

イオン交換分離とその製鋼 関連分析における活用

小熊幸一 千葉大学 工学部 物質工学科 教授
Koichi Oguma

Ion Exchange Separation and Its application to Analysis in Iron and Steel Industry

1 はじめに

イオン交換というと、脱イオン水製造装置のイオン交換樹脂カラムを思い浮かべる人が多いかと思われる。このカラムには、陰陽両イオン交換樹脂が詰めてあり、水中に含まれる不純物の陽イオンが陽イオン交換樹脂の水素イオンと交換し、陰イオンが陰イオン交換樹脂の水酸化物イオンと交換する。その結果、水中のイオン性不純物が水に変換されて除去される。

イオン交換樹脂の製造および改良に関する研究が進み、現在では交換能力、機械的強度に優れた、多様なイオン交換樹脂が市販されている。その用途も脱イオンはもちろんのこと、アミノ酸、核酸関連物質の分離精製や希土類元素の分離、原子力工業分野での利用など広範囲に及んでいる。分析化学の分野では、各種分析の前処理としての分離や、クロマトグラフィーの分野における利用など多岐にわたっている。

イオン交換とは、水に不溶性の物質の解離性基に結合しているイオンと溶液中のイオンとが可逆的に交換する現象であって、この水に不溶性の物質を一般にイオン交換体と呼ぶ。その際、イオン交換体と溶液との間で陽イオンが交換するとき、このイオン交換体を陽イオン交換体といい、他方、陰イオンが交換するイオン交換体を陰イオン交換体という。なお、電気的中性を保つために、陽イオン交換体は解離して負の電荷を持つ基を含み、陰イオン交換体は解離して正の電荷を持つ基を含んでいる。解離したイオン交換体側から見て反対符号のイオンを対イオンと呼ぶが、イオン交換とはイオン交換体に結合している対イオンが入れ替わる(交換する)現象といいかえることができる。ここで、イオン交換体に結合している対イオンを例えばナトリウムイオンにしたものはNa形イオン交換体と呼ばれる。

化学分析用のイオン交換体は、合成樹脂やセルロースを

基体とするものから、無機塩など多種多様の市販品があり、主として分離と濃縮の目的に幅広く用いられている。金属分析におけるイオン交換の利用に注目すると、イオン交換体の多様性に加えて、溶液側に添加する錯生成剤の種類が多いため、特定金属イオンの選択的分離系を容易に構成できる利点がある。さらに、イオン交換分離では一般に水溶液を用い、有機溶媒を用いないため、実験環境の保全上も優れた分離法である。

本稿では、イオン交換の基礎的事項を解説したのち、製鋼関連分析におけるイオン交換分離の研究例を紹介したい。

2 イオン交換の基礎

2.1 イオン交換樹脂

もっともよく利用されるイオン交換体は、ポリスチレンを骨格とする合成樹脂イオン交換体であって、架橋構造を持った一種の高分子電解質である。その製法としては、先ずスチレンとジビニルベンゼンを混合し懸濁重合させると、コロイド状から直径1~2mmまでの大きさを持つ粒子が得られる。この粒子を発煙硫酸で処理してスルホン酸基を導入すると陽イオン交換体(図1(a))が得られ、クロロメチルエーテルに続いてトリメチルアミンで処理して4級アンモニウム基を導入すると陰イオン交換体(図1(b))が得られる。

ジビニルベンゼンは、図1の(a)と(b)それぞれ右側に示すように、ポリスチレン鎖同士を結びつける(架橋する)。「架橋度」は、重合開始前のモノマー混合物中のジビニルベンゼンの割合として表され、通常は4~8%であるが、これらより大きい値のものや小さい値のものもある。Dow Chemicalsの樹脂(Dowex 50WやDowex 1など)では、例えば8%であればX-8と表記している。

上記の陰イオン交換体(タイプI)は、塩化物イオンが水

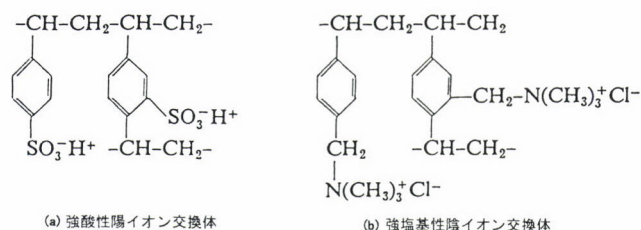


図1 代表的なイオン交換樹脂の構造

酸化物イオンで置換されたものは強塩基となる。塩基性が若干弱い陰イオン交換体(タイプII)は官能基として $-\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-(\text{CH}_2\text{OH})\text{OH}^-$ を持つ。通常の分析には、以上の二タイプの陰イオン交換樹脂と上記スルホン酸型陽イオン交換樹脂が主として利用されている。これらのイオン交換樹脂は化学的に非常に安定で、繰り返し使用できる。OH形陰イオン交換体は50~60℃で徐々にメチルアルコールを失い、スルホン酸型イオン交換樹脂は100℃を越えると非常にゆっくりと加水分解されるが、両タイプとも塩形は200℃まで安定である。また、以上のイオン交換樹脂は、濃硝酸、次亜臭素酸塩、クロム酸、バナジン酸のような強酸化剤によって分解される。

