

イオン交換樹脂を使ったイオンの分離

宮崎 義信

はじめに

混合物を分離、精製する簡単な方法として、ろ過、再結晶、蒸留、抽出、吸着（イオン交換）等の手段が従来から用いられている。これらはいずれも、異相間（液相－固相、気相－固相、液相－液相、気相－液相）の物質の分配平衡を利用して目的物質を分離・分取する方法である。2種類の液体A、Bがお互いに混ざらないで、2相に分離している時、BよりもAによく溶ける溶質Cをこの中に加え、ある一定温度、圧力で攪拌して、平衡に到達させた時、溶質Cは溶媒Aに優先的に分配される（液相－液相間の分配平衡）。イオン交換法は、液相－固相間の異相平衡を利用するが、溶液中の化学種、特にイオン種を効率良く分離する方法として広く用いられている。例えば、海水、地下水、地熱水などに溶存している有用金属の回収、半導体製造等のハイテク産業に求められる超純水の製造、産業排液からの有害成分除去などにイオン交換樹脂は用いられている。

イオン交換に関する研究は、1955年のKrausらによる含水酸化物、酸性塩などのイオン交換体の研究の頃から本格化した。現在では、イオン交換樹脂の用途も実験室のスケールから工業的規模まで広範囲にわたり、多分野において多くの研究が国内外で活発になされている。ここでは、私たちの身近なところで活躍しているイオン交換樹脂、イオン交換現象について基本的なことを解説した後、イオン交換樹脂を使った簡単な実験をいくつか紹介する。

1. イオン交換樹脂

イオン交換樹脂をその機能から分類すると陽イオン交換樹脂と陰イオン交換樹脂に大別される。さらに、イオン交換基の持つ酸性、塩基性の強さに応じて、強酸性陽イオン交換樹脂、弱酸性陽イオン交換樹脂、強塩基性陰イオン交換樹脂、弱塩基性陰イオン交換樹脂に細分化されるが、ここでは弱酸性陽イオン交換樹脂および弱塩基性陰イオン交換樹脂についてはふれないことにする。

一般によく使用される強酸性陽イオン交換樹脂は、ポリスチレンの線状高分子鎖をジビニルベンゼンで架橋した三次元網目状構造で、各ベンゼン環には交換基としてスルホ基（ $-\text{SO}_3^-$ ）が導入されている（図1）。一方、強塩基性陰イオン交換樹脂では交換基の電荷が陽イオン交換樹脂とは逆の関係になっている。陰イオン交換樹脂の構造は、陽イオン交換樹脂と同様にポリスチレン－ジビニルベンゼン共重合体を骨格とし、各ベンゼン環にプラスの電荷を持った交換基（ $-\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ ）が導入されている。

陽イオン、陰イオン交換樹脂中には電気的中性を保つため、交換基を中和するだけの対イオン（陽イオン交換樹脂の場合は陽イオンで、図1の例では H^+ 、陰イオン交換樹脂の場合は陰イオン）が存在している。イオン交換樹脂の単位質量あたりに存在するイオン交換基の物質質量、すなわち、対イオンの量を交換容量（mmol/g、ミリモル/グラム）と呼ぶ。普通、交換容量は樹脂の乾燥状態にもよるが、3～4 mmol/gの値である。

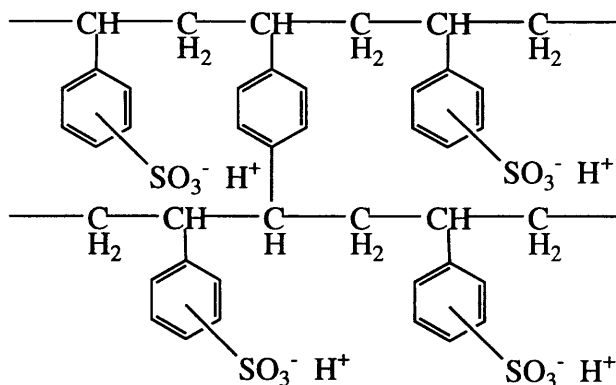


図1 水素イオン形強酸性陽イオン交換樹脂

2. イオン交換平衡

陽イオン交換樹脂中の対イオンは外部溶液中の陽イオンとイオン交換する。例えば、 H^+ 形強酸性陽イオン交換樹脂 (RH) を陽イオン M^+ を含む溶液に浸すと、樹脂中の H^+ の一部が M^+ と交換される。この場合、以下のイオン交換平衡が溶液と陽イオン交換樹脂の異相間で成立する。



