

NMR法を用いた両性イオン交換体による 一価イオン選択性に関する基礎的研究

宮崎 義信 (福岡教育大学教育学部)

イオン交換体をはじめとする固形吸着剤は、種々のイオン種を簡便かつ精密に分離・濃縮できることから、分析化学をはじめとする多くの分野で広く用いられている。これまでに幾つかの一価イオン種の分離濃縮剤が開発され、実用スケールでの吸着プロセスの開発が行われている。両性イオン交換体を用いる分離濃縮では、溶離液として環境に負荷を与える有機溶媒や酸・塩基・塩の溶液を殆ど使用しないで済むことから、クリーンで低コストの分離濃縮剤として有望である。また、この特性は、イオンクロマトグラフィーやICP-MSを用いた機器分析においても非常に好都合である。しかし、両性イオン交換体に対する吸着挙動・吸着メカニズムについて、まだほとんど研究されていない。我々は、これらの分離濃縮剤に対する吸着挙動・吸着メカニズムを解明するためには、(1)分離濃縮剤内部の液性(pH, 電解質濃度, 組成等)を知ること、(2)分離濃縮剤内部溶液を反応場とする反応を平衡論的・速度論的に理解すること、が極めて重要であると考えている。そこで、これらのことを念頭に、本研究では、*N,N*-ジメチルグリシン型両性イオン交換樹脂ダイヤイオン DSR01 に対する一価イオン選択性について検討した。

両性イオン交換樹脂は通常のイオン交換樹脂に比べアルカリ金属イオンや陰イオンに対する吸着力が弱いので、吸着前後の目的化学種の濃度変化より、吸着量を正確に決定することは困難である。そこでNMR法を用いて両性イオン交換体内部溶液の液性を明らかにした。目的イオン種を吸着した両性イオン交換樹脂を少量の平衡溶液とともに試料管に充填し、通常の液体サンプルと同様の手法で ^{23}Na , ^{87}Rb , ^{133}Cs および ^{31}P NMR スペクトルを測定した。

NMR スペクトルのシグナル強度より、両性イオン交換体内部溶液の一価イオン種の濃度を決定し、分配比及び選択係数を算出した。その結果、両性イオン交換樹脂に対する一価イオンの選択性の序列は通常のイオン交換体とほぼ同じで、陽イオンに対しては $\text{Cs}^+ > \text{Na}^+ \approx \text{Rb}^+$ 、陰イオンに対しては $\text{ClO}_4^- > \text{SCN}^- > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{PH}_2\text{O}_2^- > \text{CH}_3\text{COO}^-$ であった。陰イオンによる選択性の差異は、平衡溶液中の塩濃度が低い程、顕著となり、過塩素酸塩及びチオシアン酸塩の溶液では、低濃度において吸着力がかなり増大することから、両性イオン交換体を用いた一価イオン種の分離濃縮が可能であると推察された。一方、 SO_4^{2-} のような多価陰イオンの選択性は、強塩基性陰交換樹脂と異なり、一価陰イオンより低くなった。これは、多価陰イオンでは両性イオン交換樹脂の固定負電荷(カルボキシル基)と可動陰イオン間の静電反発が大きくなるためと考えられる。

13

助成番号 0413

NMR法を用いた両性イオン交換体による一価イオン選択性に関する基礎的研究

宮崎 義信 (福岡教育大学教育学部)

1. 研究目的

リチウムは、携帯型電子機器や自動車用の二次電池の材料として、需要が大幅に拡大している。日本では、現在このような有用元素の殆どを外国からの輸入に頼っているが、海水からの分離・回収技術が実用化されれば、市況に影響されない安定供給が可能になる。

イオン交換体をはじめとする固形吸着剤は、種々のイオン種を簡便かつ精密に分離・濃縮できることから、分析化学をはじめとする多くの分野で広く用いられている。これまでに幾つかの一価イオン種の分離濃縮剤が開発され、実用スケールでの吸着プロセスの開発が行われているが、まだ十分ではなく、基礎的な吸着メカニズムも不明な点が多い。我々は、これらの分離濃縮剤を開発し、吸着メカニズムを解明するためには、(1) 分離濃縮剤内部の液性 (pH, 電解質濃度, 組成等) を知ること (外部試料溶液の液性ではない)、(2) 分離濃縮剤内部溶液を反応場とする反応を平衡論的・速度論的に理解すること、が極めて重要であると考えている^[1-3]。これらのことを念頭に、本研究では、両性イオン交換樹脂の一価イオン選択性について検討した。

