

イオン交換樹脂への二価陽イオンの吸着等温式

佐々木義明[®], 田頭昭二, 村上良子*, 藤原 勇**, 林謙次郎*

(1993 年 7 月 19 日受理)

強酸型イオン交換樹脂へのマンガン(II), カドミウム(II), あるいは銅(II) の吸着に対してフロイントリッヒ吸着等温式がよく適合した。この事実に基づいて, イオン交換樹脂への二価陽イオンの吸着量に及ぼす溶液中の当該イオンの濃度, 共存塩濃度あるいは pH の影響などを記述できる実験式を導いた。Na 形イオン交換樹脂への二価陽イオンの吸着は吸熱反応であった。併せて, この吸着に伴う自由エネルギーとエントロピーの変化量も求めた。又, この実験式はイオン交換樹脂へのイオンの吸着現象のみならずキレート樹脂による吸着現象にも適用できた。すなわち, 架橋度の異なるポリ(4-ビニルピリジン) 樹脂への銅(II) イオンの吸着量に及ぼす溶液中の銅イオン濃度あるいは pH の影響に関する既報のデータは実験式に極めてよく適合した。

1 緒 言

イオン交換体への各種イオンの分配について, イオン交換反応が可逆的かつ迅速に平衡に達するものとして, 質量作用則に基づいた熱力学的平衡定数が定義されている。又, 活量の代わりに濃度で表した選択係数や両相間の濃度比である分布係数 (K_d) を用いて交換体へのイオンの吸着性の目安としてイオンの相互分離を予測したり¹⁾²⁾, あるいは共存物質の種類とその濃度による K_d 値の変化から溶液中のイオンの存在形態の推定が行われている^{3)~6)}。

希薄濃度では, 確かに質量作用則が成立し K_d 値は目的イオンの濃度変化にかかわらず一定値となるが, 負荷が増すと K_d 値が変化することが知られており⁷⁾⁸⁾, 吉野ら⁹⁾もクロロ亜鉛酸イオンを用いてこれを確かめている。一方, 著者らはハロゲン化銀への銀イオンの一次吸着¹⁰⁾や鉛イオンの二次吸着¹¹⁾では, 質量作用則が成り立たず, フロイントリッヒ吸着等温式が適用できることを報告した。又, 鉛イオンの二次吸着量に対する共存塩濃度の影響を記述する実験式も導いた¹¹⁾。

本研究では, イオン交換樹脂における吸着現象をハロゲン化銀などにおける吸着現象になぞらえて検討した。すなわち, イオン交換樹脂界面の固定交換基層を結晶界面における電位決定イオンの吸着層に, 又, 樹脂に対し

オンが捕捉されている状態を結晶における二次吸着している状態にそれぞれ対応させて考察し, 既報の実験式¹¹⁾の適用が可能であることを確かめた。

2 実 験

2.1 試 薬

陽イオン交換樹脂: Dowex 50W-X8 (50~100 メッシュ) を Na 形に前処理したのち 60°C で乾燥し, デシケーター中に保存した。

二価金属塩溶液: 市販特級品の硝酸マンガン(II), 硝酸カドミウム(II) 及び硝酸銅(II) を 0.02 mol/dm³ の硝酸に溶解し, 貯蔵液とした。各溶液の濃度は EDTA 滴定法により標定した。

2.2 装 置

原子吸光光度計は島津 AA-610 形, pH メーターは東亜電波 HM-5A 形を用いた。又, 一定温度で実験を行うため恒温水槽を取り付けた振とう機 (東洋製作所 LS-150 型) を用いた。

2.3 実験方法

硝酸ナトリウム及び二価金属イオンの既知量を含み, かつ硝酸又は水酸化ナトリウムで pH を規定した一定体積, 一定温度の溶液に, 乾燥した Na 形イオン交換体 0.10 g を精秤して加え, 一定時間振とうした。

