

退官記念講演

UDC 541.183.12:543.544
66.081.31

イオン交換とその関連分離法に関する研究

Studies on Ion Exchange and its Related Separation Processes

山辺 武郎*

Takeo YAMABE

本報は筆者の約30年にわたる研究において得られた業績を業績目録とともに示したものである。筆者は初めイオン交換の研究を行ったが、研究対象であるイオン交換樹脂などは、物質の分離に用いられる材料であり、したがって関連分離法として膜法及び液体クロマトグラフィーについて多くの研究を行った。中でもイオン交換膜電気透析における濃度分極現象の研究、混合カラムイオン交換クロマトグラフィーに関する研究において顕著な成果を挙げることができたと確信している。

はじめに

本報は筆者の約30年にわたる研究において得られた業績を業績目録とともに示したものである。筆者は初め無機交換体であるゼオライト、ついで有機交換体であるイオン交換樹脂における基礎的性質と応用の研究を行った。これらはいわゆる粒状のイオン交換樹脂(厳密にはイオン交換体というべきであるが、特別の場合を除きイオン交換樹脂で代表させることとする)であるが、ついで膜状のイオン交換樹脂であるイオン交換膜の研究を行った。これらはいずれも物質の分離に用いられる材料で、その研究は厳密には化学のどの分野にも属さないものである。そこで筆者はこれらの研究を“分離化学(separation Chemistry)”と命名し、すでに“無機分離化学”(177)**なる成書を出版した。以後分離化学としての研究分野をさらに広げ、膜法としてイオン交換膜法の外に逆浸透法の研究を行い、液体クロマトグラフィーとしてイオン交換クロマトグラフィーの外に、狭義の液体クロマトグラフィーである分配・吸着クロマトグラフィーの研究も行って今日に至っている。膜法と液体クロマトグラフィーは分離化学の大きな分野に属し、筆者の研究はイオン交換の分野とともに、この方面にも十分な貢献をなしたと思っている。以下第1章「イオン交換とその関連現象に関する研究」、第2章「膜法に関する研究」、第3章「液体クロマトグラフィーの研究」の順に簡単に研究成果を述べることにする。

1. イオン交換とその関連現象に関する研究

イオン交換の研究で最も成果のあったのは、イオン交換平衡すなわちイオン交換の選択性の研究である。しかしイオン交換樹脂およびイオン交換膜を通して新しい係数 k_i を導入したこと [174] は重要な成果で、もちろんイオン交換の選択性を考慮する点においても重要なものとなった。

 k_i は式(1)で示される、

$$k_i = \frac{\bar{C}_R}{C_S} \quad (1)$$

ここに \bar{C}_R はイオン交換樹脂の固定イオン濃度、 C_S は外部溶液全濃度である。 $k_i \rightarrow \infty$ のときにイオン交換樹脂は理想的なイオン交換体となる [69]。たとえばイオン交換膜の場合 $k_i \rightarrow \infty$ のとき対立イオンの輸率は1となり、理想的なイオン交換膜となる [71, 123]。

(1) イオン交換におけるイオンの選択性に関する研究

1) “分配比”を用いる方法 “分配比”は当時筆者が呼んでいた名称で、この名称は最近別の意味に用いられている。その後同じ係数を液体クロマトグラフィーの専門家が容量係数(capacity factor)と呼んでいる。イオンAの分配比 P_A は

$$P_A = \frac{\text{樹脂相のAの量}}{\text{溶液相のAの量}} \quad (2)$$

式(2)で表わされ、溶液相と樹脂相の容積比を示す L をパラメーターとすると、 L 一定のときイオンA、Bのイオン交換の選択性を示す P_A 、 P_B の間に式(3)が成立

$$P_B = K \cdot P_A^n \quad (3)$$

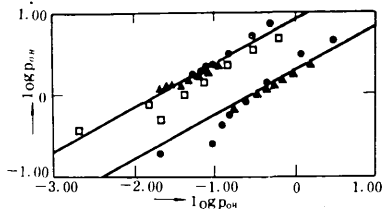
する、ここに K 、 n は定数である [1, 10]。

まず Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 、 K^+ 、 NH_4^+ と Na^+ との平衡が検討され、 $K^+ - Na^+$ のような等原子価の平衡では式(3)は L に無関係、 $Mg^{2+} - Na^+$ のような異原子価の平衡では L が大になると多価のイオンの P (この場合は P_{Mg}) が大となった [1]。さらに $P_{Mg} - P_{Na}$ 、 $P_{Ca} - P_{Na}$ の平衡式を用い、海水と平衡する陽イオン交換樹脂中に Na^+ は交換容量の約半分程含まれることを計算により求めた [59]。ついで SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 HCO_3^- と Cl^- [2]、 $H^+ - Na^+$ [3]、 $OH^- - Cl^-$ [4]、 Ca^{2+} と Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Al^{3+} [5]、 $BO_2^- - Cl^-$ [6] の平衡を検討し、さらにこの方法と他の方法との比較も行った [7]。

図1は $OH^- - Cl^-$ の平衡を示したものの [10] で、 L が変わっても一定の対数直線関係が P_{OH} と P_{Cl} との間で成立することが分かる。図の上の曲線は Amberlite IRA-400 (I型) を用いたもので、下の曲線は Amberlite IRA-410 (II型) を用いたものであり、前者の

*東京大学生産技術研究所 第4部

**以後 [] により文献番号を示す。



● RCl+OH, L=10, Amberlite IRA-400
 □ ROH+(Cl,OH), L=10, Amberlite IRA-400
 ▲ RCl+OH, L=50, Amberlite IRA-400
 ⊙ ROH+Cl, L=10, Amberlite IRA-410
 △ RCl+OH, L=10, Amberlite IRA-410

図1 P_{Cl} と P_{OH} との関係 (OH-Cl 交換)

樹脂の方が塩基性が大であるので、同じ P_{Cl} に対して P_{OH} が小であることを示している。平衡式は

$$\log P_{OH} = -0.61 + 1.85 \log P_{Cl} \quad (\text{Amberlite IRA-410}) \quad (4)$$

$$\log P_{OH} = -1.64 + 1.85 \log P_{Cl} \quad (\text{Amberlite IRA-400}) \quad (5)$$

式(4), (5)で示される [4], 式(3)の n は理論的には $n = n_B/n_A$ (n_B, n_A はそれぞれ B, A のイオン価) で示されるので, OH^-Cl^- では理論的には $n=1$ のはずであるが, 1.85 と大きい価を示す。陰イオン交換平衡では OH^-Cl^- ($n=2$), $SO_4^{2-}-Cl^-$ ($n=3$) [2] と異常な値を示す場合が多い。

2) その他の方法 その他の方法としてドナン平衡を基礎とした方法 [10, 8, 9], 分配比のような比でなく分率として表わす方法 [11, 12, 13, 63] なども行っており、それぞれ成果を得た。

3) 選択係数を用いる方法 たとえばある金属イオン (M) と Li^+ との選択係数 K_{Li}^M は式 (6) で示される。

$$K_{Li}^M = \frac{\bar{C}_M \cdot C_{Li}^{n_M}}{C_{Li}^{n_M} \cdot \bar{C}_M} \quad (6)$$

ここに C は濃度, n_M は M のイオン価, バー (\bar{C}_M などの) は樹脂相を示す。

K_{Li}^M と M 形と Li 形の樹脂粒の容積比すなわち膨潤度 (V/V_0) との関係では K_{Li}^M と $\log (V/V_0)$ とは直線関係を示し、かつ膨潤度が小になるに従って K_{Li}^M は大なることを認めた [67]。また K_{H}^{Na} の水とメタノール, エタノール, アセトンなどとの混合溶媒による影響は, K_{H}^{Na} は混合溶媒中の有機溶媒が増すにつれて大なるが, ある点で最大となること, またゲル型樹脂は MR 型樹脂より常に K_{H}^{Na} が大であることを確かめた [14, 15]。アミノ酸 (A と略称する) の選択係数 K_{H}^A あるいは K_{OH}^A を中性アミノ酸 [16], 酸性および塩基性アミノ酸 [17] で求め、それぞれ等電点の近くで選択係数が最大なることを認めた。

4) 分離係数を用いる方法 分離係数 S_{Na}^M は式(7)で得られるが、

$$S_{Na}^M = \frac{\bar{C}_M \cdot C_{Na}}{C_{Na} \cdot \bar{C}_M} \quad (7)$$

$$S_{Na}^{Ca} \text{ と } k_t \text{ との関係を求め [68], } C_{Ca}/C_{Na} \text{ を式(8)の} \quad (8)$$

$$\frac{C_{Ca}}{C_{Na}} = r$$

ように表わすと、式(9)のようになることを計算し、

$$S_{Na}^{Ca} = \frac{r}{2} \left\{ \sqrt{1 + 4 \cdot \frac{1+r}{r^2} \cdot k_t \cdot K_{Na}^{Ca}} - 1 \right\} \quad (9)$$

S_{Na}^{Ca} は k_t が大になると大なること、すなわちイオン交換樹脂の固定イオン濃度が大となるかまたは外部溶液全濃度が小となると S_{Na}^{Ca} が大なることを裏付けた。

一般に分離係数などを直接求めることは困難であるが、示差熱分析 (DTA, TGA) を用いると、H 形樹脂は 300℃ 付近で交換基脱離による重量減少があり、その量と交換容量の減少とは直線関係が得られるが、塩形樹脂では重量減少が見られない。したがって重量減少を示す TGA により樹脂中の H^+ 量が算定できて分離係数が得られる [18, 19]。

(2) イオン交換樹脂におけるその他の性質に関する研究

1) イオン交換樹脂の構造の研究 膨潤比すなわち膨潤容積と非膨潤容積との比を求め、これからジピニルベンゼン 8% のときの樹脂の孔径 24 Å を得た [20]。

2) 熱的挙動の研究 イオン交換熱を直接測定し、Na 形と Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} などの 2 価イオンの交換反応は吸熱反応と結論し [21], また種々のイオン形の示差熱曲線を求め、NH₄ 形では脱アンモニアが行われることを認めた [22]。

