

報 文

修飾陰イオン交換樹脂を用いる硫酸イオンからの硝酸
イオンの分離濃縮松崎 浩司^{®*}, 長廣 雅則*, 佐田 俊勝*Separation and enrichment of nitrate ion from sulfate ion by
the use of a modified anion-exchange resin

Koji MATSUSAKI, Masanori NAGAIRO and Toshikatsu SATA*

*Department of Applied Chemistry and Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Yamaguchi University, Tokiwadai, Ube-shi, Yamaguchi 755-8611

(Received 7 April 1999, Accepted 6 September 1999)

The surface of a gel-type anion exchange resin in the hydroxide form was modified by the adsorption of an anionic polyelectrolyte: a polycondensation product of sodium naphthalene sulfate and formaldehyde. After adsorption of the polymer, the rate of the ion-exchange reaction became slow. Especially, the ion-exchange rate of the sulfate ion was slower than that of the nitrate ion. Using the modified resin, in spite of the presence of the sulfate ion, the nitrate ion was preferentially adsorbed from the mixture solution of the nitrate and sulfate ions. The adsorbed ions were desorbed from the resin by use of potassium perchlorate or perchloric acid solutions. With these procedures, it was possible that the nitrate ion in the sulfate ion, the amount of which was 200-fold that of the nitrate ion, was separated and determined by ion-chromatography. The enrichment of nitrate ions to 50-fold its original concentration was also possible.

Keywords : modification of anion exchange resin; separation; enrichment; nitrate ion; sulfate ion.

1 緒 言

イオン交換樹脂は、水溶液中などのイオン性物質の捕集材として広く使用されている。その樹脂へのイオンの親和力は、一般に電荷の大きいイオンが大である。しかし、その樹脂を用いて同符号イオンを選択的に吸着させることは困難である。

陰イオン性高分子をゲル型陰イオン交換樹脂に吸着させれば、陽イオン交換樹脂に陽イオン界面活性剤を吸着

させた場合¹⁾と同様に、イオン交換速度が遅くなる。この陰イオン性高分子のゲル型陰イオン交換樹脂への吸着操作を 80~90℃で行えば、それは室温では脱着されなくなる。この修飾樹脂を用いれば、その修飾剤のふるい効果と静電効果により、陰イオンの交換速度が遅くなり、特に電荷が大きくイオン半径が大きい場合に交換速度が遅くなることを著者らは見いだした²⁾。この交換速度の差を利用すれば、陰イオンの選択的吸着が可能である。

陰イオン交換樹脂の修飾例としては、配位子の充填によるキレート樹脂化が多い。陰イオン交換用には、イオ

* 山口大学工学部応用化学工学科: 755-8611 山口県宇部市常盤台 2-16-1

ンクロマトグラフ用への第四級アミンによるコーティング³⁾、フッ化物イオンの吸着選択性を高めるためのアリザリンフルオリンブスルホン酸塩による修飾⁴⁾、ホルマザンの充填⁵⁾などがある。しかし、イオン交換速度差を応用した選択吸着は少ない。陰イオン交換膜については、樹脂と同様に、陰イオン性高分子電解質の修飾による塩化物イオンの選択的透過性の改善⁶⁾の例がある。

陰イオンの分離法としては、ほとんどがイオンクロマトグラフ法である。しかし、イオンクロマトグラフ法では等量の陰イオンの分別定量には有利であるが、多量の陰イオン中の別の少量陰イオンを分別定量するには限度がある。上述の特性を利用して、多量の硫酸イオンから硝酸イオンを分離・定量するための、イオンクロマトグラフ法への前処理としての修飾樹脂の利用を検討した。修飾する際に加熱するので、陰イオン交換樹脂としては、熱的に安定な Cl 型を用いるのが有利である。しかし、吸着した硝酸イオンを脱着させる際に残存している塩化物イオンが脱着され、この塩化物イオンが硝酸イオンをイオンクロマトグラフ法で定量する際に干渉する。Cl 型を用いた場合、硝酸イオンに対して 20 倍を超す硫酸イオンが共存する場合は分離・定量は不可能であった²⁾。また、硫酸イオンが多くなると、それが吸着される際に塩化物イオンが放出されるため、吸着の途中経過をイオンクロマトグラフ法で測定するのが困難である。そこで、本法ではイオン交換樹脂として、OH 型を用いることを検討した。これにより更に分離効果が良くなることが確かめられた。

2 実 験

2.1 装 置

イオンクロマトグラフ装置としては、日立製 L-6000 型ポンプ、L-3720 型伝導度検出器、L-5020 型カラムオープン及び試料注入装置を組み合わせた高速液体クロマトグラフ装置に、カラムとして日立 #2710 イオンクロマトグラフ用カラムを取り付けたものを用いた。データの処理には、日立 D-2500 型クロマトインテグレーターを用いた。

