

イオン交換樹脂の分析化学への応用

武 藤 義 一

§ 1. まえがき

化学分析の操作は分離 (separation) と定量 (determination) に大別することができる。このうちで分離について考えると溶解度の差を利用した沈澱分離法が従来からその主要部分を占め、さらに部分的には蒸溜法や電解析出法なども利用されていた。しかるに最近になってイオン交換法、溶媒抽出法、磁気水銀陰極電解法などの新しい分離法が化学分析に取り入れられ、そのために従来は困難と思われていたものの分離が可能となった例はなほ多い。

ここではイオン交換樹脂の特集の一項目として、その分析化学における応用について説明することにするが、イオン交換樹脂の性質や交換理論については他の項目を参照していただくこととして、その応用法を約 6 項目に分類して述べることにする。

§ 2. 試料の濃縮

分析試料中の目的成分の含有量が極めて微量で、そのままでは分析できないときには、その分析法の感度に応ずる程度に濃縮しなければならないが、その場合にイオン交換樹脂を利用するとはなほ簡単に目的を達することができることが多い。

たとえば水その他の試料中に存する 10^{-4} ppm 程度の鉄、マンガン、銅、コバルト、ニッケルなどを 100~1,000 倍に濃縮することは容易¹⁾であり、そのように濃縮した試料を吸光光度法によって定量すれば正確な値を得ることができる。

また微量のウランは硫酸酸性で $\text{UO}_2(\text{SO}_4)$ —または $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3^{4-}$ として存するとき陰イオン交換樹脂を利用して吸着させ HClO_4 で溶離することによって比色分析の可能な程度に濃縮できる^{3,4)}。さらに水中の ^{137}Cs や⁵⁾、 Zr 中の希土類⁶⁾を濃縮した例もある。

この目的成分の濃縮はイオン交換樹脂の工業的利用法の一部を分析に利用したものであって、この他に各種の成分について行なうことができる。

§ 3. 塩濃度の測定

塩類水溶液中の総塩濃度を簡単に求めるにはイオン交換樹脂を利用して滴定できる形に変え容量分析によるのが最も便利である。たとえば硝酸アンモニウム、酢酸アンモニウム、塩化カルシウム、塩化マグネシウムなどのような潮解性塩類や、硫酸マンガンや硫酸ナトリウムのように結晶水不定の塩類の溶液の濃度を簡単に知るため

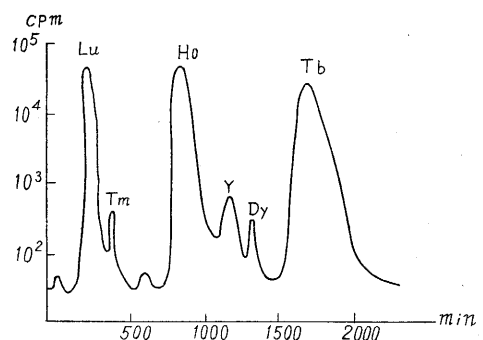
には、H型陽イオン交換樹脂を通して対応する酸に変えて中和滴定すればよい。あるいは Cl 型陰イオン交換樹脂を用いて硫酸塩や磷酸塩を塩化物に変えて銀滴定することもできる。OH 型陰イオン交換樹脂を利用して塩基に変え中和滴定する場合もある。

またアルカリ金属イオンのように容量分析の利用し難いイオンを Mg 型陽イオン交換樹脂によって Mg^{++} に変えてキレート滴定¹⁾したり、また次の分離の項で述べることであるが Ca^{++} と Mg^{++} の混合物を陽イオン交換樹脂でいったん捕捉しておき、pH 6.1 の EDTA 溶液によって Ca^{++} だけを溶出せしめ、ついで pH 9 の EDTA 溶液によって Mg^{++} を溶出せしめ、いずれも未反応の EDTA をキレート滴定で定量して Ca^{++} と Mg^{++} を算出する方法²⁾も行なわれた。

