

助成番号 9939

イオン交換分離法における熱力学的二相分配データ表示法の比較研究

助成研究者：辻 正道（東京工業大学 炭素循環素材研究センター）

共同研究者：Rist. Harjula（ヘルシンキ大学 放射化学科）

玉浦 裕（東京工業大学 炭素循環素材研究センター）

1. 研究目的 イオン交換樹脂又は無機イオン交換体の選択性に関するデータ表示方法は必ずしも系統的でなく、イオン交換等温線やラングミュア式を用いる実験的表式によって与えられている。本研究は、報告された実験条件とは異なる溶液条件下における一般的予測可能性を持ち、かつイオン交換データベースとして利用可能な二相分配データの熱力学的表示形式を比較検証することを目的としている。イオン交換体を利用する研究者が、熱力学的パラメータや希望する実験条件下における選択性を多大の時間をかけて新たに測定することなく評価できる方法論を見出した。

2. 研究方法及び結果 交換体中濃度の関数として補正選択係数をプロットして得られる曲線は、イオン交換反応の簡約表現として熱力学的一般性を有している。この関係を用いることにより、カラム分離に必要な分布係数や分離係数を交換イオンの濃度の関数として理論的に求めることが出来る。その有用性を、他の熱力学的表現方法と比較検討した。

Gains-Thomas, Vanselow, Gapon/HögfeltやHöllらによって提案されてきた熱力学的表示方法及び用いられているパラメータについて考察し、電解質の種類や濃度範囲、温度等の条件におけるイオン交換挙動を予測することが出来る範囲について比較検討した。

土壌研究者の間では、平衡定数から活量係数を省略した簡略式がしばしば用いられているが、この方法では熱力学的一般性は保証されない。一般性のある補正選択係数を評価する場合、溶液中イオンの活量係数値を必要とする。高濃度電解質溶液では活量係数の変化はかなり大きく、熱力学的定数への寄与を無視することが出来ない。高濃度電解質溶液中電解質の活量の評価方法を考察した。

上記の熱力学的表示方法を用いて、申請者らが報告しているデータ及びジャーナル等に報告されているイオン交換データを用いて、各モデルの有効性並びに一般性を検証するとともに、データベースが備えるべきパラメータを考察した。利用しやすいイオン交換データベース作成のために必要なパラメータを抽出し、どのイオン交換モデルによる表示法が優れているか、いくつかのイオン交換樹脂及び無機イオン交換体について検討した。

理論的・実験的検証の結果、補正選択係数を用いることにより、任意の濃度におけるイオン交換等温線、分離のパラメータ等を計算する方法及び簡約表現方法を見出した。

助成番号 9939

イオン交換分離法における熱力学的二相分配データ表示法の比較研究

助成研究者：辻 正道 (東京工業大学 炭素循環素材研究センター)

共同研究者：Rist, Harjula (ヘルシンキ大学 放射化学科)

玉浦 裕 (東京工業大学 炭素循環素材研究センター)

1. 目的

吸着及びイオン交換反応は、有機物質、無機物質を問わず、程度の差こそあれ、広く見られる現象であり、古くからこの現象を深く理解するための研究が行われてきた。特に、粘土は地表における物質移行に深く関わる物質であるため取扱い方法の理論構築とその方法による解釈が盛んに行われた^{1,2}。1930年代以降 Vanselow 式, Gapon 式, Högfelt 式などが提案され、1950年代になって Gains-Thomas 式が提案された。1980年代になると多成分系イオン交換反応への拡張研究が活発となるとともに、一方でイオン交換平衡定数に使用されている活量計算に使用されるイオンの当量分率の熱力学的意味に関する論争が行われた³。

しかしながら、分離化学の観点からはこれら固液分配に関する熱力学的表現は、あまり利用されず、イオン交換等温線やラングミュア式、その他の実験式が現在でも化学工学分野を中心として使用されている。これは、優れたイオン選択性を持つ物質の合成とその工業的利用に興味があった時代には最も手っ取り早い表現方法であったためであると思われる。錯形成反応を伴わない通常のイオン交換反応についても、例えば Barrer 学派が精力的に収集したゼオライトにおける一連のイオン交換反応データとイオン交換樹脂の特性に関する初期の研究を除けば、イオン交換反応を熱力学的表式で表した論文は少ない。

イオン交換樹脂又は無機イオン交換体を分離材として使用する場合、取られる基本的な研究方法は、イオン濃度の関数として測定した(i)イオン交換等温線(Equilibrium), (ii)速度論(Kinetics), 及び(iii)カラム動力学(Dynamics)を用いることである⁴⁻⁸。現在もイオン選択性に優れたイオン交換体を見出すための合成研究が行われ⁹, その選択性に関する成果が報告されている。しかしながら、選択性に関するデータ表示方法は必ずしも系統的でなく、実験的に決定したイオン交換等温線やラングミュア式を用いて行われているため、報告されているデータを使用して希望する濃度や温度における選択性データを理論的に推定することやイオン交換のポテンシャルバリア等、交換サイトとの反応パラメータに関する情報を得ることが出来ない欠陥を持っている。このため、利用する側は、熱力学的パラメータや希望する実験条件下における選択性を評価したい場合、多大の時間をかけて新たに測定する必要がある。

本研究は、報告された実験条件とは異なる溶液条件下における一般的予測可能性を持ち、かつイオン交換データベースとして利用可能な二相分配データの熱力学的表示形式を比較検証することを目的としている。簡単のため、2成分系イオン交換反応に限ることとする。また、錯形成反応や加水分解等の副反応を伴わない“単純な”イオン交換反応について、平衡

論から化学分離方法としてのダイナミクスまでをカバーするイオン交換データベースとして採るべき適切な表現スタイルを考察した。

2. 研究方法

すでに報告しているように¹⁰⁻¹², 交換体中濃度の関数として補正選択係数をプロットして得られる曲線は, イオン交換等温線の簡約表現として熱力学的一般性を有している。この関係を用いることにより, カラム分離に必要な分布係数や分離係数を交換イオンの濃度の関数として理論的に求めることが出来る。その有用性を, 他の熱力学的表現方法と比較検討した。

2-1 イオン交換反応に関する代表的な熱力学的表式の検討

Gains-Thomas 式¹³⁻¹⁷

以下は, 1 価対 n 価のカチオン交換を例として述べるが, 他の価数の組み合わせやアニオン交換についても成立する。一般に, イオン交換反応



が可逆的であれば, 対応する平衡定数が一義的に定義される。文字の上に横棒が付いている成分は固相中に結合していることを示し, 横棒の付いていない成分は液相中に存在することを示している。固相中成分の活量は当量分率にその活量係数を掛けた量で, また液相中成分の活量は重量モル濃度にその活量係数を掛けた量で与えられる。

$$K = \frac{\overline{X}_M [\text{Na}^+]^n \gamma_{\text{Na}}^n f_M}{\overline{X}_{\text{Na}}^n [\text{M}^{n+}] \gamma_M f_{\text{Na}}} \quad (2)$$