2.2 試 薬

ゲル型陰イオン交換樹脂は、オルガノ製 Amberlite IRA-400 (0.40~0.53 メッシュ) を用いた。修飾剤としての陰イオン性高分子は、ナフタレンスルホン酸とホルムアルデヒドの縮合体である花王製デモール N を精製して用いた。水はイオン交換したものをも更に蒸留した再蒸留水を用いた。その他の試薬は市販特級試薬を用いた。

2.3 陰イオン交換樹脂の修飾

市販の Cl 型陰イオン交換樹脂を、水酸化ナトリウム溶液を用いて OH 型に調製した。この OH 型陰イオン交換樹脂 10 ml (湿潤状態) を 5% デモール N 水溶液 100 ml に注入する。これを水浴中で 80°C に保ち 1 時間かくはんする。更に室温で 1 時間かくはん放置した後、交換樹脂を除去する。残った溶液に、別の未修飾 OH 型陰イオン交換樹脂 10 ml を注入する。これを同様に 90°C で 8 時間かくはんする。更に室温で 1 時間かくはん放置した後、交換樹脂を取り出し、水で洗浄する。この 2 回目に処理した樹脂を、修飾樹脂として用いた。この修飾樹脂は、乾燥すると破壊され粉末状態となるため、湿潤状態で保存する必要がある。

2.4 陰イオンの定量

陰イオンの定量は下記の条件下でイオンクロマトグラフ法によって行った。溶離液としては、0.75 mM フタル酸水素カリウム、5.0% 2-プロパノール及び 2.0% エチレングリコールの水溶液を用い、1.0 ml min⁻¹ の流量とした。カラムオープンの温度は 40°C とし、試料溶液の注入量は 10 µl とした。

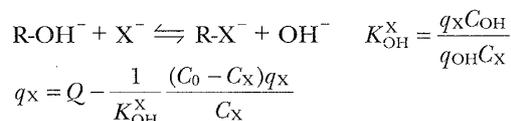
2.5 実験操作

修飾陰イオン交換樹脂を用いる水溶液からの陰イオンの吸着及び脱着操作はすべてバッチ法で行われた。標準的な吸着脱着操作は下記のとおりである。硝酸ナトリウムと硫酸ナトリウムを含む水溶液 1000 ml に修飾陰イオン交換樹脂を 4.0 ml (湿潤状態) を添加し、25°C で 3 時間かくはんし、陰イオンを吸着させる。交換樹脂を分離後、よく水洗する。付着水を取り除いたこの樹脂を、0.10 M 過塩素酸カリウム水溶液 100 ml 中に注入し、25°C で 1 時間かくはんし、イオンを脱着させる。脱着された硝酸イオンと硫酸イオン濃度はイオンクロマトグラフ法によって定量する。

3 結果と考察

3.1 陰イオン性高分子による修飾

片岡ら⁷⁾によって示されたように、OH 型陰イオン交換樹脂と水溶液中でのほかの一価陰イオン X⁻ との交換反応では次の式が成立する。



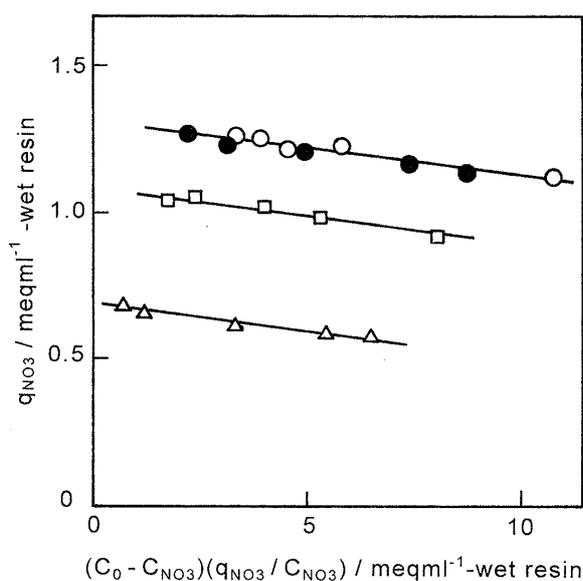


Fig. 1 Equilibrium plots for the ion exchange between hydroxide-form resin and nitrate ion

Resin: 1.0 ml; \triangle : first modified; \square : second modified; \bullet : heated without modifier; \circ : unmodified and unheated

ここで, K_{OH}^X は交換平衡定数, C と q はそれぞれ水溶液中及び交換樹脂中の濃度, C_0 は初濃度, Q はイオン交換樹脂の交換容量である. この式は, q_X が $(C_0 - C_X)q_X/C_X$ に対して傾き $-1/K_{OH}^X$ を持つ直線関係であり, その直線の切片がイオン交換容量となることを示している. この関係式を用い, OH型イオン交換樹脂に対する硝酸イオンの交換反応を調べ, デモールNの修飾による交換樹脂の交換容量などへの影響を調べ, 修飾条件について検討した.