予備実験で, 2 時間の振とう時間で吸着平衡に達することを確かめたので, 以後の実験では振とう時間を 3

* 山口大学理学部化学教室: 753 山口県山口市大字吉田 1677-1

** 山口大学排水処理センター: 同上

時間と定めた。振とう終了後、上澄み液中の二価金属イオン濃度を AAS 法により測定し、初濃度との差より樹脂への吸着量を求めた。併せて、溶液の pH も測定した。

3 結果と考察

3・1 二価陽イオンの吸着等温式

溶液の温度、pH、硝酸ナトリウム濃度及びイオン交換樹脂量を一定とし、溶液中の二価金属イオン M^{2+} の初濃度を変化させて、溶液中の金属イオンの平衡濃度 $[M^{2+}]$ と樹脂相中の吸着イオンの濃度 $(M^{2+})_{ads}$ との関係を調べた (Figs. 1~3)。

Fig. 1 はマンガンイオンについて、液相の体積が 50 cm^3 及び 25 cm^3 の場合について、種々の濃度の硝酸ナトリウム共存下、吸着マンガンイオンの樹脂中濃度の対数と溶液平衡濃度の対数との関係を示す。両者にはよい直線関係があり次のフロイントリッヒ吸着等温式、

$$(M^{2+})_{ads} = k [M^{2+}]^m \quad (1)$$

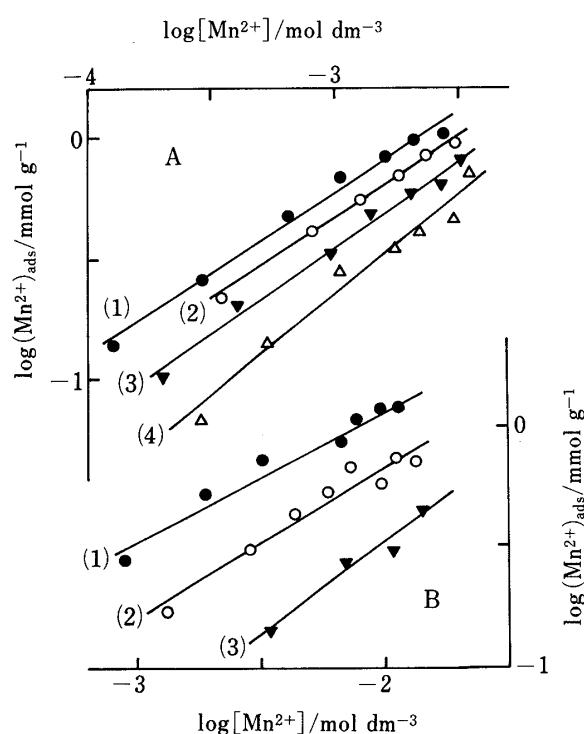


Fig. 1 Adsorption isotherms of manganese ions on cation exchange resin

Total vol.: A, 50 cm^3 , B, 25 cm^3 ; Conc. of sodium nitrate (mol dm^{-3}): A, (1) 0.10, (2) 0.12, (3) 0.14, (4) 0.20, B, (1) 0.16, (2) 0.32, (3) 0.40; Temp.: 20°C ; pH: 5.0

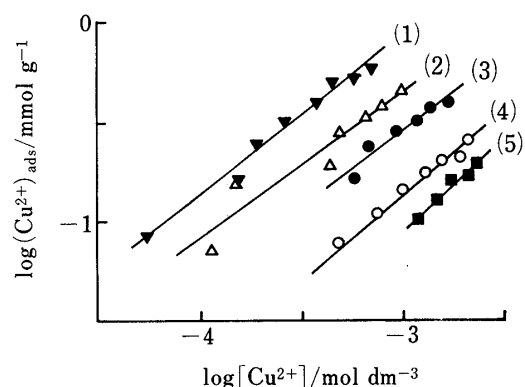


Fig. 2 Adsorption isotherms of copper ions on cation exchange resin

Total vol.: 25 cm^3 ; Conc. of sodium nitrate (mol dm^{-3}): (1) 0.08, (2) 0.12, (3) 0.185, (4) 0.28, (5) 0.36; Temp.: 20°C ; pH: 3.0

