

# イオン交換体に捕集された銅(II)イオンの ESR による研究

Studies on the Electron Spin Resonance of Cupric Ion Retained on Ion Exchanger

## I. 陽イオン交換樹脂

### I. Cation Exchange Resin

崎 岡 香代子\*・山 辺 武 郎\*

Kayoko SAKIOKA and Takeo YAMABE

#### 1. はじめに

イオン交換樹脂に吸着された金属イオンの分光学, あるいは電波分光学による研究は, 吸着金属イオンの電子状態に知見を与えると考えられ, 可視, 紫外吸収スペクトル<sup>1)</sup>による研究はすでになされている。しかしながら ESR (電子スピン共鳴吸収) による研究はほとんどなされておらず<sup>2)</sup>, またより詳しい研究が必要に思われる。

そこで本研究は, 銅(II)イオンを種々の陽イオン交換樹脂に捕集し,  $g$  値, 線形のデータから, その吸着状態, ことに運動状態に着目して実験を行なった。

#### 2. 実 験

##### (1) 試料の調整

樹脂として Dowex 50 W-X 2, 4, 8, 16 (スルホン酸型, X はジビニルベンゼン (DVB) の%), Dowex A-1 (キレート型), Bio-Rex 63 (リン酸型), Amberlite-IRC 50 (カルボン酸型) の 4 種類を用いた。上記のあらかじめコンディショニングした樹脂を数 g ずつ取り, 種々の濃度の硝酸銅溶液に入れ, 一昼夜放置し平衡に達した後よく洗浄し, ロ紙で表面の水を軽くぬぐい取り ESR スペクトルを測定した。また銅の濃度定量は EDTA 滴定によりムレキシドを指示薬として行なった。

##### (2) 測定

測定は日本電子製 ESR, JES-ME-3 型により行なった。測定周波数は X-バンド, 変調は 100 kHz, 変調幅は 5 ガウスの条件で行なった。室温および液体窒素温度で測定し, 温度変化測定は行なわなかった。また粘度は B 型粘度計で測定した。

#### 3. 結果および考察

室温 (23°C) においては吸着銅イオンは, 図 1 の b あるいは c の比較的束縛された運動状態を示す吸収スペクトルを示した。スルホン酸型樹脂では b, 他の型の樹脂では c で, 交換基により運動状態が異なることを示している。すなわち, スルホン酸型では, 銅イオンは他の樹脂に比較し, 動きやすい状態にある。

また液体窒素温度では, 吸着銅イオンが相当高濃度になっても無秩序配向した銅イオンの ESR 吸収スペクトルを与え, 樹脂内で銅イオンは均一分散して吸着されて

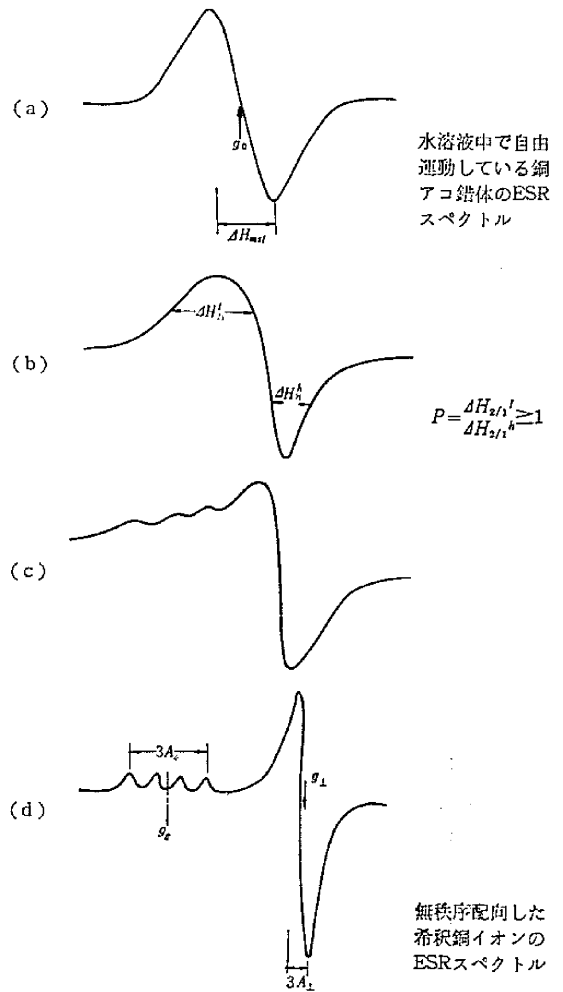


図 1

いることを示している。表 1 に  $g$  および  $A$  値を示す。スルホン酸型に捕集された銅イオンの  $g_0$  値はアコ鉛体と同じ値を示し Cohen ら<sup>2)</sup>の結果と一致する。他の型の樹脂についての  $g, A$  値に関する議論は別の機会にのべる。

Kneubül<sup>3)</sup>により粘度のブラウン運動に及ぼす影響と ESR 吸収スペクトルの線形の変化が論じられているが, 本実験においては銅イオンのスペクトルの非対称パラメータ  $P$  を定義することにより, 樹脂に吸着した銅イオンの運動状態を半定量的にみつもることを試みた。すなわ

\* 東京大学生産技術研究所 第 4 部

## 研 究 速 報

表 1 液体窒素温度における  $g, A$  値

	$g_{  }$	$g_{\perp}$	$A_{  }$ (ガウス) 122	$A_{\perp}$ (ガウス) ~17
Dowex 50 W	2.48	2.08	142	~24
Dowex A-1	2.28	2.07	121	~17
Bio-Rex 63	2.38	2.08	133	~19
IRC-50	2.34	2.07		