1.0 mlのイオン交換樹脂を300 mlの共栓付き三角フラスコに移し, 3.0×10^{-3} から 1.5×10^{-2} Mの濃度の硝酸ナトリウム水溶液200 mlを加える. これを25℃の恒温槽中で24時間振り混ぜた. その後水溶液中の硝酸イオン濃度を定量し, q_{NO_3} と $(C_0 - C_{NO_3})q_{NO_3}/C_{NO_3}$ の値を算出した. 2・3の方法での1回目の修飾樹脂, 2回目の修飾樹脂及び未修飾樹脂に対する結果をFig. 1に示す. いずれの場合も q_{NO_3} と $(C_0 - C_{NO_3})q_{NO_3}/C_{NO_3}$ は直線関係となり, しかもその傾きは同じである. すなわち, 交換平衡定数が変化しないことから, 修飾により交換樹脂内部の構造は変化しないことが示された. しかし, 1回目の修飾により交換容量は未修飾の場合の1/2に低下している. この場合の大きな低下は, デモールNの重合度の低いものが樹脂内部に侵入し吸着されたためであろう. Cl型の樹脂を用いた場合は, このような交換容量

の大きな低下は認められなかった²⁾. OH型の場合, Cl型に比べ含水量が大きいこと, 樹脂の膨潤が大きくなり, 孔径が大きくなっている⁸⁾. このためデモールNの樹脂内部への侵入がCl型に比べ容易になったのであろう. したがって, 1回目の修飾操作がふるい分けによる重合度の低いデモールNの除去操作となると考え, 修飾樹脂としては2回目の操作によるものを用いた. 2回目の修飾による交換容量の低下は1回目比べて小さい. 後述するような硝酸イオンと硫酸イオンの分離効果は, 2回目の修飾樹脂を用いたほうが1回目比べて良好であった.

なお, 2回目の操作を1回目と同じく80℃で行った場合, デモールNの吸着量が非常に少なく, 硝酸イオンと硫酸イオンの分離効果が低かった. 1回目の操作で, 樹脂内部への侵入可能なデモールNが除去されているためであろう. したがって, 樹脂をもう少し膨張させる必要があり, 2回目の操作温度は90℃とした. すなわち, デモールNは表面への吸着というよりは, その一部が表面近くの樹脂内部に取り込まれ, それが室温では交換除去されないで, イオン交換の際に良好なふるい効果を示すのであろう. この結果は, 修飾に必要なデモールNは, 適当な大きさにふるい分けられることが必要であることを示している. なお, 2回目の修飾樹脂を用いれば, 1回目の修飾操作で硫酸イオンなどの不純物も吸着除去されるので, それはデモールNの精製を兼ねることになる. したがって, 以後修飾に用いるデモールNは市販品をそのまま用いた.

OH型陰イオン交換樹脂はCl型に比べ熱分解されやすい. したがって, 修飾操作中にイオン交換基が分解される恐れがあるため, 80℃の水溶液中で8時間振り混ぜた未修飾樹脂についても, 同様に q_{NO_3} と $(C_0 - C_{NO_3})q_{NO_3}/C_{NO_3}$ の関係を調べた. Fig. 1に示されるように, その結果は未加熱未処理のものと同じである. すなわち, 修飾操作の際に交換基の熱分解は生じないことが認められ, 修飾による交換容量の低下はデモールNの吸着のみによることが確認された.

3・2 陰イオンの吸着

修飾樹脂への硝酸イオンと硫酸イオンの吸着経時変化を調べ, 吸着による分離効果を調べた. 0.0010 M硝酸ナトリウムと0.020 M硫酸ナトリウムを含む水溶液100 mlに修飾樹脂4.0 mlを添加した. これを25℃で振り混ぜ, 溶液中の硝酸イオンと硫酸イオン濃度の経時変化を測定した. Fig. 2に示されるように, 15分後に硝酸イオンは完全に吸着されている. しかし, 硫酸イオンの

