

# 琉球大学学術リポジトリ

## イオン交換クロマトポーラログラフ法によるイオンの分離法について

メタデータ	言語: 出版者: 琉球大学理工学部 公開日: 2012-03-05 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 桂, 幸昭, 西銘, 宜正, 新城, 安子, Katsura, Kosho, Nashime, Yoshimasa, Shinjo, Yasuko メールアドレス: 所属:
URL	<a href="http://hdl.handle.net/20.500.12000/23667">http://hdl.handle.net/20.500.12000/23667</a>

# イオン交換クロマトポーラログラフ法によるイオンの分離法について

桂 幸昭\* 西銘宜正\* 新城安子\*

## Chromato-polarographic Separation of Some Ions

By Kosho KATSURA, Yoshimasa NISHIME and Yasuko SHINJO

### Summary

Combinations of an ion exchange separation and a polarographic determination were applied to the continuous separation technique of the metal ions.

Copper and zinc were separated and fractionated by Dowex 50W-X8 (cation exchange resin). Copper and cadmium were also separated and fractionated by Amberlite IRA-401 (anion exchange resin) in the form of ferrocyanate.

Using 0.16 mg of copper and 0.18 mg of cadmium, recoveries were over 90 % by the proposed methods.

### 緒 言

イオン交換樹脂を用いたイオン種の変離法は非常に有効な変離化学的手法として広く用いられている(1)。

本研究は亜鉛イオンと銅イオンおよび銅イオンとカドミウムイオンを分離するのに、イオン交換樹脂を用い、溶離液中のイオン種はポーラログラフ装置によって連続的に分離状態の確認、定量を行ない、同時にイオン種を分取することを目的としている。特に銅とカドミウムの分離にはフェロシヤネートイオンを交換吸着させた陰イオン交換樹脂 (Amberlite IRA 401) を用いて吸着させ、1M NaOHおよび3M NH<sub>4</sub>OHで逐次溶離し、溶離液中の金属イオン濃度は、固定電位におけるポーラログラフ装置による電流値を測定して溶離曲線を記録して求めた。

本法によれば、5ml試料溶液 (10<sup>-3</sup>M) から1時間以内で Zn/Cu, Cu/Cd を分離、定量、分取することができたので報告する。

### I 試薬および装置

本実験に使用した銅イオン溶液は硫酸銅を、亜鉛イオン溶液には塩化亜鉛を秤取し、蒸留水にとかして、10<sup>-3</sup>M 溶液を使用した。溶離液に用いた水酸化ナトリウム溶液、アンモニア水、酢酸、酢酸アンモニウムの各溶液はいずれも関東化学 (株) 製1級または特級試薬であり、特に精製せずに使用した。

各イオンの分離状態の確認および定量には、Yanaco P 8型ポーラログラフ装置にクロマトポ

受付: 1976年4月30日

\*琉球大学理工学部化学科

ーラログラフ用カラムを接続し、飽和カロメル電極を対極として使用した。陽イオン交換樹脂はDowex 50W-X8 (The Dow chemical社製品)、100~200メツシュのもの、陰イオン交換樹脂はAmberlite IRA 401 (Rohm 8 Hass社製品)を粉砕した50メツシュの粒度で、別々のカラムにつめて使用した。カラムはガラス管を引き伸ばして作成した内径5mm、長さ100mmの管の先にガラス綿をつめ、その上に0.5gの樹脂を充填して用いた。4M HClと4M NaOHで数回再生をくり返してから、Dowex 50-X8はH型、Amberlite IRA 401はOH型を $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 型に変えて使用した。