両性イオン交換体を用いる分離濃縮法では、溶離液として環境に負荷を与える有機溶媒や酸・塩基・塩の溶液を殆ど使用しないで済むことから、クリーンで低コストの分離濃縮剤として有望である^[4,5]。また、このような特性は、イオンクロマトグラフィーや ICP-MS を用いた機器分析においても非常に好都合である。イオン遅滞樹脂 11A-8 は、強塩基性陰イオン交換樹脂の内部でアクリル酸を重合させた樹脂で、同一粒子内部に陽イオン交換サイトであるカルボキシル基と陰イオン交換サイトであるトリメチルベンジルアンモニウム基をもつ弱酸・強塩基型の両性イオン交換体である。一方、*N,N*-ジメチルグリシン型両性イオン交換樹脂 DSR01, AMP01 はジメチルグリシン基が、架橋ポリスチレン母体に安定な化学結合で固定された構造となっており、陽イオン交換サイトであるカルボキシル基と陰イオン交換サイトであるテトラアルキルアンモニウム基を有している。両性イオン交換樹脂は通常のイオン交換樹脂に比べアルカリ金属イオンや陰イオンに対する吸着力が弱いので、吸着前後の目的化学種の濃度変化より、吸着量を正確に決定することは困難である。そこで NMR 法を用いて両性イオン交換体内部溶液中のイオン種の濃度を決定し、分配比及び選択係数を算出して、一価イオン種の選択性について解明することにした。

2. 研究方法

2.1 両性イオン交換樹脂

両性イオン交換樹脂は、Bio-Rad 社製イオン遅滞樹脂 AG 11A-8 および三菱化学社製ダイヤイオン DSR01 を用いた。

2.2 NMR 測定

適当量の両性イオン交換樹脂と種々の電解質溶液を攪拌し、平衡到達後、樹脂及び平衡溶液を NMR 試料管に充填して、通常の液体サンプルと同様の手法で^[1-3]、²³Na, ⁸⁷Rb, ¹³³Cs, ³¹P NMR スペクトルを測定した。測定には、九州大学中央分析センターの JEOL GSX-500 を用いた。シグナルが重なって観測された NMR スペクトルに対しては、ローレンツ-ガウス混合曲線にフィッティングすることにより、波形分離を行ってシグナル強度を求めた。

Lorentz-Gauss Curve fitting

$$F(x) = \frac{f \times H}{1 + 4 \times \left(\frac{x - \delta}{w}\right)^2} + (1 - f) \times H \exp \left\{ -4 \times \ln(2) \left(\frac{x - \delta}{w}\right)^2 \right\}$$

f : 混合比率 ($0 \leq f \leq 1$)
 H : Peak height δ : Chemical shift
 w : full width at half height

3. 結果および考察

3.1 不均一サンプルの NMR スペクトル

NMR シグナル強度、ケミカルシフトなどの NMR パラメータより、両性イオン交換体内部溶液の液性や吸着化学種の濃度および溶存状態に関する情報を得た。目的化学種を吸着したゲルを試料管に充填し、NMR スペクトルを測定する (Fig. 1)。ここで得られるスペクトルには、平衡溶液とゲル中に存在する化学種の情報が含まれている。目的化学種の吸脱着速度は NMR タイムスケールより十分に遅いので、化学種の溶存状態がゲル相と外部溶液相で異なれば、Fig. 1 に示したようにゲル相と溶液相でシグナルが分離して観測される。

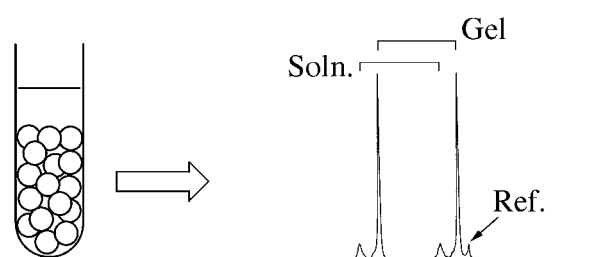


Fig. 1. NMR spectrum for a heterogeneous sample: ³¹P NMR spectrum for an equilibrium mixture of 1-X4 and Na₂PHO₃ solution.

3.2 イオン遅滞樹脂 AG 11A-8

イオン遅滞樹脂 AG 11A-8 は、強塩基性陰イオン交換樹脂の内部にポリアクリル酸が保持された樹脂で、別名、スネークケージ樹脂と呼ばれている^[4,5]。同一粒子内部に陽イオン

交換サイトであるカルボキシル基と陰イオン交換サイトであるトリメチルベンジルアンモニウム基を有するが、固定正電荷と負電荷の数は必ずしも同じではない。また、高濃度の酸・アルカリ・塩の溶液中ではポリアクリル酸が樹脂から脱離することがある。そこで、小型カラムに充填した 11A-8 を 1 mol/l NaOH 溶液で調整し、蒸留水で十分に洗った後、1 mol/l HCl 溶液を流し、溶出液を原子吸光分析した。溶出液中にナトリウムがかなり検出されたことから (Fig. 2)、今回使用した 11-A8 樹脂にはカルボキシル基がトリメチルアンモニウム基より過剰に存在していることがわかった。また、カラム中の樹脂を繰り返し NaOH 溶液と HCl 溶液で調整・溶出したところ、検出されるナトリウム量が減少していった。これらのカラム操作により、ポリアクリル酸が脱離することが確かめられた (Fig. 2)。

一方、Na⁺形または Cs⁺形に調整した 11A-8 をそれぞれ NaCl 溶液、CsCl 溶液と攪拌し、平衡到達後、樹脂を平衡溶液とともに NMR 試料管に充填し、²³Na および ¹³³Cs NMR スペクトルを測定した (Fig. 3)。