ここで, f_M, f_{Na} : 固相中イオンの活量係数; $[\text{M}^{n+}], [\text{Na}^+]$: 液相中イオンの重量モル濃度; $\gamma_M, \gamma_{\text{Na}}$: 液相中イオンの活量係数; $\overline{X}_M, \overline{X}_{\text{Na}}$: 固相中イオンの当量分率であり, イオンの当量分率は, 次式で定義する。

$$X_M = \frac{n[\text{M}^{n+}]}{n[\text{M}^{n+}] + [\text{Na}^+]}, \quad X_{\text{Na}} = \frac{[\text{Na}^+]}{n[\text{M}^{n+}] + [\text{Na}^+]}, \quad (3)$$

$$\overline{X}_M = \frac{n\overline{[\text{M}^{n+}]}}{n\overline{[\text{M}^{n+}]} + \overline{[\text{Na}^+]}}}, \quad \overline{X}_{\text{Na}} = \frac{\overline{[\text{Na}^+]}}{n\overline{[\text{M}^{n+}]} + \overline{[\text{Na}^+]}}}, \quad (4)$$

自明のことながら, 各相における当量分率の和は1である:

$$X_M + X_{\text{Na}} = 1, \quad \overline{X}_M + \overline{X}_{\text{Na}} = 1 \quad (5)$$

液相における総イオン濃度を一定として反応を測定することが一般に行われており, その場合には, 次式の条件が与えられる。

$$n[\text{M}^{n+}] + [\text{Na}^+] = c_t, \quad n\overline{[\text{M}^{n+}]} + \overline{[\text{Na}^+]} = C_t \quad (6)$$

溶液中イオンの総濃度 c_t は $N=\text{mequiv}/\text{cm}^3$ で, 固相中イオンの総濃度 C_t は総交換容量 (mequiv/g) で表す。低濃度の電解質溶液であれば, 重量モル濃度の代わりに, 容量モル濃度を用いて差し支えないが, 高濃度では密度を勘案する必要がある。(6)式の条件下で実験すると, イオンの総濃度(=総電荷)は, 液相, 固相ともに一定となるので, 以下に見るように甚だ具合がよい。理論的には(2)式中の各量を与えれば平衡定数が得られるが, 固相中イオンの活

量係数を評価するには一点の実験のみでは十分でなく、固相中イオンの組成を変化させて交換反応を測定する必要があるため、実験で簡単に測定できる量で平衡定数を表す方法を Gains と Thomas が示した。以下では、その詳細な導出プロセスは別に譲り、その結果の使い方を中心に述べる。

固相中イオンの活量係数の部分を括り出して、以下のように新たに補正選択係数 K_{Na}^M を実験で容易に測定出来る物理量で定義する。

$$K = K_{Na}^M \frac{f_M}{f_{Na}^n} \quad (7)$$

各相における総イオン濃度一定の条件下では、関係式(3) - (6)を用いることにより K_{Na}^M は次のように書き換えられる。

$$K_{Na}^M = \frac{\bar{X}_M X_{Na}^n}{\bar{X}_{Na}^n X_M} \eta \Gamma \quad (8)$$

ここで、 $\eta = nc_i^{n-1}$, $\Gamma = \frac{\gamma_{Na}^n}{\gamma_M}$ (9)

液相中イオンの活量係数は、通常用いられる無限希薄溶液基準の値が重量モル濃度スケールでデータ集に与えられている。Gibbs-Duhem の関係式をこの平衡系に適用すると、補正選択係数と熱力学的平衡定数の間に次の式が得られる。すなわち、前者は熱力学的平衡定数の“微分形”であり、後者は積分形であるため、裏表の関係にある。

$$\ln K = (1-n) + \int_0^1 (\ln K_{Na}^M) d\bar{X}_M \quad (10)$$

反応系が可逆平衡系であれば、平衡定数は一義的に決まり、イオンの総濃度には依存しないはずである。これは、1:1 価交換の場合を式(8)と(9)に基づいて考察すれば容易に分かるように、液相中総イオン濃度の影響は高濃度において活量係数に影響するのみで、通常行われる濃度領域ではほとんど無視しうる。実験結果の表示は、固相中イオンの当量分率を横軸にとり、縦軸に補正選択係数をプロットする(これを Kielland プロットまたは選択性プロットと呼ぶ)ことにより行ない、積分は $\bar{X}_M = 0 \rightarrow 1$ の間で行う。

無機イオン交換体ではイオン交換サイトがあっても、100%交換されなかったり、イオンの種類によって \bar{X}_M の最大値が大きく異なったりすることは稀ではない。しかし、最大交換量が大きく異なるその場合でも液相中総イオン濃度一定で実験すると、実験点は同一の選択性プロット上に落ちる。

一方、異なる価数のイオン間のイオン交換等温線は、よく知られている様に、大きな濃度依存性を示し、実験点は同一のプロット上に落ちない。希薄な溶液を用いた実験で得られたイオン交換等温線を使って分離のパラメータを算出することは容易ではないことが多い。希薄濃度領域を含め、任意の濃度における吸着パラメータは、(8)式を用いなければ正確な見積りは困難なケースが多い。

選択性プロットは、常用対数を用いて次式で表すことが出来る。

$$\log K_{Na}^M = \log(K_{Na}^M)_{X_M, \bar{X}_M \rightarrow 0} + \sum_{m=1}^n (m+1) C_m \bar{X}_M^m \quad (11)$$

ここで、 C_m は、一般化 Kielland 係数である。任意の組成を有する溶液 (M イオン初濃度 $[M^{n+}]_0$ (mol/dm³), 溶液量 V (cm³), 総イオン濃度 c_t (mequiv/cm³) を Na^+ 形イオン交換体 w (g) と接触させた場合の平衡組成計算に用いることが出来る。

(5), (8), (9) 及び(11)式から得られる関係

$$\log \frac{\bar{X}_M (1 - \bar{X}_M)^n}{(1 - \bar{X}_M)^n X_M} \eta \Gamma = \log(K_{Na}^M)_{X_M, \bar{X}_M \rightarrow 0} + \sum_{m=1}^n (m+1) C_m \bar{X}_M^m \quad (12)$$

と二相分配に関する物質収支の式

$$n[M^{n+}]_0 V = X_M V c_t + \bar{X}_M w C_t \quad (13)$$

を用いれば、液相中の平衡イオン濃度を与える X_M を求めることができる。選択性プロットの点 \bar{X}_M における補正選択係数を求め、これを(12)または(13)式に代入して X_M を計算する。この方法は、補正選択係数が \bar{X}_M に余り大きく依存しない場合は、(13)式から容易に計算できるが、極めて大きな選択性を有する無機イオン交換体などでは、溶液中にはほとんどカチオンが残存しないケース、すなわち、

$$n[M^{n+}]_0 V \approx \bar{X}_M w C_t \quad (14)$$

のような場合に対して威力を発揮する。

分布係数は固相中と液相中の平衡イオン濃度の比で定義され、(3), (4) 及び(6)式を用いて次式を得る。

$$K_d = \frac{[M^{n+}]}{[M^{n+}]} = \frac{C_t \bar{X}_M}{c_t X_M} \quad (15)$$

上で \bar{X}_M と X_M を求めることが出来たので、結局、分離に必要なパラメータは全て選択性プロットを用いて、総イオン濃度の関数等として評価できることになる。選択性プロットの切片の値を使用すると、上の関係式から導ける次式を用いて、事実上測定出来ない分布係数を見積もることが出来る。

$$(K_{Na}^M)_{X_M, \bar{X}_M \rightarrow 0} = \frac{n(c_t)^n}{C_t} \cdot \frac{\gamma_{Na}^n}{\gamma_M} \cdot (K_d)_{X_M, \bar{X}_M \rightarrow 0} \quad (16)$$