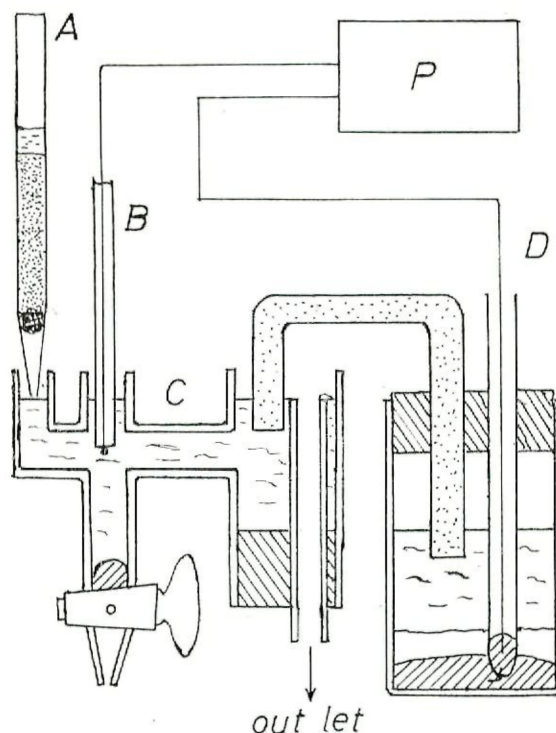


Fig. 1. Chromato-polarographic cell and assembly

- A: Ion exchange column (5×100mm)
- B: Dropping mercury electrode
- C: Flowing polarographic cell (φ=2mm)
- D: Saturated calomel electrode
- P: Polarographic apparatus

## II 実験法

### 2.1. Zn/Cuの分離

H型 Dowex50 W-X8をつめたカラムに $10^{-3}\text{M}$ の $\text{Cu}^{2+}$ 溶液10mlと $10^{-3}\text{M}$ の $\text{Zn}^{2+}$ 溶液10mlを通して吸着させる。 $\text{Cu}^{2+}$ の溶離には0.5 M  $\text{CH}_3\text{COOH}$ と0.5 M  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ の1対1混合溶液を用い、 $\text{Zn}^{2+}$ の溶離には2 M NaOH溶液を用いた。溶離液は支持電解質としての性質も兼ね備えるものであるから、あらかじめ0.004%の Tween80を加え、窒素ガスを充分通してから電解槽に流す。ポーラログラフ装置の固定電位は $\text{Cu}^{2+}$ には $-0.3\text{V}$  (vs.S.C.E.)、 $\text{Zn}^{2+}$ に対して

は $-1.4\text{V}$  (vs.S.C.E.) (溶離液が $\text{NH}_4\text{OH}$ の場合) と $-1.9\text{V}$  (溶離液が $\text{NaOH}$ の場合) にセットする。溶離液を $0.5\sim 0.2\text{ml}/\text{min.}$ の流速で滴下し、 $18\text{cm}/\text{hr.}$ の記録紙送り速度で電流値を記録する。

### 2.2. Cu/Cdの分離

OH型 Amberlite IRA-401 に  $2.5\times 10^{-2}\text{MK}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  溶液 $10\text{ml}$ を通して、 $\text{Fe}(\text{CN})_6$ 型樹脂にかえ、 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ が流出しなくなるまで水洗した後、 $10^{-3}\text{M}$   $\text{Cu}^{2+}$ 溶液あるいは $10^{-3}\text{M}$   $\text{Cd}^{2+}$ 溶液 $5\text{ml}$ を吸着させる。溶離液には $\text{Cu}^{2+}$ の場合  $1\text{MNaOH}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ の溶離には  $3\text{M NH}_4\text{OH}$ を用いる。

$\text{Cu}^{2+}$ および $\text{Cd}^{2+}$ に対するそれぞれの固定電位は $-0.7\text{V}$  (vs.S.C.E.) および  $-1.0\text{V}$  (vs.S.C.E.)である。溶離液の流速は、 $1.0\text{ml}/\text{min.}$ , 記録計の送り速度は $18\text{cm}/\text{hr}$ である。分離操作をFig.2 に示す。

