

# アルギン酸のイオン交換反応の研究

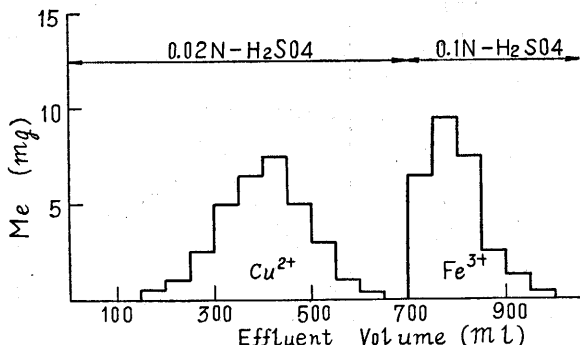
On Studies of Alginic Acid as Ion Exchanger

高橋 武雄・江村 悟

1. ま え が き 現在、無機分析において陽イオン交換体としては一般に高分子合成樹脂が用いられており、分析上の意義については周知の通りである。著者らはアルギン酸の分析的応用に陽イオン交換体として利用した。アルギン酸およびその塩がイオン交換反応を行うことはよく知られており、すでにその交換平衡に関しては永松、清山<sup>1)</sup>、無機分析に應用した研究としては H. Specker<sup>2)</sup> 等によって行われており、またアルギン酸の用途としてこの性質を利用した硬水軟化剤<sup>3)</sup>がある。アルギン酸はカルボン酸型で弱酸型陽イオン交換体に属するが、メタクリル酸樹脂の Amberlite IRC-50 とは交換性が大部異なっており、Amberlite IRC-50 が pH 4 以下の酸性では交換作用を行わないのに、アルギン酸は pH 2~6.5 の範囲内で交換吸着を行い、特に Fe<sup>3+</sup> に対して優れた選択性を示しており当面の問題として他の金属イオンからの Fe<sup>3+</sup> の分離を行った。

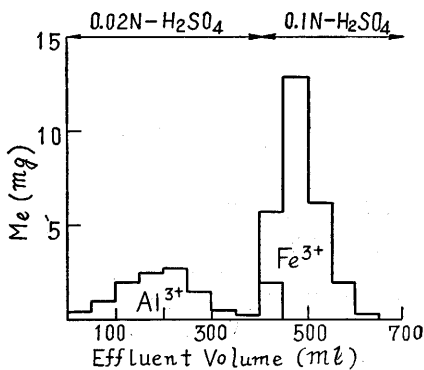
2. 実験方法 i) 交換体として用いたアルギン酸は、市販のアルギン酸ソーダを 0.5% 水溶液として残渣除去のため濾過し 2N-HCl 中に激しく攪拌しながらアルギン酸として凝固、Cl<sup>-</sup> の痕跡が認められなくなるまで水洗を繰返し、最後にアルコールで脱水精製し約 70°C にて乾燥した。乾燥後粉碎して篩分けた。アルギン酸の粒子は 60~90 mesh で実験の際には 3 時間水に浸漬して膨潤したものを用了。ii) 使用したカラムは径 1cm. アルギン酸の乾燥重量が 7g の場合高さ 42cm. 10g では 60cm. 混合溶液は全量を 100ml として pH 2~2.5. 溶液は 2 ml/min の流速で流下せしめ、溶離液の速度は 4 ml/min とした。50ml の各フラクションに分け、Fe<sup>2+</sup> はサルチル酸を指示薬として、Al<sup>3+</sup> はクロムアズロール S を指示薬として Cu で逆滴定<sup>4)</sup>、Cu<sup>2+</sup> はメレキサイドを指示薬として EDTA 滴定法で定量し、分離の終点は Fe, Cu は黄血塩紙で、Al はアリザリン紙で spot 確認した。