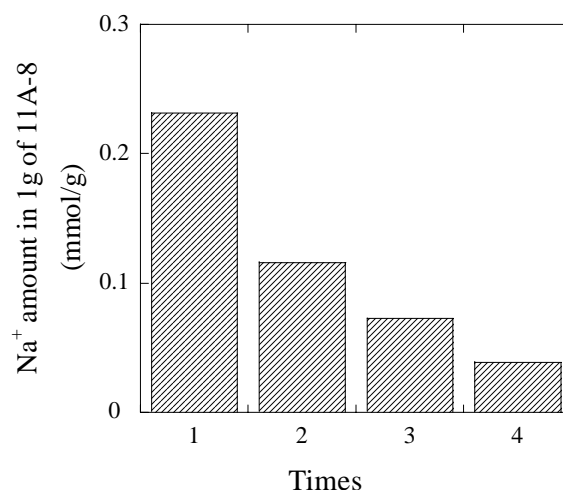


Fig. 2. Change in the amount of Na⁺ ion in 11A-8 during successive column

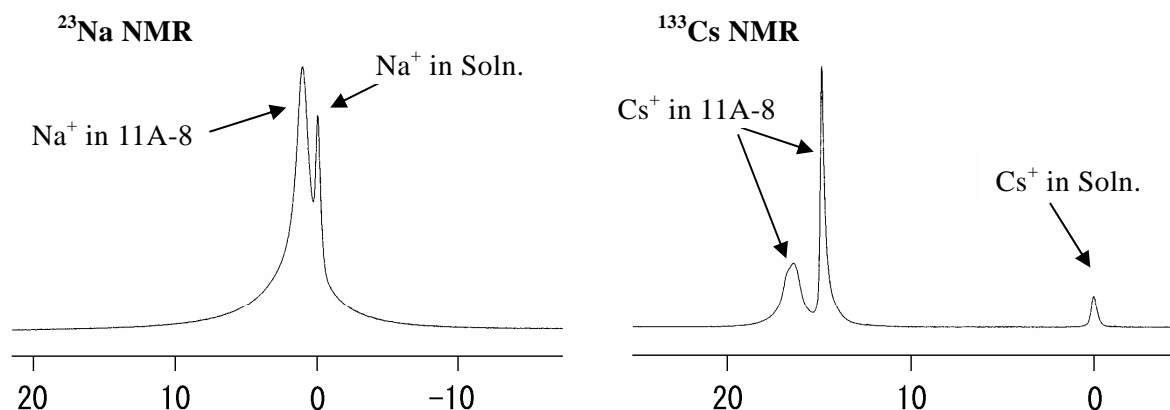


Fig. 3. NMR spectra for equilibrium mixtures of 11A-8 and 0.1 M NaCl or CsCl solution.

²³Na NMR スペクトルでは 2 本のピークが観測され、高磁場側のシグナルが平衡溶液中の Na⁺イオン、低磁場側のブロードで非対称なシグナルが 11A-8 中の Na⁺イオンと帰属された。¹³³Cs NMR スペクトルでは 3 本のピークが観測され、高磁場側のシグナルが平衡溶液中の Cs⁺イオン、低磁場側の非対称な 2 本のシグナルが 11A-8 中の Cs⁺イオンと帰属され

た。このように樹脂相では非対称なシグナルあるいは複数のシグナルが観測されたが、これは樹脂内部溶液の不均一性（交換基や架橋度分布の不均一性）のためと考えられる。

3.3 ダイヤイオン DSR01

N,N-ジメチルグリシン型両性イオン交換樹脂 DSR01 はジメチルグリシン基が、架橋ポリスチレン母体に安定な化学結合で固定されており、陽イオン交換サイトであるカルボキシル基と陰イオン交換サイトであるテトラアルキルアンモニウム基を同数有する。

3.3.1 両性イオン交換樹脂 DSR01 の官能基濃度

次亜リン酸イオン (PH_2O_2^-) の ^{31}P NMR ケミカルシフトはテトラアルキルアンモニウムイオンの影響を受け、その濃度の増加とともに、大きく高磁場シフトする (Fig. 4)。 PH_2O_2^- イオンの ^{31}P NMR ケミカルシフトに及ぼす DSR01 の官能基（第四級アンモニウム基）の影響が、Fig. 4 に示されたベンジルトリメチルアンモニウムイオン濃度依存性と同じであるならば、DSR01 に吸着された次亜リン酸イオンの ^{31}P NMR ケミカルシフト値より、交換基濃度を求めることができる。そこで、種々の濃度の NaPH_2O_2 溶液と DSR01 を攪拌し、樹脂に吸着した PH_2O_2^- イオンの ^{31}P NMR ケミカルシフトを観測した (Fig. 5)。 PH_2O_2^- イオン濃度ゼロにおけるケミカルシフト値 (6.11 ppm) を算出し、この値に相当するベンジルトリメチルアンモニウムイオン濃度を求めることにより、DSR01 の官能基濃度を決定したところ、2.03 mol/l であった (Fig. 4)。この値は他の手法で決定した値とほぼ一致した。