特別な目的には、 $-\text{PO}_3\text{H}_2$ あるいはキレート生成基 $-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ のような官能基を導入したものが入手できる。 $-\text{COOH}$ を官能基とする樹脂はアクリル酸メチルまたはメタクリル酸メチルとジビニルベンゼンとを共重合させて作ることができる。表1に市販の一般的なイオン交換体を示す。

すべてのイオン交換樹脂は、水に入れるとイオン性官能基の水和のためかなり膨潤する。ただし、ポリカルボン酸のようにあまりイオン化しない樹脂は少ししか膨潤しない。

膨潤したイオン交換樹脂中には、イオンが拡散により容易に出入りできる。なお、イオン交換樹脂は、架橋度が高いものほど膨潤しなくなり、イオンの樹脂内拡散が遅くなるとともに大きなイオンが樹脂内に全く入れなくなる。一般の化学分析には8%の架橋度の樹脂が適当で、工業的な目的にもこの架橋度のものがよく用いられる。有機化学あるいは生化学におけるように、大きなイオンを対象とする分析には4%あるいは2%の架橋度の樹脂が望ましい。

イオン交換樹脂を購入する際は、その粒径を指定しなければならない。分析的用途には50~100メッシュ又は100~200メッシュ(直径0.15~0.3mm又は0.075~0.15mm)の粒径が適する。

2.2 イオン交換容量

樹脂の「イオン交換容量」は、樹脂が交換できる(取り込める)イオン量を示す。全容量は、1gの乾燥樹脂に含まれるイオン性基とイオン化可能基の含量として定義される。有効容量は、特定の実験条件下で実際に測定される容量であって、溶液の濃度、イオン強度、pH、対イオンの性質、架橋度などにより影響される。したがって、メーカーがカタログ等に記載している交換容量はあくまでも目安として利用し、必要に応じ実測するのがよい。実際にイオン交換樹脂を用いるときは、吸着させるイオン量を推定し、交換容量に十分余裕をもたせることが大切である。

2.3 イオン交換選択性

イオン交換反応は可逆過程である。例えば、二つの陽イオン、 A^+ と B^+ 、が溶液と樹脂との間で交換するとすれば、次のように表される。

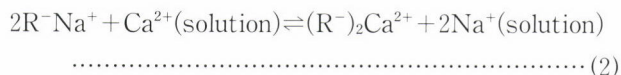


表1 市販イオン交換樹脂の例

型	化学特性	形状	官能基	商品名
陽イオン	スルホン酸化ポリスチレン樹脂、強酸性	球	$-\text{SO}_3\text{H}$	Dowex 50W, Amberlite IR-120, Bio-Rad AG 50W, Diaion SK, Duolite C-20, Permutit Q, Muromac AG 50 W
	スルホン酸化フェノール樹脂、強酸性	ゲル	$-\text{SO}_3\text{H}$ フェノール基	Duolite C-3, Amberlite IR-100 & IR-105, Zeocarb 315
	ポリアクリル酸樹脂、弱酸性	球	$-\text{COOH}$	Amberlite IRC-50, Duolite CS-101, Permutit H-70
	ホスホン酸化ポリスチレン樹脂、中位の酸性	球	$-\text{PO}_3\text{H}_2$	Duolite C-63, Nalcite X-219
陰イオン	4級アンモニウムタイプI、強塩基性	球	$-\text{CH}_2\text{NR}_4\text{OH}$	Dowex 1, Amberlite IRA-400, Diaion SA, Duolite A-42, Zerolit FF, Permutit S-1, Nalcite SBR, Bio-Rad AG 1
	4級アンモニウムタイプII、強塩基性 タイプIよりは弱い	球	$-\text{CH}_2\text{NR}_4\text{OH}$ $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	Dowex 2, Amberlite IRA-410, Duolite 1-40, Permutit S-2, Nalcite SAR
	エポキシポリアミン 中位の塩基性	ゲル	$-\text{R}_3\text{N}$ および $-\text{CH}_2\text{NR}_4\text{OH}$ $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	Duolite A-30
	ピリジニウム 強塩基性	ゲル		Permutit SK
	1級、2級、3級 アミン、弱塩基性	ゲルおよび 球	$-\text{CH}_2\text{NH}_2$ その他	Amberlite IR-4B & IR-45, Dowex 3, Duolite A-7 & A-14, Zerolit G, Nalcite WBR
キレート	イミノ二酢酸	球	$-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$	Dowex A-1