ここで、Rはイオン交換樹脂を表す。(1) 式のイオン交換反応に対する平衡定数 K_{MH} (選択係数) は(2) 式で表される。

$$K_{MH} = \frac{[H^+][M^+]_R}{[H^+]_R [M^+]} \quad (2)$$

外部溶液中のイオンの濃度は通常容量モル濃度 mol/l を用いるが、イオン交換樹脂の場合は次のようにいろいろな濃度表現が可能である。

- (a) イオン交換樹脂1 gあたりの吸着イオンのミリモル数 (mmol/g)
- (b) 溶液中に静置沈降させた時のイオン交換樹脂の見かけの沈積体積1 lあたりの吸着イオンのモル数 (mol/l)
- (c) イオン交換樹脂実体積1 lあたりの吸着イオンのモル数 (mol/l)
- (d) イオン交換樹脂内部溶液の体積1 lあたりの吸着イオンのモル数 (mol/l)

(a)の濃度表現は最もよく用いられるが、イオン交換樹脂の乾燥状態に注意を払う必要がある。(b)の表現ではイオン交換樹脂の体積が外部溶液の濃度変化と共に変化する場合、(a)よりも現実的な濃度表現である。しかし、イオン交換樹脂層の見かけの沈積体積が樹脂粒子間を満たしている溶液の体積を含む点に問題がある。(c)は膨潤したイオン交換樹脂を樹脂内部溶液と樹脂の有機骨格成分を含む一種の均一相と見なし、容量モル濃度を適用したものである。つまり、(b)で定義される体積から間隙溶液の体積を差し引いた体積である。しかしこの濃度表現でも溶質が存在しない有機骨格部分の体積を含んでいる点に問題がある。(d)では有機骨格部分を除いたイオン交換樹脂内部溶液の体積を用いて、通常の溶液と同様に、溶質イオンの濃度を容量モル濃度で表現しており、物理化学的にも意味をもつ量で、これらの中で最も理想的な濃度表現と言える。しかし、イオン交換樹脂内部溶液の体積を求めることは容易ではない。式(2)の樹脂中のイオン濃度 $[H^+]_R$ 、 $[M^+]_R$ は、(c)または(d)のいずれの定義を用い

ても問題はない。

選択係数が $K_{MH} > 1$ ならば M^+ が H^+ よりもイオン交換樹脂相に多く存在しやすいことを示し、 $K_{MH} < 1$ ならばその逆である。実験的に得られた強酸性陽イオン交換樹脂に対する陽イオンの吸着性の順序はおおよそ次の通りである。

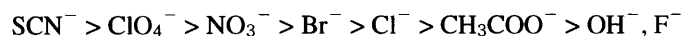
一価イオン	$Ag > K > Na > H > Li$
二価イオン	$Ba > Sr > Ca > Ni, Cd, Cu, Co, Zn > Mg$
三価イオン	$La > Ce > Pr > Nd > \dots > Sc > Al$

一般に、同じ電荷のイオンに関しては水和イオン半径が小さいほど、また異なった電荷のイオンに関しては多価イオンほど吸着性は高い。

同様に、陰イオン交換樹脂中の対イオンは外部溶液中の陰イオンとイオン交換する。例えば、水酸化物イオン形の陰イオン交換樹脂を X^- を含む溶液に浸すと、(3)式のイオン交換反応が起こる。



一価陰イオンの強塩基性陰イオン交換樹脂に対する吸着性の順序はおおよそ次の通りである。



イオン種の分離を目的としてイオン交換樹脂を用いる場合、樹脂は通常カラム（一端にフィルターが付いた管）に充填して用いられる（カラム法）。樹脂を充填したカラムの頂部より試料溶液をゆっくりに流してやると、(1)、(3)式のようなイオン交換平衡がカラムの各部で成立する。ここで、樹脂の量が溶液中のイオン量より充分にあれば、溶液中に存在したイオン種はすべて樹脂中に存在したイオンに交換されることになる。