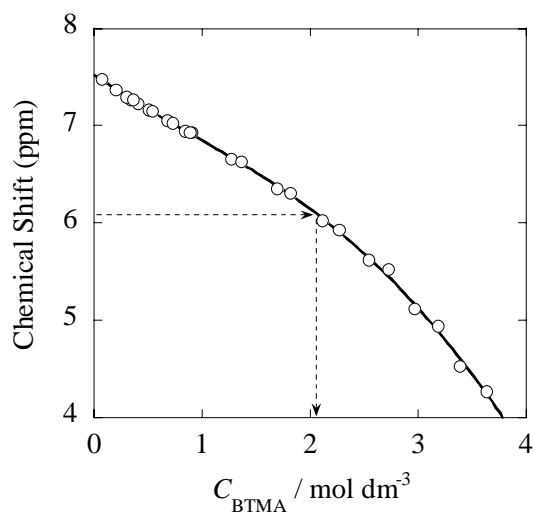


Fig. 4. Change in ^{31}P NMR chemical shift of PH_2O_2^- with the concentration of benzyltrimethylammonium chloride.

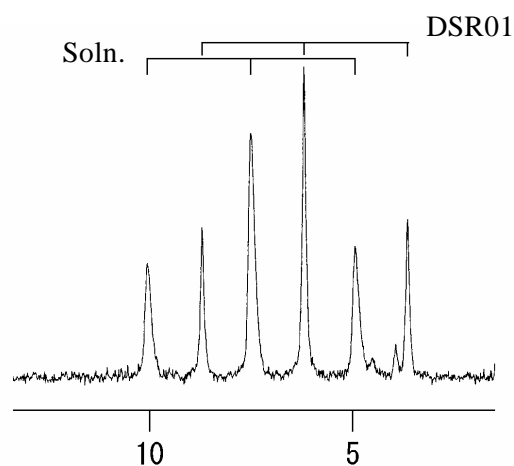


Fig. 5. ^{31}P NMR spectrum for an equilibrium mixture of DSR01 and 0.1 M NaPH_2O_2 solution.

3.3.2 両性イオン交換体に対する一価陽イオンの選択性

種々の濃度の NaCl , RbCl , CsCl 溶液と両性イオン交換樹脂 DSR01 をそれぞれ攪拌し、平衡到達後、 ^{23}Na , ^{87}Rb および ^{133}Cs NMR スペクトルを測定した (Fig. 6)。いずれのスペクトルも 2 本のシグナルが観測され、平衡溶液だけをサンプルとして NMR スペクトルを測

定したときのシグナル位置と比較することにより、高磁場側が平衡溶液中の化学種のシグナル、低磁場側が樹脂中の化学種のシグナルと帰属された。 ^{133}Cs NMR スペクトルでは、完全に分離した2本のシグナルが観測されたが、 ^{23}Na および ^{87}Rb NMR スペクトルではシグナルが重なって観測されたので、波形分離を行い、シグナル強度を算出した。11A-8系のNMRスペクトル(Fig. 3)に比べ、対称性の高いシャープなシグナルが観測されたことから、DSR01は11A-8に比べ、樹脂内部溶液の均一性が高いと考えられる。