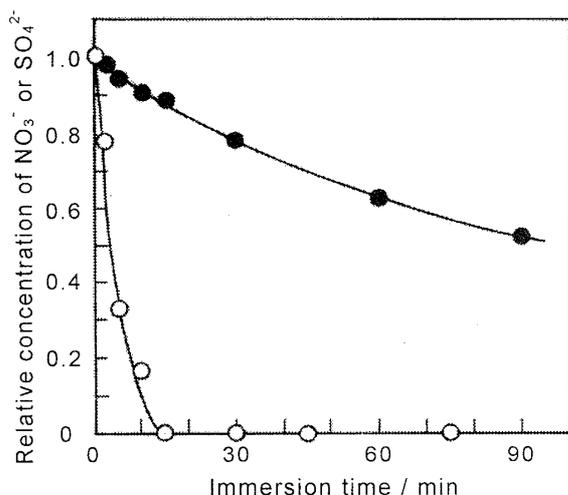


Fig. 2 The adsorption of (○) nitrate and (●) sulfate ions on the modified resin in the hydroxide-form

Resin: 4.0 ml; [NO₃⁻]₀: 1.0 × 10⁻³ M; [SO₄²⁻]₀: 2.0 × 10⁻² M; Sample solution: 1000 ml

吸着速度は遅く、初濃度が硝酸の20倍にもかかわらず吸着量は約12%である。したがって、15分後に樹脂を溶液から分離させれば、この吸着操作により88%の硫酸イオンが分離されることになる。

3.3 吸着イオンの脱着

吸着陰イオンの樹脂からの脱着法について検討した。溶離剤としては過塩素酸カリウム水溶液を用いた。過塩素酸イオンの場合、修飾によるイオン交換速度の低下は小さい²⁾。また、イオンクロマトグラムでの過塩素酸イオンのピークは硝酸イオンや硫酸イオンとは重ならないので、定量の際有利である。

0.0010 M 硝酸ナトリウムと0.020 M 硫酸ナトリウムを含む水溶液100 mlに修飾樹脂4.0 mlを添加し、25℃で15分振り混ぜた後に試料溶液から分離し水洗した樹脂を、100 mlの0.050 M 過塩素酸カリウム水溶液に注入した。これを25℃で振り混ぜ、溶液中の硝酸イオンと硫酸イオン濃度の経時変化を測定した。Fig. 3に示されるように、硝酸イオンは1時間後にはほぼ完全に脱着されるが、硫酸イオンは3時間要する。このように硝酸イオンの脱着は速く、硫酸イオンは遅い。これは樹脂へのイオン交換定数が硝酸イオンに比べ硫酸イオンのほうが大きいと、吸着の際と同様なふるい効果などによるものと考えられる。1時間後の硫酸イオンの濃度は約0.0015 Mで、硝酸イオンの約1.5倍である。イオンクロマトグラフ法での硝酸イオンの定量を干渉しない

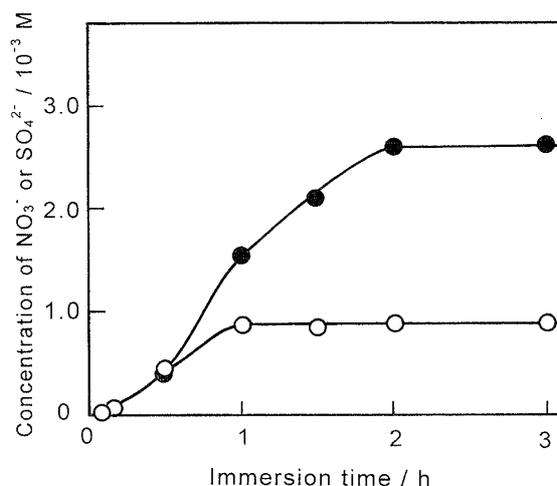


Fig. 3 The desorption of (○) nitrate and (●) sulfate ions from the modified resin by perchloric solution

The resin was previously immersed for 15 minutes in the 100 ml solution of 1.0 × 10⁻³ M sodium nitrate and 2.0 × 10⁻³ M sodium sulfate. Resin: 4.0 ml; Eluent: 0.050 M KClO₄ solution

硫酸濃度の上限は、本研究の条件では約5倍である。したがって、この濃度では硫酸イオンの干渉なしに、硝酸の定量が可能である。以後も硫酸イオン濃度が硝酸イオン濃度の5倍以内となるように硫酸イオンを分離・濃縮することを目標とした。