§ 4. イオン交換クロマトグラフィー

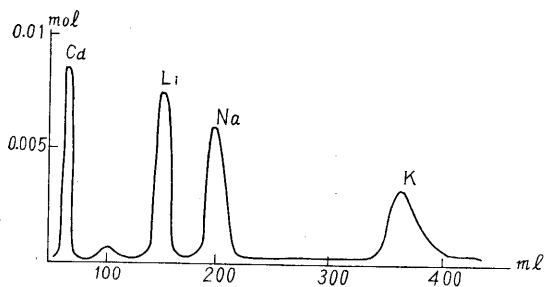
イオン交換樹脂は分離法に応用することが最も大切な利用法であるが、特に化学分析においては化学的性質が近似していて常法で分離困難な希土類、アルカリ金属、アルカリ土類、白金族、ハロゲン化合物などに対してイオン交換クロマトグラフィーの応用によって分別定量できることにその最も優れた性能が認められる。それらの代表例の若干を次に示すことにする。

第 1 図は希土類の相互分離を行なった有名な例⁷⁾で、スルホン酸型陽イオン交換樹脂のカラムの先端に少量の希土類混合物を吸着させておき、一定流速でクエン酸または EDTA の緩衝液で溶出させ、溶離液の counts を測定したもので横軸は時間 (min)、縦軸は cpm である。



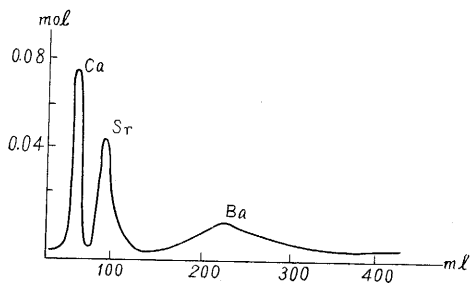
第 1 図 希土類の分離

第 2 図はアルカリ金属の分離例⁸⁾で、Colloidal Dowex-50 を用い、溶離液は HCl を使用し、各フラクションは炎光光度法で定量している。



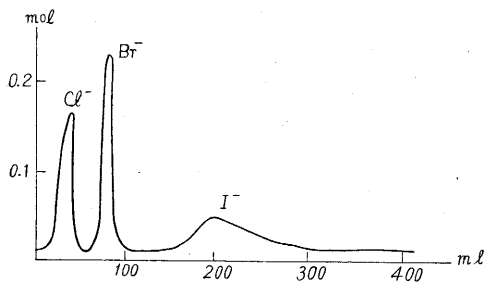
第 2 図 アルカリ金属の分離

第 3 図はアルカリ土類の分離例⁹⁾で、第 2 図と同様にし、ただ溶離液は乳酸アンモニウムを用いている。

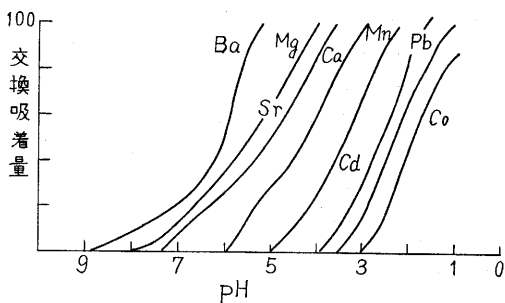


第 3 図 アルカリ土類の分離

第 4 図はハロゲン化物物の分離例¹⁰⁾で、Dowex 1-X 10 (100~200 mesh) を用い、溶離液は NaNO₃ を用いるが、まず 0.5 N 溶離液によって Cl⁻ を溶出し、次に 2 N 溶離液によって Br⁻ と I⁻ を溶出し、Cl⁻ と Br⁻ は銀滴定、I⁻ はセリウム滴定によって定量している。