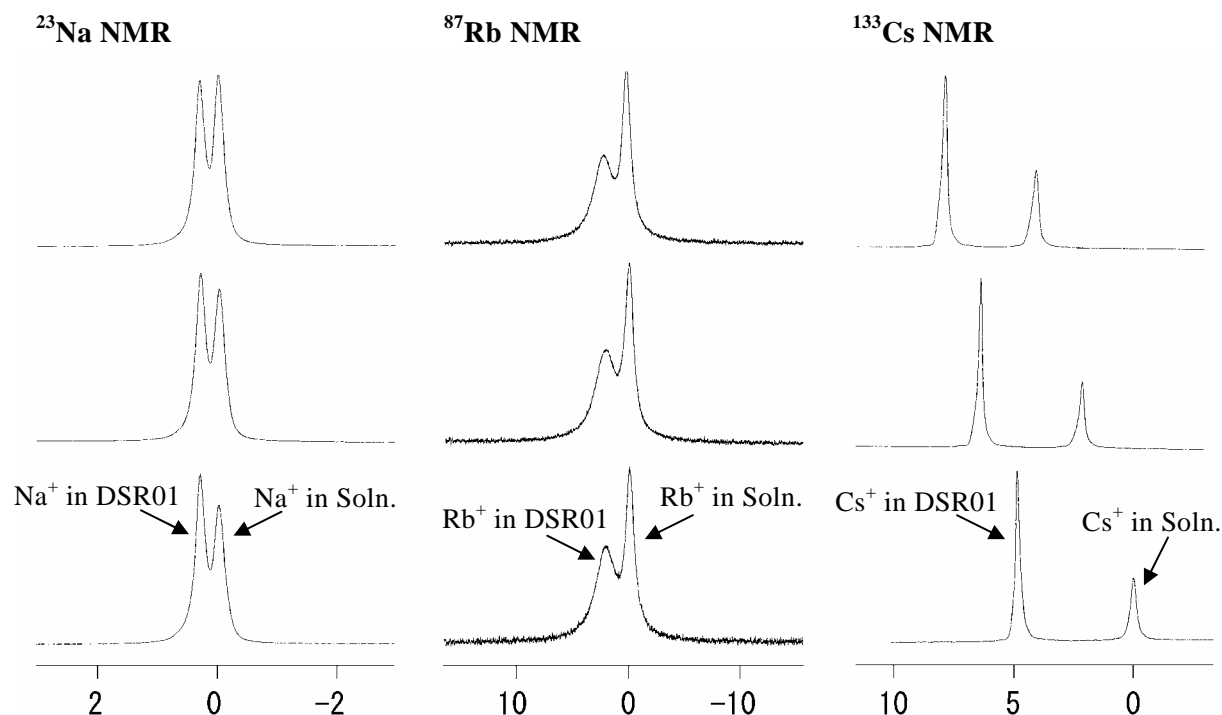


Fig. 6. NMR spectra for equilibrium mixtures of DSR01 and NaCl, RbCl or CsCl solution.

Fig. 6 に示された NMR スペクトルで樹脂相と間隙溶液相のシグナルの強度比は次式で表される。

$$\frac{\bar{I}}{I} = \frac{\bar{C}}{C} \times \frac{\bar{V}}{V} \quad (1)$$

ここで、上付きバーは樹脂相を表わし、 I はシグナル強度、 C はカチオン濃度、 V は樹脂相または間隙溶液相の体積である。得られたシグナル強度比と、実験より求めた体積比を用いて、(2)式より樹脂中のカチオン濃度を求め、(3)式より分配比を算出した。

$$\bar{C} = C \times \frac{\bar{I}}{I} \times \frac{V}{\bar{V}} \quad (2)$$

$$D = \frac{\bar{C}}{C} \quad (3)$$

得られた分配比 D を平衡溶液中の塩濃度に対してプロットした(Fig. 7)。両性イオン交換樹脂に対する一価陽イオンの選択性は、



の順序であった。

A形の陽イオン交換樹脂からB形へのイオン交換反応：



に対する選択係数は次式で表される。

$$K_{\text{B/A}} = \frac{[\text{R-B}]}{[\text{R-A}]} \times \frac{[\text{A}^+]}{[\text{B}^+]} \quad (6)$$

ここで R は樹脂の母体を表している。0.1 M RbCl+NaCl 混合溶液と DSR01 を攪拌し、平衡到達後、DSR01 を平衡溶液とともに NMR 試験管に充填し、 ^{23}Na , ^{87}Rb NMR スペクトルを測定した。シグナルが重なって観測されたので波形分離を行い、得られたシグナル強度比より樹脂中の Na^+ イオン、 Rb^+ イオンの濃度を

算出して、(6)式より $K_{\text{Rb/Na}}$ を求めた。 $K_{\text{Rb/Na}}$ と樹脂中の Na^+ イオンのモルフラクション (\bar{X}_{Na}) の関係を Fig. 8 に示す。また、0.1 M CsCl+NaCl 混合溶液系、0.1 M CsCl+RbCl 混合溶液系についても同様に、NMR 法を用いて $K_{\text{Cs/Na}}$, $K_{\text{Cs/Rb}}$ を決定した (Fig. 8)。

混合溶液系では、イオン交換樹脂中の対イオン間の相互作用を考慮する必要があるので、Högfeldt's Three-Parameter Model^[6,7]に基づき、混合イオン形に対する選択係数 $k_{\text{B/A}}$ を次式より求めた。

$$K_{\text{B/A}} = k_{\text{A}} \bar{X}_{\text{A}}^2 + k_{\text{B}} \bar{X}_{\text{B}}^2 + 2k_{\text{B/A}} \bar{X}_{\text{A}} \bar{X}_{\text{B}} \quad (7)$$

ここで、 k_{A} , k_{B} は純 A 形、純 B 形に対する選択係数で、 \bar{X}_{A} , \bar{X}_{B} は、R-A, R-B のモルフラクションを表している。更に、 k_{A} , k_{B} を結ぶ直線性からのずれ α を次式より求めた。

$$K_{\text{B/A}} = k_{\text{A}} \bar{X}_{\text{A}} + k_{\text{B}} \bar{X}_{\text{B}} + \alpha \bar{X}_{\text{A}} \bar{X}_{\text{B}} \quad (8)$$

それぞれの混合溶液における $k_{\text{B/A}}$, α の値を Table 1 に示す。なお、Fig. 8 に示した実線は(7)式を用いて描いた計算曲線である。

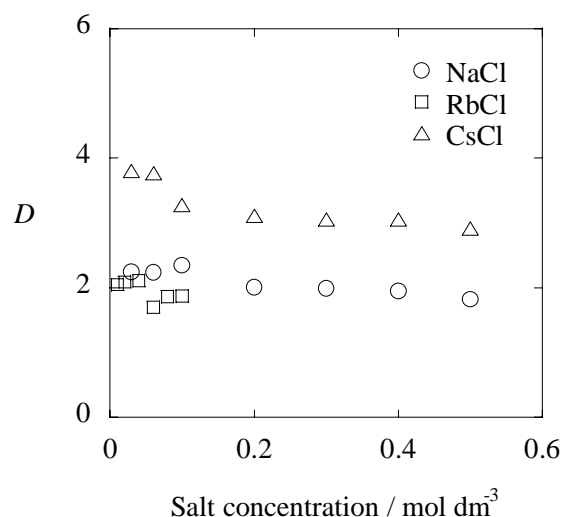


Fig. 7. Variation of distribution ratio onto DSR01 with the salt concentration.