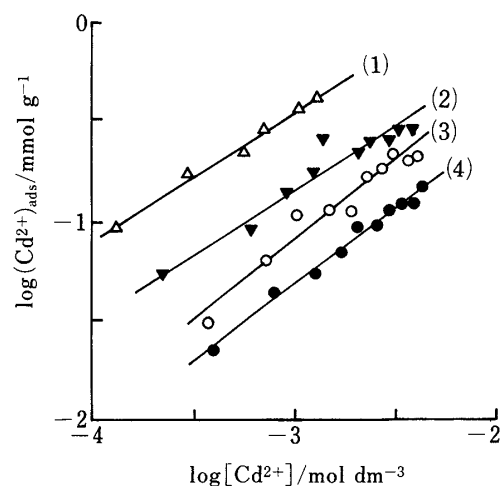


Fig. 3 Adsorption isotherms of cadmium ions on cation exchange resin

Total vol.: 25 cm^3 ; Conc. of sodium nitrate (mol dm^{-3}): (1) 0.10, (2) 0.20, (3) 0.30, (4) 0.40; Temp.: 20°C ; pH: 1.6

が当てはまる。ここで、 k 及び m は定数である。

両対数値間に一次回帰式を当てはめたところ、液相の体積が 50 cm^3 の場合に濃度 $2 \times 10^{-4} \sim 3 \times 10^{-3}\text{ mol/dm}^3$ の範囲で、又、 25 cm^3 の場合に $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-2}\text{ mol/dm}^3$ の範囲で回帰式の当てはめが高度に有意であった。ただし、 m の値は共存塩濃度の変化に伴って $0.55 \sim 0.84$ (平均値 0.70) の範囲でばらつきを示した。しかし、各回帰直線の周りに 95% 信頼限界を描いてみたところ、 m の平均値 0.70 の直線はそれらすべての領域に含まれることが確かめられた。

銅(II) 及びカドミウム(II) についても全く同様の実

験を行い得られた結果を Fig. 2 及び Fig. 3 に示す. 銅(II) の場合は濃度 $5 \times 10^{-5} \sim 2 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ の範囲で, 又, カドミウム(II) の場合は $2 \times 10^{-4} \sim 4 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ の範囲で $\log(M^{2+})_{\text{ads}}/\text{mmol g}^{-1}$ と $\log[M^{2+}]/\text{mol dm}^{-3}$ の間により直線関係が得られた. m の値の平均値は銅イオンでは 0.83, カドミウムイオンでは 0.72 であった. 各回帰直線の周りの 95% 信頼限界を描いて検討したところ, いずれの場合も上記の m の平均値を傾きとする直線がそれぞれの領域に含まれることが分かった.

3・2 共存イオン濃度の影響

Figs. 1~3 に示したように, 硝酸ナトリウム濃度の増加に伴ってイオン交換樹脂への二価イオン M^{2+} の吸着量は減少している. 又, 後述のように吸着量は水素イオン濃度によっても変化する. そこでハロゲン化銀沈殿への鉛イオンの二次吸着現象について導いた実験式¹¹⁾と類似の式

$$(M^{2+})_{\text{ads}} = k_1 [M^{2+}]^m f(c) \quad (2)$$

の適用の可能性を調べた. ここに $f(c)$ は共存するナトリウムイオン又は水素イオン濃度の影響を表す項で, k_1 は定数である.

3・2・1 ナトリウム塩濃度の影響 ドナン平衡の条件及び樹脂相中の電気的中性の条件によって概算すると, 溶液中の硝酸ナトリウムが 0.4 mol/dm^3 以下では溶液からイオン交換体へのナトリウム塩の取り込みは無視できる. そこで硝酸ナトリウムの添加濃度をその塩の

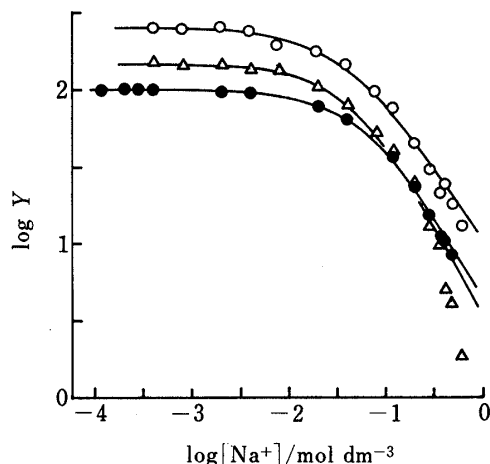


Fig. 4 Relationship between $\log Y$ and $\log [Na^+]$ for manganese(II) (●), copper(II) (○) and cadmium(II) (△) ions
pH: 4.8; Temp.: 20°C; Total vol.: 25 cm³