第 4 図 ハロゲン化物物の分離



第 5 図 EDTA 共存時の陽イオン樹脂吸着量

このようにイオン交換クロマトグラフィー法は優れているため最近その応用の研究が進んでおり、たとえば EDTA と共存する各種金属イオンの強酸型陽イオン交換

樹脂による交換吸着量は pH によって相当に異なり、その状況は第 5 図に示す¹¹⁾ようである。これによりたとえば Ba⁺⁺ と Pb⁺⁺ の混合物を pH 4 の EDTA 溶液で処理した陽イオン交換樹脂のカラムを通し、ついで pH 4 の EDTA 溶液 (0.3%) で溶離すると Pb⁺⁺ だけが完全に流出し、次に pH 11 の EDTA 溶液 (0.3%) を通せば Ba⁺⁺ が溶離する。

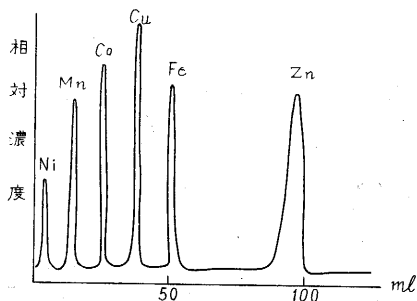
また塩酸がきわめて多くの元素と塩素錯イオンを作り、これを陰イオン交換分離に利用する Kraus 法が出現したため、最近では陰イオン交換分離の方が陽イオン交換分離よりもむしろ盛んに行なわれるようになった。全元素の交換吸着の状況は Kraus 等^{12,16)} によって報告されている。なお HCl のみならず HCl-HF, HNO₃, H₂SO₄ その他の多くの系の陰イオン交換が研究¹⁶⁾ されているが、それらをまとめて第 1 表に示す。

第 1 表 陰イオン交換

溶 液	吸着される主な元素
HCl	(弱く吸着) Sc, Ti ⁺⁺⁺ , Cr ⁺⁺⁺ , Tl ⁺ , V ⁴⁺ など (強く吸着) Ti ⁴⁺ , V ⁵⁺ , Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br, Zr, Nb, Mo, Rh ⁴⁺ , Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, Hf, W, Pt, Hg, Pb, Bi, Pa, U など
HCl-HF	Zr, Nb, Mo, Sn, Ti, Hf, U, Pu, Np
HNO ₃	Pb, Bi, Th, Mo, Ru, Pa, U, Ce
H ₂ SO ₄	Mo, Nb, Zr, Pa, Th, Ru, U, Pu
臭, 沃化物	Zn, Ga, Cd, Sb
シアン化物	Zn, Ag, Cu, Fe, Au, Co, Ni
蓚酸塩	Y, Zr, Nb, Mo, Sn, Sb, Te
クエン酸塩	Ba, Sr, 希土, Ca, Mg
燐酸塩	Zr, Nb, Mo, U, Ce, Cs, Sr
EDTA	Rb, Cs, Li, Ba, Sc, Cr, V

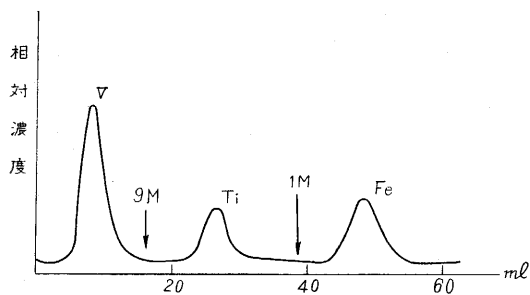
次にこのような陰イオン交換クロマトグラフィーの例を若干示しておく。

第 6 図は HCl 系による遷移元素の分離例¹³⁾で、HCl 濃度は 12M で Ni⁺⁺, 6M で Mn⁺⁺, 4M で Co⁺⁺, 2.5M で Cu⁺⁺, 0.5M で Fe⁺⁺, 0.005M で Zn⁺⁺ が溶離された。