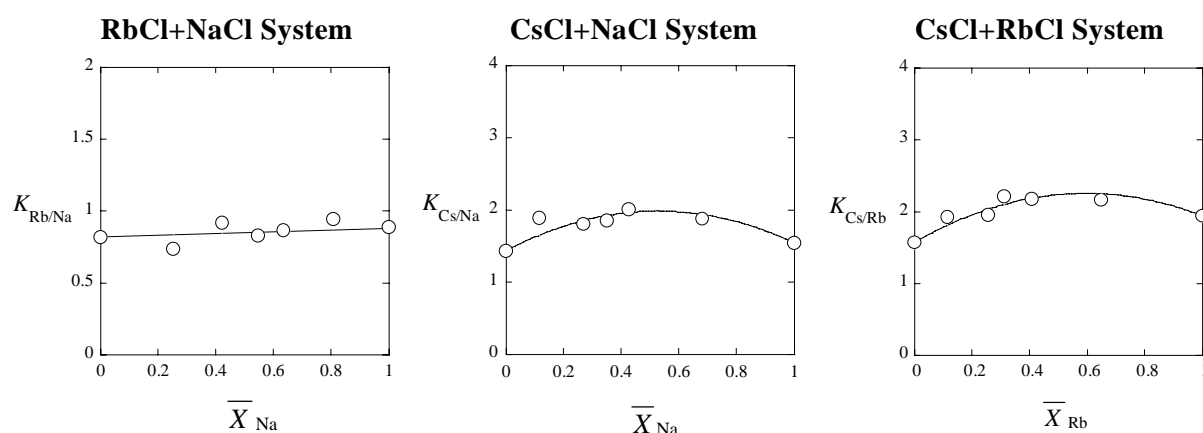


Fig. 8. Selectivity coefficients for alkaline metal ion systems.

Table 1 Selectivity coefficient $k_{B/A}$ and deviation from the linearity α for the mixed system

| B / A | $k_{B/A}$ | α |
|---------|-----------|----------|
| Rb / Na | 0.852 | -0.002 |
| Cs / Na | 2.48 | 1.97 |
| Cs / Rb | 2.72 | 1.92 |

陽イオン交換樹脂に対するアルカリ金属イオンのイオン選択性は、原子番号が大きいほど高く、 $Cs^+ > Rb^+ > Na^+$ であるが、両性イオン交換樹脂に対する陽イオンのイオン選択性は $Cs^+ > Na^+ \approx Rb^+$ であった。

3.3.3 両性イオン交換体に対する陰イオンの選択性

両性イオン交換樹脂 DSR01 に対する陰イオンの選択性を調べるため、種々の Na 塩溶液 ($NaCl$, $NaPH_2O_2$, $NaClO_4$, $NaSCN$, $NaNO_3$, CH_3COONa , Na_2SO_4) について ^{23}Na NMR 法を用いて検討した。Na 塩溶液と DSR01 を攪拌し、平衡到達後、樹脂と平衡溶液を NMR 試料管に充填して、 ^{23}Na NMR スペクトルを測定した (Fig. 9)。2本のシグナルが観測され、低磁場側が樹脂中の Na^+ イオンのシグナル、高磁場側が溶液中の Na^+ イオンのシグナルと帰属された。シグナルが重なって観測されたため波形分離を行い、得られたシグナル強度比より樹脂中の Na^+ イオン濃度を決定した。分配比を算出し、平衡溶液中の Na 塩濃度に対してプロットした (Fig. 10)。