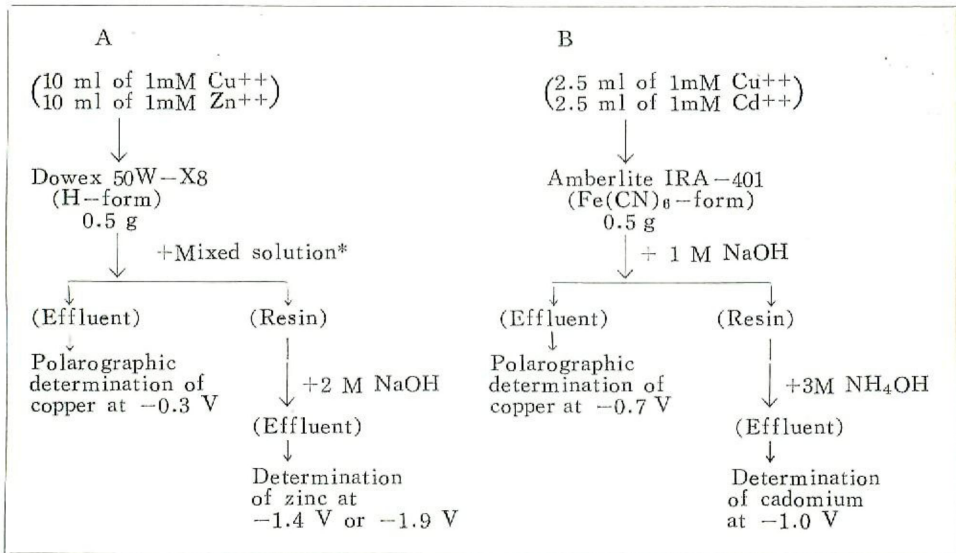


Fig. 2. Separation of metal ions

\*  $0.5\text{M CH}_3\text{COOH}/0.5\text{M CH}_3\text{COONH}_4=1/1$  in volume.

## III 結果と考察

### 3.1. 交換容量の測定

Cl型Amberlite IRA-401 に  $0.1\text{M KNO}_3$  溶液 $50\text{ml}$ を通す。 $\text{Cl}^-$ は $\text{NO}_3^-$ と交換され、溶出してくるので、クロム酸カリウム溶液を指示薬として、 $1/20\text{N AgNO}_3$ 溶液で滴定を行ない、塩素イオン溶出量を測定して交換容量を求めたところ、 $2.04\text{meq}/\text{g}$ であった。

Dowex 50W-X8の場合には、カラム法で交換容量を測定した。すなわち、H型 Dowex 50W-X8 に $5\times 10^{-2}\text{M}$ の銅イオンを含む溶液を流し、樹脂相に飽和するまでの銅イオン溶液の流出量 (ml数) から交換容量を求めたところ、 $3.51\text{meq}/\text{g}$ であった。

Amberlite IRA-401 および Dowex 50W-X8のいずれも文献値<sup>12)</sup>( $3.0\text{meq}/\text{g}$ および $4\text{meq}/\text{g}$ )よりかなり低い値であった。この実測値をもとに試料溶液の濃度は交換容量の約20%を上限値として使用することにした。

## 3.2 Cu/Znの分離

H型 Dowex 50W-X8樹脂を用い、溶離液には0.3M  $\text{CH}_3\text{COOH}$  と 0.5M  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  の1対1混合溶液を用いて、0.5ml/min. の流速で溶離し、分離を行なえば、溶離に約3時間、溶出液量も約90mlと多いので溶離液の流速を0.23ml/min.にしたところ、溶離時間はわずかに短縮された。しかし、亜鉛イオンのテーリングが依然としてみられた。

亜鉛イオンの溶離液として、2 M NaOH 溶液を用いたところ、溶離時間が著しく短縮できた。そこで、銅イオンと亜鉛イオンを含む試料溶液を同一カラムに流し、両イオンを吸着させた後、銅イオンを溶離するため 0.3M  $\text{CH}_3\text{COOH}$  と 0.3M  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  の1対1混合溶液を用いて、完全に溶離したことをクロマトポーラログラムで確認してから、2 M NaOH 溶液で亜鉛イオンを溶離したところ、約60分間で溶離液約14mlを用いて、銅イオンと亜鉛イオンを分離し、分取することができた。銅イオンと亜鉛イオンの溶離に、それぞれ30分を要したので、溶離液中の銅イオンおよび亜鉛イオン濃度は約3倍に濃縮して分取したことになる。

なお、ポーラログラフ装置の固定電位は銅の溶離のとき、 $-0.3\text{V}$ (vs.S.C.E.)、亜鉛の場合は $-1.9\text{V}$ (vs.S.C.E.) にすれば、銅アンミン錯体および亜鉛酸イオン( $\text{ZnO}_2^{2-}$ )の還元波として確認することができる。<sup>(3)</sup>