3. 実験結果 第 1 図は Cu<sup>2+</sup>-Fe<sup>3+</sup> の溶出曲線で



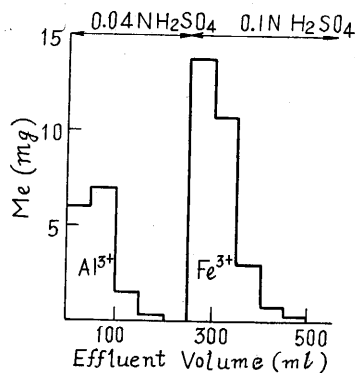
第 1 図

アルギン酸 7g, Cu<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> 各 0.5 mmol の混合溶液 (pH 2.54), アルギン酸を陽イオン交換体とした場合、アルギン酸はほとんど白色のため吸着帯のイオン色が明瞭に認められ、Cu<sup>2+</sup> の青緑色と Fe<sup>2+</sup> の褐赤色との吸着帯の下降状態が監視追求で出来る。Cu<sup>2+</sup> の吸着帯が完全に溶出して Fe<sup>2+</sup> の吸着帯はほとんど動かず完全に分離出来た。



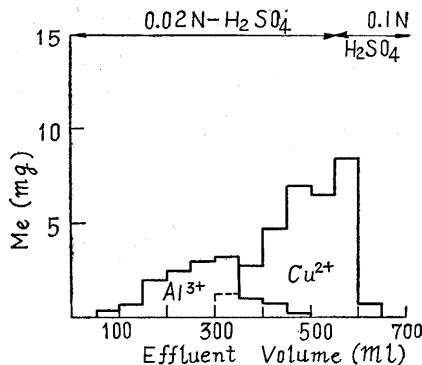
第 2 図

第 2 図および第 3 図は Al<sup>3+</sup> と Fe<sup>3+</sup> の溶出曲線でアルギン酸は第 1 図と同様に 7g Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup> 各 0.5 mmol の混合液 (pH 2.08). 第 2 図の Al<sup>3+</sup> の溶出に溶離液 0.02N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> を用いると溶出状況がボヤケ

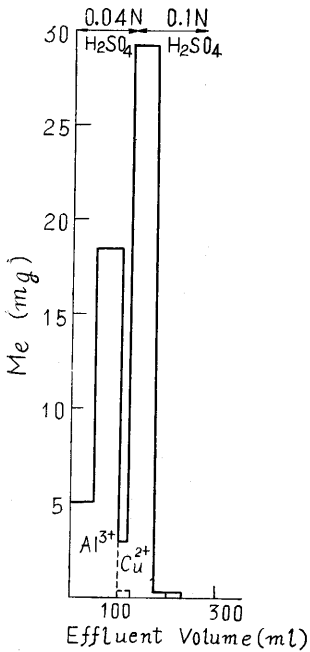


第 3 図

Fe<sup>3+</sup> との分離は不完全であるが、第 3 図のように溶離液濃度を 0.04 N に上げることによって完全に分離されている。

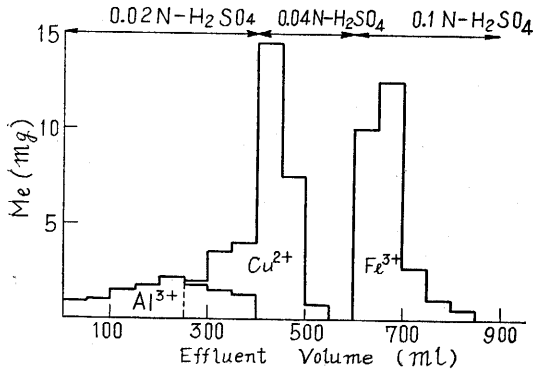


第 4 図



第 5 図

の下降状態を見て溶離液量を適当に調節し、分離操作をほぼ完全に行いえた。



第 6 図

第 6 図は Al<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> の溶出曲線でアルギン酸 8g (48 cm), 溶液は Al<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> おおの 0.5 mmol を混合した (pH2.20). カラムの高さが低いためか Al<sup>3+</sup> の漏出があり, Al<sup>3+</sup> と Cu<sup>2+</sup> の分離は完全ではなかった。