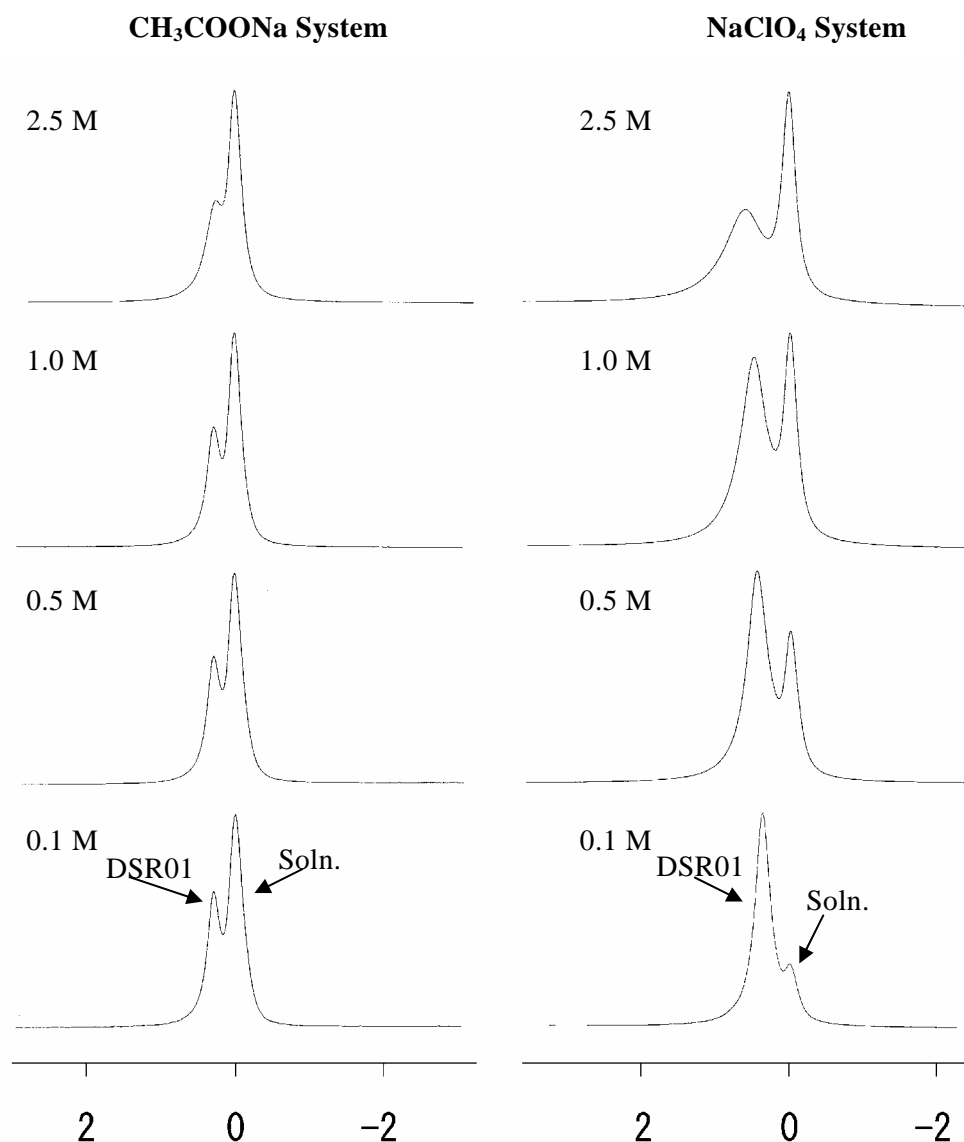


Fig. 9. ^{23}Na NMR spectra for DSR01 in equilibrium with CH_3COONa or NaClO_4 solutions.

Fig. 10 より，平衡溶液中の Na 塩濃度が低い程，陰イオンによる分配比の差異が顕著となり， NaClO_4 ， NaSCN 溶液では，低濃度において分配比がかなり増大した。一方，平衡溶液中の Na 塩濃度が高いところでは，分配比は一定値 1 に近づくものと予想された。吸着力が弱い陰イオンの Na 塩溶液 (CH_3COONa ， Na_2SO_4) に関してはそのような傾向がみられたが，吸着力が強い陰イオンの Na 塩溶液 (NaClO_4 ， NaSCN) では 2 付近でほぼ一定となった。 Na^+ イオンの分配比の結果より，両性イオン交換樹脂に対する陰イオン選択性は，次のような順序になる。



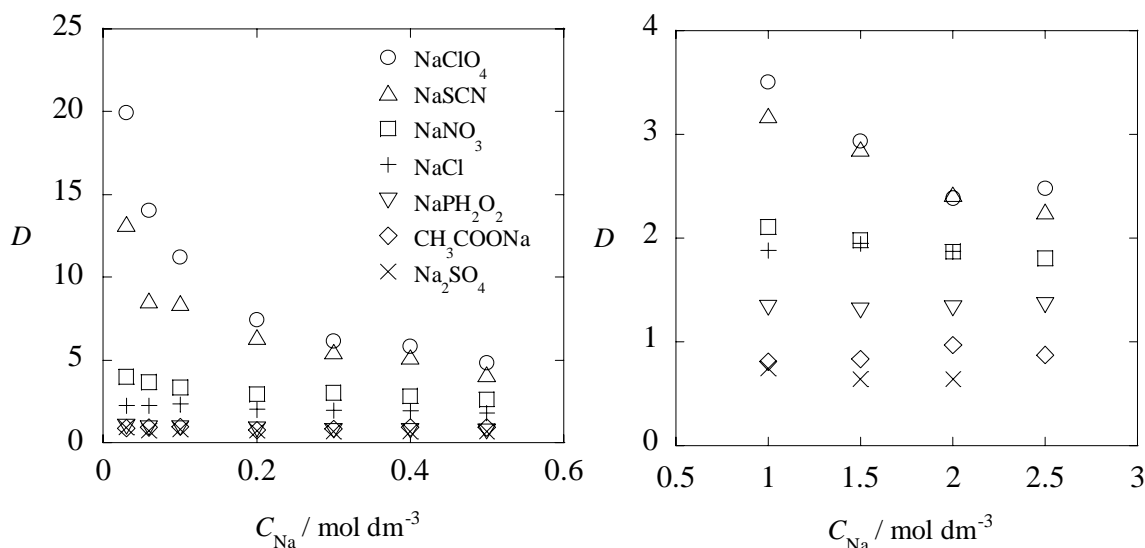


Fig. 10. Variation of distribution ratio of Na^+ ion onto DSR01 with the concentration of Na salt.