3) レオロジーの研究 Amberlite IR-120 を湿式粉碎して得たサスペンションの各イオン形における性質を検討し、Na 形では粘弾性を示し、Ba 形ではダイラタンシーを示すことを認めた [23]。

4) 遠心力の効果 イオン交換樹脂粒に塩水を接触させた後、遠心分離にかけると、3,000rpm で間隙水が除かれ、6,000rpm にするとドナン平衡で樹脂に透過した希薄塩水がしぼり出された。これは一種の塩水淡水化である [24, 125, 126]。

5) 界面化学的性質 H 形の陽イオン交換樹脂と OH 形の陰イオン交換樹脂とを純水中で混合すると著しい凝集を示す。これについて種々検討を行い、塩を加えたり水のない非極性溶媒を用いたりすると凝集が起こらないこと、Na 形と Cl 形でも純水中では凝集することを認めた [25, 74]。

凝集に深い関係をもつゼータ電位を流動電位から計算により求めた。Na 形の陽イオン交換樹脂が非常に大きな値を示した。また大きなゼータ電位をもつ陽イオン交換樹脂と陰イオン交換樹脂が強く凝集することを確かめ、塩濃度が大きになるとゼータ電位が小になり、そのため凝集が起こらないと推測した [26]。

6) 触媒作用 酢酸エチルの加水分解について MR

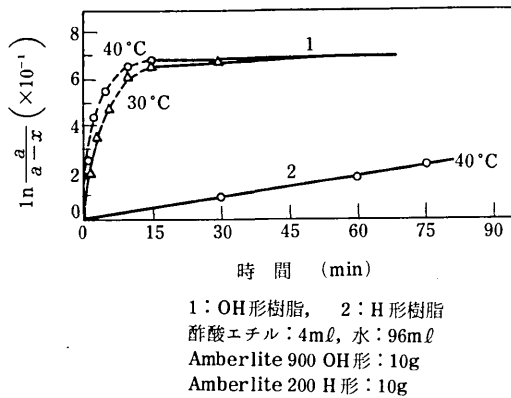


図2 酢酸エチルの加水分解

型樹脂を用い、Amberlite900のOH形、Amberlite 200のH形の触媒作用を検討した。図2に示したように反応速度はOH形樹脂の方がH形樹脂より大である。しかしOH形樹脂は酢酸エチルと直接反応し、式(10)のように

$$\text{ROH} + \text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{R}^+\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \quad (10)$$

樹脂が酢酸形となるため見掛け上反応が止まったようになる [27, 74].

7) ESRの研究 Cu(II)形樹脂のESRを検討し、陽イオン交換樹脂ではスルホン基はCu²⁺の動きが大 [28, 30] であり、また種々のCu(II)錯体の研究も行った [29].

(3) その他のイオン交換体に関する研究

1) ゼオライトの研究 湿式法ゼオライトの製法について検討し [31, 58], 性質についても研究した [32]. ゼオライトの平衡も“分配比”を用いる方法で表わすことができた [33].

2) アパタイトの研究 アパタイト, M₁₀(PO₄)₆X₂ (M=Ca, Sr, Ba, X=OH, F) をNMRにより研究し, Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ は表面積が大 (67m²/g) で, Ba₁₀(PO₄)₆(OH)₂ は表面積が小 (<1m²/g) であった [34].

3) セルロースイオン交換体の研究 種々のCu(II)形陽イオン交換体においてCu²⁺の動きうる順序として, SM-セルロース>P-セルロース>CM-セルロースとなった [35].

4) アルギン酸の研究 アルギン酸の平衡について検討し, Fe³⁺の選択性が大であることを認め [36], またホルマリンによる橋かけを行ってNa形として用い, かつ交換容量を増大させるためにカルボキシメチル化を行った [37].

5) 液状イオン交換体の研究 オクチルナフタレンスルホン酸銅をn-ヘキサンに溶解した液状イオン交換体のESRを検討し, 銅イオンの動きはスルホン型樹脂と同程度であることを認めた [38].

(4) 粒状イオン交換樹脂の応用に関する研究

1) アンモニア・ソーダ法の蒸留廃液の処理 アンモニア・ソーダ法の蒸留廃液 (CaCl₂ 120g/l, NaCl 50g/l) を海水処理した陽イオン交換樹脂で処理し, MgCl₂ を含む溶液を得た [39, 60, 61].

2) 固体の樹脂による溶解 硫酸バリウムをH形樹脂とOH形樹脂の混合樹脂により溶解し, 樹脂は両樹脂の中間の比重の液を加えて分離した [40]. またリン鉱石のH形樹脂による溶解について研究した [41].

3) アルカリの製法 イオン交換樹脂を用いると理論的には海水などから塩 (NaCl) をつくらなくてアルカリをつくることのできる [70]. 樹脂をNa₂SO₄で処理し, NH₄HCO₃を処理するとアルカリが得られる [42]. Na塩をOH形樹脂で処理するとアルカリが得られる. OH形樹脂を得るためにアンモニア水 [43], 銀アンモニア水 [44] を用い, さらに銀アンモニア水再生廃液から銀の回収 [45] の研究を行った. また再生の容易なAmberlite IRA-410を用い, アンモニア水, NH₄HCO₃再生を行った [46].

4) 海水の精製 海水の利用の場合に海水の精製 (Ca²⁺, Mg²⁺, SO₄²⁻などを除くこと) が必要であるので, 樹脂による精製の研究が行われた [62]. 主としてCa²⁺の除去にOH形の弱塩基性陰イオン交換樹脂 [47], HCO₃形のAmberlite IRA-400 [48], 同じく, HCO₃形のAmberlite IRA-410 [49] を用い, さらにSO₄²⁻の除去にAmberlite IRA-410 [50], また (Na, Ca-Cl, SO₄) からCa²⁺, SO₄²⁻の除去にHCO₃形のAmberlite IRA-400による処理などを行った [51].

5) イオン排除 イオン排除を用い, 食塩-ホウ酸の分離を行った [64, 52].

(5) 海水ウランの分離に関する研究

海水にリン酸エステル系界面活性剤を加え, 空気を吹きこむと, 泡沫にウランが多く吸着することを知った [72, 73, 128]. またヒドロキシルアパタイト [53], リン酸塩 [54] によるウランの回収についても検討した.

(6) 物質の熱的挙動に関する研究

ガラスサーミスターを用い, 溶液成分のDTAを行った [55]. この装置を用い炭酸アンモニウムの分解の挙動の研究 [56], 水からのCO₂の除去温度の測定を行った [57].

2. 膜法に関する研究

膜法を基本的に考えると溶質あるいはイオンを透過させる透析法と溶媒とくに水を透過させる浸透法とに大別され, 透析法では電気透析法, 浸透法では逆浸透法が重要であることが考察できる [132, 134]. 膜法がbrackish waterの脱塩に有利なことはよく知られ

たことであるが、電気透析法は安定した技術をもち、かつ1,000~2,000ppmの塩水の脱塩に最適であること、逆浸透法は用いる塩水の濃度範囲が広いこととエネルギー消費量が少ないことがそれぞれ特長であることを考察した [133, 137].

イオン交換膜の研究の初期には膜が市販されず試作する必要があった。筆者は微粉碎したイオン交換樹脂に、結合剤としてポリ塩化ビニル、可塑剤としてジオクチルフタレート、溶剤としてシクロヘキサノンを用い、不均質膜を試作した [176, 65, 85]. この膜は研究上原料のイオン交換樹脂と対応して考察できるので、市販の製品が入手できるまで、主として選択透過性の研究にあてた。筆者のこの方面で最も成果のあった研究はイオン交換膜電気透析における濃度分極現象の研究である。

(1) イオン交換膜における無機イオンの選択透過性に関する研究

1) イオン交換膜における選択透過性の異常性 イオン交換膜における無機イオンの選択透過性はイオン交換の分離係数が大で、かつ無限希釈溶液中の移動度が大きなるものが大といわれており、多くの場合その関係が成り立つ [75] が、筆者は Ba^{2+} がそのいずれもが大であるにもかかわらず式(11)に示す Na^+ との選択透

$$T_{Na}^{Ba} = \frac{J_{Ba} \cdot C_{Na}}{J_{Na} \cdot C_{Ba}} \quad (11)$$

過係数は強酸性樹脂では0.70と小さいことを示した、ここに J_{Ba} , J_{Na} はそれぞれ Ba^{2+} , Na^+ の膜の透過量である [76]. この選択透過性における異常性は案外多数見られるが、とくに Ba^{2+} において顕著であり、その裏付けとしてイオン交換紙電気泳動において Ba^{2+} の強酸性樹脂型イオン交換紙における移動度が非常に小さいこと [117], Ba 形樹脂のサスペンションがダイラタンシーを示すこと [23] などがあげられる。

2) 陽イオンの選択透過性 一般の陽イオンの選択透過性は $H^+ > K^+ > NH_4^+ > Ca^{2+} > Mg^{2+} > Na^+$ [75] であるが、 $Ca^{2+}-Na^+$ では弱酸性樹脂がイオン交換の選択性が大であるにもかかわらず T_{Na}^{Ca} はあまり大きくないこと [77], また他の交換基 (イミノ二酢酸基など) でもあまり大でないこと [78], またアルギン酸膜への透過性も $H^+ > Cu^{2+} > Al^{3+} > Fe^{3+}$ [79] で、イオン交換の選択性が大である Fe^{3+} の透過性が小さいことなどに異常性が見られる。水-メタノールなど混合溶媒における透過性で $H^+ > Na^+ > Ca^{2+}$ と Ca^{2+} の透過性が小さいことが分かった。[83].

3) 陰イオンの選択透過性 $Cl^- - SO_4^{2-}$ では一般に $T_{SO_4}^{Cl}$ は大で、とくに濃厚溶液で著しかった [80]. またハロゲンでは $I^- > Br^- > Cl^- > F^-$ の順序であり [81], パナジン酸の透過性は pH により変化し、pH 8 で最大であり、 $T_{Cl}^{P} = 0.8$ 位であった [82].