選択性プロットを用いれば、イオン交換反応の熱力学的考察も可能である (Gains-Thomas 式は最初その目的で使用されたものである)。(11)式を $\bar{X}_M = 0 \rightarrow 1$ の間で行う積分により、全イオン交換サイトに関係した熱力学関数(18)–(20)式を決定できる。

$$\ln K = (1 - n) + 2.303 \left\{ \sum_m C_m + \log(K_{Na}^M)_{X_M, \bar{X}_M \rightarrow 0} \right\} \quad (17)$$

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ &= -RT \ln K \\ &= -RT \left[(1 - n) + 2.303 \left\{ \sum_m C_m + \log(K_{Na}^M)_{X_M, \bar{X}_M \rightarrow 0} \right\} \right] \end{aligned} \quad (18)$$

van't Hoff 式から標準エンタルピー変化 ΔH° を求めることができる。

$$\frac{\partial(\Delta G^\circ)}{\partial(1/T)} = -\Delta H^\circ \quad (19)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (20)$$

この積分量は、温度 T(K)の溶液中で、Na⁺形イオン交換体を Mⁿ⁺形イオン交換体に変化させる場合の Gibbs の自由エネルギー変化、換言すれば、Mⁿ⁺形イオン交換体の生成自由エネルギーである。固相中イオンの当量分率が1付近に達しない時には、外挿することにより求めることがあるが、このエネルギーが大きな正の値を与える場合は、純粋な Mⁿ⁺形イオン交換体は当該実験条件下では生成しないことを示している。

この方法では、固相中イオンの活量係数をあからさまに求めることなく、分離に必要なパラメータや交換カチオン形を生成する場合の Gibbs の生成自由エネルギー、その他の熱力学的関数を求めることが出来た。逆に、選択性プロットが与えられれば、任意のイオン濃度におけるイオン交換等温線を描くことができるので、イオン交換ダイナミックスを用いてカラム分離挙動を予測することができる。

Langmuir 式¹⁸

イオン交換反応や吸着反応は、ラングミュア式でしばしば表示される。イオン交換反応の場合、この式は補正選択係数(8)式の一つの変形に過ぎないことは、容易に分かる。ラングミュア式は、よく知られた形式である(21)式または(22)式で表される。

$$\frac{1}{Q_M} = \frac{1}{KQ_{\max}c_M} + \frac{1}{Q_{\max}} \quad (21)$$

または,

$$\frac{c_M}{Q_M} = \frac{1}{KQ_{\max}} + \frac{c_M}{Q_{\max}} \quad (22)$$

ここで、 Q_M : 固相中吸着イオン濃度、 c_M : 液相中イオン濃度、 K : ラングミュア定数、 Q_{\max} : 最大吸着量である。補正選択係数式を並べ替えることにより、次式を得る。

$$\frac{c_M}{Q_M} = \frac{\Gamma c_t}{K_{Na}^M c_t} + \frac{K_{Na}^M - \Gamma}{K_{Na}^M c_t} \cdot c_M \quad (23)$$

または,

$$\frac{c_M}{Q_M} = \frac{c_t}{m c_t} + \frac{m-1}{m c_t} \cdot c_M \quad (24)$$

ここで、 $m = \frac{K_{Na}^M}{\Gamma}$ である。これらの式で、対応を見ると Q_{\max} は最大交換容量 C_t 、ラングミュア定数 K は、 m/c_t であることがわかる。このような対応関係だけでなく、ラングミュアプロットでは予測することが難しい点も補正選択係数を調べることにより見えてくる。たとえば、補正選択係数が吸着量 Q_M によって大きく変化しない場合（ゼオライトやイオン交換樹脂などでは小さく、1-2桁程度である）、 c_M/Q_M を c_M に対してプロットすると直線が得られ

ることがわかる。固相中イオン濃度によって大きく変化するイオン交換体又は領域での実験点を使うと直線性は得られない

Vanselow の式

では、当量分率 X_i の代わりにモル分率 Y_i が用いられる以外は、Gains-Thomas モデルと同じ扱いをする。1:2 価交換反応では、

$$K_V = \frac{\bar{Y}_M Y_{Na}^2 \cdot \gamma_{Na}^2 c_t}{\bar{Y}_{Na}^2 Y_M \gamma_M} \quad (25)$$

ここで、各量と当量分率の関係は次式で与えられる。

$$\bar{Y}_i = \frac{\bar{X}_i}{2 - \bar{X}_i}, \quad Y_i = \frac{X_i}{2 - X_i} \quad (26)$$

これらの量は、それぞれ \bar{X}_i 及び X_i より小さいので、選択性プロットは、当量分率を用いる場合より左にシフトするため、小さいモル分率の領域が十分表されないこととなる。また、実験方法上、平衡総電解質濃度(重量モル濃度) c_t を一定にすることが難しいため、結果のまとめを表示する際、実験点毎に計算しなおさなければならない。逆に、選択性プロットが与えられても、プロット上の点 (\bar{X}_i, K) を用いて、平衡イオン濃度を計算するのはかなり煩雑なプロセスとなる。実験データが数値として詳しく与えられていれば、推計可能であるが、そのようなケースはまれである。このように、Vanselow 式を用いた選択性プロットから、分布係数 K_d を平衡濃度の関数として求めることは簡単ではない。

べき乗イオン交換関数 power-exchange function

これは、平衡定数の式(2)において液相中の成分に対して活量 a_{Na} 及び a_M を、固相成分に対して当量分率を用いて選択性を表わすので、補正選択係数と同じ形式をとっている。Walton によっていくつかのアルミノ珪酸塩におけるイオン交換データがこの表式に従ってまとめられた¹⁹。後に、この式は Langmuir によってべき乗イオン交換関数と呼ばれた¹⁸。この表式には添え字 *ex* が付けてある交換定数 exchange constant と呼ばれる量が使われているが、定数ではない。この扱いでは、固相中成分の活量係数は無視しており、その寄与も含めて冪として表されているが、内容を窺い知ることは出来ず、ここで行き止まりのモデルである。Na⁺形→M²⁺形へのイオン交換反応では以下ようになる。

$$K_{ex} = \frac{a_{Na}^2}{a_M} \left(\frac{\bar{X}_M}{\bar{X}_{Na}^2} \right)^n \quad (27)$$

両辺の対数をとれば、

$$\log \frac{a_{Na}^2}{a_M} = \log K_{ex} + n \log \left(\frac{\bar{X}_{Na}^2}{\bar{X}_M} \right) \quad (28)$$

冪(n)は、 K_{ex} が一定になる領域で決定される。したがって、 K_{ex} と n でイオン交換反応系を記述できるとするのである。一般に、n は整数ではないため、交換反応における電荷均衡が

