複雑な反応による熱が加わり、みかけ上の交換熱をあたえるものと考えられる。したがって、みかけ上のイオン交換熱の差が直接分離の可能性を示さないことがわかった。

3.2 エチレンジアミン性溶液による種々の金属の溶出

3.2.1 エチレンジアミン2塩酸塩溶液による溶出¹⁶⁾、溶離液としてエチレンジアミン性溶液を用いた場合、塩化アンモニウム塩溶液を用いた場合とほぼ同様の挙動をとることが予想される。これらのことを調べる目的で1M en. 2HCl、0.5M en. 2HCl 溶液を作成し、これを用いた種々の金属の溶出曲線を図6、7に示した。しかし図からあきらかなようにエチレンジアミン2塩酸塩

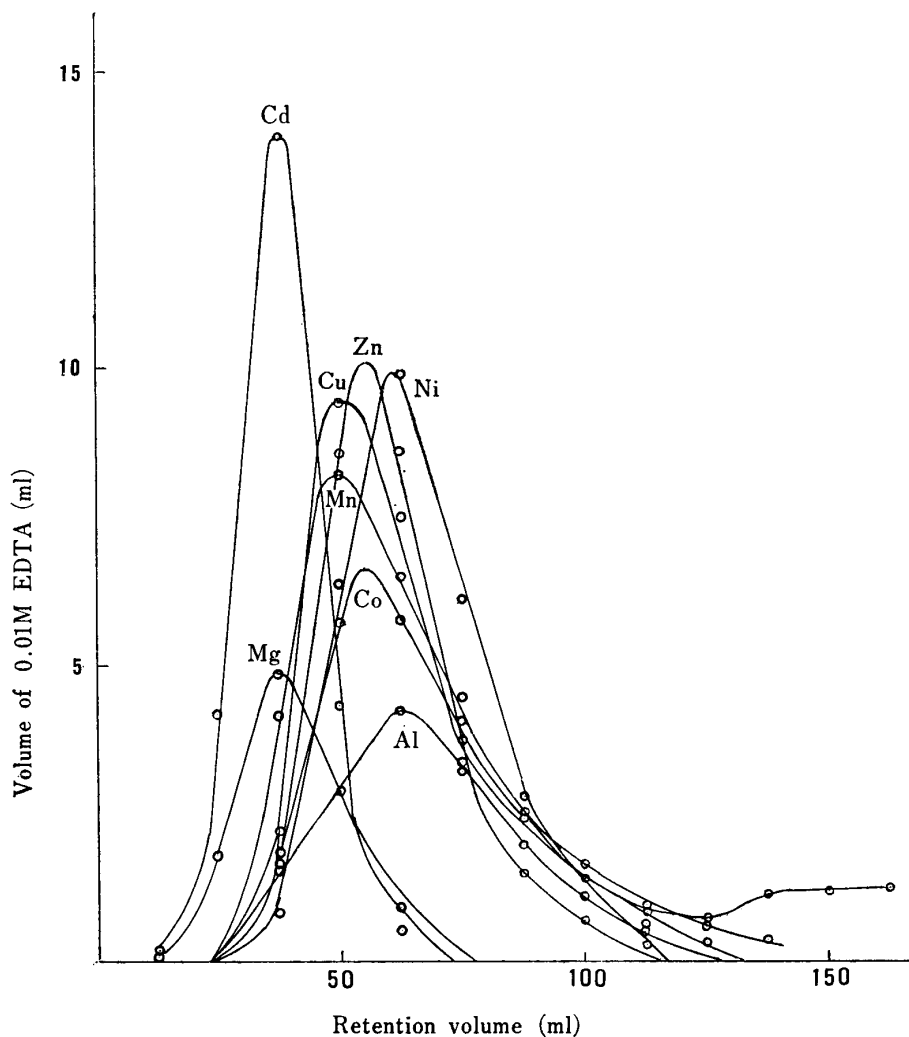


Fig. 6 Elution curves using 0.5M en. 2HCl solution

Fig. 7-1 Elution curves using 1M en. HCl solution

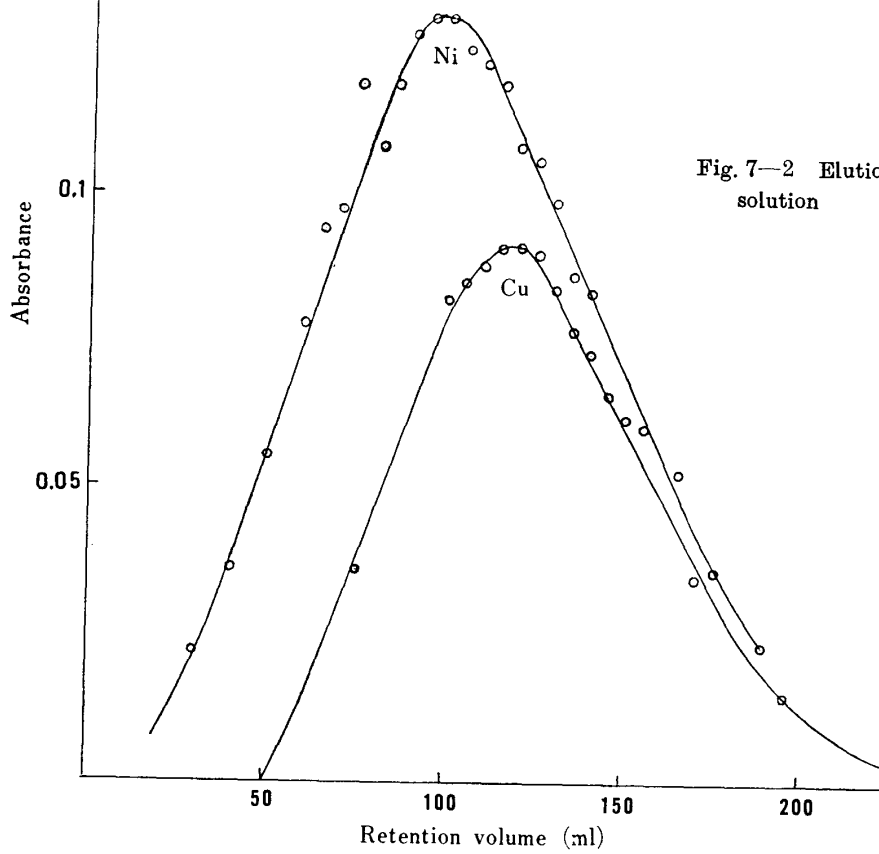
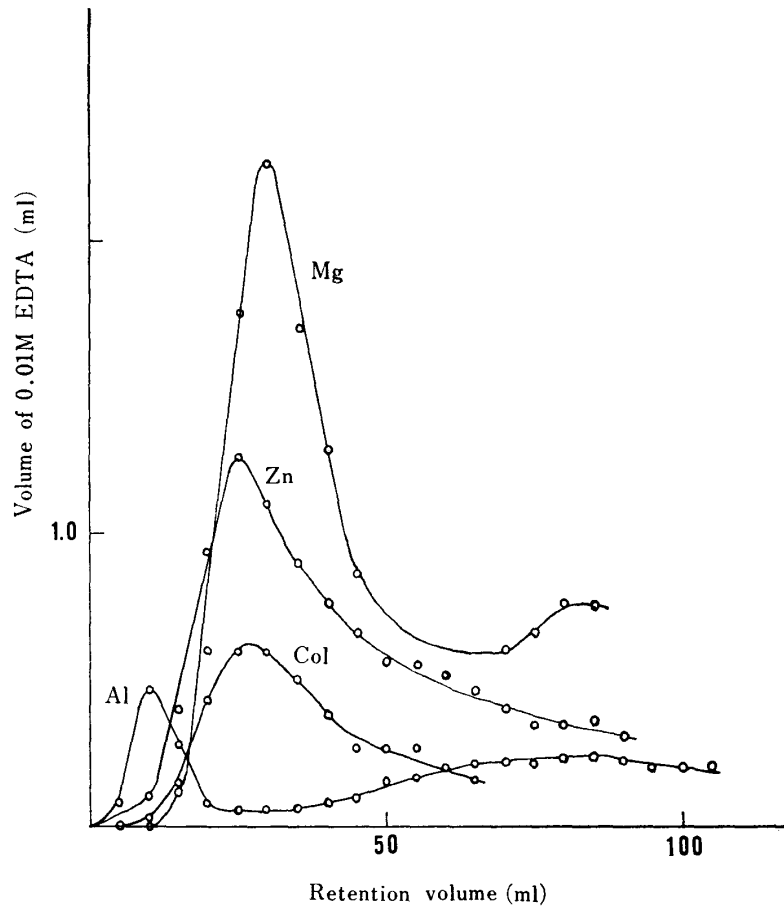