ここで R^- は樹脂の陰イオン基で、いずれかの陽イオンを過剰に加えて平衡をいずれの方向にもずらすことができる。

なお、電荷の異なるイオン間の反応は、例えば次のようになる。



強酸性型あるいは強塩基性型の樹脂中のイオンは濃厚塩溶液中のイオンのようであり、そこでのイオン交換過程は高選択的ではなく、その選択性は、イオンの水和に関連づけられる。例えば、スルホン酸樹脂にアルカリ金属イオンは $Li^+ < Na^+ < K^+ < Rb^+ < Cs^+$ の順に、アルカリ土類イオンは $Be^{2+} < Mg^{2+} < Ca^{2+} < Sr^{2+} < Ba^{2+}$ の順に強く捕捉される。

一方、強塩基性陰イオン交換樹脂には $F^- < Cl^- < Br^- < I^-$ の順に捕捉され、 I^- と ClO_4^- は異常に強く保持される。

イオン交換体の選択性は、交換反応の平衡定数として表される。例えば、反応式(1)の場合、次のようになる。

$$(K')_{B/A} = \frac{[\bar{B}][A]}{[\bar{A}][B]} \quad (3)$$

[] はモル濃度 (mol/l) を意味し、文字の上に引いた横線は樹脂相を示している。簡単のため電荷は省略してある。 $(K')_{B/A}$ は選択係数と呼ばれるが、 $[\bar{B}]/[\bar{A}]$ とともに変化するので、定数ではない。真の平衡定数 $K_{B/A}$ は、次式のように活量で表されるものである。

$$K_{B/A} = (K')_{B/A} \frac{\bar{\gamma}_B \gamma_A}{\bar{\gamma}_A \gamma_B} \quad (4)$$

樹脂相の活量係数の比 $\bar{\gamma}_B/\bar{\gamma}_A$ は樹脂相のAおよびBの比率によって変化する。このことは、特に2価陽イオンと水素イオンとの交換で認められる。例えば、 $(K')_{Ba/H}$ は樹脂が全くバリウムイオンを含まないものからバリウムイオンでは飽和されているものになると約50倍増加する。なお、イオン交換反応の選択性について次のような傾向がある。

- 溶液中で水和されやすいイオンほどイオン交換体に保持されにくい。
- 一般に電荷の大きいイオンほど強く保持される。ただし、イオンの濃度が高くなると異なる。
- 選択性は架橋度が増すと増加し、イオン交換基と水の比率に依存していると思われる。
- 選択性は一般に温度の影響をあまり受けない。

大きな選択性を望むときは、後に多くの例を示すように、錯生成剤を用いることが多い。

分析的な目的で選択性を表すには、次式で定義される分配係数 K_d を利用する。

$$K_d = \frac{\text{イオン交換体中の目的イオンの濃度}}{\text{溶液中の目的イオンの濃度}} \quad (5)$$

分配係数は目的イオンの割合が小さく、溶液の組成と濃

度が一定のときにのみ定数となる。この値は、イオンの分離条件を選択する際のもっとも有用なパラメータであり、通常 (ml 溶液)/(g 乾燥樹脂) という単位で表される。

2.4 バッチ法

イオン交換させたいイオン N^+ の溶液を容器にとり、M形の陽イオン交換樹脂を加えて振り混ぜたとする。もし、その樹脂が M^+ よりも溶液中にあった N^+ に対し著しく高い選択性(親和性)を示すとすれば、次の平衡は右方向へ完全に偏ると予想される。しかしながら、



大半のイオン交換樹脂において、そのようなことは実際には起こらない。 M^+ と N^+ の両イオンが、程度は異なるものの、それぞれ樹脂相および溶液相の双方に存在する平衡に到達するのが普通である。したがって、このようなバッチ式で特定のイオンをイオン交換樹脂に吸着させて定量的に分離することは難しく、次に述べるカラムクロマトグラフィーを分離に用いることが多い。なお、バッチ法は、イオン交換選択係数あるいは分配係数の測定には適している。すなわち、イオン交換樹脂と溶液を振り混ぜたのち樹脂をろ別し、ろ液中のイオンを測定すればよい。