成立しないという不合理が生じる。これらのデータは極く低い電解質濃度 (10^{-6} から 10^{-4} M 程度) で収集されていることが多く、もっと高い濃度域では使用できない反応モデルである。もう一つの問題点は、このような低い濃度領域になると、粘土やゼオライトなどのアルミノ珪酸塩は加水分解を受け、加水分解によるイオン交換反応への影響が無視できなくなることである²⁰。その結果、必然的に3成分系イオン交換を扱うことになるが、加水分解反応競合下ではその解析はかなり困難である。これらのことから、ごく限られた汎用性のみを持つモデルといえよう。

Gapon 式は、(27)式で溶液中成分の活量の代わりに容量モル濃度を用いるものであり、土壌分野の研究者によって現在でも使用されている²¹。活量を使用していないことから分かるように、記述の一般性は完全に失われている。

2-2 活量係数の算出方法

式(8)に見るように、補正選択係数を評価するには活量係数を正確に評価することが重要であるが、それは簡単な計算で求めることができる。最も単純な計算方法は、平均塩法であり、次式を用いるものである²²。

$$\frac{\gamma_{\text{Na}}^n}{\gamma_{\text{M}}} = \frac{\gamma_{\text{Na}}^n \gamma_{\text{A}}^n}{\gamma_{\text{M}} \gamma_{\text{A}}^n} = \frac{\gamma_{\pm \text{NaA}}^{2n}}{\gamma_{\pm \text{MA}}^{n+1}} \quad (29)$$

ここでは、各電解質に対して単独のイオン濃度における活量係数を用いる。しかし、イオン交換系は2種類の電解質が共存するために、厳密には混合電解質溶液中の成分に対する活量係数を用いなければならない。希薄濃度 1:1 価交換系では、その誤差はほとんど無視できるが、濃度の高い 1:1 価交換系や 1:2 価交換系ではその影響は無視できなくなる。混合電解質溶液中成分の活量係数は、単独の電解質溶液の活量係数を用いて求めるいくつかの方法が提案されている。我々は、次の Glueckauf の関係式を用いている^{12,23}。

$$\log \gamma_{(\text{NaNO}_3)}^{\text{M}(\text{NO}_3)_2} = \log \gamma^{\text{M}(\text{NO}_3)_2} + \frac{[\text{Na}^+]}{4\mu} \left(\log \gamma^{\text{M}(\text{NO}_3)_2} - \frac{8}{3} \log \gamma^{\text{NaNO}_3} - \frac{1}{3(1+\mu^{-1/2})} \right) \quad (30)$$

$$\log \gamma_{(\text{M}(\text{NO}_3)_2)}^{\text{NaNO}_3} = \log \gamma^{\text{NaNO}_3} + \frac{[\text{M}^{2+}]}{4\mu} \left(8 \log \gamma^{\text{NaNO}_3} - \frac{9}{2} \log \gamma^{\text{M}(\text{NO}_3)_2} - \frac{1}{2(1+\mu^{-1/2})} \right) \quad (31)$$

ここで、 μ は、イオン強度で $(1/2)\sum z_i^2 m_i$ (z_i イオンの形式電荷、 m_i 重量モル濃度) で与えられる。(30)式が混合電解質中の $\text{M}(\text{NO}_3)_2$ の、(31)式が同じく NaNO_3 の活量係数を与える式である。最近、同様の関係式が Townsend らによって提案されている²⁴。温度による活量係数の変化は、Debye-Hückel 式における誘電率の項を補正する方法²⁵で行う。

2-3 各イオン交換データ表示方法による実験データの検証

上で述べた 1:2 価交換に対するイオン交換等温線による表示と選択性プロット表示の例をいくつか取り上げる。Figure 1(上)は、強酸性イオン交換樹脂の $\text{Na}^+/\text{Cu}^{2+}$ 交換反応の等温

線²⁶で、下の図は各データ点を読み取って計算した選択性プロットである。総イオン濃度に関わらず同じ補正選択係数値を示しており、また、固相のイオン組成にも関係していないことが明瞭に分かる。データのバラツキは、主に読み取り誤差と実験誤差にあると考えられる。これらの結果は、実験誤差内で一つの総イオン濃度で測定した選択性プロットから総イオン濃度を変えた場合の等温線を作成できることを示している。

ゼオライトの例²⁷を Figs.2 及び 3 に示す。Na⁺/Mg²⁺交換反応の等温線(Fig.2)は 25℃と 65℃のもので、総イオン濃度が低下するとゼオライト内のカチオン濃度が増大する様子が良く分かる。この現象を電子選択性 electroselectivity と呼ぶ研究者もいるが、濃度によって選択性が増大したのではないことは、補正選択係数をみればよくわかる(Fig.3)。すなわち、総イオン濃度が変わっても同じ選択性プロットが得られていることから、この場合にもイオン交換樹脂と同様の挙動解析を行うことが出来る。また、温度が高くなるとより補正選択係数が増大している。この変化は、水和イオンサイズの変化によるものであり、反応速度に起因するものではない。この点は、イオン交換樹脂と大きく異なる点であり、特徴でもある。

アニオン交換樹脂 ASB-2 による Cl⁻/NO₃⁻交換及び SO₄²⁻/NO₃⁻交換に対する等温線²⁸と得られた選択性プロットをそれぞれ Fig.4 と Fig.5 に示す。前者のイオン交換等温線は、1:1 価交換で総イオン濃度に依存せず、後者のイオン交換等温線は 1:2 価交換で総イオン濃度に依存することが明瞭に示されている。データ点を選択性プロットに引きなおして見ると、前者では補正選択係数が樹脂のイオン組成に依存しないが、後者では 2 桁程度変化している。イオン交換樹脂の構造因子とイオンの幾何学的形状が関与していると思われる。

以上の例は、最初に論じたイオン交換反応の表示法に従うと、選択性プロットからイオン交換等温線を任意の総イオン濃度での描くことが出来ることを示している。しかし、発表された論文の中には、計算そのものに誤りを含むものがあることに注意する必要がある²⁹。

H⁺形強酸性イオン交換樹脂によるアルカリカチオンの交換反応について与えられた分布係数データ³⁰を補正選択係数に変換し、選択性プロットを作成してみると、直線的に減少するプロットが得られた。その結果を C_m 値で表し、Table 1 にまとめた。C_m は、小さく、イオン負荷量によって余り補正選択係数は変化せず、濃度にあまり依存しない等温線を描くことが予想できる。補正選択係数がこの程度の小さな変化しか示さない場合のラングミュアプロットは、直線で十分近似できる。

クリプトメラン型“二酸化マンガ”によるアルカリカチオン交換の選択性プロットから得られた C_m 値を Table 2 に示した。これは、総イオン濃度 0.05N で測定したものである。イオン交換樹脂とは非常に異なる C_m 値を示している³¹。これは、CMA の特殊な結晶構造に依るものである³²。イオン交換樹脂やゼオライトなど、補正選択係数のイオン負荷量による変化が少ない反応系に比べると変化の程度が大きく、ラングミュアプロットは直線にはならず、“ラングミュア定数”等のパラメータを求めることは出来ない。また、ラングミュアプロットは溶液中のイオン濃度に注目した表現であるため、交換サイトのどれだけが交換イオン

