

# 混合イオン交換カラムにおける金属イオンの溶離挙動

Elution Behavior of Metal Ions Through Mixed Ion-Exchange Column

山辺 武郎・本田 和子

## 1. 緒言

陽イオン交換樹脂あるいは陰イオン交換樹脂単独のカラムを用い、適当な溶離剤を用いるイオン交換クロマトグラフィーは種々の金属イオン<sup>1)</sup>あるいはアミノ酸<sup>2)</sup>などの分離に極めて有効であった。

しかしながらこれらの物質の分離、調製を考えるとこれらの単独カラムでは、ある場合ピークの位置が接近しすぎ、またある場合はテリングが続いて、完全な分離、調製のできない場合に遭遇する。

本報はこれらの点を考慮して、陽イオン交換樹脂と陰イオン交換樹脂とを混合した混合カラムにおける金属イオンの溶離条件の変化を検討した。混合カラムによるイオン交換分離を検討した報告にはまだ接していない。

## 2. 実験方法

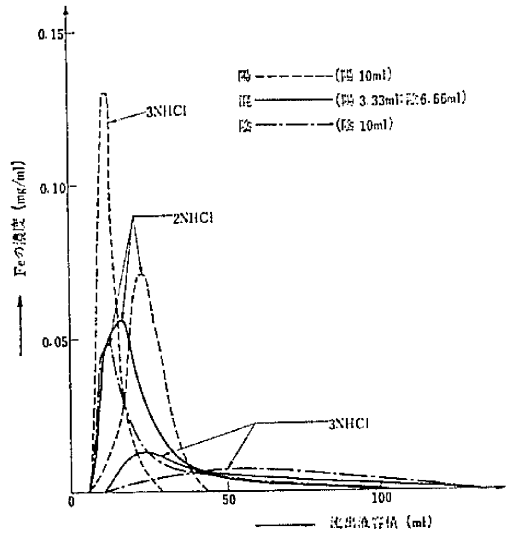
イオン交換樹脂は陽イオン交換樹脂としてダイヤイオン SK#1 (100~200メッシュ)、陰イオン交換樹脂としてダイヤイオン SA#100 (100~200メッシュ)を用い、径 1cm のガラス管に樹脂容積 (純水中) が 10ml になるように充填した。混合カラムとして充填するときにはあらかじめ純水中で測定した所定の容積をもつ両樹脂を混合してカラムに充填し、凝集した両樹脂に塩酸を流下して分散させた。塩酸中で混合する方法は両樹脂の密度の差が大で分離する恐れがあった。

金属イオンとして鉄 (III)、銅 (II) を用い、0.01 N FeCl<sub>3</sub> あるいは 0.01 N CuCl<sub>2</sub> 溶液をそれぞれ溶離液と同じ塩酸濃度としたもの 5ml をとって、あらかじめカラムの上部に加えておき、種々の濃度の塩酸を溶離液として 2ml/min の流速で溶離した。鉄 (III) と銅 (II) の分離実験のときは上記試料を 5ml ずつ計 10ml を用いた。

流出液はフラクションコレクターで、各フラクション (3ml) に分け、それぞれ鉄 (III) はチオシアン酸ナトリウムで赤色に発色、同量のアセトンを加えて褪色を防止した後 470m $\mu$  で吸光度を測定し、銅 (II) は 3N-アンモニア水で青色に発色、570m $\mu$  で吸光度を測定して定量した。鉄、銅混合溶液はチオシアン酸アンモニウムで同時発色させ、380m $\mu$  と 480m $\mu$  の吸光度をそれぞれ測定し計算により鉄・銅の定量値を求めた。