一価陰イオンの選択性は、強塩基性陰イオン交換樹脂とほぼ同じであったが、多価陰イオンについては大きく異なった。両性イオン交換樹脂の場合、固定負電荷（カルボキシル基）と可動陰イオン間の静電反発が多価陰イオンでは大きくなるため、 SO_4^{2-} イオンの選択性は一価陰イオンに比べ低くなったものと考えられる。

4. まとめと今後の課題

NMR法を用いて、両性イオン交換樹脂のイオン選択性に関する定量的情報を得ることができた。 ^{23}Na , ^{87}Rb , ^{133}Cs NMR スペクトルのシグナル強度より、両性イオン交換体内部溶液のイオン種の濃度を決定し、分配比及び選択係数を算出した。両性イオン交換樹脂に対する一価陽イオンの選択性の序列は、 $\text{Cs}^+ > \text{Na}^+ \approx \text{Rb}^+$ であり、一価陰イオンの選択性の序列は $\text{ClO}_4^- > \text{SCN}^- > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{PH}_2\text{O}_2^- > \text{CH}_3\text{COO}^-$ であった。多価陰イオンの選択性は一価陰イオンより低く、 $\text{CH}_3\text{COO}^- > \text{SO}_4^{2-}$ の順序であった。陰イオンによる選択性の差異は、平衡溶液中の塩濃度が低い程、顕著となり、過塩素酸塩及びチオシアン酸塩の溶液では、低濃度において吸着力がかなり増大した。

今後は、本研究で得られた情報を基に、一価イオン種の分離濃縮条件の検討を行い、実用に耐える分離濃縮システムを開発する必要がある。また、今回開発した研究手法を多価イオン系にも適用し、広範なイオン種のイオン選択性に関する基礎的情報を得て、両性イオン交換樹脂を用いた分離濃縮法の指導原理を構築し、実サンプルに適用できる分離濃縮システムを開発する必要がある。

文 献

- [1] Y. Miyazaki, H. Waki, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1993, **89**, 3925.
- [2] C. Shao, Y. Miyazaki, S. Matsuoka, K. Yoshimura, H. Sakashita, *Macromolecules*, 2000, **33**, 19.
- [3] A. Marton, H. Sakashita, Y. Miura, E. Hiramatsu, Y. Miyazaki, *Talanta*, 2003, **59**, 217.
- [4] K. Dorfner, *ION Exchangers*, Walter de Gruyter, Berlin and New York, 1991.
- [5] P.N. Nesterenko, P.R. Haddad, *Anal. Sci.*, 2000, **16**, 565.
- [6] Z.I. Kuraeva, V.S. Soldatov, F. Fredlung, E. Högfeltdt, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1978, **40**, 103.
- [7] E. Högfeltdt, V.S. Soldatov, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1979, **41**, 575.

NMR studies on the selectivity of monovalent ions onto an amphoteric ion exchanger

Yoshinobu Miyazaki

Department of Chemistry, Fukuoka University of Education

Summary

Absorbents such as ion exchangers have widely been used for recognition, separation and concentration of various ionic species. Some absorbents selective to a monovalent ion have been developed and applied for the separation/concentration process until now. Amphoteric ion exchanger can also be used for the separation/concentration method. The use of water or dilute salt solution as an eluent is possible for some separations, which is not only suitable for instrumental analysis by ion chromatography or ICP-MS but also good in terms of environment-friendly and low cost method.

The adsorbability of alkaline metal ions and anions toward the amphoteric ion exchanger is weak. It is difficult to determine the amount of adsorbed species from the data about the difference in concentrations of the target species in the original and equilibrium solutions. Therefore, we applied NMR method for the clarification of the characteristic of amphoteric ion exchanger internal solution. The ion exchanger beads absorbing a chemical species were loaded into an NMR tube together with a small amount of equilibrated solution, and then, NMR spectra for the gel bed were recorded in the same way as that for an ordinary solution. The concentrations of monovalent ions in the amphoteric ion exchanger were estimated and the distribution and selectivity coefficients were evaluated from the NMR signal intensities. The sequences of sorbability were almost the same as those for ordinary ion exchangers, that is, $\text{Cs}^+ > \text{Na}^+ \approx \text{Rb}^+$ for alkaline metal ions and $\text{ClO}_4^- > \text{SCN}^- > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{PH}_2\text{O}_2^- > \text{CH}_3\text{COO}^-$ for monovalent anions. The lower the salt concentration, the difference in the selectivity of anion became larger: in the case of perchlorate and thiocyanate the adsorbability is rather high under low salt concentration. This characteristic can be utilized for the practical separation/concentration of monovalent ionic species. The selectivity of divalent anion was lower than monovalent anions as opposed to a strong base type anion exchanger. This is attributed to the strong electrostatic interaction between fixed anionic groups (carboxylate groups) of the amphoteric ion exchanger and the divalent anion.