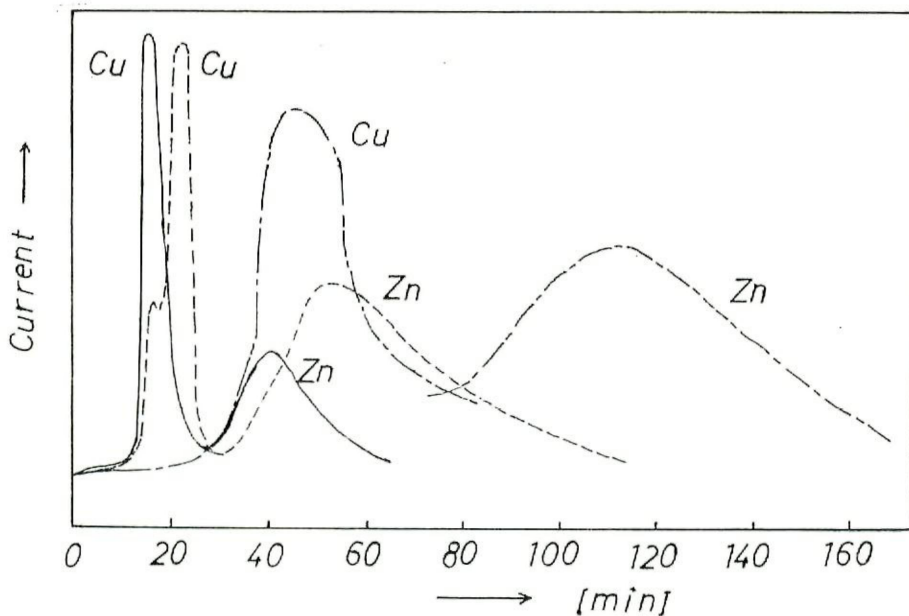


Fig. 3. Chromatographic separation of Cu and Zn by stepwise elution.

- : 1 mM of 50 ml Cu & Zn, Elute;A,  
Flow rate; 0.5 ml/min.
- - - - - : 1 mM of 20 ml Cu & Zn, Elute;B,  
Flow rate; 0.23 ml/min.
- : 1 mM of 10 ml Cu & Zn, Elute;A for Cu and B for Zn Flow  
rate; 0.23ml/min.
- Elute A : 0.5 M  $\text{CH}_3\text{COOH}/0.5$  M  $\text{CH}_3\text{COONH}_4 = 1/1$
- Elute B : 2 M NaOH
- Set potential :  $-0.3$  V for Cu,  $-1.4$  V in A and  $-1.9$  V in B for Zn
- Current : Arbitrary unit

### 3.3. Cu/Cdの分離

Amberlite IRA-401による銅イオンとカドミウムイオンの分離を行なったのが、Fig. 4 である。Fe(CN)<sub>6</sub><sup>4-</sup>型となっている樹脂相に銅イオンまたはカドミウムイオンを通すとポーラログラフ的にも、またNa<sub>2</sub>Sによる定性反応でも、両イオンの流出はみられないこと、また樹脂相が茶黒色に呈色することからも試料溶液中の銅イオンおよびカドミウムイオンがフェロシヤネートイオンと沈殿をつくって、樹脂相に吸着されていることがわかった。

樹脂相に吸着されている銅とカドミウムの化合物は、3 N~6 N NH<sub>4</sub>OH溶液、5 M NH<sub>4</sub>OHと5 M NH<sub>4</sub>Clの1対1混合溶液で溶離されるがNH<sub>4</sub>OH-NH<sub>4</sub>Clの混合溶液を用いた場合はCdFe(CN)<sub>6</sub>と思われる白沈となって溶出するため、ポーラログラフの測定には適さない。溶離液として1 N NaOHを用いると銅イオンのみ溶離されて、カドミウムイオンは溶離しないので、1 N NaOHで銅イオンの溶離を行ない、3 N NH<sub>4</sub>OHでカドミウムイオンを溶離した。