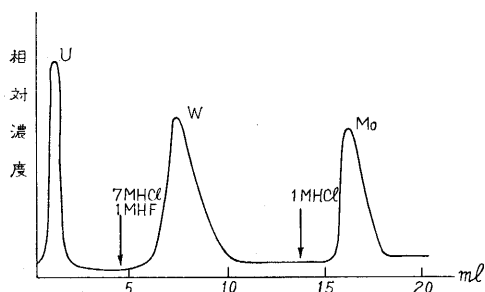
第 6 図 HCl 系の遷移元素の分離

第7図も HCl 系によるバナジウム、チタン、鉄の分離例¹⁴⁾で、HCl 濃度が 12M で V⁴⁺、9M で Ti⁴⁺、1M で Fe³⁺ が溶離された。



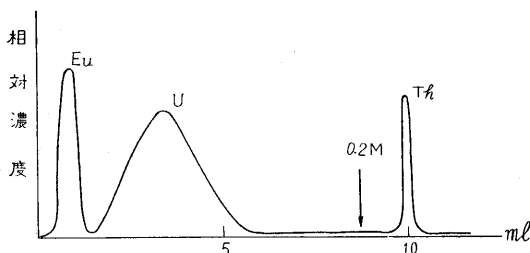
第7図 HCl 系の分離例

第8図は HCl-HF 系によるモリブデン、タングステン、ウランの分離例¹⁵⁾で、0.5MHCl-1MHF で U⁶⁺、7MHCl-1MHF で W⁶⁺、1MHCl で Mo⁶⁺ が溶離された。



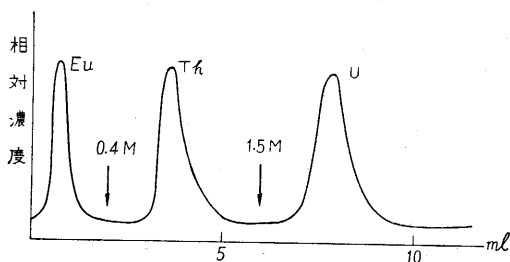
第8図 HCl-HF 系の分離例

第9図は HNO₃ 系によるトリウム、ウラン、希土の分離例¹⁶⁾で、2% DVB 樹脂を用い、8M-HNO₃ で Eu³⁺ と U⁶⁺、0.2MHNO₃ で Th⁴⁺ が溶離された。



第9図 HNO₃ 系の分離例

第10図は H₂SO₄ 系による同様の分離例¹⁶⁾で、0.1M-H₂SO₄ で Eu³⁺、0.4M で Th⁴⁺、1.5M で U⁶⁺ が溶離された。



第10図 H₂SO₄ 系の分離例

§ 5. 妨害イオンの除去

分析の前処理として測定妨害をするイオンの除去は重要問題で、そのためにイオン交換樹脂は従来から利用されているが、以前は陽イオンと陰イオンを分離するか、イオンと非電解質を分離するとかの簡単な場合が多かったのに対し、最近では §.4 のイオン交換クロマトグラフィーの一部を利用して妨害イオンを予め除去する例が次第に多くなりつつある。

簡単な例¹⁷⁾を挙げると硫酸根を BaSO₄ として定量するときに予めナトリウムと鉄を除去し、砒素の定量の際に鉄と銅を除き、カルシウムの定量の際に磷酸を除くなどは皆この方法が用いられ、しかもただカラムを通すだけの簡単な操作で良く、時にはバッチ法でよいこともある。

§ 6. 試薬の調製

分析法の進歩発達、特に機器分析の進歩に伴って使用する試薬の純度の高いことが要求されるようになった。そのために純粋に近い試薬を調製する方法としてイオン交換樹脂が利用されるに至ったことは当然である。

その最も著しい例は純水の製造であって、最近では限られた場合の外はいわゆる蒸留水を製造することが無くなったと言っても過言ではないであろう。

その他の 1 例を挙げると水中の微量のシリカを比色定量するとき使用する無シリカの苛性カリ溶液を得るには強塩基性イオン交換樹脂を利用¹⁸⁾することが推奨されている。カラムに 1M-K₂SO₄ を通して得られる苛性カリ溶液は水中の 0.1~0.01 ppm のシリカの定量に用いられるが、通常の試薬を用いるとブランク値がこの値を上回るといわれている。