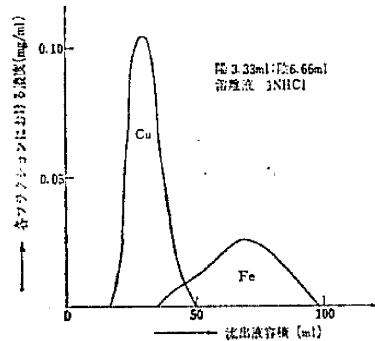
## 3. 実験結果

単独カラムと混合カラムにおける鉄 (III) の溶出曲線の典型的な例を第 1 図に示した。



第 1 図 単独カラムおよび混合カラムにおける Fe の溶出曲線

溶出曲線の判定には、流出液のピークまでの容積  $V_m$  (ml) とピークの金属濃度  $C_m$  をとると便利である。 $V_m$  の位置は分離条件を決定し、また  $C_m$  が大であることはテリングが小であることを示している。第 1 表に各実験の  $V_m$  と  $C_m$  を示した。この結果各混合カラムではある塩酸濃度で  $V_m$  が極小になり、 $V_m$  が極小の塩酸濃度よりやや希薄なある塩酸濃度で  $C_m$  が極大となった。第 1 表で極小の  $V_m$  と極大の  $C_m$  にそれぞれ黒丸を記した。鉄 (III)、銅 (II) とともに  $V_m$  の極小塩酸濃度は、2.25~2.50 N、 $C_m$  の極大塩酸濃度は 1.50~2.00 N で



第 2 図 混合カラムによる Fe と Cu 混合溶液の溶出曲線

ほぼ一定の値を示した。

次に混合カラム (陽 3.33 : 陰 6.66) における鉄 (III) と銅 (II) の分離状況を検討するため 1N 塩酸で溶離した結果を第 2 図に示した。その結果 Cu のピーク

濃度までのフラクションでは Fe と完全に分離できた。

第 1 表 混合カラムにおける鉄(III)と銅(II)の溶離挙動

溶離液濃度 (N)	Fe						Cu	
	陽6.66 陰3.33*		陽5:陰5		陽3.33 陰6.66		陽3.33 陰6.66	
	$V_m^{**}$	$C_m^{***}$	$V_m$	$C_m$	$V_m$	$C_m$	$V_m$	$C_m$
0.50	—	—	—	—	—	—	125.0	0.038
1.00	116.0	0.021	94.0	0.022	63.0	0.031	31.5	0.100
1.50	35.0	0.045	30.0	0.045*	24.0	0.059*	18.5	0.172
2.00	19.5	0.053	18.0	0.045*	17.0	0.056	13.5	0.240*
2.25	17.5	0.048	16.0	0.043	15.5	0.045	—	—
2.50	17.5	0.043	18.0	0.030	17.0	0.031	13.0	0.218
2.75	19.0	0.028	20.0	0.023	22.0	0.017	—	—
3.00	19.0	0.025	22.0	0.016	22.0	0.013	13.5	0.166
3.50	—	—	—	—	—	—	19.0	0.140
4.00	—	—	—	—	—	—	22.0	0.108

\* 純水中陽イオン交換樹脂 6.66ml, 陰イオン交換樹脂 3.33ml の混合カラム

\*\*  $V_m$  はピークまでの流出液容積 (ml)

\*\*\*  $C_m$  はピークの濃度 (mg/ml)

#### 4. 考 察

イオン交換クロマトグラフィーでは

$$V_m = V_s + \bar{K}_d \cdot V_R \quad (1)$$

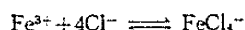
が成立する<sup>2)</sup>。ここに  $V_m$  は前にものべたようにピークまでの流出液容積 (ml),  $V_s$  は間隙水 (ただし本報ではカラムの下の水の容積 1.5ml を加えて考えた) の容積 (ml),  $V_R$  は樹脂相の容積 (カラム容積から間隙水の容積を除いたもの) (ml),  $\bar{K}_d$  はカラム分配係数で, 実際は実験値から逆に計算されるものであるが, 平衡時における分配係数  $K_d$  にほぼ等しいものである。なお  $\bar{K}_d, K_d$  はともにイオンを微量成分にとっている。

本実験に用いたカラムでは 2NHCl 中で陽イオン交換樹脂を 10ml (純水中) とったとき,  $V_R=5.5\text{ml}$ ,  $V_s=5.5\text{ml}$  (カラムの下の容積 1.5ml を含む), 陰イオン交換樹脂を 10ml (純水中) とったとき,  $V_R=5.3\text{ml}$ ,  $V_s=6.0\text{ml}$  であった。

さて Fe(III) は塩酸中では陽イオンの  $\text{Fe}^{3+}$  と陰イオンの  $\text{FeCl}_4^-$  とが共存し, Cu(II) でもほぼ同じような関係があるが, 実験結果からこれらの間には平衡が成り立ち, 混合カラムにおける溶離のときに  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{FeCl}_4^-$  が別々に溶離するのではなく, これらの関係から得られた一定の  $\bar{K}_d$  によって溶離することは明らかである。