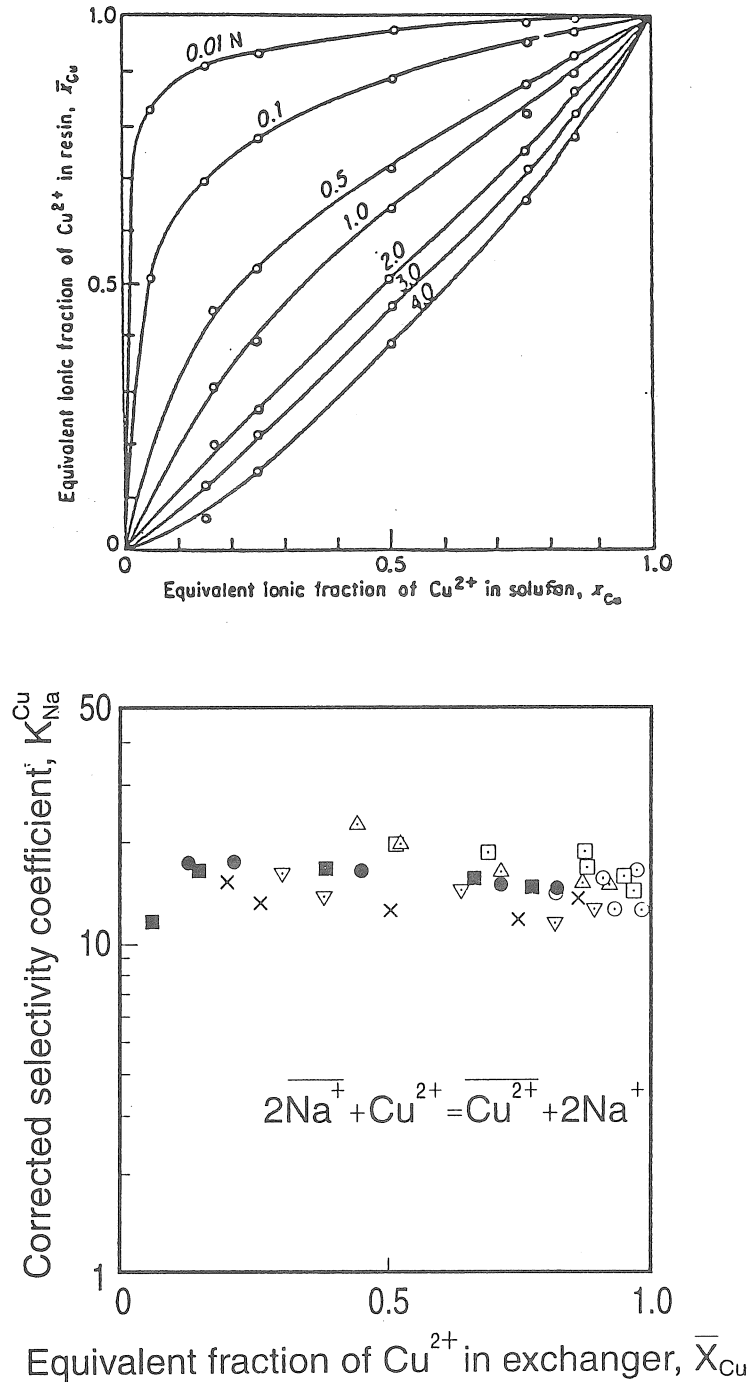


Fig.1 Ion-exchange isotherms for $\text{Na}^+/\text{Cu}^{2+}$ exchange on Dowex 50-X8 for various total normalities in the bulk electrolyte solution. Total normality(N)
 ○ 0.01N, □ 0.1N, △ 0.5N, ▽ 1.0N, × 2.0N, ● 3.0N, ■ 4.0N.

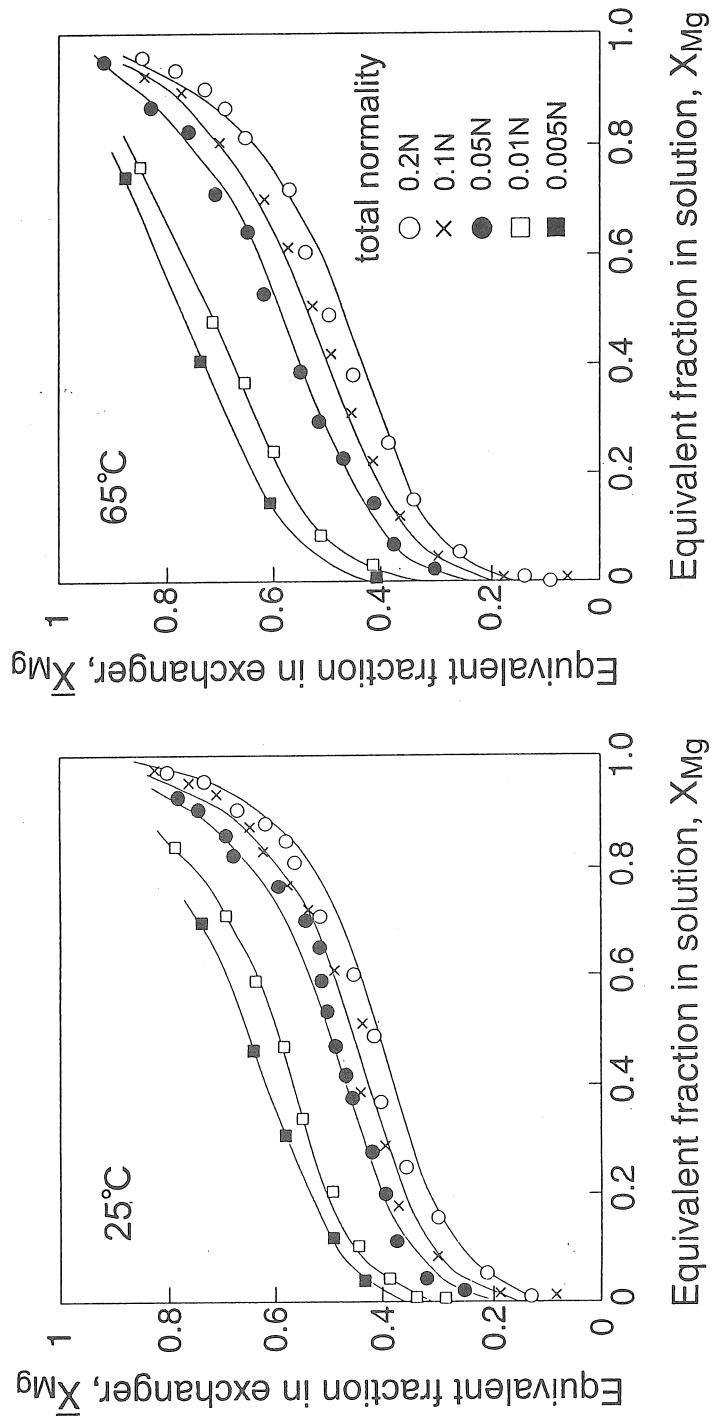


Fig.2 Ion-exchange isotherms of Na^+/Mg^{2+} exchange at 25°C and 65°C on zeolite A.