2.5 カラムクロマトグラフィー

M形イオン交換樹脂を図2に示すようにカラムに充填し、この樹脂に交換容量を十分に下回る量の N^+ を含む溶液を通ずとする。溶液はカラム内を流下するとき、連続的に

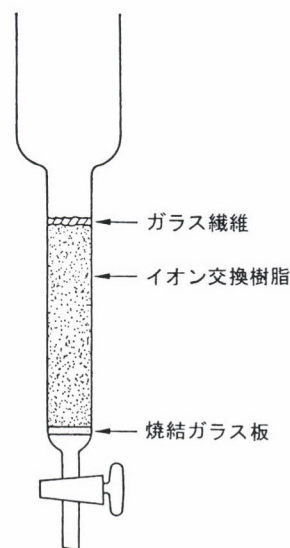


図2 典型的なイオン交換カラム
焼結ガラス板の部分は、ガラス繊維で栓をしてもよい。また、カラムの上部にゴム栓を付け、これに分液ロートを取り付け試料溶液あるいは溶離液を滴下することができる。

未反応のM形樹脂に接触するため、式(6)の平衡は右に偏ることになる。したがって、最初に溶液中に存在した N^+ は樹脂と溶液との間で再分配を繰り返した後、最終的に樹脂に捕捉され、カラムから流出する溶液中の N^+ の濃度は検出不可能なレベルまで低下する。このように、イオン交換樹脂カラムをイオンを除くための「ろ紙(フィルター)」のように用いることができる。

上記の例で、 N^+ を吸着させたカラムに M^+ を含む溶液を流すと、式(6)の交換平衡は左に偏り、 N^+ はいずれカラムから溶出することになる。このとき M^+ を含む溶液を「溶離液」といい、この操作を N^+ の「溶離」という。 N^+ が樹脂に対して選択性が高いほど N^+ の溶離に高濃度の M^+ 溶液を多量に必要とする。複数のイオンを含む試料溶液をカラムに通した場合の溶離では、試料中の各イオンがカラム内を流下する過程で樹脂と溶液との間での分配が多数回繰り返され、分配係数の大きさに応じてイオンの流下速度に差が生じ、分配係数の小さいイオンから順に分離されてカラムから流出する。このような手法をカラムクロマトグラフィーと呼び、通常イオン交換分離といえばこのカラムクロマトグラフィーによるものがほとんどである。

例えば、カラムに M gの陽イオン交換樹脂を詰め、その上端に Na^+ の0.1M塩酸溶液を少量負荷し、引き続き0.1M塩酸をカラムに通し、流出液を分画して捕集する。各フラクション中の Na^+ を定量して最大流出点が V_{max} mlであったとすると、次のような関係がある。

$$V_{max} = V_0 + K_d \cdot M \quad \dots\dots\dots (7)$$

ここで、 V_0 はカラム内の間隙液量(ml)、 K_d はカラムに詰めた陽イオン交換樹脂に対する0.1M塩酸溶液における Na^+ の分配係数である。間隙液量は、図2のカラムを例にとると、樹脂粒間の液体および焼結ガラス板以下の出口までの液体の各体積を合わせたものである。 $K_d \cdot M$ が V_0 に比較して十分大きい場合は、 $V_{max} = K_d \cdot M$ とみなせる。

1本のカラムで複数の成分が分離できるということは、各成分の V_{max} 相互に十分な差があることを意味する。実際の操作法としては、最初に除きたいイオンの分配係数がゼロに近いような組成とした試料溶液をカラムに通すのが適切である。その後、試料を含まない同組成の溶液でカラムを洗浄すれば除去したいイオンは容易に分離できる。次にカラムから除去したいイオンの分配係数が極力小さくなる溶離液をカラムに通し、そのイオンをカラムから溶離する。このような操作を繰り返すことによって、イオンをカラムから次々と溶離することができる。このような溶離法を段階溶離と呼ぶ。図3にSb(V)、Te(IV)、Sn(IV)の分離¹⁾を例として示す。