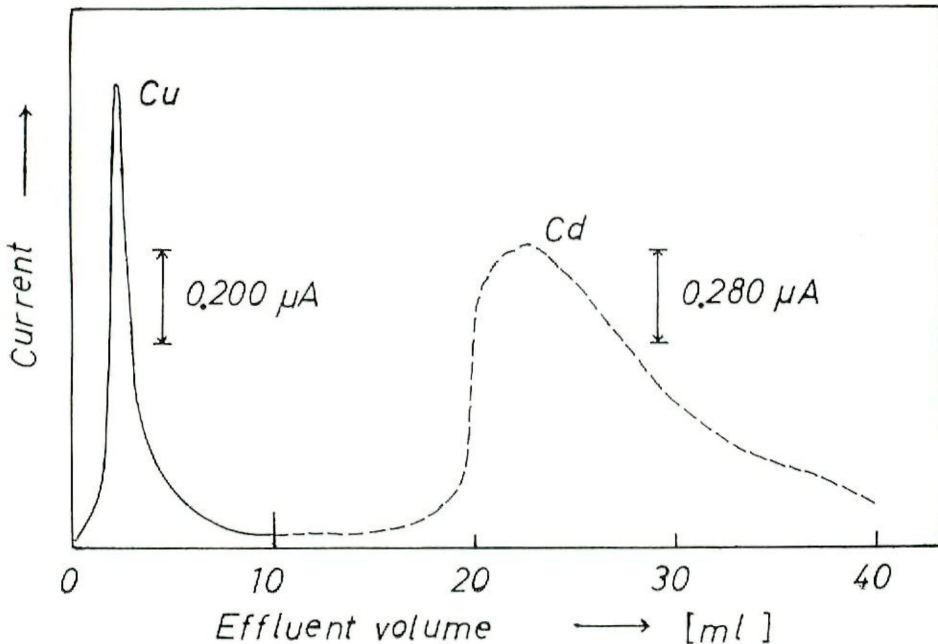


Fig. 4. Chromatographic separation of Cu and Cd by stepwise elution

Flow rate : 1.0 ml/min.

Elutriants : ————1M NaOH

-----3M NH<sub>4</sub>OH

Column : 5×100mm, Amberlite IRA-401 (80-130 mesh)

Set potential : -0.7 V for Cu, -1.0 V for Cd

陰イオン交換樹脂であるAmberlite IRA-401を用いて陽イオンを分離する場合、陽イオンを錯化して、錯陰イオンにしてから用いるとき、樹脂に陰イオン交換吸着させ、吸着している陰イオンと陽イオンとの反応を利用して分離する方法が考えられるが、本研究は後者を用いて銅イオンとカドミウムイオンを分離した。銅イオンをもとに反応機構を推測すると次のようになる。

- (1)  $R-(OH)_4 + Fe(CN)_6^{4-} \rightarrow R-Fe(CN)_6^{4-} + 4OH^-$ .....交換反応
  - (2)  $R-Fe(CN)_6^{4-} + 2Cu^{2+} \rightarrow R-Fe(CN)_6 \cdot Cu_2$ .....沈殿(吸着)反応
  - (3)  $R-Fe(CN)_6 \cdot Cu_2 + 4OH^- \rightarrow R(OH)_4 + 2Cu^{2+} + Fe(CN)_6^{4-}$ .....交換(溶離)反応
- ただし、Rは樹脂相母体を示す。

すなわち、フェロシヤネートイオンと水酸イオンとがイオン交換した樹脂相に銅イオンが反応して沈殿を形成して吸着され、これに水酸イオンを含む溶液を通すと(3)式に従って銅イオンが溶離すると考えられる。この場合 $Fe(CN)_6^{4-}$ も同時に溶離することが確認されている。

樹脂は再生操作を行っても交換容量に変化はみられないが、樹脂相の変色は残る。これらのことから、少量の  $Cu_2 \cdot Fe(CN)_6$  の着色した沈殿が樹脂の粒子間または、網目構造の中で保持され、緻密になって固くなり、流速を遅くするものと思われる。

3.4. 各イオンの分取

クロマトポーラログラムを積分すれば各金属イオンを定量できると思われるがイオン交換クロマトポーラログラフ装置で特に酸化体物質の流れを常に同じ状態でポーラログラフ用毛細管を設置することが困難なために、再現性のある溶離曲線を得ることは難かしい。そこで、クロマトポーラログラムで両イオンが分離されたことを確認してから、次のイオンを分取するようにした。このようにして分取した各イオンを含む溶液は検量線法によるポーラログラフ的測定で定量する方法が確かな測定方法と考えられる。