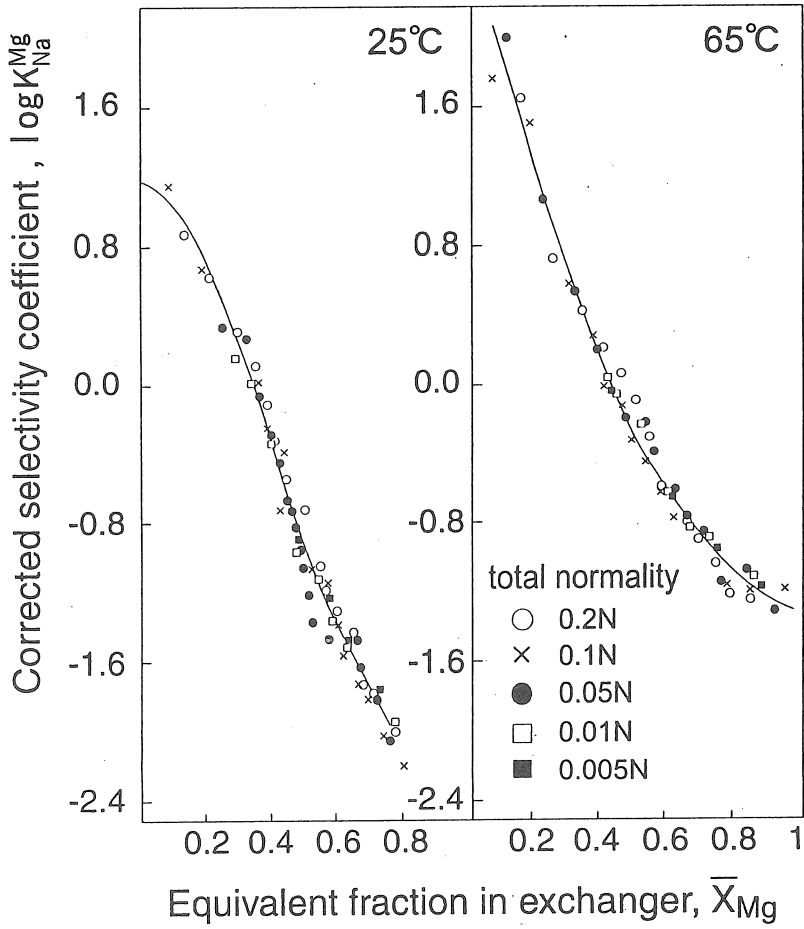


Fig.3 Selectivity plot of Na^+/Mg^{2+} exchange at 25°C and 65°C on zeolite A.

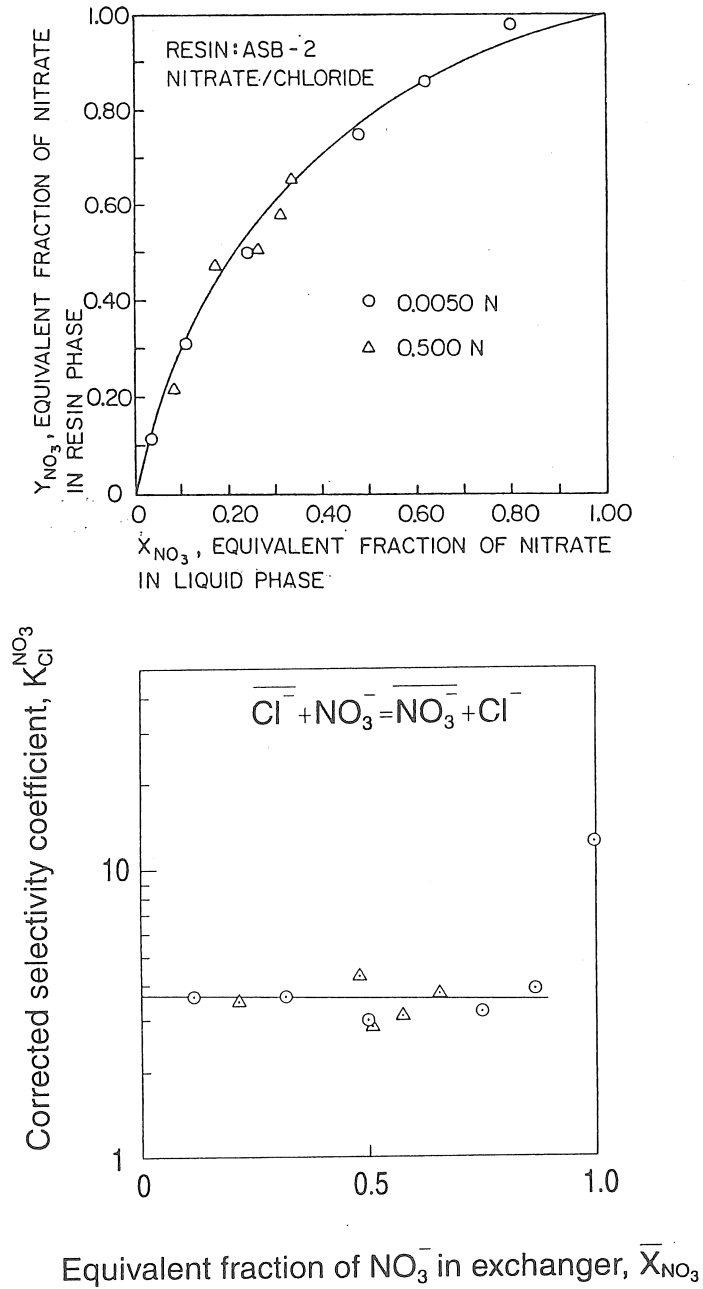


Fig.4 Ion-exchange isotherm (top) and selectivity plot (bottom) of $\text{Cl}^-/\text{NO}_3^-$ exchange on a quaternary type 2 resin, ASB-2 in the Cl^- form.

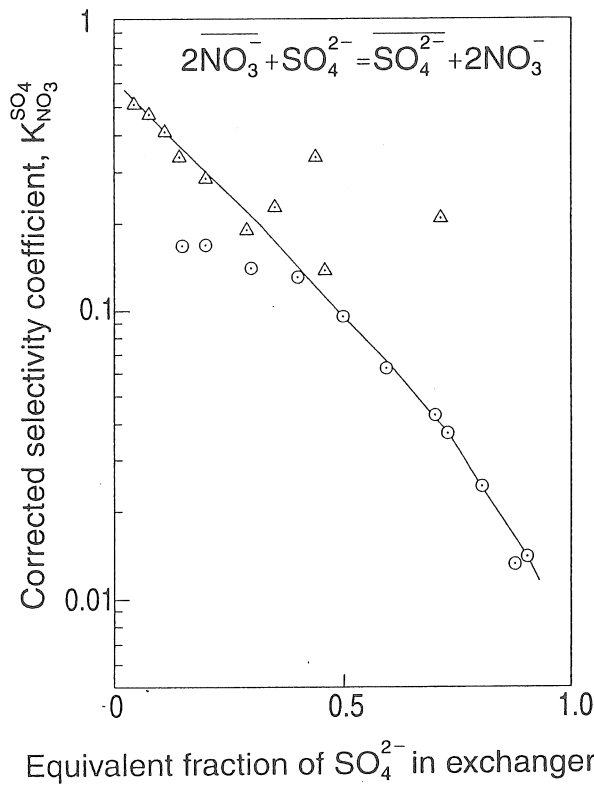
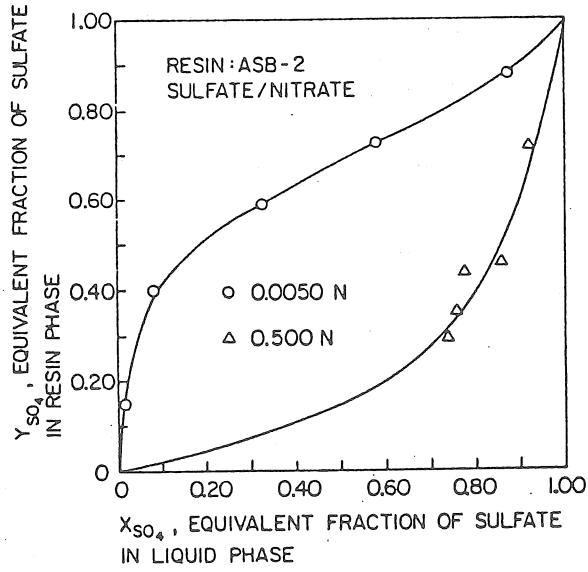