Fig. 7-2 Elution curves using 1M en. HCl solution

Fig. 8-1 Elution curves using 1M en, 2HCl solution

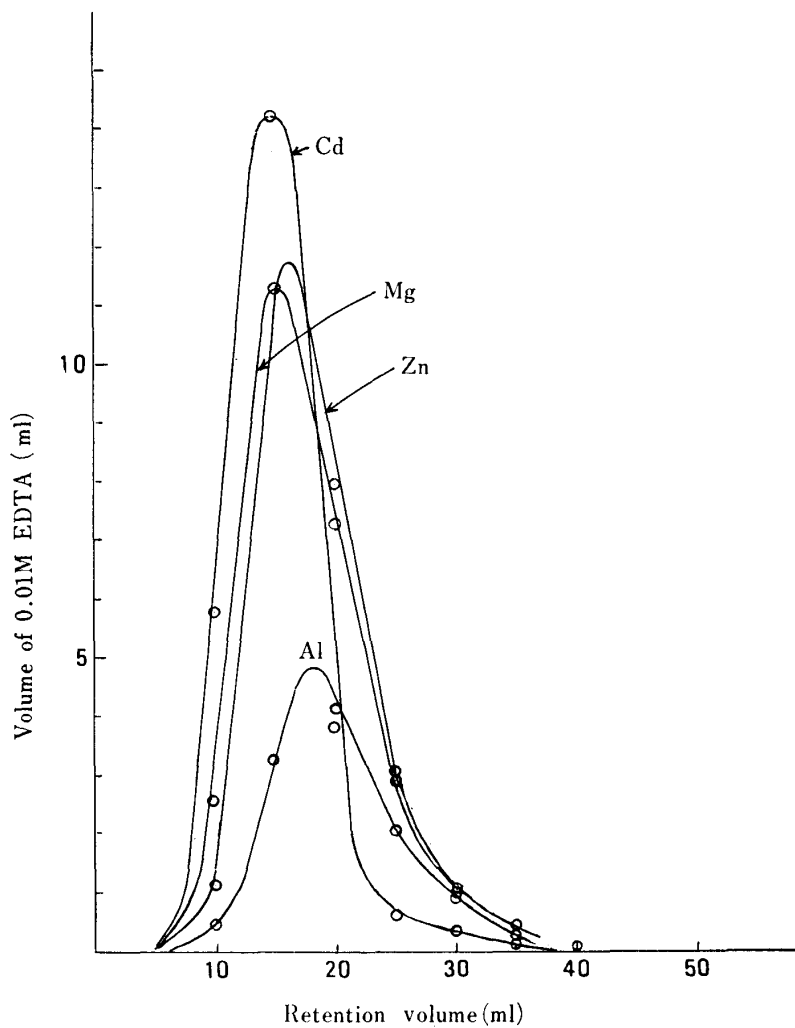
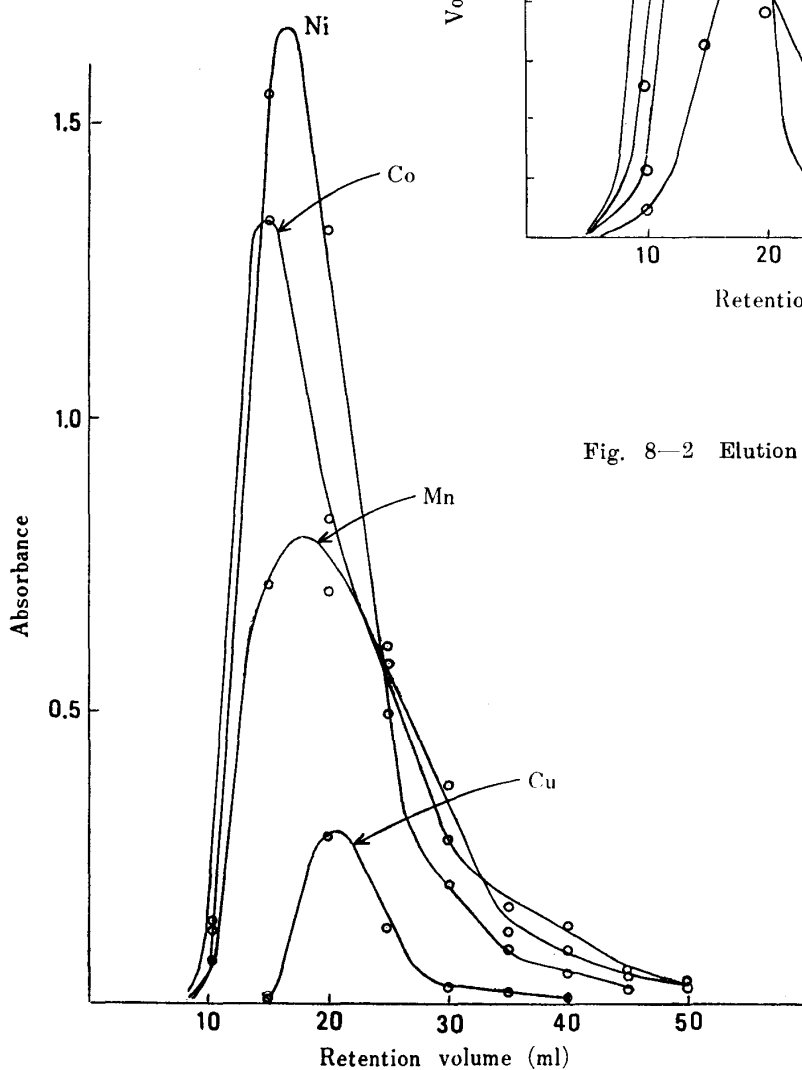