(2) イオン交換膜における弱酸、弱塩基の選択透過性に関する研究

弱酸、弱塩基の透過性は一般にある pH で透過性が最大となることを発見し [175], 理論的にも解明した [68, 84].

有機酸、有機塩基の透過性を検討し [85], キニーネの透過性は pH 3 で最大であることを認めた [86].

アミノ酸の透過性を、グルタミン酸、グリシン、リジンを用い、強酸性樹脂膜-強塩基性樹脂膜の系 [87, 88] 及び弱酸性樹脂膜-弱塩基性樹脂膜の系 [89] で検討し、各アミノ酸はそれぞれ等電点で透過性が最小となり、また強酸性樹脂膜-強塩基性樹脂膜の系ではいかなる pH でも両方向への移動があり、またグリシンは図3に示すようにその透過性は pH 3, 10 でそれぞれ極大を示した [88, 89, 132].

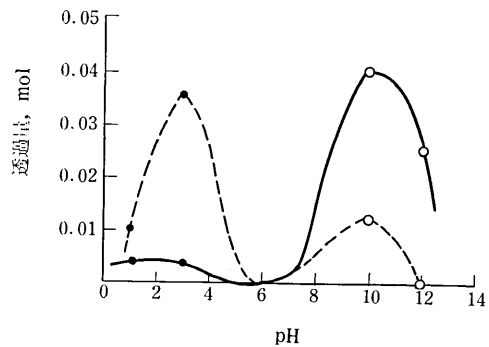


図3 グリシンのイオン交換膜透過性

原液: 0.05Mグリシン, 0.1N塩化ナトリウム; — 強酸性膜-強塩基性膜 (0.5A/dm²); ---- 弱酸性膜-弱塩基性膜 (1.0A/dm²); ○ 陽極方向への透過; ● 陰極方向への透過

(3) イオン交換膜におけるその他の性質の研究

1) 不均質膜の膜電位 筆者の研究室で試作した不均質膜の膜電位を測定し、イオン交換樹脂とポリ塩化ビニルの比が4:1で最大を示すことを認めた [66, 85].

2) イオン移動度の測定 強塩基性樹脂膜を円形に切断し、60枚重ねて黒鉛電極間にはさみ通電した。膜は NO_3 形とし、ただ陰極側から5枚目を CrO_4 形、7枚目を Cl 形とし、移動した枚数により移動度を測定し、 Cl/CrO_4 の移動度比が約10であることを認めた [90].

3) イオン交換膜の交換平衡 イオン交換樹脂から試作した不均質膜の選択係数 K_{ii}^{Na} を求め、もとの樹脂とほとんど変わらないことを認めた [91].

(4) イオン交換膜電気透析における濃度分極現象の研究

1) 濃度分極現象と水分解の研究 濃度分極現象は膜と溶液との輸率が違うためにイオン空乏層ができて

電気抵抗が異常に大となる現象であり、水分解あるいは中性かく乱現象は濃度分極でイオンがなくなった境界膜で H^+ または OH^- がそれぞれ陽イオン交換膜あるいは陰イオン交換膜を透過する現象で、筆者の研究室での詳細な研究で明らかとなったものである [71, 92, 93, 94, 100, 127].

2) 限界電流密度の研究 限界電流密度を求めるには図4に示すような定常電流—電圧曲線で得られる。図は $NaCl$ —ショ糖溶液で得たもので、陽イオン交換膜(CMG-10)では $2.6mA/cm^2$ 、陰イオン交換膜(AMG-10)では $4.7mA/cm^2$ であり、陽イオン交換膜の方が濃度分極が起こり易い [95]。限界電流密度はさらに種々のイオン系 [96]、種々の温度および溶媒組成 [97] で得られた。 $NaCl$ 溶液で陽イオン交換膜が分極し易いのは溶液中の Na^+ の輸率が小のため陽イオン交換膜の方が輸率の差が大であるからである。

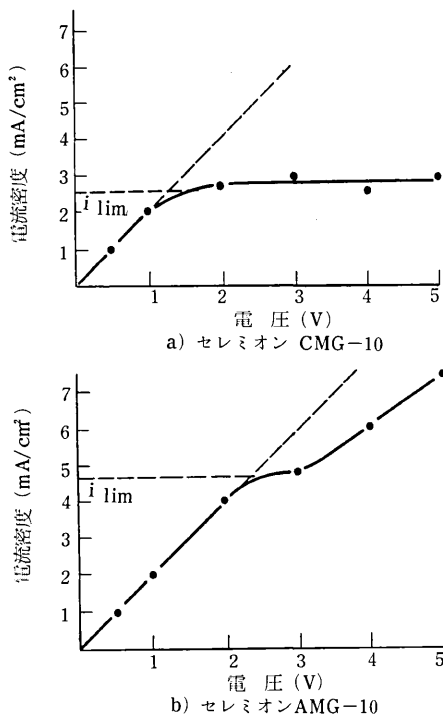


図4 定常電流—電圧曲線

0.05N $NaCl$ —27.0% ショ糖溶液

3) 水分解 水分解は多室電気透析槽を用いて研究した。図5に示すように脱塩室のpH変化を検討すると、小さい流速($0.25 \times 10^{-1} cm/sec$)では、まず陽イオン交換膜のわずかな水分解で液がアルカリ性となり、やがて電流が増加して陰イオン交換膜の限界電流密度に達すると、そのはげしい水分解のため液は酸性となる。流速が大($7.20 \times 10^{-1} cm/sec$)になると電流の増加に伴い、初めのピークは見られず直ちに酸性とな

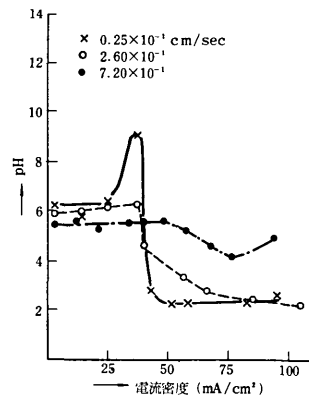


図5 流出液のpH変化(0.3N $NaCl$)

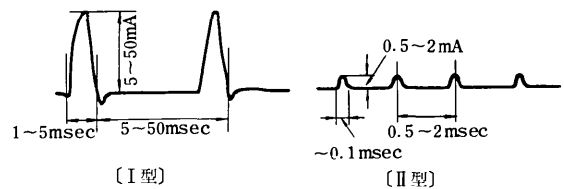


図6 パルス波形

る。このように水分解は濃度分極現象とは逆に陰イオン交換膜の方が顕著である [98].

4) 発振作用 発振作用は筆者の研究室で初めて発見されたもので、 $NaCl$ に寒天またはショ糖を加えて電圧を上げていくと、図6に示すように陽イオン交換膜はI型、陰イオン交換膜はII型のパルス波を出す [99]。この現象は水分解と関連があり、陽イオン交換膜はイオンが欠乏してもある程度安定な状態を保ち、ある電位で大きなパルス電流が流れるが、陰イオン交換膜は絶えず水分解が起こるので小さなパルスが比較的短い期間に続いて起こるものと考えられる。

(5) イオン交換膜法の応用に関する研究

1) アミノ酸の群分離 電気透析を用いグリシン—リジンではpH9.7でグリシン、pH5.9でリジンを透過させ、グルタミン酸—リジンではpH9.7でグルタミン酸、pH3.2でリジンを透過させて分離できる [101].

2) 酸の除去 pH1.6程度の水を電気透析でpH2.5に上げるのに8 kWh/tが必要であった [102].

3) 下水処理水の脱塩など 下水処理水を電気透析により脱塩して再利用する研究を行い [103, 135, 136]、ブドウ糖の脱塩はpH小のところで行われ、糖の損失は4%程度であった [124].

4) 整流作用 H形陽イオン交換樹脂とOH形陰イオン交換樹脂をはり合わせた複合膜は整流作用を示すことが認められた。I—V曲線は式(12)で表わされる。

$$I = I_0 (e^{\alpha V} - 1) \quad (12)$$

ここに I_0 、 α は定数で $I_0 = 5.0 \times 10^{-1} A/cm^2$ 、 $\alpha = 0.49$ である。複合膜の整流性は交流の振動数が大になると劣

化する [104, 105].

(6) 圧透析法に関する研究

構造中に強酸性基と強塩基性基をもつ両性膜を圧力差を駆動力として溶液を透過させると、透析されることがあり圧透析法といわれる [132].

強塩基性陰イオン交換膜をスルホン化する方法を試みた [106] 後、ステレン-ブタジエン共重合物 (ステレン46%) 25%, テトラヒドロフラン45%, トルエン30%のキャスト液で製膜し、スルホン化、クロルメチル化とアミノ化を行って圧透析膜を製造し、膜電位などを測定し、膜電位小の膜ほど性能が良いことを認めた [107, 108].

(7) 逆浸透法に関する研究

1) 逆浸透膜素材と水との相互作用 NMRにより逆浸透膜素材と水との相互作用を検討した結果、アセチルセルロースと水との相互作用が大かつアセチルセルロースによる塩の排除は配位水との結合によることを認めた [109, 129, 130]. ナイロンでは水と配位の強さはナイロン4 > ナイロン6 > ナイロン66 > ナイロン610の順序であった [110].

2) ナイロン膜の製法と性質 ナイロンはアセチルセルロースと違ってアルカリ性で安定でありかつ汚染にも強い。したがってナイロン粉末からキャスト法で良質の逆浸透膜を製造する方法を研究した [131]. ギ酸を溶剤とし種々のキャスト液を検討し [111], ナイロン6 30%, ギ酸 65%, ホルムアミド 5%のキャスト液を薄膜に引き、90℃, 常温に1分ずつ放置し、ゲル化した後沸とう水中で5分間熱処理して、水透過量 $0.1\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{day}$, 塩排除率70%の逆浸透膜を得た [112].