Fig.5 Ion-exchange isotherm (top) and selectivity plot (bottom) of $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ exchange on a quaternary type 2 resin, ASB-2 in the NO_3^- form.

Table 1 COEFFICIENTS (C_m) OF BEST FIT POLYNOMIALS OF THE SELECTIVITY PLOTS FOR M^+/H^+ EXCHANGES ON BIO-RAD 50W-X8 AT 303K.

| Cation | C_0 | C_1 |
|-----------------|---------|--------|
| Li ⁺ | -0.0612 | -0.693 |
| Na ⁺ | +0.145 | -0.385 |
| K ⁺ | +0.528 | -0.440 |
| Rb ⁺ | +0.551 | -0.256 |
| Cs ⁺ | +0.609 | -0.117 |

Table 2 COEFFICIENTS (C_m) OF BEST FIT POLYNOMIALS OF THE SELECTIVITY PLOTS FOR M^+/H^+ EXCHANGES ON CMA.

| Temp.(K) | Cation | C_0 | C_1 | C_2 | C_3 | C_4 | C_5 |
|----------|-----------------|---------|--------|-------|-------|-------|-------|
| 303 | Li ⁺ | -0.422 | -0.281 | -8.18 | - | - | - |
| 318 | Li ⁺ | -0.391 | -0.345 | -7.48 | - | - | - |
| 333 | Li ⁺ | -0.391 | -0.570 | -5.49 | - | - | - |
| 303 | Na ⁺ | +0.0483 | -1.52 | -6.27 | - | - | - |
| 318 | Na ⁺ | -0.0161 | -0.707 | -5.31 | - | - | - |
| 333 | Na ⁺ | -0.0174 | -0.769 | -4.45 | - | - | - |
| 303 | K ⁺ | +13.1 | -20.6 | - | - | - | - |
| 318 | K ⁺ | +14.6 | -21.4 | - | - | - | - |
| 333 | K ⁺ | +14.5 | -19.9 | - | - | - | - |
| 303 | Rb ⁺ | +12.4 | -18.3 | - | - | - | - |
| 318 | Rb ⁺ | +12.0 | -16.9 | - | - | - | - |
| 333 | Rb ⁺ | +13.5 | -18.3 | - | - | - | - |
| 303 | Cs ⁺ | +1.20 | -1.07 | +4.50 | -64.5 | +294 | -530 |
| 318 | Cs ⁺ | +1.20 | +0.715 | -15.4 | +66.5 | -123 | - |
| 333 | Cs ⁺ | +1.24 | -1.03 | -2.75 | -4.08 | -21.0 | - |

で占有されているかがプロットから直ちに読み取れない嫌いがある^{33,34}。さらに、総イオン濃度(N)による溶液中濃度の推定も容易には行えない。

べき乗交換関数によるプロットは、補正選択係数が大きく変化する反応系でも直線的関係を示すこともあるが、必ずしも直線的にならない。この方法では、異なる総イオン濃度でのイオン交換等温線などを知りたい場合、換算は容易ではない。交換定数 K_{ex} は、(28)式右辺の第2項がゼロにおける左辺の値であるが、この特殊な方法で得られた値を“定数”とするには無理が生じると考えられる。

2-4 イオン交換データベースが備えるべきパラメータの検討

以上の検討から分かるように、イオン交換反応を可能な限り一般性を持たせながら、記述していくためには、選択性プロットによる方法が最も優れている。他の方法は、いわばその派生表現であり、一部を表現しているに過ぎない。但し、総イオン濃度が低ければ目的イオンが占有できる(交換吸着できる)イオン交換サイトは少なく、高ければ多くなることは直感的に分かるが、一つの濃度におけるデータからどの範囲まで交換可能か、予測は出来ない。従って、選択性プロットをパラメータ C_m のみで表すだけでは十分でなく、総イオン濃度を表示する必要がある。イオン交換容量は通常数 mequiv/g であるが、無機系結晶ではイオンの種類によって交換される範囲が異なることが多いのである。この表記法に基づけば、等温線の表示は直感的・経験的に有益ではあるが、その一般性から判断すると必ずしも有益ではないといえよう。

3. 今後の課題

イオン交換平衡表現(選択性プロット及び等温線)と反応速度及びカラムダイナミックスの関係性をワンセットにして測定しておけば、着目している反応の分離化学的記述は十分なされたと言ってよい。このような方法論が出来た段階では、何らかの方法で、例えば第一原理計算によって選択性プロットをイオン交換体の原子配置に基づいて計算することができれば、イオン交換の平衡論からダイナミックスまで計算による推定が出来ることになる。もっとも、現在そのようなアプローチは無いように思われるが、近い将来コンピュータの計算能力がアップすれば、夢ではなくなるであろう。

上では取り上げなかったが、Freundlich の吸着式をイオン交換反応系の記述に用いることもメリットは無いものと思われる。表面錯体モデルで扱われる反応は、広い pH 領域でのプロトン化/脱プロトン化を伴う反応である場合が多い。このような反応系に対しては、現在のところ、選択性プロットは力不足であるが、整合性のある表記法へと発展させることが出来れば、分離化学研究者にとってメリットは大きい。それぞれの反応系に相応しい一般性のある熱力学的表現を与えることがデータを展開・利用する側にとって大切である。

参考文献

1. C. E. Marshall : "The Colloid Chemistry of the Silicate Minerals", Academic Press, New York, 1949.
2. L. Wiklander : "Cation and Anion Exchange Phenomena", in F. E. Bear(ed), *Chemistry of the Soil*, Reinhold Publishing Co., ACS Monograph 126, New York, 1955.
3. 和田 : 粘土のイオン交換の熱力学—最近の進歩, 粘土科学, 27[4], 227 - 236 (1987).
4. 井上, 森澤: 放射性核種の土壌と水との間の分配係数値, 日本原子力学会誌, 18[8], 522-534 (1976).