<実験>

(1) イオン交換反応を目で確かめる

[用意するもの]

水素イオン形陽イオン交換樹脂、プロモチモールブルー、0.01 mol/l 水酸化ナトリウム水溶液、0.01 mol/l 塩酸、0.1 mol/l 塩化ナトリウム水溶液

[操 作]

シャーレに塩化ナトリウム水溶液を入れ、プロモチモールブルー指示薬を加える。プロモチモールブルーは酸塩基指示薬で酸性で黄色、中性で緑色、アルカリ性で青色を示す。この溶液に、水酸化ナトリウム水溶液を一滴加えて溶液の色を青色にする。次に、この容器に陽イオン交換樹脂を数粒加え、樹脂の周りの溶液の色の変化を観察する。しばらくすると樹脂の周りの溶液の色は黄色になる。これは、(1)式のイオン交換反応が起こり、樹脂から溶出した水素イオンによって、樹脂の周りの溶液が酸性を示しているためである。攪拌すると溶液全体が黄色に変わる。次に、水酸化ナトリウム水溶液を数滴加えると、すぐに溶液は青色になるが、樹脂からイオン交換される水素イオンのため、しばらくするとまた黄色に変わる。この操作を繰り返し、色の変化を観察する。

(2) 交換容量と選択係数の決定

[用意するもの]

水素イオン形陽イオン交換樹脂、フェノールフタレイン指示薬、またはメチルオレンジ指示薬、三角フラスコ、メスシリンダー、25、50mlホールピペット、約1 mol/l NaCl水溶液、0.1 mol/l NaOH標準溶液、0.1 mol/l NaCl、KClおよびNH₄Cl水溶液

[操作]

(a) 交換容量：水素イオン形陽イオン交換樹脂約0.5 gを正確に秤量して、三角フラスコに移す。これに約1 mol/l NaCl水溶液10mlを加え、振り混ぜる。その後フェノールフタレイン指示薬を数滴加えて、0.1 mol/l NaOH標準溶液で滴定する。この際、よく振り混ぜながら滴定する。滴定値より交換容量 (mmol/g) を求める。

(b) 選択係数：0.1 mol/l NaCl、KClおよびNH₄Cl水溶液200mlを調製する。水素イオン形陽イオン交換樹脂約1 gを正確に秤量し、三角フラスコに移す。これに0.1 mol/l NaCl水溶液50mlをホールピペットで加え、密栓して時々振り混ぜながら約1時間放置する。上澄み溶液25mlをホールピペットで取り、0.1 mol/l NaOH標準溶液で滴定する。KClとNH₄Clについても同様に実験を行う。これらの滴定値および交換容量の値より、3つの陽イオンの水素イオンに対する選択係数を求める。

(3) 硬水を軟水に変える

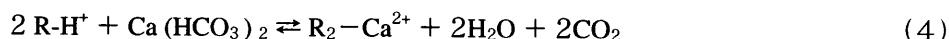
カルシウム塩類およびマグネシウム塩類が比較的多量に溶けている天然水を硬水といい、これらの塩類の含有量が少ない水を軟水と言う。水の硬度は水100ml中に酸化カルシウムとして1mg含まれるとき1度とし、マグネシウムは1.4 MgO = 1 CaOの関係で酸化カルシウムに換算する。通常、20度以上の水を硬水、10度以下の水を軟水と呼ぶ。天然水中のカルシウムおよびマグネシウムイオンは主に硫酸塩と炭酸水素塩の形で存在している。炭酸水素塩からなる硬水は煮沸すると白色の炭酸塩の沈殿を生じ、軟水にすることができる。硬水は石鹸の泡立ちが悪く、十分な洗浄作用を示さない。

[用意するもの]

ナトリウムイオン形および水素イオン形陽イオン交換樹脂、天然水あるいは炭酸水素カルシウム溶液、カラム、ビーカー、エリオクロームブラックT指示薬、石鹸、pHメーター

[操作]