3) 逆浸透膜の特性に対するpHの影響 アセチルセ

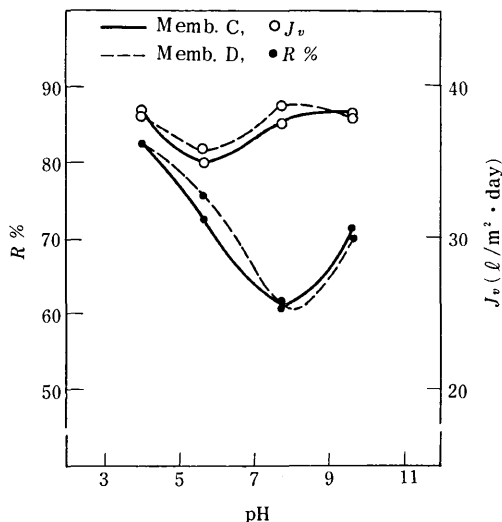


図7 塩排除率 (R%) と容積流速 (J_v) の原液pHによる変化

ルロース膜, ナイロン膜は, いずれもある原液濃度以下で膜特性がpHによって変化する [113, 114]. 図7はナイロン6膜でこの関係を示したもので, ナイロン6膜はpH8で弱塩基性から弱酸性に変化する両性膜であるから, pH8でその塩排除率は最小となる. この関係は膜電位を求め, pH8附近で膜電位が0となったのに対応する.

(8) 液膜に関する研究

トリ-*n*-オクチルアミンを*n*-ヘキサン:ベンゼン=9:1に溶解し, KCl , Na_2SO_4 で濃淡膜電位を研究し, 輸率は Cl^- 0.8~0.95, SO_4^{2-} 0.6~0.8であった [115]. トリ-*n*-オクチルアミンを*n*-ヘキサン:ベンゼン=9:1あるいはさらに種々のアルコールを加えた溶剤に溶解し, 膜電位, ESRなどを測定し, さらに固体のイオン交換膜と複合膜を形成する系を試み, その特性を検討した [116].

(9) 電気泳動に関する研究

イオン交換紙電気泳動でイオン交換膜のイオン移動度の相対的關係を求めた. Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} では強酸性樹脂膜の移動度は Sr^{2+} , Ca^{2+} > Mg^{2+} > Ba^{2+} であり [117, 119], また同じ膜の K^+ , Ca^{2+} , Na^+ の移動度では Na^+ > Ca^{2+} であった [118].

アセチルセルロース膜電気泳動をアルカリ土類金属, 重金属イオンで行い, その相対的移動度は溶液とほぼ同じであった [120].

(10) 不可逆過程熱力学に関する研究

1) 二相における定常状態における自由度 独立成分 n , 化学反応の数 r で k 次の定常状態での自由度 f は式(13)で示される [121].

$$f = 2 + (n - r) + k \quad (13)$$

2) LFERの取扱い LFER (Linear Free-Energy Relations) を不可逆過程熱力学で取り扱い, 堀内-Polanyiの経験則と類似の式を導いた [122].

3. 液体クロマトグラフィーに関する研究

液体クロマトグラフィーはその高速化するなか分離性をそこなわないで分離時間を短縮する方法が発展し, 高速液体クロマトグラフィーとして脚光を浴びるに至った.

高速化に最も貢献したのは充填剤の改良で, 筆者の研究室で開発したポラスポリマーの一種であるポリスチレンゲル (日立ゲル#3010) はそれまでゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) にのみ用いられていたポラスポリマーを分配・吸着クロマトグラフィー (Liquid chromatography, LCと略称する) に初めて適用したものである. この外筆者の研究室におけるこれに匹敵する重要な研究として, 混合カラムすなわち陽イオン交換樹脂と陰イオン交換樹脂

とを混合した充填剤を充填したカラムを用いるイオン交換クロマトグラフィーにより、希土類金属、重金属の高速分離を行った研究がある [178, 171, 172, 173].

(1) 混合カラムイオン交換クロマトグラフィーの研究

1) 概論 混合カラムあるいは混床はH形陽イオン交換樹脂とOH形陰イオン交換樹脂を用いる純水の製造など水処理には広く用いられていたが、イオン交換クロマトグラフィーでは誰も取り上げなかった。しかしたとえば陽イオン交換樹脂による希土類金属などの分離には有機酸キレート剤を含む溶離液を用いているが、この場合錯陰イオンが生じていることは十分推察できる。この点を考慮して混合カラムイオン交換クロマトグラフィーを提案した [138].

2) アミノ酸の群分離と塩酸による重金属の分離

アミノ酸の群分離には弱酸性樹脂と弱塩基性樹脂との混合物を用いた。グリシン、アスパラギン酸、ヒスチジンの分離において、0.05N NaClを溶離液とした場合、弱酸性樹脂のみの場合はグリシンとアスパラギン酸が分離せず、弱塩基性樹脂のみの場合はグリシンとヒスチジンが分離しないが、混合カラム（容積比，1：1）を用いるとグリシン、アスパラギン酸、ヒスチジンの順序に完全分離した [139, 167].

また、混合カラム（1：1）を用い、Cu, Zn, Cdを0.5 NHC1によりこの順序に完全分離した [140].

しかしこれらの分離は高速分離ではなかった。

3) 混合樹脂の分配比 混合樹脂の分配比 K_d^M は式(14)で示される。

$$K_d^M = \frac{V_r^+ \cdot K_a^+ + V_r^- \cdot K_a^-}{V_r} \quad (14)$$

ここに V_r はカラムの樹脂の全容積， V_r^+ ， K_a^+ はカラムの陽イオン交換樹脂の容積と当該金属の分配比， V_r^- ， K_a^- はカラムの陰イオン交換樹脂の容積と当該金属の分配比である。式(14)により混合カラムの選択性について種々検討を行った [141, 142, 143, 145, 146].

4) 希土類金属の分離 イットリウム族の分離は溶離液として0.5M乳酸，0.06M NaCl，pH 2.8で行い、陽：陰=85：15で80分で分離できた。図8はこの関係を示したものである。セリウム族の分離は溶離液としてイットリウム族の分離の溶離液と同様でpH 3.1として行い、陽：陰=35：65で120分で分離できた。この方法に用いたカラムは5φ×200mm，流速1ml/minで、用いた樹脂はいずれも25μm以下で三菱化成製Diaion SK（陽），Diaion SA（陰）の球状のもので、かつ検出はクーロメトリーで行い高速液体クロマトグラフィーとして分離できた [144].

5) 重金属の分離 重金属（Cu, Zn, Co, Cd, Pb, Mn）の分離はイットリウム族の分離の溶離液と同様でpH3.2を用い、陽：陰=35：65で100分で完全分離し

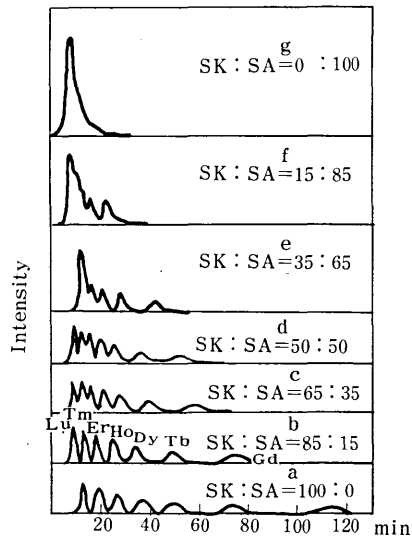


図8 混合イオン交換クロマトグラフィーによるイットリウム族希土類金属の分離

溶離液：乳酸（0.5M），NaCl（0.06M）pH2.8，流速：1ml/min，カラム：5φ×200mm，樹脂：ダイヤイオンSK，ダイイオンSA，25μm，検出：クーロメトリー

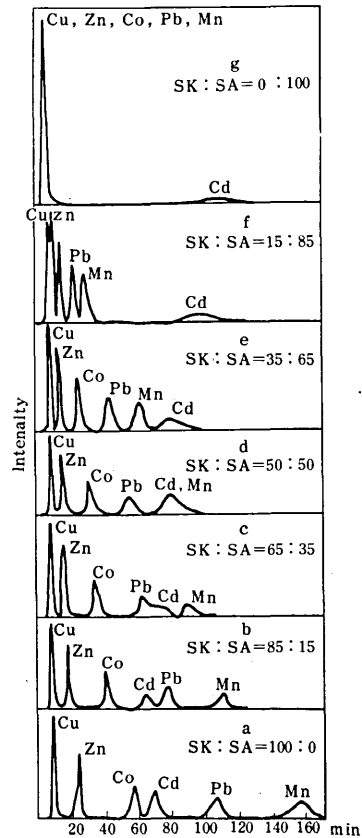
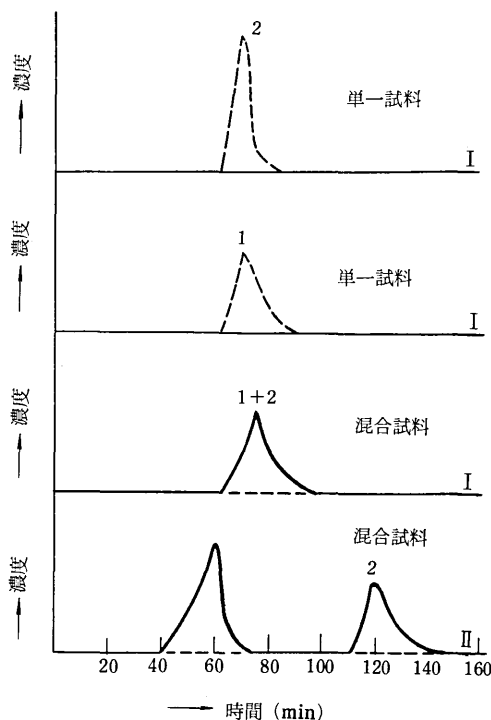


図9 混合イオン交換クロマトグラフィーによる重金属の分離
溶離液：乳酸（0.5M），NaCl（0.06M），pH3.2，流速：1ml/min，カラム：5φ×200mm，樹脂：Diaion SK，Diaion SA，25μm SK（陽イオン交換樹脂）SA（陰イオン交換樹脂）検出：クーロメトリー