3.4 硫酸イオンからの硝酸イオンの分離

上記のように修飾イオン交換樹脂を用いれば、それに硫酸イオンと硝酸イオンの混合物を吸着させ、更に吸着イオンを過塩素酸塩溶液で脱着させることにより、硫酸イオンからの硝酸イオンの分離が可能であることが分かった。これを応用して、硫酸イオンからの硝酸イオンの分離及び濃縮を試みた。上記の吸着実験では、硝酸イオンの分離のみに着目したが、濃縮も試みた。5.0 × 10⁻⁵ Mの硝酸ナトリウム溶液1000 mlを用いて、4.0 mlの修飾交換樹脂への硝酸イオンの吸着挙動を調べた。硝酸イオン濃度が低いため吸着に必要な時間は3時間に増した。次に脱着法についても再度検討した。5.0 × 10⁻⁵ Mの硝酸ナトリウムと1.0 × 10⁻³ M硫酸ナトリウム混合水溶液1000 mlを用いて、4.0 mlの修飾交換樹脂へ3時間吸着させ、この樹脂を2.5の方法で脱着させた場合の脱着されるイオンの経時変化を調べたところ、1時間後に硝酸イオンは完全に脱着されており、しかも同時に脱着される硫酸イオンの濃度は硝酸イオンとほぼ

Table 1 Separation and enrichment of nitrate ion

[NO ₃ ⁻] ₀ /M	Sample volume/ml	Eluent ^{a)} (C/M, V/ml)	Recovery ^{b)} ([SO ₄ ²⁻] ₀ /[NO ₃ ⁻] ₀)					
			(0)	(20)	(50)	(70)	(100)	(200)
5.0 × 10 ⁻⁵	1000	KClO ₄ (0.10, 100)	1.00	1.01	1.04	0.92	0.83	
						1.02*	1.00*	0.96*
5.0 × 10 ⁻⁵	1000	HClO ₄ (0.20, 50)	1.00	1.00				
1.0 × 10 ⁻⁶	2000	HClO ₄ (0.25, 40)	1.00	1.04		1.00*	1.03*	

a) C: concentration, V: volume. b) Resin volume: 4.0 ml (*: 6.0 ml)

同じであった。そこで脱着時間は1時間とした。

硝酸イオンの濃縮率を10倍とし、共存硫酸イオン濃度を変化させた場合の結果をTable 1に示す。硝酸イオンに対し50倍の硫酸イオンが共存してもほぼ完全に回収されるが、それ以上の共存では、回収率は低下する。これは硫酸イオンの増加により硝酸イオンの吸着が不完全であるためと考えられる。このため使用修飾交換樹脂の量を6.0 mlに増加させたところ、硫酸イオンが200倍共存しても硝酸イオンは分離可能であることが確かめられた。また、濃縮率を上げるため、溶離剤の濃度を増大させ溶液の使用量を減少させた。過塩素酸カリウムの溶解度が低いため、50倍濃縮には0.25 M 過塩素酸水溶液を用いた。結果を同様にTable 1に示す。本法により硝酸イオンの50倍濃縮も可能であることが分かった。

文 献

- 1) H. Small: *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 2217 (1968).
- 2) K. Matsusaki, N. Hashimoto, N. Kuroki, T. Sata: *Anal. Sci.*, **13**, 345 (1997).
- 3) D. L. Duval, J. S. Fritz: *J. Chromatogr.*, **259**, 89 (1985).
- 4) Y. Okabayashi, R. Oh, T. Nakagawa, H. Tanaka, M. Chikuma: *Analyst* (London), **113**, 829 (1988).
- 5) M. Grote, D. Wigge, A. Kettrup: *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **310**, 369 (1982).
- 6) T. Sata, Y. Yamaguchi, K. Matsusaki: *J. Membr. Sci.*, **100**, 229 (1995).
- 7) 片岡 建, 武藤明徳, 西機忠昭, 川端成彬: 日本イオン交換学会誌, **5**, 40 (1994).
- 8) F. Helfferich: "Ion Exchange", p. 100 (1962), (McGraw-Hill, New York).

要 旨

表面に陰イオン性高分子を吸着させたゲル型陰イオン交換樹脂のイオン交換速度の差を利用して、硫酸イオンからの硝酸イオンの分離と濃縮を試みた。OH型の陰イオン交換樹脂に、陰イオン性高分子としてナフタレンスルホン酸とホルムアルデヒドの縮合体であるデモールNを吸着させたものを、修飾陰イオン交換樹脂として用いた。硝酸イオンと硫酸イオンの混合水溶液に、修飾樹脂を投入すると、硝酸イオンが優先的に吸着する。陰イオンの脱着には、過塩素酸カリウム又は過塩素酸水溶液を用いた。この処理により、200倍量の硫酸イオンが共存しても硝酸イオンはイオンクロマトグラフ法で硫酸イオンの干渉なしに定量できた。また、硝酸イオンの50倍濃縮も可能であった。