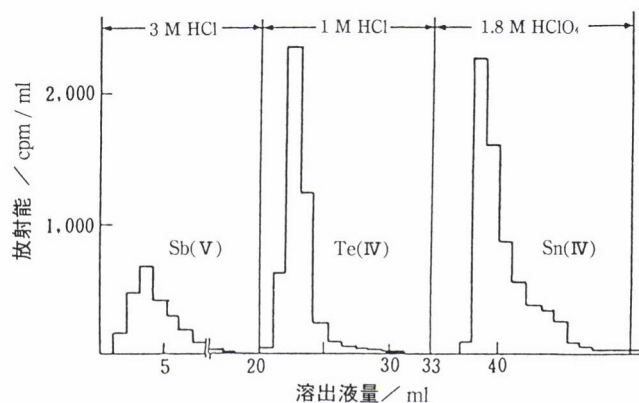


図3 陰イオン交換によるSb(V)、Te(IV)、Sn(IV)の分離
カラム：Dowex 1-X4、50～100メッシュ、Cl形、
内径0.85cm×4cm
溶離液流量：1～2ml/min

3 イオン交換分離の実際

3.1 樹脂の精製、保存

最近では分析用の不純物の少ない樹脂(例えばBio-Rad Laboratoriesの製品)が市販されているので精製は必ずしも必要ではないが、一般にはメーカーからきたばかりの樹脂は有機、無機の不純物を含むと考えた方が無難である。精製法は、参考文献1)に記載してあるので、必要あれば参照されたい。

精製した樹脂あるいは特定の形に変換した樹脂は、ポリエチレン製またはガラス製広口びんに純水とともに保存するか、十分に水洗した樹脂をヌッチェに移して吸引脱水、約50℃で乾燥し、飽和臭化カリウム溶液を入れたデシケータ中に保存する。

3.2 金属イオンの分離

よりよい分離結果を得るには、分配係数などを参考にし、目的に適したイオン交換樹脂の種類と溶離液を選択することが重要である。通常、金属イオンの分離には錯生成剤を含む溶離液を利用する場合が多い。単一組成の溶離液で全分離がうまくいくことは少なく、樹脂への吸着性(選択性)の差が小さい多数の混合成分を、できるだけ短時間で分離するには、前述した溶離液組成を段階的に変える段階溶離法や連続的に変える勾配溶離法を用いる。

鉄鋼分析においてイオン交換分離を利用する主な目的は、微量成分を定量する際に妨害となる鉄の分離除去である。近年、測定すべき不純物の含有率低下とともに分析に供する試料量を多くする必要がある、特にICP質量分析法では高塩濃度溶液を測定に供することができないため、鉄の除去は不可欠となっている。

一般的な実験方針としては、イオン交換樹脂カラムに鉄が吸着されず、定量したい微量成分がカラムに吸着される条件を選択する。こうすると必要なイオン交換樹脂量が少なくてすみ、目的成分を小体積の溶離液でカラムから回収できる。なお、鉄を大きめのカラムに吸着させ、ろ過のようにして除くこともできる。

3.2.1 陽イオン交換クロマトグラフィーの利用

単純な陽イオン交換で相互分離できる例は少数であって、金属イオンの錯生成能の差を利用して分離するのが一般的である。

陽イオン交換分離のための錯生成剤としては、フッ化水素酸および酒石酸、シュウ酸あるいはEDTAなどの有機酸がよく用いられる。これらは弱酸であるため、その濃度のみならず溶液のpHを変えることによって錯生成反応を多様に制御し、よりよい分離条件を探ることができる。その際、安定な錯体を生成する金属イオンから先にカラムから溶離されることに注意する必要がある。また、溶出液中の錯生成剤が化学反応を利用する定量を妨害する場合があるが、原子スペクトル分析法を定量に用いるときにはこの点はほとんど問題にならない。

(1) フッ化水素酸系

陽イオン交換クロマトグラフィーでもっともよく利用されている溶液系はフッ化水素酸系である。フッ化水素酸系の陽イオン交換分配係数(K_d)は、Caletkaら²⁾により系統的に調べられ報告されている。本系では、図4に示すように、酸濃度が1 Mを越えるとFe(III)は K_d が2以下となり、陽イオン交換樹脂に吸着されなくなる。それに対し、Mg

(II)、Mn(II)、Co(II)、Ni(II)、Cu(II)、Zn(II)、Ag(I)、Pb(II)などは $10^2 \sim 10^4$ の K_d を示し、陽イオン交換樹脂に吸着される。したがって、1～2 Mフッ化水素酸溶液とした鉄鋼試料溶液を陽イオン交換樹脂カラムに流すと、Fe(III)はカラムを素通りしてカラムに吸着される金属イオンから容易に分離できる。また、カラムに吸着されている金属イオンは適切な濃度の硝酸³⁾又は塩酸⁴⁾により回収でき、ICP発光分析あるいはICP質量分析などにより定量できる。稲本、千葉⁵⁾が報告した高純度鉄中のMg、Cu、Zn、Ag、Pbの定量を例として紹介する。ここでは高感度・高精度化のため、同位体希釈-ICP質量分析法を採用している。