各イオンを連続的に分取し、それぞれのフラクションをポーラログラフ的測定を行なった結果が Fig. 5 である。これによると銅の場合  $0.160mg/5ml$  の試料溶液から90%以上が回収され、カドミウムの場合  $0.28mg/5ml$  の試料溶液から同じく90%以上が回収された。

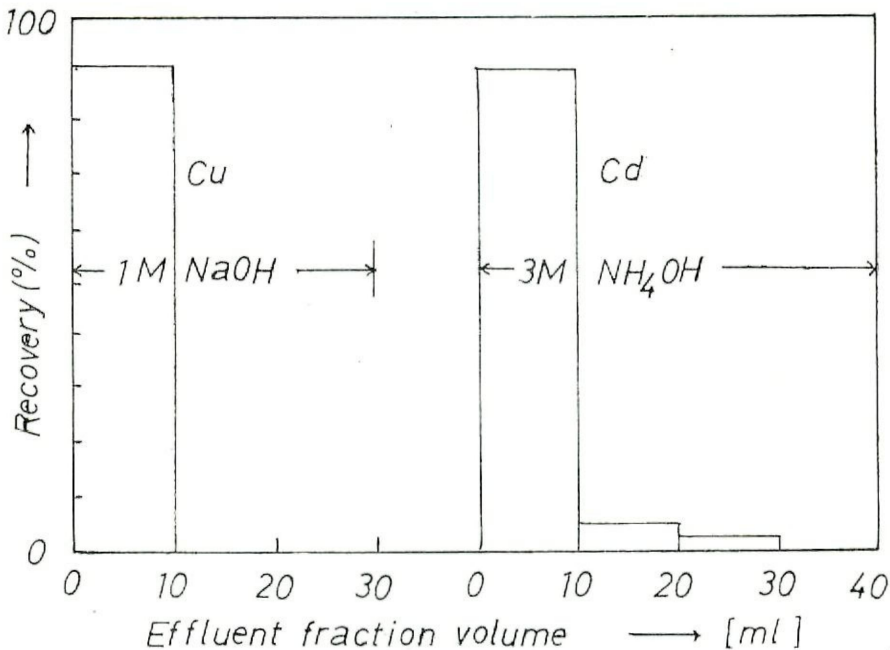


Fig. 5. Recovery of Cu and Cd

Sample: 2.5 ml of 1mM Cu and 1mM Cd

#### IV 結 論

以上の実験結果から次のことがわかった。

(1) Dowex 50W-X8 による Cu と Zn の分離には、まず、0.5 M  $\text{CH}_3\text{COOH}$  と 0.5M  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  各溶液の 1 対 1 混合溶液で Cu を溶解し、ついで、2M NaOH で Zn を溶解すれば、60 分以内に分離が可能で、しかも溶解液は各 7 ml の少量ずつに分取することができる。

(2) Amberlite IRA-401 を用いて銅と Cd を分離するには金属イオンを錯陰イオンにしないで樹脂に反応剤である  $\text{Fe}(\text{CN})_4^{4-}$  を交換吸着させたものを使用すれば、両イオンを完全に樹脂相に吸着保持できる。両イオンの分離には 1N NaOH で  $\text{Cu}^{2+}$  を溶解し、ついで 3N  $\text{NH}_4\text{OH}$  で Cd を溶解すれば 60 分以内で両イオンを分取することができる。

各イオンは銅 (0.160 mg/5 ml) と カドミウム (0.280 mg/5 ml) において、90% 以上の回収率であった。

#### V 文 献

1. 多田格三, 水池敦編著: 超微量成分分析 (2) p.86(1971), 産業図書 (株)
2. 日本分析化学会編: 分析化学便覧 (1972) 丸善 (株)
3. G・シャルロ著; 曾根興三, 田中元治訳: 定性分析化学 (II), 共立全書  
Olof Samuelson: Ion exchangers in analytical Chemistry, John Wiley & Sons, Inc.(1956).  
石橋雅義, 藤永太郎: ポーラログラフ分析法, 丸善 (株)