た。図9はこの結果を示したもので、希土類金属と違ってCdは陰イオン交換樹脂が大になると溶離時間が大となった〔147〕。また同じ金属の分離でNaCl濃度のみを変えた溶離液を用いて行い、Cdの異常性はCdの塩素錯陰イオンによることを確かめ、またFe(III)、Co、Zn、Niの分離で、0.5M乳酸、0.1M酢酸ナトリウム、pH3.5を用いたとき、Fe(III)が陰イオン交換樹脂が増すとともに溶離時間が大となることを確かめた〔148〕。つぎに同じく重金属(Cu、Zn、Co、Pb、Mn、Cd)の分離において、溶離液を0.5M乳酸、0.06M NaCl、pH3.2とし、陽：陰=35：65のとき、5%エタノールを加えたときのみ、Cu、Zn、Co、Pb、Mn、Cdの順序に完全分離することを認めた〔149〕。

(2) ポーラスポリマーを用いる液体クロマトグラフィーの研究

1) スチレン系ポーラスポリマーの研究 このゲルはLC用の極性の小さいゲルで日立製作所から出された日立ゲル#3010〔150〕および日立ゲル#3011〔151〕などがあり、これらの基礎的性質を検討し、さらに東洋曹達工業のTSK-GEL-LS110によるPTHアミノ



試料: 1) 安息香酸, 2) カフェイン
 溶離液: I—メタノール
 II—CH₃OH: NH₄OH (100:1)
 流速: 50ml/hr
 カラム: 8φ×500mm
 ゲル: 日立ゲル#3010
 検出: 270nm

図10 ポーラスポリマーを用いる安息香酸とカフェインの分離

酸の分離を研究した〔152〕。これらの研究の前に行われた、種々の有機化合物の分離についての研究〔169, 170〕を総合して、このゲルはメタノールを溶離液として用い、もし分離が不十分のときはメタノール—水系を用い、有機酸は塩基を加えることにより溶出を早め酸を加えることにより溶出を遅くし、有機塩基は逆に酸を加えることにより溶出を早め、塩基を加えることにより溶出を遅くすることが分かった。図10はこの関係を示したもので、日立ゲル#3010を用いメタノールを溶離液とすると安息香酸とカフェインは分離できないが、1%のアンモニア水を加えると酸である安息香酸は溶出を早め、塩基であるカフェインは溶出が遅れて分離できることを示したものである〔170, 171〕。

2) エステル系ポーラスポリマー エステル系ゲルはLC用の極性の大きいゲルである。TSK-GEL-LS-140を用い、メタノール、水、クロロホルム(60:30:10)の溶離液で安息香酸エステルの分離を行い〔153〕、また同じゲルを用い、*n*-ヘキサン、エタノール(90:10)に酢酸とトリエチルアミンを加え、ダンシルアミノ酸の分離を行った〔154〕。水系の溶離液を用いた研究として、日立ゲル#3020を用い、0.005Mリン酸塩緩衝溶液(pH7.0)にメタノール10%を加えた溶離液を用い、ビタミンBをB₆、B₁₂、B₂、B₁の順に約80分で完全分離できた〔169, 171, 172, 173〕。

(3) その他のカラム液体クロマトグラフィーの研究

1) GPCの研究 ポリスチレンゲルを用い、アセトンなどにより、アントラセン、ナフタレン、ベンゼンのGPCとしての溶離挙動を研究した〔155〕。

2) 炭素吸着剤の製法の研究 ポリ塩化ビニルを窒素ガス中で加熱すると、245℃で脱塩酸し、ついで炭素吸着剤となる。この吸着剤はケトンとフェノールなどの分離は可能であるが、芳香族化合物の分離はよくなかった〔156, 157〕。

(4) 薄層クロマトグラフィーに関する研究

1) イオン交換体を用いる薄層クロマトグラフィー セルロースとイオン交換樹脂を用い、アセトン—HClを展開剤として重金属の分離を行い、イオン交換樹脂として陽陰混合物を用いると好結果を得た〔158〕。

セルロースと陰イオン交換樹脂を用い、縮合リン酸イオンをNaClまたはNH₄Clで展開した結果、R_Mとlog[C]が各縮合リン酸イオンで直線関係を示すことを見出した〔159〕。

セルロースと陽イオン交換樹脂またはキレート樹脂を用い、一定のpHでNH₄Cl—HClで展開してその挙動を検討した〔160〕。

セルロースに種々のイオン交換セルロース(単独あるいは陽陰混合)を加え、重金属をアセトン—HClで展開し、陽陰混合の方が分離性が良好であった〔161〕。

ヒドロキシルアパタイトを用い、アミノ酸の分離を

行った。中性溶媒で展開すると、中性アミノ酸同志の分離、塩基性溶媒では酸性アミノ酸同志の分離が可能であった〔162, 168〕。

2) 縮合リン酸塩の分離 セルロースを用い、塩基性溶媒でメタリン酸、酸性溶媒でポリリン酸が動くので、二次元展開でオルト、ピロー、トリポリ、トリメター、テトラメタリン酸の分離が可能であった〔163, 164〕。

縮合リン酸塩の構造単位と薄層クロマトグラフィーにおける挙動を検討し、 R_m と各構造単位との関係を導いた〔165〕。ついで展開液の影響について検討し、 R_f が水の量によって影響されることを認めた〔166〕。

(1976年3月22日受理)

参考文献(業績目録)

1. イオン交換とその関連現象に関する研究

- (1) イオン交換におけるイオンの選択性に関する研究
 - 1) イオン交換平衡に関する研究, 山辺武郎, 佐藤俊一, 工化, 54 (No. 8) 483~485 (1951)
 - 2) イオン交換平衡に関する研究(第2報)陰イオン交換平衡について, 山辺武郎, 工化, 56 (No. 9) 645~646 (1953)
 - 3) イオン交換平衡に関する研究(第3報) H^+ の関与する陽イオン交換平衡, 山辺武郎, 工化, 57 (No. 10) 701~703 (1954)
 - 4) OH^- の関与する陰イオン交換平衡に関する研究, 山辺武郎, 工化, 58 (No. 3) 186~188 (1955)
 - 5) Caサイクルのイオン交換平衡に関する研究, 山辺武郎, 古市俊夫, 工化, 59 (No. 2) 144~146 (1956)
 - 6) ホウ酸イオンの陰イオン交換に関する研究, 山辺武郎, 工化, 60 (No. 2) 156~158 (1957)
 - 7) 質量作用法則を基礎としたイオン交換平衡実験式について, 山辺武郎, 工化, 58 (No. 3) 188~191 (1955)
 - 8) イオン交換に対するDonnan平衡の適用, 山辺武郎, 工化, 58 (No. 3) 191~193 (1955)
 - 9) Donnan平衡を基礎として得たイオン交換平衡値について, 山辺武郎, 工化, 58 (No. 11) 915~917 (1955)
 - 10) Studies on the Ion-Exchange Equilibria, T. Yamabe, 生研報告, 6 (No. 1) (1956)
 - 11) イオン交換平衡に対する一考察, 山辺武郎, 生産研究, 9 (No. 2) 50 (1957)
 - 12) イオン交換平衡の研究, 山辺武郎, 旭硝子工業奨励会報告, 2, 313~320 (1956)
 - 13) 炭酸イオンの陰イオン交換平衡, 山辺武郎, 工化, 61 (No. 12) 1531~1533 (1958)
 - 14) 混合溶媒における $H^+ - Na^+$ 系のイオン交換平衡, 山辺武郎, 斉藤田鶴子, 妹尾学, 日化, 85 (No. 11) 745~748 (1964)
 - 15) 巨大網状構造型イオン交換樹脂の性質, 山辺武郎, 山根和子, 妹尾学, 日化, 89 (No. 2) 151~155 (1968)
 - 16) The Ion-Exchange Behavior of Some Neutral Amino Acids, M. Senō, T. Yamabe, Bull. Chem. Soc. Japan, 33 (No. 11) 1532~1536 (1960)
 - 17) Ion-Exchange Behavior of Acidic and Basic Amino Acids, M. Senō, T. Yamabe, Bull. Chem. Soc. Japan, 34 (No. 7) 1021~1026 (1961)
 - 18) DTA, TGAによるイオン交換分離係数の測定, 山辺武郎, 鈴木 喬, 高井信治, 工化, 70 (No. 10) 1839 (1967)
 - 19) 示差熱分析によるイオン交換樹脂の分離係数の測定, 高井信
- 治, 岩瀬錦三, 山辺武郎, 海水誌, 24 (No. 4) 154~156 (1971)
- (2) イオン交換樹脂におけるその他の性質に関する研究
 - 20) A Note on the Characterization of the Network Structure of the Ion-exchange Resin, M. Senō, T. Yamabe, Bull. Chem. Soc. Japan, 37 (No. 5) 754~755 (1964)
 - 21) イオン交換反応の熱化学的研究, 鈴木 喬, 妹尾学, 山辺武郎, 生産研究, 19 (No. 11) 337~338 (1967)
 - 22) 示差熱分析によるイオン交換樹脂の熱的挙動の研究, 山辺武郎, 鈴木 喬, 高井信治, 生産研究, 19 (No. 7) 204~205 (1967)
 - 23) The Rheological Behavior of Suspensions of Ion-exchange Resin Particles, M. Senō, T. Yamabe, Bull. Chem. Soc. Japan, 39 (No. 4) 776~778 (1966)
 - 24) イオン排除による脱塩の研究, 鈴木 喬, 妹尾学, 山辺武郎, 日化, 86 (No. 12) 1278~1281 (1965)
 - 25) Aggregation of Ion-exchange Resin Particles, M. Senō, T. Yamabe, Bull. Chem. Soc. Japan, 34 (No. 7) 1002~1006 (1961)
 - 26) Electro-kinetic Potentials of Ion-exchange Resin Particles, M. Senō, T. Yamabe, Nature, 202 (No. 4937) 1110~1111 (1964)
 - 27) 巨大網状イオン交換樹脂による加水分解と加アルコール分解, 鈴木 喬, 妹尾学, 山辺武郎, 日化, 88 (No. 11) 1141~1144 (1967)
 - 28) イオン交換体に捕集された銅(II)イオンのESRによる研究, I. 陽イオン交換樹脂, 崎岡香代子, 山辺武郎, 生産研究, 21 (No. 12) 661~662 (1969)
 - 29) イオン交換体に捕集された銅(II)イオンのESRによる研究, III. スルホン酸型陽イオン交換樹脂と銅錯塩との相互作用, 梅沢香代子, 古賀亨司, 山辺武郎, 生産研究, 23 (No. 2) 78~80 (1971)
 - 30) ESR Investigation of Copper Ions on Several Kinds of Cation Exchange Resins, K. Umezawa, T. Yamabe, Bull. Chem. Soc. Japan, 45 (No. 1) 56~60 (1972)
 - (3) その他のイオン交換体に関する研究
 - 31) ゼオライトの研究(第1報)湿式法によるゼオライトの製造, 浅岡勝彦, 山辺武郎, 工化, 50 (No. 4~5) 31~32 (1947)
 - 32) ゼオライトの研究(第2報)ゼオライトの塩基交換試験とゼオライトの応用に関する考察, 浅岡勝彦, 山辺武郎, 工化, 50 (No. 4~5) 32 (1947)
 - 33) ゼオライトの交換平衡に関する研究, 山辺武郎, 平岡源造, 工化, 59 (No. 4) 414~415 (1956)
 - 34) 磁気共鳴によるアパタイトの定性, I, 吸着水のNMR, 梅沢香代子, 平松幹夫, 高井信治, 山辺武郎, 梅沢喜夫, 西沢 信, 千葉盛人, 分析化学, 24 (No. 2) 79~83 (1975)
 - 35) イオン交換体に捕集された銅(II)イオンのESRによる研究, II. セルロースイオン交換体, 崎岡香代子, 山辺武郎, 生産研究, 22 (No. 2) 112~113 (1970)
 - 36) Adsorption of the Ferric Ion by Weakly Acidic Resins, M. Senō, T. Yamabe, Bull. Chem. Soc. Japan, 33 (No. 5) 590~596 (1960)
 - 37) イオン交換体としてのアルギン酸誘導体の研究, 山辺武郎, 田中米吉, 妹尾学, 高分子化学, 17 (No. 186) 615~617 (1960)
 - 38) イオン交換体に捕集された銅(II)イオンのESRによる研究, IV. 液状イオン交換体, 梅沢香代子, 山辺武郎, 生産研究, 23 (No. 10) 457~458 (1971)