試料1.0gをはかり取り、スパイク溶液の1種類または2種類以上を溶液の質量計測で正確に加える。(1+2)硝酸15 mlで分解したのち(1+1)フッ化水素酸4 mlを加え、さらに水を加えて液量を約100 mlとする。この溶液をコンデショニング済みの陽イオン交換樹脂カラム(Dowex 50W、X-8、100～200メッシュ、水で膨潤させたもの約3 ml、内径8 mmのポリプロピレン製カラムに充填)に流し、続いてカラムを1 Mフッ化水素酸5 mlで2回、水5 mlで2回洗浄する。カラムに(1+1)硝酸15 mlを少量ずつ流して、樹脂に吸着している金属イオンを溶離する。溶出液を集め、水で約50 mlに希釈してからICP質量分析に供する。

(2) 塩酸系

Fe(III)は塩酸系でDowex 50に対し K_d の極小値約4を与える⁶⁾。試料を2 M塩酸溶液としてDowex 50カラムに流してFe(III)を除き、カラムに吸着された金属イオンを8 M硝酸で溶離して定量することができる。Parkら⁷⁾は、この分離系を用いて鋼中の希土類元素を放射化学中性子放射化分

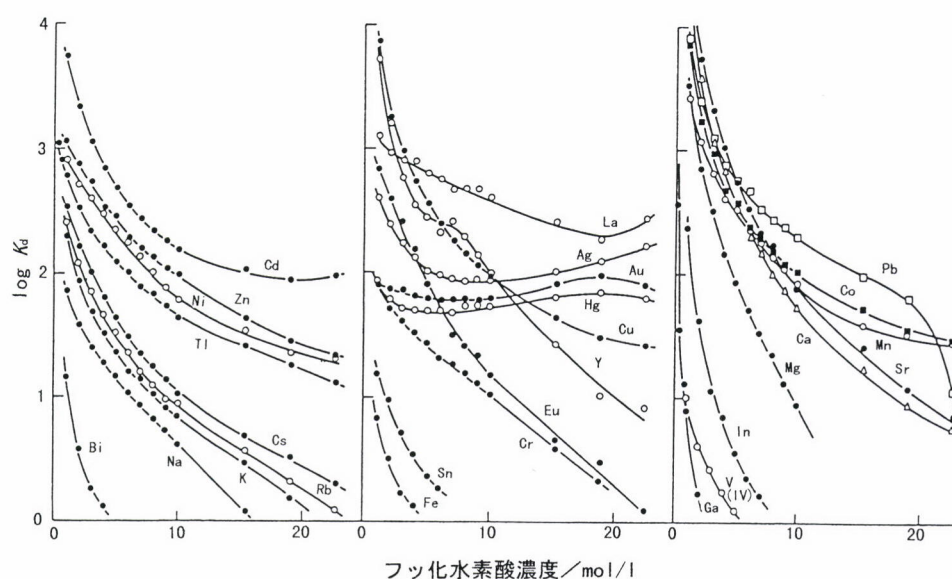


図4 Dowex 50W-X8-フッ化水素酸系の分配係数(K_d)

析で定量している。

なお、塩酸にテトラヒドロフラン(THF)を加えると、あたかもイオン交換に溶媒抽出の機構が加わったかのようにFe(III)の陽イオン交換 K_d が低下する⁸⁾。例えば、90% THF-10% 6 M塩酸系ではDowex 50W、X-8に対するFe(III)の K_d が約1、Al(III)の K_d が >1000 である。大河内⁹⁾は、これを鉄鋼中のアルミニウムの8-キノリノール抽出吸光度定量に利用して好結果を得ている。

(3) その他の系

藤本ら¹⁰⁾によれば、試料を硫酸-酒石酸-過酸化水素溶液としてDowex 50Wカラムに通すと、Fe(III)がカラムに吸着され、酒石酸錯体を生成しやすいアンチモンを始めとするオキソ酸イオンがカラムに吸着されずに流出するので、これをICP質量分析に供して定量することができる。また、塩酸-シュウ酸-過酸化水素溶液系では、Fe(III)はシュウ酸錯体となってDowex 50Wに吸着されず、2価金属イオンおよびAl(III)が吸着される。カラムに吸着した金属イオンは塩酸で溶離してICP発光分析または原子吸光分析で定量できる¹¹⁾。