§ 7. その他の応用

固体試料を溶解するとき、使用する酸やアルカリが多量であると、それ以後の処理に困難を来す場合がある。かかる場合にイオン交換樹脂を利用して難溶性物質を溶液化することができる¹⁹⁾。たとえば硫酸バリウム、塩化銀、水酸化マグネシウムなどは陽イオン交換樹脂の懸濁液に浸して溶解させることができる。

また特にわが国で研究の開拓された特殊の応用例としてイオン交換樹脂粒を用い、その上で比色反応を試みることによって通常の点滴反応の 10 倍も感度を向上せしめることのできる微量検出法があり、垣花等²⁰⁾、藤本²¹⁾によって詳細に研究されている。

なお最近では同位体の分離に利用する研究が本格化し、Li, Ca, Na, N などの同位体の分離例が報告されつつある。

またイオン交換クロマトグラフィーを利用する際に感ずる困難は前に挙げた例でもわかるように溶離液の濃度を目的イオンによって変えなければならず、また全般的にみて長時間を要し、フラクションの採取などに手数

掛かることが短所であり、そのためかこのすぐれた方法が工業分析に利用されることがやや少ないようである。筆者等はこの点の改良について研究中であり、まず溶離液の濃度を自動的に連続的に変化せしめる装置として自然流下による希釈法と、電解による発生法との両方式について試作を行ない、若干のクロマトグラフィーに応用して好結果を得ている²⁷⁾。さらに進んで自動的にフラクションを採取できれば自動分析計と組み合わせて工業分析として実用できる方法についても検討中である。

§ 8. あとがき

イオン交換樹脂の分析化学への応用法に関してはわが国でも優れた研究者によって早くから着手され、多くの報告がなされていると共に、すぐれた成書^{22~25)}が刊行されているので、この方法を実施するための良い手引となる。またわが国でも分析化学会から進歩綜説²⁶⁾が出版されているので文献の調査に便利である。したがって分析に利用されんとするときにはこれらの邦書によって十分にその基礎を得ることができるはずである。

終りに臨んでご指導を賜った岡宗次郎先生に感謝する次第である。

(1959. 12. 23)

文 献

- 1) E. Gagliardi, H. Reimers: *Z. anal. Chem.*, **160**, 1 (1958)
- 2) L. Wünsch, *Chem. Listy*, **5**, 376 (1957)
- 3) S. Fisher, R. Kunin, *Anal. Chem.*, **29**, 400 (1957)
- 4) H. J. Seim, R. J. Morris, D. W. Frew, *ibid.*, **29**, 443 (1957)
- 5) B. Kahn, D. K. Smith, C. P. Straub, *ibid.*, **29**, 1210 (1957)

- 6) H. J. Hettel, V. A. Fassel, *ibid.*, **27**, 1311(1955)
- 7) R. Kunin, *ibid.*, **21**, 87 (1949)
- 8) R. C. Sweet, W. Rieman, J. Beukenkamp, *ibid.*, **24**, 952 (1952)
- 9) M. Lerner, W. Rieman, *ibid.*, **26**, 610 (1954)
- 10) R. C. DeGiorso, W. Rieman, S. Lindenbaum, *ibid.*, **26**, 1840 (1954)
- 11) 竹田津, 日化, **78**, 148, 151 (1957); **76**, 756(1955)
- 12) K. A. Kraus, F. Nelson, *Prec. Intern. Conf. Peaceful Uses Atomic Energy*, **7**, 113, Session 9B1, P/837, United Nations (1956)
- 13) K. A. Kraus, G. E. Moore, *J.A.C.S.*, **75**, 1460(1953)
- 14) K. A. Kraus, F. Nelson, G. W. Smith, *J. Phys. Chem.*, **58**, 11 (1954)
- 15) K. A. Kraus, F. Nelson, G. E. Moore, *J.A.C.S.*, **77**, 3972 (1955)
- 16) K. A. Kraus, F. Nelson, "Metal Separations by Anion Exchange", *ASTM Spec. Tech. Pub. No. 195(1958)* p. 27~57
- 17) R. Kunin, "Ion Exchange in Analytical Chemistry", *ASTM Spec. Tech. Pub. No. 195(1958)* p. 1~10
- 18) S. Fisher, R. Kunin, *Nature*, **177**, 1125(1956)
- 19) G. H. Osborn, "Synthetic Ion Exchangers", Chapman & Hall Ltd, London(1955)
- 20) 垣花, 村瀬, 日化, **75**, 907(1954); 村瀬, *ibid.*, **79**, 1389 (1957)
- 21) M. Fujimoto, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **27**, 48(1954)~**30**, 283(1957) の 15 報文
- 22) 本田, 垣花, 吉野, "イオン交換樹脂"(1955), 広川書店
- 23) 吉野, 藤本, "イオン交換法" 分析化学講座 40 (1957), 共立出版
- 24) 日本化学会編, 実験化学講座, 第 2 巻, 151, 203; 第 12 巻, 353(1956), 丸善
- 25) 本田, "イオン交換"(1954), 南江堂
- 26) 吉野, "イオン交換分析", 分析化学進歩総説 1958 年版, p. 18 (1958)
- 27) 武藤, 間宮, 兩宮, *工化*, **62**, 626 (1959)