混合カラムにおいて一定の塩酸濃度で  $V_m$  すなわち  $\bar{K}_d \cdot V_R$  が極小になることについて次のように考察した。

Fe(III) では



がなり立つので, 安定度係数  $K_e$  は

$$K_e = \frac{m_{\text{FeCl}_4^-}}{m_{\text{Fe}^{3+}} (m_{\text{Cl}^-})^4} \quad (2)$$

である。ここに  $m$  はモル濃度である。一方

$$m_{\text{Fe}^{3+}} = m_{\text{Fe}^{3+}} + m_{\text{FeCl}_4^-} \quad (4)$$

であり,  $\text{Cl}^-$  は大量であるので

$$m_{\text{Cl}^-} \approx m_{\text{Cl}^-} \quad (5)$$

と考えられる。ここに  $m_{\text{Fe}^{3+}}$ ,  $m_{\text{Cl}^-}$  はそれぞれ Fe(III), Cl の全濃度である。

また  $K_d^\circ, K_d$  をもってそれぞれイオンに対する分配係数, 全量に対する分配係数とすると

$$\begin{aligned} K_d(\text{Fe}^{3+}) &= \frac{m_{\text{Fe}^{3+}}}{m_{\text{Fe}^{3+}}} \cdot K_d^\circ(\text{Fe}^{3+}) \\ &= \frac{1}{[1 + K_e(m_{\text{Cl}^-})^4]} \cdot K_d^\circ(\text{Fe}^{3+}) \\ &= \frac{K_d^\circ(\text{Fe}^{3+})}{K_e(m_{\text{Cl}^-})^4} \end{aligned} \quad (6)$$

同様にして

$$K_d(\text{FeCl}_4^-) \approx K_e(m_{\text{Cl}^-})^4 K_d^\circ(\text{FeCl}_4^-) \quad (7)$$

となる。

簡単のため  $K_d \approx \bar{K}_d$  とすれば

$$\begin{aligned} \bar{K}_d \cdot V_R &= \left[ \frac{V_R^+}{K_e(m_{\text{Cl}^-})^4} \cdot K_d^\circ(\text{Fe}^{3+}) \right. \\ &\quad \left. + V_R^- \cdot K_e(m_{\text{Cl}^-})^4 \cdot K_d^\circ(\text{FeCl}_4^-) \right] \end{aligned} \quad (8)$$

となる。ここに  $V_R^+$ ,  $V_R^-$  はそれぞれ陽イオン交換樹脂相, 陰イオン交換樹脂相の容積である。

(8) 式から簡単な計算の結果

$$m_{\text{Cl}^-} = \left( \frac{1}{K_e} \cdot \frac{K_d^\circ(\text{Fe}^{3+})}{K_d^\circ(\text{FeCl}_4^-)} \cdot \frac{V_R^+}{V_R^-} \right)^{1/8} \quad (9)$$

で  $\bar{K}_d \cdot V_R$  すなわち  $V_m$  が極小となる。

2NHCl を溶離液とした単独カラムの測定値から,  $K_d(\text{Fe}^{3+})$ ,  $K_d(\text{FeCl}_4^-)$  を計算し,  $V_R^+ = V_R^-$  として, (9) 式に代入すると  $m_{\text{Cl}^-} = 2.22$  となる。第 1 表の実測値と比較すると, Fe の陽 5 : 陰 5 の  $V_m$  極小の塩酸濃度  $m_{\text{Cl}^-}$  は 2.25N となり, 計算値と一致することがわかる。

イオン交換クロマトグラフィーにより物質の分離, 調製を行なうときに, 分離を完全に行なうために  $V_m$  を適当にとること, ティリングを防ぐために  $C_m$  をなるべく大にすることなどを必要とする。したがって場合によっては本報のような混合カラムを用いる有利な条件が見出されるかも知れない。現在までの研究では決定的に有利な点は見出されなかったが, 今後もおお混合カラムにおけるイオン交換分離の条件の解明を続けたいと思う。

(1964年8月3日受理)

#### 文 献

- 1) K. A. Kraus, G. E. Moore, J. Am. Chem. Soc. 75, 1460 (1953) など
- 2) S. Moore, W. H. Stein, J. Biol. Chem. 192, 663 (1951) など
- 3) 山辺: “イオン交換樹脂—基礎と応用—” p. 96, 金原出版 (1962)