ちベースラインを中心に上半分と下半分の吸収の半値幅の比を非対称パラメータ  $P$  とした。ただし図 2 の銅の水エチレングリコール系の粘度変化からわかるように  $P$  は

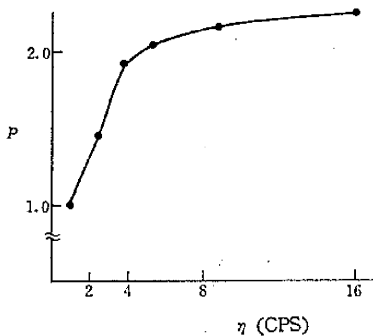


図 2 水-エチレングリコール系における銅イオンの ESR スペクトル線形の変化

粘度が高くなると  $g_{||}$ ,  $A_{||}$  の異方性が除々に表われ複雑な変化を行なうため、パラメータが 2 程度までしか意味がない。なおエチレングリコールの銅イオンの配位による影響は、より配位しやすいメタノールを加えた時にも銅イオンの  $g$  値、幅、線形にほとんど変化がないことから無視した。図 3, 4 に架橋度による  $P$  の変化および DVB 8% の銅イオンの濃度変化をそれぞれ示した。この実験はスルホン酸型樹脂についてのみ行なった。図 3 に

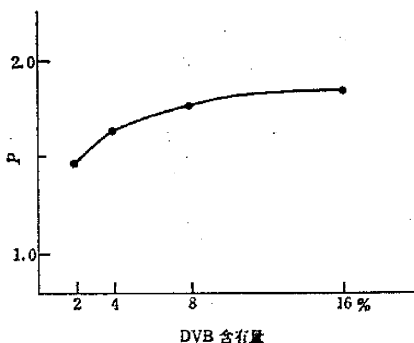


図 3 DVB 含有量による  $P$  の変化

において DVB の含有量が増すほど、すなわち架橋間距離が小さくなるほど銅イオンの運動が阻害されていることがわかる。これは DVB の増加に伴う含水量の減少および自由空間の減少によるものと思われる。ことに水分の減少が大きい影響をもつことは、たとえば樹脂を乾燥した時の銅イオンが、固定状態の ESR スペクトルを示すこ

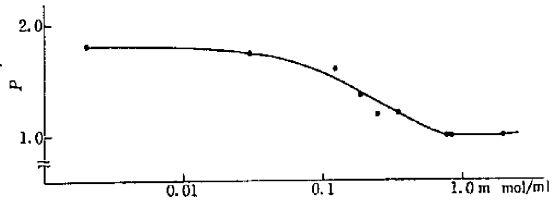


図 4 Dowex 50 W-X 8 における銅イオンの濃度変化による  $P$  の変化

とからもうかがえる。この点に関しては、さらに詳細な検討を行なう予定である。また図 4 における銅の濃度変化からわかるように、濃度の上昇に伴う運動性の上昇は銅イオンがスルホン酸基に吸着されて、回転、並進等の運動が妨げられているが、ある程度まで行なわれていることを示唆している。なお  $P$  が 1、すなわち完全に吸収スペクトルが対称になる時の  $\Delta H_{ms}$  は 110 ガウスで、藤原と林<sup>5)</sup> により報告されているいわゆる電子交換による幅の狭まりの領域にあたり、非常に興味深い。すなわち、分子間相互作用が激しくなって始めて線形が対称になることは、銅イオンの樹脂内の平均自由行程を推定できることになるからである。Nicula ら<sup>6)</sup> によりゼオライトに吸着された銅イオンについての報告がなされているが、その結果と異なる結果であり興味深い点もあるがここでは触れない。

また図 2 との比較から、銅イオンは、スルホン酸型樹脂内では、通常の水溶液中での運動の自由度を 1 とすると、その数分の一程度である。スルホン酸型樹脂内での金属イオンの拡散定数  $D^{7)}$  が自由水中での値の数分の一から十分の一程度であることとよく一致する。

一方、リン酸型樹脂において銅イオンの濃度を増すと分子運動があまりないため、たんに分子間距離が近くなることによる双極子相互作用が大きい寄与をしていることを示す ESR 吸収を与えたのみである。同様の結果が他の型の陽イオン交換樹脂についても得られた。

以上の結果をまとめると、銅イオンは、イオン交換樹脂内で運動が妨げられており、その要因として樹脂の交換基、水分含有量の多少、架橋間距離が挙げられる。さらにこの結果を樹脂への銅イオンの選択性と合せ考察する予定である。

(1969 年 9 月 19 日受理)

## 参考文献

- 1) たとえば, J. L. Ryan, J. Phys. Chem., 64, 1375 (1960).
- 2) C. Heitner-Wirguin and Rosel Cohen, J. Phys. Chem., 21, 2556 (1967).
- 3) F. K. Kneubühl, J. Chem. Phys., 33, 1074 (1964).
- 4) R. Kunin: Ion Exchange Resins, p. 45.
- 5) S. Fujiwara and H. Hayashi, J. Chem. Phys., 43, 23 (1965).
- 6) A. Nicula, D. Stamires, and T. Turkevich, J. Chem. Phys., 24, 3684 (1965).
- 7) G. E. Boyd and B. A. Soldano, J. Am. Chem. Soc., 75, 6091, 6099, 6105, 6105, 6107 (1953).