Fig. 8-2 Elution curves using 1M en, 2HCl solution

溶液を溶離液とした場合、塩化アンモニウム溶液に比し、どの金属も著しく早く溶出することがわかる。

3.2.2 エチレンジアミン-塩酸塩溶液による種々の金属の溶出

図8に 1M en. HCl 溶液によるマグネシウム、亜鉛、カドミウム、アルミニウム等の溶出曲線を示した。図からあきらかなように en. 2HCl にくらべ溶出は少しおくれるが、これら金属は、かなり早い時期に溶出することがわかる。これはこれら金属のエチレンジアミン配位錯体があまり安定でなく、エチレンジアミンの影響を余り受けないためと思われる。しかし銅はこのグラフには示さなかったが保持容量 200ml 以後に溶出し、エチレンジアミン錯体が極めて安定で $[\text{Cu en}_2]^{2+}$ を生成し、しっかり樹脂に吸着されるということを示している。これらの結果を利用し、1M en. HCl 溶液によってマグネシウムと銅をイオン交換クロマトによって分離した結果を図9に示した。図からあきらかなように、よく分離していることがわかる。

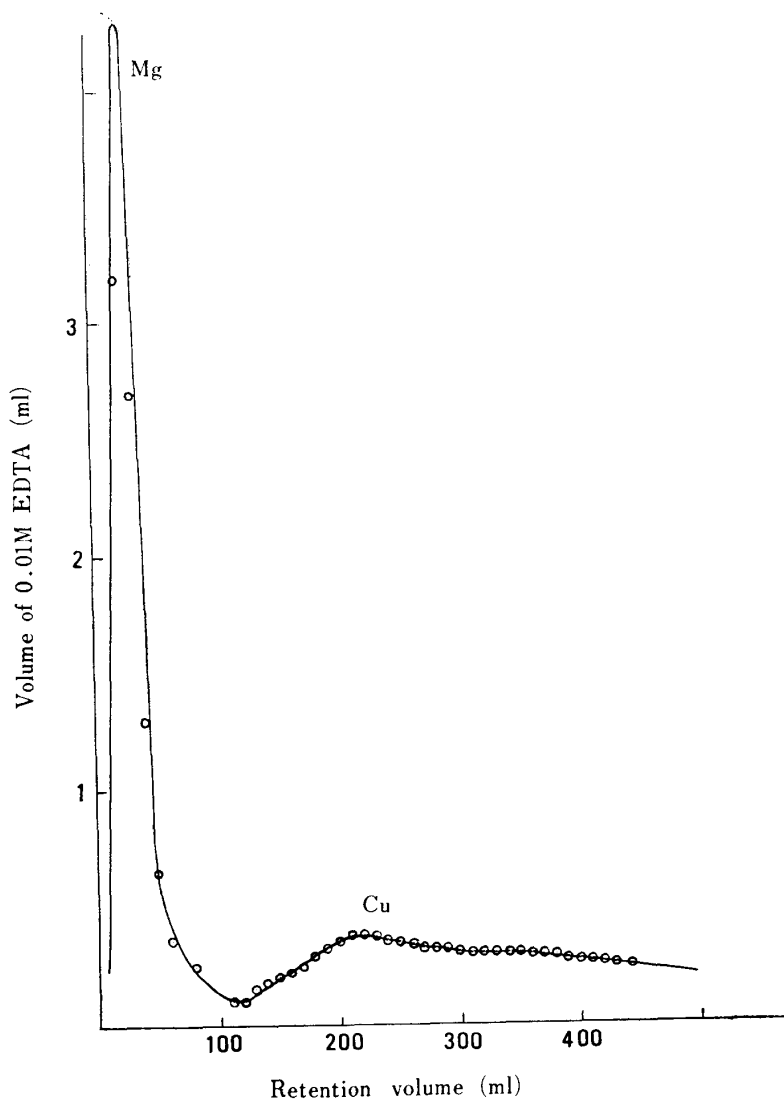


Fig. 9 Separation of magnesium and copper using 1M en. HCl effluent

参 考 文 献

1. F. H. Spedding, and J. L. Dye J. Amer. Chem. Soc. 72, 5350 (1950).
2. L. Baker etc, J. Amer. Chem. Soc. 72, 2374 (1950).
3. J. S. Fritz and S. K. Karakher Anal. Chem. 32, 957 (1960).
4. H. Teicher and L. Golden Anal. Chem. 23, 130 (1951).
5. W. Brown and W. Rieman J. Amer. Chem. Soc. 74, 1278 (1952).
6. 本田雅健 分析化学 3, 132 (1954).
7. Inczedy, Analytical Application of Ion Exchangers. Per Gamon Press Oxford 1962, p.124.
8. 同 上 p.128
9. 重富康正 岡山理大紀要 6, 77 (1970).
10. 重富康正, 松浦豊昌, 秋濟政幸, 田中久憲 分析化学 318, 1447 (1969).
11. 丸山健司 卒論未発表 (1970).
12. 小嶋健博 卒論未発表 (1971).
13. 北村美登里 卒論未発表 (1971).
14. 玉井祐治 卒論未発表 (1970).
15. 山重 隆 卒論未発表 (1970).
16. 津森 信 卒論未発表 (1970).