(4) 粒状イオン交換樹脂の応用に関する研究

- 39) アンモニアソーダ法における蒸留廃液の陽イオン交換樹脂による転換, 山辺武郎, 日塩誌, 8 (No. 3) 118~121 (1954)
- 40) 硫酸バリウムのイオン交換による溶解について, 山辺武郎, 下条うた子, 日塩誌, 8 (No. 4) 164~168 (1954)
- 41) イオン交換樹脂によるリン鉱石の溶解, 高井信治, 堀田勝之, 山辺武郎, 工化, 70 (No. 8) 1305~1308 (1967)
- 42) 陽イオン交換によるアルカリと製造, 山辺武郎, 工化, 57 (No. 5) 346~348 (1954)
- 43) 強塩基性陰イオン交換樹脂のアンモニア水再生の研究 (第1報) アンモニア水による再生, 山辺武郎, 工化, 57 (No. 6) 423~424 (1954)
- 44) 強塩基性陰イオン交換樹脂のアンモニア水再生の研究 (第2報) 銀アンモニア水による再生, 山辺武郎, 工化, 57 (No. 6) 424~425 (1954)
- 45) 強塩基性陰イオン交換樹脂のアンモニア水再生の研究 (第3報) 銀アンモニア水による再生と再生流出液より銀の回収, 山辺武郎, 工化, 57 (No. 6) 426~427 (1954)
- 46) 陰イオン交換によるアルカリの製造, 山辺武郎, 鈴木荘司, 工化, 59 (No. 1) 20~22 (1956)
- 47) 陰イオン交換による海水の精製 (第1報) 弱塩基性陰イオン交換樹脂による精製, 山辺武郎, 工化, 57 (No. 6) 419~421 (1954)
- 48) 陰イオン交換による海水の精製 (第2報) 強塩基性陰イオン交換樹脂による精製, 山辺武郎, 工化, 57 (No. 6) 421~422 (1954)
- 49) 陰イオン交換による海水の精製 (第3報) 強塩基性陰イオン交換樹脂 Amberlite IRA-410による精製, 山辺武郎, 下条うた子, 日塩誌, 8 (No. 5) 223~226 (1954)
- 50) 陰イオン交換による海水の精製 (第4報) 強塩基性陰イオン交換樹脂による硫酸根の除去について, 山辺武郎, 砂原正行, 日塩誌, 9 (No. 4) 188~192 (1955)
- 51) 陰イオン交換による人工海水 (Na, Ca-Cl, SO₄) の精製 (第4報補遺), 山辺武郎, 馬場 勉, 下条うた子, 日塩誌11 (No. 2) 119~120 (1957)
- 52) 硼酸のイオン排除による食塩からの分離, 山辺武郎, 下条うた子, 田中米吉, 日塩誌, 12 (No. 5) 272~276 (1958)
- (5) 海水ウランの分離に関する研究
- 53) ヒドロキシルアパタイトによる海水ウランの分離に関する基礎的研究, 高井信治, 高瀬昭正, 山辺武郎, 生産研究, 23 (No. 2) 76~77 (1971)
- 54) 沈殿法による海水中のウランの分離, 山辺武郎, 高井信治, 海水誌, 24 (No. 1) 16~19 (1970)
- (6) 物質の熱的挙動に関する研究
- 55) A Novel Differential Thermal Analysis (DTA) Instrument with Glass Thermister, K. Umezawa, N. Takai, T. Yamabe, 生産研究, 22 (No. 10) 462~463 (1970)
- 56) 炭酸アンモニウム溶液の熱的挙動, 山辺武郎, 高井信治, 生産研究, 22 (No. 10) 445~446 (1970)
- 57) 示差熱分析 (D. T. A.) による溶存炭酸ガスの挙動の研究, 山辺武郎, 久保 誠, 高井信治, 梅沢香代子, 海水誌, 24 (No. 4) 163~165 (1971)
- (7) イオン交換とその関連現象に関する総説
- 58) ゼオライトの工業的製造, 実用的な硬水軟化剤の製法, 山辺武郎, 栗原英也, 生産研究, 1 (No. 1) 25~27 (1949)
- 59) イオン交換平衡について, 山辺武郎, 3 (No. 12) 472~475 (1951)
- 60) イオン交換樹脂の工業的利用, 山辺武郎, 化学と工業, 5 (No. 9) 450~454 (1952)
- 61) 廃液処理, 山辺武郎, 有合化, 11 (No. 11) 416~421 (1953)
- 62) 海塩工業とイオン交換樹脂, 山辺武郎, 生産研究, 7 (No. 10) 237~241 (1955)
- 63) イオン交換平衡に対する一考察, 山辺武郎, 化学の領域, 11 (No. 7) 500~505 (1957)
- 64) イオン排除, 山辺武郎, 工化, 61 (No. 7) 774~778 (1958)
- 65) 無機化学工業とイオン交換樹脂—とくにイオン交換膜とイオン交換法による海水処理について—, 山辺武郎, 生産研究, 12 (No. 2) 40~47 (1960)
- 66) イオン交換樹脂膜, 山辺武郎, 日塩誌, 15 (No. 3) 137~145 (1961)
- 67) 純金属製造の新しい技術—イオン交換法—, 山辺武郎, 電気化学, 29 (No. 8) 596~600 (1961)
- 68) イオン交換樹脂およびイオン交換樹脂膜, 山辺武郎, 日塩誌, 16 (No. 5) 209~214 (1963)
- 69) イオン交換樹脂の工学への応用, 山辺武郎, 化学の領域, 19 (No. 2) 117~122 (1965)
- 70) 海水処理に対するイオン交換法の応用について, 山辺武郎, 海水誌, 21 (No. 4) 127~134 (1967)
- 71) イオン交換樹脂に関する理論の進歩, 山辺武郎, 高分子, 17 (No. 193) 306~311 (1968)
- 72) 海水の微量成分とくにウランの分離について, 山辺武郎, 高井信治, 生産研究, 21 (No. 9) 530~535 (1969)
- 73) 海水からのウラン抽出技術, 山辺武郎, 化学工場, 13, No. 10, 53~56 (1969)
- 74) イオン交換樹脂, 山辺武郎, 化学工業, 26 (No. 12) 1201~1205 (1975)

2. 膜法に関する研究

- (1) イオン交換膜における無機イオンの選択透過性に関する研究
- 75) 陽イオン交換膜における陽イオンの選択透過性, 山辺武郎, 田中米吉, 工化, 63 (No. 8) 1342~1343 (1960)
- 76) Transport Behavior of Some Inorganic Cations across Ion-exchange Membranes, Preferential Impermeability of Barium Ions across Sulfonic Acid Membranes. T. Yamabe, M. Senō, T. Tanaka, I. Kamii, Bull. Chem. Soc. Japan, 33 (No. 12) 1740 (1960)
- 77) イオン交換膜におけるカルシウムイオンの透過性, 山辺武郎, 田中竜夫, 妹尾 学, 日塩誌, 14 (No. 5) 238~241 (1960)
- 78) イオン交換膜におけるカルシウムイオンの透過性 (その2) 橋かけ度および交換基の影響, 山辺武郎, 斎藤田鶴子, 高井信治, 妹尾 学, 日塩誌, 18 (No. 3) 122~125 (1964)
- 79) Transport Behavior of Ferric, Aluminum and Cupric Ions across the Alginate and the Other Membranes, M. Senō, T. Saitō, T. Yamabe Bull. Chem. Soc. Japan, 33 (No. 4) 563~564 (1960)
- 80) イオン交換膜における硫酸イオンの塩素イオンに対する選択透過性, 山辺武郎, 田中竜夫, 妹尾 学, 工化, 63 (No. 11) 1907~1908 (1960)
- 81) イオン交換膜におけるハロゲンイオンの選択透過性, 土井一郎, 田中竜夫, 山辺武郎, 日化83 (No. 11) 1161~1164 (1962)
- 82) イオン交換膜におけるバナジウム酸イオンの透過性, 徳富正義, 山辺武郎, 工化, 67 (No. 12) 2049~2051 (1964)
- 83) The Permeabilities of Hydrogen, Sodium and Calcium Ions in Mixed Solvents across Ion-exchange Membranes, M. Senō, T. Yamabe, Bull. Chem. Soc. Japan, 37 (No. 1) 1~3 (1964)