(a) 水素イオン形陽イオン交換樹脂を炭酸水素カルシウム溶液と攪拌し、その時の様子を観察する。このとき次の反応が起こり、二酸化炭素が発生する。



また、攪拌前後の炭酸水素カルシウム溶液のpHをpHメーターで測定し、両者を比較する。

(b) イオン交換樹脂をカラムに充填する。試料の天然水あるいは炭酸水素カルシウム溶液をカラムに通し、溶出液を集める。カラムに通した試料と通さなかった試料にエリオクロームブラックT指示薬を加え溶液の色の違いを見る。このとき溶液のpHは7から11の範囲にしておく必要がある。エリオクロームブラックT指示薬はpH 7から11の溶液中で、カルシウムやマグネシウムなどの金属イオンが存在する場合、これらと錯体を形成して赤色を示し、存在しない場合は青色を示す。

さらに、カラムに通した水と通さなかった水に石鹼を加えて泡立ちの違いを見る。

3. イオン交換樹脂を使ったイオンの分離¹⁾

Ni^{2+} と Co^{2+} の陽イオン交換樹脂に対する吸着力の差は小さいため、単純に陽イオン交換樹脂を充填したカラムを用いて溶液中のこれらのイオンを分離することは難しい。ところが、塩酸溶液中で塩化物錯陰イオンを形成する能力の差を利用することで、性質のよく似た Ni^{2+} と Co^{2+} を陰イオン交換樹脂を充填したカラムを用いて分離することができる。鉄(Ⅲ)、コバルト(Ⅱ)、ニッケル(Ⅱ)の塩化物錯陰イオンの安定度は鉄(Ⅲ)、コバルト(Ⅱ)、ニッケル(Ⅱ)の順に減少することが分かっている。コバルト(Ⅱ)は9 mol/l 塩酸溶液中では塩化物錯陰イオンの形で陰イオン交換樹脂に吸着されるが、4 mol/l より薄い塩酸溶液中では陰イオン交換樹脂に吸着されない。ニッケル(Ⅱ)は9 mol/l 塩酸溶液中でも陰イオン交換樹脂に吸着されない。鉄は塩酸濃度が1 mol/l 以下であっても塩化物錯陰イオンの形で陰イオン交換樹脂に吸着される。

<実験>

(1) 陰イオン交換樹脂を使って鉄(Ⅲ)、コバルト(Ⅱ)、ニッケル(Ⅱ)を分離する

[用意するもの]

カラム (径 10 mm, 長さ 20 cm程度), ビーカー (20 ml以下) 数個, 駒込ピペット,
塩化物イオン形陰イオン交換樹脂, 0.5, 4, 9 mol/l 塩酸,
試料混合溶液 (鉄(Ⅲ)+コバルト(Ⅱ)+ニッケル(Ⅱ)+9 mol/l 塩酸)

[操作]

カラムに陰イオン交換樹脂を充填する (あらかじめ樹脂を水で膨潤させた後、気泡が入らないように注意しながらカラムに流し込む)。カラムに9 mol/l 塩酸を通じ、樹脂間隙液を9 mol/l 塩酸にしておく。試料混合溶液をカラム上部に加える。このとき樹脂上部面が乱れないように慎重に加える。引き続き駒込ピペットで9 mol/l 塩酸を流す。流下液を2-5 mlずつビーカーに集める。この時カラムの上端にはコバルト(Ⅱ)および鉄(Ⅲ)の塩化物錯陰イオンの帯が見られる。コバルト(Ⅱ)錯陰イオンの色は、みなさんお馴染みのコバルトブルー (青)、鉄(Ⅲ)錯陰イオンは黄色である。ここではこれらの錯陰イオンと樹脂の色が混ざった色の帯として観測される。また、ニッケル(Ⅱ)の黄緑色の着色帯は鉄 (黄色) とコバルト(Ⅱ) (青) の帯から分かれて下降するのが見られる。流下液のはじめの3-4 mlは金属を含んでいないが、その後、数mlのうちにニッケル(Ⅱ) (淡黄緑色) が流出してくる。ニッケル(Ⅱ)が流出した後、4 mol/l 塩酸を駒込ピペットで流すと、コバルト(Ⅱ)の青色帯が下降を始め、やがてピンク色の液として流出してくる (通常、塩化コバルト(Ⅱ)の水溶液はピンク色で、過剰の Cl^- を加えると青色に変化する)。この間、鉄(Ⅲ)の黄色帯は全く動かない。コバルト(Ⅱ)が流出してしまってから、0.5 mol/l 塩酸を駒込ピペットで流すと鉄(Ⅲ)の黄色帯が下降し始める。さらに0.5 mol/l 塩酸を流し続け、鉄(Ⅲ)を流出させる。鉄(Ⅲ)の流出にはやや時間がかかる。