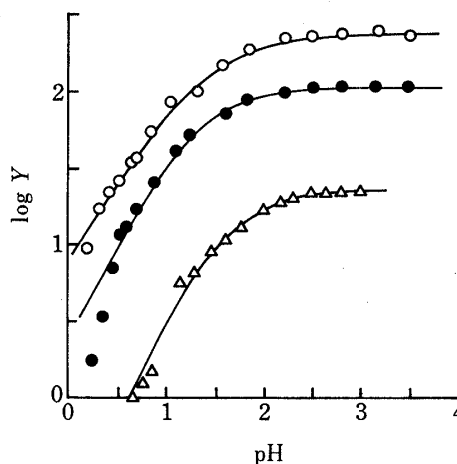


Fig. 5 Relationship between $\log Y$ and pH for manganese(II) (●), copper(II) (○) and cadmium(II) (△) ions

Total vol.: 25 cm³; Na⁺ added (mol dm⁻³): (●) 0, (○) 0, (△) 0.2; Temp.: 20°C

平衡濃度とした.

Mn(II), Cd(II) 又は Cu(II) を含む溶液の温度, 体積及び pH を一定とし, 硝酸ナトリウムの添加量を変化させた場合の $\log \{[(M^{2+})_{\text{ads}}/\text{mmol g}^{-1}]/[M^{2+}]/\text{mol dm}^{-3}]^m\}$ ($\equiv \log Y$) と $\log [Na^+]/\text{mol dm}^{-3}$ の関係を Fig. 4 に示す. いずれの場合もナトリウム塩濃度の減少に伴って Y 値は増加し, しだいに一定値に収れんする.

3・2・2 水素イオン濃度の影響 硝酸及び水酸化ナトリウムを用いて溶液の pH を変化させ, 他の条件はすべて一定として Y 値の変化を調べた結果を Fig. 5 に示す. pH 増加と共に Y 値が増加し次第に一定値に収れんする挙動はナトリウム塩の場合と同様である.

3・2・3 実験式の導出 前記式(2)の $f(c)$ が次式で表示できると仮定する.

$$f(c) = \frac{1}{1 + k_2 [C]^t} \quad (3)$$

ここに $[C]$ は Na⁺ 又は H⁺ の濃度, k_2, t は定数である.

これら定数に Table 1 に示す値をそれぞれ当てはめたときの結果を Fig. 4 及び Fig. 5 に実線で示してある.

いずれの場合も式(2)で実験事実をよく説明することができる.

Table 1 Parameters for equations (2) and (3)

Bivalent cation		k_1	k_2	t
Mn^{2+}	Na	100.3	22.33	1.14
	H	102.3	41.10	1.25
Cd^{2+}	Na	144.0	42.49	1.23
	H	22.00	117.8	1.27
Cu^{2+}	Na	257.6	22.95	1.01
	H	237.6	30.32	1.07

Table 2 The temperature dependence of adsorption of bivalent cations onto ion exchange resin and thermodynamic parameters

	Mn^{2+}	Cd^{2+}
A.A./mmol g ⁻¹	0.398	0.251
E.C./mmol dm ⁻³		
at 313 K	2.28	1.15
at 293 K	3.06	1.58
at 278 K	4.21	2.29
$\Delta H_{293-313}/\text{kJ mol}^{-1}$	11.4	12.3
$\Delta G_{293}/\text{kJ mol}^{-1}$	-14.1	-15.7
$\Delta S_{293}/\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	87.0	95.6

A.A.: amount of bivalent cation adsorbed; E.C.: equilibrium concentration of bivalent cation; ΔH , ΔG and ΔS are the changes of enthalpy, Gibbs free energy and entropy for adsorption, respectively.

3・3 温度の影響

イオン交換樹脂への二価陽イオン吸着に及ぼす温度の影響を調べたところ、温度上昇に伴って吸着量が増加し、吸熱反応であることを示した。そこで、同一吸着量を与える各温度での平衡濃度を求め (Table 2)、等量吸着熱 (クラペイロン-クラジウス式を適用) 及び 20°C におけるギブス自由エネルギー変化量を求め、20°C におけるエントロピー変化量を計算した。これらの値を Table 2 に示す。