- (2) イオン交換膜における弱酸、弱塩基の選択透過性に関する研究
- 84) On the pH Dependence of Transport Behavior of Weak Acids and Weak Bases across Ion-exchange Membranes, M. Senō, T. Yamabe, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 34 (No. 11) 1741~1742 (1961)
- 85) イオン交換膜による有機酸、有機塩基、アルカロイドの電解・透析(第1報) 硫酸, 修酸, クエン酸, アニリン, カフェイン, ベルベリン, ニコチン, エフェドリンの透過性, 上井一郎, 山辺武郎, *薬誌*, 80 (No. 11) 1642~1644 (1960)
- 86) イオン交換膜による有機酸、有機塩基、アルカロイドの電解・透析(第2報) キニーネの透過性について, 上井一郎, 田中竜夫, 山辺武郎, *薬誌*, 81 (No. 6) 931~933 (1961)
- 87) Permeability of Amino Acid across Ion Exchange Membranes, T. Yamabe, M. Senō, N. Takai, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 32 (No. 12) 1383~1384 (1959)
- 88) イオン交換膜におけるアミノ酸の透過性, 山辺武郎, 妹尾学, 高井信治, *工化*, 64 (No. 3) 556~559 (1961)
- 89) 弱酸および弱塩基性イオン交換膜におけるアミノ酸の透過性, 高井信治, 妹尾学, 山辺武郎, *工化*, 67 (No. 6) 893~895 (1964)
- (3) イオン交換膜におけるその他の性質の研究
- 90) 積層法による陰イオン交換膜中のイオン移動度の研究, 徳富正義, 神谷精吾, 山辺武郎, *工化*, 67 (No. 6) 991 (1964)
- 91) イオン交換膜における交換平衡, 山辺武郎, 斎藤田鶴子, 63 (No. 10) 1848 (1960)
- (4) イオン交換膜電気透析における濃度分極現象の研究
- 92) イオン交換膜電気透析における濃度分極現象, 妹尾学, 本田和子, 山辺武郎, *生産研究*, 15 (No. 12) 484~486 (1963)
- 93) The Concentration Polarization Effect in Ion-exchange Membrane Electrodialysis, T. Yamabe, M. Senō, *Second European Symposium on Fresh Water from the Sea*, 81-1~81-7, Athens, Greece (1967. 5)
- 94) The Concentration Polarization Effect in Ion Exchange Membrane Electrodialysis, T. Yamabe, M. Senō, *Desalination*, 2 (No. 2) 148~153 (1967)
- 95) イオン交換膜電気透析における濃度分極現象について (I) 一般論と塩化ナトリウム溶液系の限界電流密度, 妹尾学, 山県和子, 山辺武郎, *電気化学*, 34 (No. 9) 770~774 (1966)
- 96) イオン交換膜電気透析における濃度分極現象について (II) 種々のイオン系および膜における限界電流密度, 妹尾学, 山県和子, 篠田淳子, 山辺武郎, *電気化学*, 34 (No. 10) 820~823 (1966)
- 97) イオン交換膜電気透析における濃度分極現象について (III) 温度および溶媒組成の限界電流密度に対する影響, 妹尾学, 山県和子, 篠田淳子, 山辺武郎, *電気化学*, 35 (No. 7) 504~507 (1967)
- 98) イオン交換膜電気透析における濃度分極現象について (IV) 多室電解槽における濃度分極現象, 山辺武郎, 山名正一, 山県和子, 高井信治, 妹尾学, *電気化学*, 35 (No. 8) 578~582 (1967)
- 99) Anomalous Conduction across Ion-exchange Membranes, M. Senō, T. Yamabe, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 36 (No. 7) 877~878 (1963)
- 100) イオン交換膜の異常導電現象の研究, 山辺武郎, 妹尾学, 旭硝子工業奨励会報告, 13, 213~229 (1967)
- (5) イオン交換膜法の応用に関する研究
- 101) イオン交換膜におけるアミノ酸の群分離, 高井信治, 妹尾学, 山辺武郎, *工化*, 68 (No. 2) 415~416 (1965)
- 102) イオン交換法による河川汚水処理の研究, 山辺武郎, 妹尾学, 高井信治, *生産研究*, 20 (No. 2) 91~92 (1968)
- 103) 電気透析による下水処理水の脱塩, 山辺武郎, 浦野敏平, 江原亮, 武石正雄, *工業用水*, 1974 (No. 186) 50~57 (1974)
- 104) イオン交換膜における整流作用, 妹尾学, 山辺武郎, *生産研究*, 14 (No. 9) 312~313 (1962)
- 105) On the Electrolytic Rectification Effect in Ion-exchange Membranes, M. Senō, T. Yamabe, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 37 (No. 5) 668~671 (1964)
- (6) 圧透析法に関する研究
- 106) 圧透析に関する基礎的研究, 山辺武郎, 吉田章一郎, 高井信治, *工化*, 74 (No. 11) 2410 (1971)
- 107) Studies on the Piezodialysis, T. Yamabe, K. Umezawa, Sh. Yoshida, N. Takai, *Proceedings of the Fourth International Symposium on Fresh Water from the Sea*, 4, 475~483, Heidelberg, West Germany (1973, 9)
- 108) Piezodialysis: Styrene-Butadiene Copolymer Membranes, T. Yamabe, K. Umezawa, Sh. Yoshida, N. Takai, *Desalination*, 15 (No. 1) 127~134 (1974)
- (7) 逆浸透法に関する研究
- 109) アセチルセルロースの水和に関する研究, 山辺武郎, 関山繁利, 高井信治, 梅沢香代子, *海水誌*, 28 (No. 3) 175~181 (1974)
- 110) 逆浸透膜の水和に関する研究, 山辺武郎, 梅沢香代子, 関山繁利, 高井信治, *海水誌*, 25 (No. 4) 259~264 (1972)
- 111) ナイロン6を用いる逆浸透膜の研究, 吉田章一郎, 高井信治, 山辺武郎, *海水誌*, 26 (No. 5) 279~281 (1973)
- 112) ナイロン6を用いる逆浸透膜の研究(その1) 逆浸透膜の調製とその性能について一, 吉田章一郎, 山辺武郎, *生産研究*, 27 (No. 1) 30~34 (1975)
- 113) ナイロン6を用いる逆浸透膜の研究(その2) 膜特性に及ぼす操作条件の影響一, 吉田章一郎, 井川学, 野村博, 山辺武郎, *生産研究*, 27 (No. 4) 180~183 (1975)
- 114) 逆浸透膜の特性におよぼすpHの影響, 井川学, 吉田章一郎, 山辺武郎, *日化*, 1975 (No. 10) 1713~1716 (1975)
- (8) 液膜に関する研究
- 115) 液状イオン交換体による膜電位の研究, 高井信治, 中村利通, 山辺武郎, *海水誌*, 22 (No. 6) 392~394 (1969)
- 116) Electrochemical Properties of Liquid Ion-Exchange Membranes, T. Yamabe, M. Senō, N. Takai, K. Sakioka, *Proceedings of the Third International Symposium on Fresh Water from the Sea*, 2, 155~164, Dubrovnik, Yugoslavia (1970, 9)
- (9) 電気泳動に関する研究
- 117) On the Electromigration in Ion-exchange Papers, T. Yamabe, M. Senō, N. Takai, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 34 (No. 5) 738 (1961)
- 118) イオン交換紙電気泳動の研究, 高井信治, 妹尾学, 山辺武郎, *海水誌*, 22 (No. 6) 379~382 (1969)
- 119) イオン交換紙電気泳動の研究, 高井信治, 妹尾学, 山辺武郎, *海水誌*, 24 (No. 1) 13~15 (1970)
- 120) 無機イオンの酢酸セルロース膜電気泳動, 高井信治, 妹尾学, 山辺武郎, *生産研究*, 17 (No. 2) 48~49 (1965)
- (10) 不可逆過程熱力学に関する研究
- 121) 定常状態にある熱力学的系の自由度, 鈴木喬, 妹尾学, 山辺武郎, *日化*, 87 (No. 11) 1147~1148 (1966)
- 122) Linear Free-Energy Relations (LFER) の不可逆過程熱力学による取り扱い, 鈴木喬, 妹尾学, 山辺武郎,

日化, 89 (No. 2) 136~138 (1968)