4. その他のイオン交換体

4.1 キレート樹脂²⁾

キレート樹脂は多種類のイオンが溶存する溶液からある特定のイオンを選択的に吸着・分離する機能材として開発された。配位子が金属イオンに対して2個以上の供与原子（O, N, Sなど）で配位結合し、環状構造を形成しているものをキレートと呼ぶ。キレート樹脂は金属イオンとキレートを形成する配位子（配位基）を官能基として有している。目的イオン種は錯生成により樹脂内に濃縮されるため、単純なイオン交換に比べ高い選択性を示す。キレート樹脂の選択性は、試料溶液のpH、温度などによって変化することから、分離条件を細かく検討することでより特異な選択性を発現させることも可能である。

代表的なキレート樹脂としてはポリスチレン-ジビニルベンゼン共重合体にイミノ二酢酸基（ $-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ ）が導入された樹脂があげられる。交換基は三座配位子で、一種の弱酸であるから中性あるいはアルカリ性溶液中でないと十分な働きを示さない。しかし、pHを適当に選ぶとアルカリ金属を除くほとんどの金属イオンは交換基とキレートを生成して、吸着される。吸着性の順序は二価金属イオンに対してはおおよそ次のような傾向である。



4.2 無機イオン交換体³⁾

これまでに述べてきた有機性のイオン交換樹脂は、一般に熱に弱く、放射線によっても分解されるので、最近では、耐熱性、耐放射線性に優れ、環境にも優しい無機イオン交換体の開発が精力的に行われている。無機イオン交換体のイオン交換サイトは結晶格子の特定の位置を占めるため、特定の大きさのイオンに対して高い選択性を示す。したがって、キレート樹脂では困難であったアルカリ金属イオン間の選択的相互分離が可能であり、これまでに海水からのリチウムイオンの分離・回収の研究が報告されている。さらに、高レベル放射性廃棄物処理への応用を目的に、長寿命核種（半減期が28-30年）であるセシウム、ストロンチウムと短寿命核種をイオン交換分離する研究などが行われている。しかし、無機イオン交換体はイオン交換樹脂に比べイオン交換の速度がかなり遅く、実用面での欠点となっている。

おわりに

資源の少ない我が国にとって各種の産業排液に含まれる貴金属、希少金属、希土類金属の分離・回収、および、海水、地下水、地熱水などに溶存しているウランやその他の有用金属を採取することは環境問題、資源リサイクル、有用元素の安定供給確保等の点で非常に重要である。このような目的を達成するため、イオン交換研究は基礎から実用化に向けた応用まで、さらに広範な研究を産学官が協力して取り組んでいく必要がある。

参考書

イオン交換全般に関する参考書：

- ・妹尾 学，阿部光男，鈴木 喬，“イオン交換”，講談社（1992）。

イオン交換平衡に関する参考書：

- ・脇 博彦著，上野景平編，“キレート化学”，。

文 献

- 1) イオン交換樹脂を使ったイオンの分離に関する文献：松岡史郎，吉村和久，ぶんせき，**275**，888（1997）；吉村和久，松岡史郎，天日美薫，ぶんせき，**282**，430（1998）。
- 2) キレート樹脂に関する文献：江川博明，科学と工業，**63**，392（1989）；鈴木敏重，和久井喜人，松永英之，表面，**30**，694（1992）。
- 3) 無機イオン交換体に関する論文：奥水 仁，坂本尚文，日本イオン交換学会誌，**5**，52（1994）；小松 優，日本イオン交換学会誌，**10**，8（1999）。