3.2.2 陰イオン交換クロマトグラフィーの利用

金属イオンに陰イオンが段階的に配位すると高次の錯体は陰イオンとなり、陰イオン交換樹脂に吸着されるようになる。錯体の安定度定数は金属イオンによって異なるので、陰イオン交換法によりそれらの分離が可能となる。なお、陽イオン交換法とは逆に、錯生成能の低いものから順にカラムから溶離される。

(1) フッ化水素酸系

フッ化水素酸系陰イオン交換の K_d は、Faris¹²⁾によって報告されている。Fe(III)は2 Mフッ化水素酸から陰イオン交換樹脂にほとんど吸着されない。一方、B(III)、Mo(VI)、Nb(V)、Sn(IV)、Ta(V)、W(VI)、Zr(IV)はフルオロ錯体として陰イオン交換樹脂に吸着されるので、マトリックスのFe(III)から容易に分離でき、2 Mまたは8 M硝酸-0.1 M過酸化水素でカラムから溶離できる。Yamadaら^{13,14)}によれば、この分離法をICP発光分析と組み合わせ、2～5 gの高純度鉄試料を用いてサブppmレベルの上記元素が定量できる。なお、藤本ら¹⁰⁾は、ICP質量分析法を測定法に用いて試料量を100mgに減らし、試料分解時間を短縮して上記と同様の結果を得ている。さらに、同様な分離系をフローインジェクション法に移行すると、高純度鉄中のサブppmレベルのNb、Ta、W、Zr、Hfをオンライン分離し、ICP質量分析により3%以下の相対標準偏差で定量できる¹⁵⁾。

タングステン、ニオブ含有鋼中のリンをJIS G1214-1980で吸光光度定量する際、タングステンとニオブが妨害とな

る。猪熊ら¹⁶⁾は、この対策として試料をフッ化水素酸溶液にして陰イオン交換樹脂カラムに通し、両元素を吸着除去する「ろ過法」を利用している。

(2) 塩酸系

塩酸系陰イオン交換の K_d 値はKraus、Nelson¹⁷⁾により報告されているが、その一部を図5に示す。Haddadら¹⁸⁾は、銅中のコバルトをピリジン-2-アルデヒド-2-ピリジルヒドラゾンとエオシンにより吸光光度定量および蛍光光度定量する際、これらの K_d を利用している。まず、試料中の銅を電解により除いたのち、9 M塩酸溶液として陰イオン交換樹脂カラムに流して吸着しないニッケルを除く。次にコバルトを4 M塩酸で溶離して定量に供する。カラムは吸着している鉄を蒸留水で溶離し、9 M塩酸でコンデショニングののち次の実験に使用する。

(3) ホウ素選択性樹脂の利用

ホウ素の分離濃縮にはホウ素専用開発されたAmberlite IRA-743(Amberlite XE-243と呼ばれたこともある)を利用できる(図6参照)。この樹脂は、N-メチルグルカミンを官能基とし、pH 4以上でホウ素を定量的に吸着する

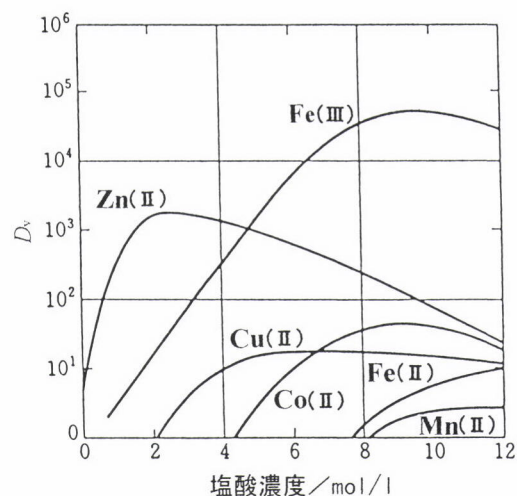


図5 Dowex 1-X8-塩酸系の分配係数(K_d)
 $D_v = K_d \times \rho$ ρ は溶媒で膨潤した樹脂の見かけの密度で、樹脂間の体積も含む。
 Ni(II)は塩酸の全濃度範囲で全く吸着されない。

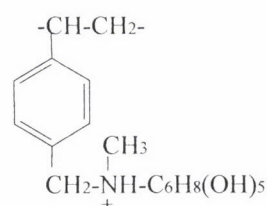


図6 ホウ素選択性樹脂(Amberlite IRA-743)の構造

が、その機構はハウ酸と*N*-メチルグルカミンの多価アルコール基との錯生成によると推測されている¹⁹⁾。また、吸着されたハウ素は希酸で簡単に溶離できる。なお、本樹脂を鉄鋼中のハウ素の分離に用いる場合には、鉄のマスクング剤としてEDTAまたはシクロヘキサンジアミン四酢酸(CyDTA)を加える必要がある。