(I) 膜法に関する総説

- 123) イオン交換膜による製塩について, 山辺武郎, 生産研究, 16 (No. 3) 69~74 (1964)
- 124) Ion-exchange (9)イオン交換膜応用 I 概説, 山辺武郎, 電気化学, 33 (No. 8) 599~603 (1965)
- 125) 塩および海水の資源的開発, 特集(3)イオン交換膜法, 山辺武郎, 海水誌, 19 (No. 6) 311~316 (1966)
- 126) 水の脱塩処理, 山辺武郎, 生産研究, 20 (No. 2) 84~88 (1968)
- 127) イオン交換膜電気透析法—総括一, 山辺武郎, 海水誌, 22 (No. 1) 18~25 (1968)
- 128) 海水成分の総合利用, 山辺武郎, 海洋科学, 2 (No. 3) 246~252 (1970)
- 129) 逆浸透による塩水淡水化, 山辺武郎, 表面, 9 (No. 2) 65~77 (1971)
- 130) 逆浸透法について, I. 逆浸透法の原理, 山辺武郎, 生産研究, 24 (No. 9) 377~383 (1972)
- 131) 逆浸透法について, II. 逆浸透膜とその特性, 山辺武郎, 生産研究, 24 (No. 10) 415~420 (1972)
- 132) イオン交換膜などを利用する膜分離法, 山辺武郎, 分析化学, 22 (No. 4) 465~471 (1973)
- 133) 溶解性塩類の除去技術と実例, 山辺武郎, Mol, 1973, (No. 8) (臨時増刊) 139~141 (1973)
- 134) 逆浸透法の理論, 山辺武郎, 海水誌, 27 (No. 4) 235~243 (1973)
- 135) 電気透析法による造水プラント, 山辺武郎, 環境創造, 3 (No. 10) 25~32 (1973)
- 136) 廃水の高濃度処理に関する調査ならびに研究, 山辺武郎, 臨時事業委員会研究報告(東京大学生産技術研究所), 3—10 (1973)
- 137) Present Status of Electrodialysis in Japan, T. Yamabe, Near Middle East-Japan Joint Conference on Desalination, Preprint of Speech, C-7, Tokyo, Japan (1975, 12)

3. 液体クロマトグラフィーに関する研究

(1) 混合カラムイオン交換クロマトグラフィーの研究

- 138) 混合イオン交換カラムにおける金属イオンの分離挙動, 山辺武郎, 本田和子, 生産研究, 16 (No. 10) 316~317 (1964)
- 139) 混合イオン交換カラムによるアミノ酸の群分離, 山辺武郎, 山県和子, 妹尾学, 日化, 89 (No. 8) 772~775 (1968)
- 140) Separation of Copper, Zinc and Cadmium on a Mixed Ion-Exchange Column, T. Yamabe, 生産研究, 24 (No. 10) 431~433 (1972)
- 141) Ion-Exchange Separations on Mixed Columns, T. Yamabe, The First International Symposium on Column Liquid Chromatography, 33, Interlaken, Switzerland (1973, 5)
- 142) Ion-Exchange Separations on Mixed Columns, T. Yamabe, J. Chromatogr., 83, 59~65 (1973)
- 143) Elution Behaviour of the Rare Earth Elements on a Mixed Ion-Exchange Column, T. Yamabe, T. Hayashi, J. Chromatogr., 76 (No. 1) 213~220 (1973)
- 144) Elution Behaviour of the Rare Earth Elements on Single and Mixed Ion-Exchange Columns, T. Hayashi, T. Yamabe, J. Chromatogr., 87 (No. 1) 227~231 (1973)
- 145) Separation of Metal Ions by Mixed Column Ion-

- Exchange Chromatography, T. Yamabe, T. Hayashi, Proceedings of the Third Symposium on Ion-Exchange, CO6, 229~233, Balatonfüred, Hungary (1974.5)
- 146) Separation of Metal Ions by Mixed Column Ion-Exchange Chromatography, T. Yamabe, T. Hayashi, J. Chromatogr., 102, 273~276 (1974)
- 147) Elution Behaviour of Typical Transition Metals on Single and Mixed Ion-Exchange Columns, T. Hayashi, Y. Miwa, T. Yamabe, J. Chromatogr., 94, 271~275 (1974)
- 148) Application of Mixed Ligands to Separations of Metals on Mixed Ion-Exchange Columns, Y. Miwa, T. Hayashi, T. Yamabe, J. Chromatogr., 108 (No. 2) 323~328 (1975)
- 149) Elution Behaviour of Transition Metals with Eluents Containing Ethanol on Mixed Ion-Exchange columns, Y. Miwa, T. Yamabe, J. Chromatogr., 115 (No. 1) 276~282 (1975)
- (2) ポーラスポリマーを用いる液体クロマトグラフィーの研究
- 150) スチレン系ポーラスポリマーに関する基礎的研究とそれを用いたクロマトグラフィー, 高井信治, 山辺武郎, 生産研究, 26 (No. 7) 278~281 (1974)
- 151) ポーラスポリマーを用いる小形カラムの液体クロマトグラフィー, 高井信治, 山辺武郎, 生産研究, 26 (No. 9) 343~345 (1974)
- 152) 液体クロマトグラフィーによるPTHアミノ酸の分離, 山辺武郎, 中村亘志, 高井信治, 生産研究, 26 (No. 4) 158~161 (1974)
- 153) ビニルエステル系ポーラスポリマーを用いる安息香酸エステルのクロマトグラフィー, 高井信治, 高木亮一郎, 山辺武郎, 生産研究, 26 (No. 6) 233~236 (1974)
- 154) Analysis of Dns-Amino Acids by Liquid Chromatography. I. Selection of Optimum Mobile Phase Composition for Separation of Dns-Amino Acids on Polyvinyl Acetate Gel, T. Yamabe, N. Takai, H. Nakamura, J. Chromatogr., 104, (No. 2) 359~365 (1975)
- (3) その他のカラム液体クロマトグラフィーの研究
- 155) GPCによるベンゼン, ナフタリン, アントラセンの挙動, 山辺武郎, 高井信治, 生産研究, 22 (No. 11) 485~487 (1970)
- 156) 塩化ビニルの熱分解による炭素吸着剤の製造とそれを用いた液体クロマトグラフィーの研究, 山辺武郎, 高井信治, 生産研究, 26 (No. 5) 178~181 (1974)
- 157) プラスチックの熱分解による炭素吸着剤の製造に関する研究, 山辺武郎, 生産研究, 26 (No. 11) 495~498 (1974)
- (4) 薄層クロマトグラフィーに関する研究
- 158) 薄層イオン交換クロマトグラフィーによる無機イオンの分離, 高井信治, 飯田貴也, 田中竜彦, 山辺武郎, 生産研究, 21 (No. 6) 418~419 (1969)
- 159) Anion-Exchange Thin-Layer Chromatography of Condensed Phosphates, T. Iida, T. Yamabe, J. Chromatogr., 56 (No. 2) 373~378 (1971)
- 160) Thin-Layer Chromatography of Metal Ions on Ion Exchanger Layers, T. Yamabe, E. Falk, N. Takai 生産研究, 24 (No. 8), 358~361 (1972)
- 161) 混合イオン交換セルロース薄層クロマトグラフィーによる無機イオンの分離, 山辺武郎, 石井進吾, 高井信治, 生産研究, 22 (No. 6) 283~285 (1970)
- 162) ヒドロキシルアパタイトによるアミノ酸の薄層クロマトグラフィー, 山辺武郎, 高井信治, 石井進吾, 生産研究, 22 (No.

7) 320~321 (1970)

163) リン酸塩の微結晶セルローズ薄層クロマトグラフィー, 高井信治, 飯田貴也, 山辺武郎, 生産研究, 19 (No. 3) 87~88 (1967)

164) Studies on the Thin Layer Chromatography of Condensed Phosphates, T. Yamabe, T. Iida, N. Takai, Bull. Chem. Soc. Japan, 41 (No. 8) 1959~1960 (1968)

165) Chromatographic Behaviour and Structural Units of Condensed Phosphates, T. Iida, T. Yamabe, J. Chromatogr., 41 (No. 2) 163~167 (1969)

166) Chromatographic Behaviour and Structural Units of Condensed Phosphates, II. Influences of Developing Solvents, T. Iida, T. Yamabe, J. Chromatogr., 54 (No. 3) 413~421 (1971)

(5) 液体クロマトグラフィーに関する総説

167) 混合イオン交換カラムを用いる分離法, 山辺武郎, 化学工場, 14 (No. 6) 93~97 (1970)

168) ヒドロキシシアパタイトによるアミノ酸のTLC, 山辺武郎, ファルマシア, 7 (No. 4), 294~296 (1971)

169) ポーラスポリマー, 山辺武郎, ファルマシア, 8 (No.8) 512~514 (1972)

170) ポーラスポリマーの液体クロマトグラフへの応用, 山辺武郎,

The Hitachi Scientific Instrument News, 15 (No. 5) 10~13 (1972)

171) 高速液体クロマトグラフィーについて, 山辺武郎, 有化合, 31 (No. 2) 115~125 (1973)

172) 高速液体クロマトグラフィー (応用), 山辺武郎, 化学教育, 21 (No. 3) 181~185 (1973)

173) 高速液体クロマトグラフィーにおける充填剤に関する調査ならびに研究, 山辺武郎, 臨時事業委員会研究報告 (東京大学生産技術研究所), 4-3 (1974)

4. 著 書

174) イオン交換樹脂—基礎と応用—, 山辺武郎, 金原出版 (1962, 9. 20)

175) イオン交換樹脂, 工業化学全書51, 清山哲郎, 山辺武郎, 日刊工業新聞社 (1963. 2. 26)

176) イオン交換樹脂膜, 山辺武郎, 妹尾 学, 技報堂 (1964. 7. 10)

177) 無機分離化学, 現代無機化学講座10, 山辺武郎, 技報堂 (1971. 10. 20)

178) 高速液体クロマトグラフィーの手びき, 山辺武郎編1. 総編, 2. 充填剤, 溶剤, 7. 無機物を執筆, 幸書房 (1975. 9. 30)

次号予告 (7月号)

退官記念講演

材料力学の大きな体系における小さな仕事.....大井光四郎

研究解説

PASCAL言語とそのコンパイラ.....渡辺 勝
安藤 友久

研究速報

有機性排水処理の研究.....鈴木 基之
——水溶性高分子化合物のアルカリ分解について——.....多田 敬幸
河添邦太郎

突極性およびDCアクリルを考慮した無整流電子電動機の解析.....原島 文雄
羽根吉寿正

グラフと隣接行列についての基礎的研究.....原 広司
——隣接行列の最大固有値について——.....瀬口 哲夫

短い鋼繊維によるコンクリートの強化機構について.....小林 一輔
趙 力采

金属上の二相酸化層の成長.....松永 茂樹
本間 禎一

微細粒Al-Ti-B合金粒界に偏析したSnの結合状態のメスbauerの解析.....小沢 孝好
梶代 一史

.....石田 洋一
加藤 正夫

研究室紹介

安達研究室.....安達 芳夫