5. 加藤, 村上, 田坂, 上田 : コバルトの化学形とその吸着・濾過特性, 日本原子力学会誌, 29[9], 832-839 (1987).
6. 森澤 : 放射性廃棄物地中処分場の立地選定(IV) 多核種が共存する場合の放射性核種地中移動, 日本原子力学会誌, 15[7], 503-508 (1973).
7. 五十嵐 : 飽和砂層中のコバルトの移行特性, 日本原子力学会誌, 35[3], 237-244 (1993); 加藤, 田坂 : 土壌環境における多成分系破過曲線の推算(II)イオン交換平衡, 日本原子力学会誌, 27[10], 963-967 (1985).
8. 加藤, 中道, 田坂, 浅野 : 土壌環境における多成分系破過曲線の推算, 日本原子力学会誌, 25[7], 577-582 (1983).
9. A. Dyer, S. A. Malik, A. Araya, and T. J. McConville : New Anion Exchangers of Zeolitic Type, in "Recent Developments in Ion Exchange", P. A. Williams and M. J. Hudson (ed), Elsevier Applied Science, New York, (1987).
10. M. Tsuji, H. Kaneko and Y. Tamaura : J. Chem. Soc. Faraday Trans., 89[5], 851-856 (1993).
11. M. Tsuji and S. Komarneni : An evaluation method of chromatographic parameters from the ion-exchange isotherm of Al³⁺-substituted tobermorite cation exchanger, Sep. Sci. Technol., 26, 647-659 (1991).
12. M. Tsuji and S. Komarneni : An extended method for analytical evaluation of distribution coefficients on selective inorganic ion exchangers, Sep. Sci. Technol. 27, 813-821 (1992).
13. G. L. Gains, Jr. and H. C. Thomas : Adsorption studies on clay minerals. II. A formulation of the thermodynamics of exchange adsorption, J. Chem. Phys. 21, 714-718 (1953).
14. R. Harjula, A. Dyer and S. D. Pearson : Ion exchange in zeolites Part 1. Prediction of Ca²⁺-Na⁺ Equilibria in zeolites X and Y, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 88, 1591-1597 (1992).
15. R. M. Barrer and J. D. Falconer : Ion exchange in feldspathoids as a solid-state reaction, Proc. R. Soc. Lond. Ser. A, 236, 227 (1956).
16. R. M. Barrer : "Natural Zeolites, Occurrence, Properties and Use", (ed.) L. B. Sand and F. A. Mumpton, Pergamon Press, Oxford, 1978, p. 385.
17. R. M. Barrer and J. Klinowski : Ion exchange and electrolyte concentration, J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 70, 2080-2091 (1974).
18. D. Langmuir : "Aqueous Environmental Geochemistry", New Jersey, Prentice Hall, 1997.
19. R. M. Garrels and C. L. Christ : "Solution, Minerals, and Equilibria", New York,

Harper & Row, p.270, 1965.

20. R. Harjula, J. Lehto, J. H. Pothuis, A. Dyer, and R. P. Townsend : Ion exchange in zeolites Part II. Hydrolysis and dissolution of zeolites NaX and NaY, J. Chem. Soc. Faraday Trans., **89**, 971-976 (1993).

21. 津野, 宗宮, 柳瀬 : 酸性雨による滋賀県森林土壌からの塩基およびアルミニウムの溶出機構に関する研究, 環境科学会誌, **13**[1], 1-10 (2000).

22. H. S. Harned and B. B. Owen : " *The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions*", Appendix Wereinhold Publishing Co., New York, 1950; D. R. Lide (Editor-in-Chief), " *Handbook of Chemistry and Physics*", CRC Press, 76th Ed., Boca Raton, FL. (1995).

23. E. Glueckauf : Activity coefficients in concentrated solutions containing several electrolytes, Nature, **163**, 414-415 (1949).

24. P. Fletcher and R. P. Townsend : Ternary ion exchange in zeolites, part 3. Activity coefficients in multicomponent electrolyte solutions, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2, **77**, 2077-2089 (1981).

25. K. A. Kraus, R. J. Paridon : Temperature dependence of some cation exchange Equilibria in the range 0 to 200°, J. Phys. Chem., **63**, 1901-1907 (1959).

26. A. L. Myers and S. Byington : Thermodynamics of ion exchange: Prediction of multicomponent equilibria from binary data, in " *Ion Exchange: Science and Technology*", pp.119-145, Martinus Nijhoff, Dordrecht, The Netherlands, 1986.

27. L. V. C. Rees : Binary and ternary ion exchange in zeolite A, in " *Properties and Applications of Zeolites*", R. P. Townsend (ed), pp.218-243, The Chemical Society, Burlington House, London (1980).

28. D. Clifford : Salt conservation, selectivity reversal and breakthrough detection in ion exchange for nitrate removal, in " *Fundamentals and Applications of Ion Exchange*", L. Liberti and J. R. Millar (ed), pp.312-318, NATO ASI Series, Martinus Nijhoff Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 1985.

29. M. Tsuji, G. Mao, and Y. Tamaura : On the thermodynamic treatment for anion exchange in hydrotalcite-like compounds, Clays Clay Mineral., **40**[6], 742-743 (1992).

30. F. W. E. Strelow, R. Rethemeyer and C. J. C. Bothma : Ion exchange selectivity scales for cations in nitric acid and sulfuric acid media with a sulfonated polystyrene resin, Anal. Chem., **37**[1], 106-111 (1965).

31. M. Tsuji and Y. Tamaura : Thermodynamic study of M^+/H^+ exchange on a cryptomelane-type manganic acid, Solvent Extr. Ion Exch., **18**[1], 187-202 (2000).

32. M. Tsuji and S. Komarneni : Powder x-ray diffraction study of a cryptomelane-type manganic acid and its alkali cation exchanged form, J. Mater. Res., **8**[12], 3145-3150 (1993).

A Comparative Study on Expressions of Thermodynamic Distribution Data for Ion Exchange Separation

Masamichi Tsuji*, Rist Harjula**, and Yutaka Tamaura*

*Tokyo Institute of Technology, Research Center for Carbon Recycling and Utilization

**Helsinki University, Department of Radiochemistry

Summary

In various reports by many authors, ion exchange data were described by using ion exchange isotherm, Langmuir equation, Freundlich equation, Gains-Thomas and Vanselow equations, and others. It is highly desirable to describe these data in a systematic way to cover thermodynamics, kinetics and dynamics of ion exchange. Some representative expressions of distribution data determined on organic resins and inorganic materials were compared with a view to utilizing them for separation design.

In this report, the following subjects were studied:

1) Test of representative thermodynamic model on ion exchange data

Thermodynamic models for ion exchange process were proposed and used by Gains-Thomas, Vanselow, Gapon and Högfelt. The parameters in them were examined in the light of its ease of use and generality. The effect of electrolytes, their concentration, and temperature was studied using these models..

2) Evaluation of activity coefficient of mixed electrolytes

The activity coefficient of mixed electrolytes needs to be used for calculating the activity of electrolyte in solution instead of single electrolyte. Some equations have been proposed. In this report, Glueckauf's equation was used for evaluation.

3) Critical comparison of experimental data expressions

The above methodologies were used and compared critically.

4) Parameters for ion exchange database

It was considered that which parameters are of the primary importance for ion exchange database. Typical examples were taken from some data of ion exchange resins and several inorganic ion-exchange materials.