従来、鉄鋼分析に適用した例としては、フローインジェクション分析システムに組み込んだ小型カラムでハウ素をオンライン分離し直接ICP発光分析装置に導入した高橋の研究²⁰⁾と、ハウ素を含む溶出液をオフラインでICP質量分析に供した藤本らの研究²¹⁾が報告されている。

4 おわりに

イオン交換は多くの優れた特長を持ちながら、溶媒抽出に比較して分析現場で利用されることが少ない。その理由の一つとして、イオン交換分離は、溶媒抽出よりも操作が難しそうに見えることがと考えられる。確かに、多元素をクロマトグラフィーの手法で個別に分離するにはそれなりの経験が必要である。しかし、元素選択性の高い各種原子スペクトル分析法や質量分析法の前処理としてグループ分離の目的にイオン交換分離を用いるのは容易である。イオン交換カラムを一種の「フィルター」を使うような感覚で利用されることをお勧めしたい。

さらに、環境保全の上から、有機溶媒の使用が規制されるようになってきている。また、今後重要さを増す分析値の信頼性確保には、精度のよいフローインジェクション法の適用が有望であり、これには溶媒抽出よりもイオン交換の方が利用しやすい。

上記のようなことを背景として、今後、鉄鋼分析の中でイオン交換分離を試みる方々に本稿がわずかなりともお役に立てば幸いである。

参考文献

- I) 黒田六郎：新実験化学講座1，基本操作(I)，日本化学会編，丸善，(1975)，463.
 - II) 大橋 茂，与座範政：新実験化学講座9，分析化学(II)，日本化学会編，丸善，(1977)，113.
 - III) M. Marhol：Ion Exchange in Analytical Chemistry. Their Properties and Use in Inorganic Chemistry, Elsevier, (1982).
 - IV) 黒田六郎：分析化学ハンドブック，分析化学ハンドブック編集委員会編，朝倉書店，(1992)，156.
 - V) 分離分析，日本分析化学会編，朝倉書店，(1998)，82.
- ### 引用文献
- 1) Y. Sasaki：Bull. Chem. Soc. Jpn., 28 (1955), 615.
 - 2) R. Caletka and V. Krivan：Talanta, 30(1983), 543.
 - 3) F. W. E. Strelow, R. Rethemeyer and C. J. C. Bothma：Anal. Chem., 37 (1965), 106.
 - 4) F. W. E. Strelow：Anal. Chem., 32 (1960), 1185.
 - 5) 稲本 勇，千葉光一：鉄と銅，79 (1993)，175.
 - 6) F. Nelson, T. Muease and K. A. Kraus：J. Chromatogr., 25 (1966), 414.
 - 7) K. S. Park, K. B. Kim, H. J. Woo, K. Y. Lee, W. Hong and S. K. Chun：J. Radioanal. Nucl. Chem., 160 (1992), 529.
 - 8) J. Korkish and S. S. Ahluwalia：Anal. Chim. Acta, 34 (1966), 308.
 - 9) 大河内春乃：分析化学，20 (1971)，1381.
 - 10) 藤本京子，岡野輝雄：材料とプロセス，6 (1993)，1314.
 - 11) 小熊幸一，加藤宏治，倉島義博，関 達也，小野昭紘，石橋耀一：鉄と銅，85 (1999)，119.
 - 12) J. P. Faris：Anal. Chem., 32 (1960)，520.
 - 13) K. Yamada, H. Yamaguchi, O. Kujirai and H. Okochi：Materials Transactions, JIM, 32 (1991)，480.
 - 14) K. Yamada, O. Kujirai and R. Hasegawa：Anal. Sci., 9 (1993)，385.
 - 15) A. G. Coedo, T. D. López and F. Alguacil：Anal. Chim. Acta, 315 (1995)，331.
 - 16) 猪熊康夫，蔵保浩文：鉄と銅，73 (1987)，S1141.
 - 17) K. A. Kraus and F. Nelson：Proc. Intern. Conf. Peaceful Uses At. Energy, Geneva, 7 (1955)，113.
 - 18) P. R. Haddad, P. W. Alexander and L. E. Smythe：Talanta, 23 (1976)，275.
 - 19) 遠藤芳彦，畑 俊彦，坂尾則隆：分析化学，32 (1983)，T50.
 - 20) 高橋保夫：分析化学，36 (1987)，693.
 - 21) 藤本京子，船橋佳子，岡野輝雄：材料とプロセス，7 (1994)，1305.

(1999年1月25日受付)