得られた等量吸着熱からこの吸着反応が吸熱的である

ことが分かった。又、この吸着反応が自発的であるのは、イオン交換吸着に基づく系のエントロピー変化量がかなり大きな正值をとることによる。いま、樹脂相中の陽イオンは単原子イオンとして捕足されているとすると、 Na^+ , Mn^{2+} , Cd^{2+} の標準水和エントロピー値 ($\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$) がそれぞれ 108, 299, 270 である¹²⁾ ことより、Table 2 に示したエントロピー変化量が $100 \text{ J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ 程度であることは理解できる。

4 その他のイオン、交換体

その他のイオン及び交換体についてもフロイントリッヒ吸着等温式が適用可能かどうか調べた。

0.5 mol/dm^3 塩酸溶液中のクロロ亜鉛酸イオンの強塩基型イオン交換樹脂への吸着に関する吉野ら⁹⁾ の実験結果を検討したところ、彼らの実験データ (クロロ亜鉛酸イオン濃度 $5 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$) は下記のフロイントリッヒ式によく適合した。

$$\log \{ \text{Zn(II)} \}_{\text{ads}} = 0.891 \log [\text{Zn(II)}]_s + 1.43, \\ r = 0.997, F = 1.7 \times 10^3 (1, 10)$$

ここに、 $\{ \text{Zn(II)} \}_{\text{ads}}$ は吸着クロロ亜鉛酸イオンの樹脂中濃度 (mmol/g), $[\text{Zn(II)}]_s$ は溶液中のクロロ亜鉛酸イオン濃度 (mol/dm^3) である。なお、 r は相関係数であり、 F は回帰式の有意差検定における F 値 (自由度 1 及び 10) である。

又、キレート樹脂であるポリ(4-ビニルピリジン)樹脂への Cu^{2+} 捕足は Nishide らによりラングミュア吸着等温式に従うとされているが¹³⁾、彼らのデータをフロイントリッヒ式へ当てはめたところ、いずれの架橋度の樹脂についてもよく適合した (Table 3)。

キレート樹脂も陽イオン交換樹脂の場合と同様に pH 上昇と共に吸着量が増し、しだいに一定値に収れんする¹³⁾ (Fig. 6)。いま式(2)及び(3)の諸定数に次の値を当てはめたときの計算値が Fig. 6 中の実線である。

Table 3 Regression analysis for adsorption isotherms of copper(II) on poly(4-vinylpyridine) resin at pH 5.5¹³⁾

Resin	% of crosslinking	Isotherm	r	F
a	4.1	$\log y = 0.40x + 0.44$	0.966	70(1,5)
b	12	$\log y = 0.27x + 0.09$	0.997	853(1,4)
c	25	$\log y = 0.53x + 0.26$	0.999	3270(1,5)
d	31	$\log y = 0.33x - 1.00$	0.935	35(1,5)

y : amount adsorbed ($\text{mol}/[\text{R}]$); x : concentration of Cu^{2+} in solution (mol/dm^3); r : correlation factor; $F(p, q)$: F -value with the degree of freedom of p and q in the significant test of regression line.

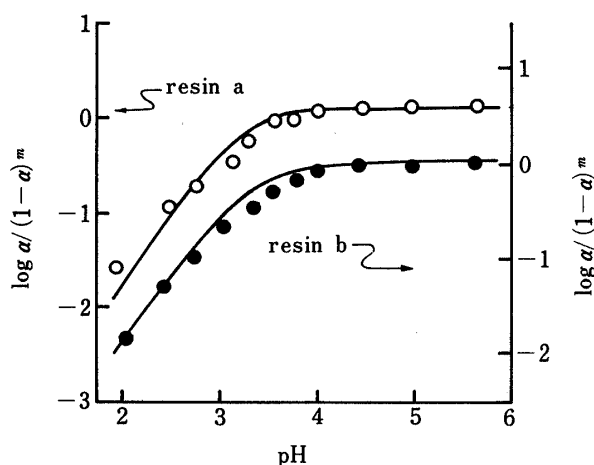


Fig. 6 Relationship between adsorption ratio and pH for zinc(II) ion onto chelate resin