以上の分離定量を一括して第 1 表に上げた。表に示された値の誤差範囲は部分的に分離されたイオンの分析定量の際の誤差に基因している。なお使用したカラムは中性逆洗滌次の交換分離に用いた。

4. 結 論 陽イオン分離にアルギン酸を交換体として利用した以上の研究から, i) 有色イオンの分離に

第 4 図

および第 5 図は Al<sup>3+</sup> と Cu<sup>2+</sup> の溶出曲線でアルギン酸 7g, 溶液は Al<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup> 各々 0.5mmol 第 4 図では Al<sup>3+</sup> と Cu<sup>2+</sup> の分離が

不完全であるが, 第 5 図のように溶離液の濃度を上げて Cu<sup>2+</sup> の緑青色の吸着帯

第 1 表 混合溶液中の Fe<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup> の分離定量

Me <sup>1</sup> /Me <sup>2</sup>	採取量 Me <sup>1</sup> +Me <sup>2</sup> (mg)	回収量 (mg)	溶離液 (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	アルギン酸乾重量 (g)
Fe <sup>3+</sup> /Al <sup>3+</sup>	27.93+13.49	13.50	0.04 N-250 ml	7
	55.85+13.49	13.42	0.02 N-450 ml	7
	27.93+26.96	27.01	0.04 N-300 ml	7
Fe <sup>3+</sup> /Cu <sup>2+</sup>	27.58+31.77	31.64	0.02 N-700 ml	7
	55.85+31.77	31.91	"	7
	55.85+63.54	63.54	"	7
Cu <sup>2+</sup> /Al <sup>3+</sup>	50.0 + 10.0	10.12	0.04 N-250 ml	7
	100.0 + 50.0	50.34	0.04 N-300 ml	10
	31.77+13.49	(Cu <sup>2+</sup> )32.02	0.04 N-120 ml	7
		(Al <sup>3+</sup> )13.49	0.1 N-150 ml	
	63.54+13.49	(Cu <sup>2+</sup> )62.85	0.04 N-110 ml	7
		(Al <sup>3+</sup> )13.42	0.1 N-150 ml	

は吸着帯の移動が明瞭で特別の操作をほどこすことなく簡単に溶出状態が監視される。ii) アルギン酸の Fe<sup>3+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup> に対する吸着順列は Fe<sup>3+</sup>>Cu<sup>2+</sup>>Al<sup>3+</sup> であって分離は酸で容易に行うことができた。iii) アルギン酸交換体はアルカリに対して不安定である。それ故アルギン酸はアルカリ塩や Mg, (NH<sub>4</sub>) 塩によって水に可溶あるいは著るしく膨潤されるから, 高濃度のアルカリを避けることに留意すれば一般に用いられている高分子合成樹脂と同様に扱うことができる。(1958. 4. 22)

文 献

- 1) 永松, 清山; 電化, **20**, 170 (1952)
- 2) H. Specker; Z. anal. Chem.; **140**, 167 (1953); **141**, 33 (1953)
- 3) 高橋; 海藻工業 p. 321. 産業図書 (1941)

次 号 予 告 (8 月号)

研究解説

- 油圧電動装置について.....石原 智男
- 強さの加え算.....田中 尚
- 文化財の保存科学.....関野 克

海外事情

- インド紀行.....坪井 善勝

研究速報

- 空気調和用吹出口の発生騒音について.....勝田 高司  
後藤 滋  
寺沢 達二
- パネル型エアフィルタの性能試験について.....勝田 高司  
後藤 滋  
寺沢 達二
- チタン酸バリウム歪計.....岡本 舜三  
佐藤 吉彦
- 中空振り管による圧力測定を試み.....小川 正義  
笠松 浩男