(20 ページよりつづく)

は原子力工業への応用、廃液とくにメッキ工場の廃液の処理などが重要であるが、原子力工業への応用については本紙 27 頁を参照されたく、また廃液処理については数多い研究があるが、わが国ではあまり行なわれていないので省略する。その他の応用例としては日本碍子 K K で酸化ベリリウムの製造に利用しているなどがあるが、筆者はその詳細を知り得ない。しかしこのような比較的高価な製品についてはイオン交換法は非常に有力な武器であるのでなお将来の発展の可能性をもつものである。

(1959. 12. 8)

文 献

- 1) R. Kunin "Ion Exchange Resins" 2nd. ed. p. 236, John Wiley & Sons, New York, (1958)
- 2) 小坂謙治 "イオン交換膜の応用の現状" *Organo Hi-Lites* **8**, No. 2, 14, (1959)
- 3) H. Bramer, J. Coull, *Ind. Eng. Chem.* **47**, 67 (1955); C. Horne,

A. G. Winger, G. W. Bodamer, R. Kunin, *Ind. Eng. Chem.* **47**, 1121 (1955)

- 4) 清水博 "イオン交換樹脂" 共立出版 (1957)
- 5) 八幡屋正 "イオン交換樹脂の電気化学—イオン交換樹脂膜の性質と応用—" *工化* **61**, No. 7, 769 (1958)
- 6) W. Juda, W. A. McRae, *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 1044 (1950)
- 7) 桑田勉, 吉川貞雄, 旭硝子 K K, 特許公告 4590 (1957)
- 8) 座談会 "イオン交換膜を語る" *Organo Hi-Lites* **8**, No. 2, 8 (1959)
- 9) M. R. J. Wyllie, H. W. Patnode, *J. Phys. Chem.* **54**, 204 (1950)
- 10) T. Yamabe, M. Seno, N. Takai, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **32**, No. 12, 1383 (1959)
- 11) 赤堀昇三郎, 旭硝子研究報告 **2**, 148 (1952)
- 12) 山辺武郎 *工化* **57**, 346 (1954)
- 13) 関野政一, 西原英, 特許公告 6712 (1951)
- 14) 山辺武郎, 鈴木荏司 *工化* **59**, 20 (1956)
- 15) 山辺武郎, 下条うた子 *日本塩学会誌* **8**, 223 (1954)
- 16) "製塩における種添加法" 日本専売公社中央研究所 (1955, 12)
- 17) 中沢治男, 尾上康治, 水谷幸雄 *工化* **61**, No. 7, 789 (1958)
- 18) 内野哲也, 中岡三郎, 羽仁浩, 八幡屋正 *電化* **26**, No. 8, 366 (1958)
- 19) 吉川貞雄, 丸山英夫, 桑田勉 *工化* **61**, No. 7, 793 (1958)
- 20) 清水博 "工業用水" 新化学工学講座 II-1 143~225 日刊工業新聞社 (1957)