α : adsorption ratio; m : 0.40 for resin a, 0.27 for resin b; cf. Table 3

Resin *	m	k_1	k_2	t	
a	0.40	1.30	8×10^4	1.5	* cf. Table 3
b	0.27	1.04	8×10^4	1.5	

キレート樹脂に対してもイオン交換樹脂の場合と同様に, 本研究で提案の実験式を適用できることが明らかになった。

イオンの二相間分配について, ヘルムホルツ二重層モデルに基づいた Ratner-Starik の手法¹⁴⁾やシュテルン二重層モデルを援用した Höll らの手法¹⁵⁾がある。又最近, フルムキン吸着式と複数の併発反応とを考慮したイオン交換モデルが提案されている^{16)~18)}。これらの手法やモデルに比べ物理的意味が不明確であることは否めないが, 提案の実験式により限定した濃度範囲における吸着量の変化, 吸着量に影響を与える共存塩濃度や pH の役割を定量的に記述できた。

本研究は日産科学振興財団の助成金によった。同財団に感謝します。

文 献

- 1) G. J. Moody, J. D. R. Thomas: *Analyst* (London), **93**, 557 (1968).
- 2) J. Beukenkamp, K. D. Herrington: *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 3025 (1960).
- 3) F. Nelson, R. A. Day, Jr., K. A. Kraus: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **15**, 140 (1960).
- 4) K. A. Kraus, F. Nelson: "Symposium on Ion Exchange and Chromatography in Analytical Chemistry", ASTM Special Technical Publication, No. 195, p. 27 (1958), (Amer. Soc. Test. Mat., Philadelphia).
- 5) F. Nelson, R. M. Rush, K. A. Kraus: *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 339 (1960).
- 6) R. M. Diamond, D. C. Whitney: "Ion Exchange", Edited by J. A. Marinsky, p. 277 (1966), (Marcel Dekker Inc., New York).
- 7) 長島弘三, 富田 功: "分析化学", 改訂版, p. 255 (1985), (裳華房).
- 8) 藤原鎮男監訳: "コルトフ分析化学 II", p. 390 (1975), (廣川書店).
- 9) 吉野諭吉, 藤本昌利: "イオン交換法", 分析化学講座, 4D, p. 19 (1957), (共立出版).
- 10) 佐々木義明, 田頭昭二, 村上良子, 藤原 勇, 白浜康生, 林謙次郎: 分析化学, **41**, 167 (1992).
- 11) 佐々木義明, 田頭昭二, 村上良子, 藤原 勇, 林謙次郎: *Radioisotopes*, **41**, 295 (1992).
- 12) 大滝仁志, 田中元治, 舟橋重信: "溶液反応の化学", p. 214 (1977), (学会出版センター).
- 13) H. Nishide, E. Tsuchida: *Makromol. Chem.*, **177**, 2295 (1976).
- 14) I. E. Starik: "Osnovy Radiokhimii", 2nd ed., p. 443 (1969), (Nauka, Moscow).
- 15) 宮島 徹: ぶんせき, **1993**, 213.
- 16) 田村紘基, 片山則昭, 古市隆三郎: 分析化学, **37**, 395 (1988).
- 17) 田村紘基, 古市隆三郎: 分析化学, **40**, 635 (1991).
- 18) H. Tamura, M. Kudo, R. Furuichi: *Anal. Chim. Acta*, **271**, 305 (1993).



Adsorption isotherms for bivalent cations on ion exchange resins. Yoshiaki SASAKI, Shoji TAGASHIRA, Yoshiko MURAKAMI*, Isamu FUJIWARA** and Kenjiro HAYASHI* (*Department of Chemistry, Faculty of Science, Yamaguchi University; **Center for Waste Water Treatment of Yamaguchi University, 1677-1, Yoshida, Yamaguchi-shi, Yamaguchi 753)

Adsorption of the bivalent cations, manganese, cadmium and copper, on a strongly acidic cation exchange resin (R-Na form) followed the Freundlich adsorption isotherm quite closely. On the basis of this fact, an empirical formula for such adsorption on iron exchange resins is proposed. The proposed formula describes quantitatively the amounts

of ion adsorbed on the resin as a function of the concentration of ion in question, the concentration of coexistent salt and the pH of solution. Adsorption of bivalent cations onto a sodium form of cation exchange resin was an endothermic reaction. The proposed formula also describes the adsorption of copper on a chelating poly(4-vinylpyridine) resin.

(Received July 19, 1993)

Keyword phrases

Freundlich adsorption isotherm; ion exchange resin; chelate resin; bivalent cation.
