

多孔質ガラスにおけるエチレンジアミン吸着量の推算法

藤吉 一誠

(受理 平成7年5月31日)

Method of Estimating Amount of Ethylenediamine Adsorbed on Porous Glass

Issei FUJIYOSHI

The adsorption characteristics of ethylenediamine on granular porous glass followed the law of mass action, suggesting selective adsorption of ion bearing two charges, and showing the apparent adsorption equilibrium constant as $1.00 \times 10^{-8} \text{ kg/m}^3$, and the amount of effective acid on porous glass as 0.500 mol/kg. This result enabled us to estimate amount of ethylenediamine adsorbed. Assuming the substitution by one ligand in adsorption of bisethylenediamine-nickel complex ion, the found values agreed with the calculated values in the amount of ethylenediamine adsorbed. This showed that the method of estimation which obtained from an ethylenediamine single system, was able to be applied to ethylenediamine-nickel system.

緒 言

弱酸性の表面シラノール基を多量に含む多孔質ガラスは金属のアミン錯イオンを配位子置換機構により効率よく吸着することができる¹⁾。この性質を利用して、多孔質ガラス粒充填カラムによるニッケルとコバルトの分離実験を行なった結果、錯化助剤としてエチレンジアミン(以下 en と略す)が適当であることがわかった²⁾。そして、金属の分離をより効果的に行うために、それらの系に存するイオン類の吸着特性の解明が必要であった。

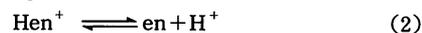
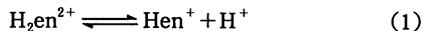
金属錯イオンの吸着特性に関与する複数の濃度項を同時に評価することは吸着特性を質量作用則で表現することにほかならない。そのためには吸着実験において吸着量のほかニッケル, en の全濃度および水素イオン濃度を知る必要がある。しかし, en-ニッケル系のように強固なキレート錯体を含む水溶液の en 濃度の正確な定量は困難である。ただ, pH4.2 における中和滴定では en 配位子が完全に解離するので, 吸着による滴定量の変化と固-液間の物質移動との関係から, en 吸着量の推算が可能と思われる。

本研究では en 単一系および en-ニッケル系の水溶液における多孔質ガラス粒による吸着実験を行なった。そして, en 単一系から得られる en の吸着量を en-ニッケル系における吸着反応に基づく収支計算から得られる場合と比較し, en 吸着量の推算法を検討した。

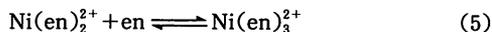
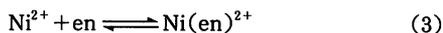
1. 計算方法

1.1 液相におけるイオン類の濃度計算

en-ニッケル錯イオンはニッケルおよび en を含む pH5 以上の水溶液中で形成される。以下には水中の各成分が関与する平衡反応を考える。2 座配位子の en は次式で示されるような 2 段階の酸解離反応を起こす。



en 錯イオンの段階的生成反応は



質量作用則にしたがって Eqs. (1)~(5)の各反応の平衡定数が以下のように表せられる。

$$k_{a1} = [\text{Hen}^+][\text{H}^+]/[\text{H}_2\text{en}^{2+}] \quad (6)$$

$$k_{a2} = [\text{en}][\text{H}^+]/[\text{Hen}^+] \quad (7)$$

$$k_1 = [\text{Ni}(\text{en})^{2+}]/[\text{Ni}^{2+}][\text{en}] \quad (8)$$

$$k_2 = [\text{Ni}(\text{en})_2^{2+}]/[\text{Ni}(\text{en})^{2+}][\text{en}] \quad (9)$$

$$k_3 = [\text{Ni}(\text{en})_3^{2+}]/[\text{Ni}(\text{en})_2^{2+}][\text{en}] \quad (10)$$

またニッケルおよび en に関する収支式はそれぞれ次式で与えられる。

$$[\text{Ni}^{2+}]_t = [\text{Ni}^{2+}] + [\text{Ni}(\text{en})^{2+}] + [\text{Ni}(\text{en})_2^{2+}] + [\text{Ni}(\text{en})_3^{2+}] \quad (11)$$

$$[\text{en}]_t = [\text{en}] + [\text{Hen}^+] + [\text{H}_2\text{en}^{2+}] + [\text{Ni}(\text{en})^{2+}] + 2[\text{Ni}(\text{en})_2^{2+}] + 3[\text{Ni}(\text{en})_3^{2+}] \quad (12)$$

ここに k_{a1} および k_{a2} は各段階における en の酸解離定数⁴⁾, k_1 , k_2 および k_3 は en-ニッケル錯イオンの逐次安定度定数⁵⁾である。これらは全て既知であるので、ニッケル, en の全濃度および水素イオンの濃度が与えられると他の全ての濃度項を算出できる。この場合、厳密解を得ることは困難なので, [en] を仮定して Eqs. (6)~(12)の全ての式が成立するように2分法による数値解を求めた。

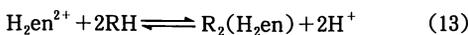
1. 2 塩酸による中和滴定について

en の中和当量点である pH 4.2 において塩酸滴定を行なうと, Eq. (1)の逆反応にしたがって全ての en 成分が中和される。en 単一系および en-ニッケル系の吸着における酸と塩基の授受は液相から固相への en 成分の移動と固相から液相へのプロトンの移動で成り立っている。したがって, 吸着後における塩酸滴定量の減少から en 吸着量を算出することができる。計算法は吸着の反応式により異なるので, 1. 3 節および 1. 4 節で述べる。

1. 3 en 単一系における吸着平衡

en は水中で Eqs. (1)および(2)のように酸解離して1価イオンと2価イオンを生成する。どちらが多孔質ガラス上に吸着されるかを判断するため, 以下にはそれぞれのイオン種の吸着を仮定し, 質量作用則の適用を試みる。

2価イオンの吸着を仮定すると, その吸着反応は次式で示される。



ここに, R は多孔質ガラスの骨格であり, RH の H は表面シラノール基の水素を表わすものとする。質量作用則から見かけの吸着平衡定数は

$$k'_{\text{en}} = \frac{[\text{R}_2(\text{H}_2\text{en})][\text{H}^+]^2}{[\text{H}_2\text{en}^{2+}][\text{RH}]^2} \quad (14)$$

[RH] は測定できないので, 多孔質ガラスの有効酸量 S と en 吸着量の項である $[\text{R}_2(\text{H}_2\text{en})]$ を用いて次式で表わす。

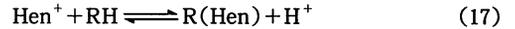
$$[\text{RH}] = \text{S} - 2[\text{R}_2(\text{H}_2\text{en})] \quad (15)$$

Eqs. (14)および(15)より

$$\frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}_2\text{en}^{2+}]} = \frac{k'_{\text{en}} \{\text{S} - 2[\text{R}_2(\text{H}_2\text{en})]\}^2}{[\text{R}_2(\text{H}_2\text{en})]} \quad (16)$$

$[\text{H}^+]$ と $[\text{R}_2(\text{H}_2\text{en})]$ は実測され, $[\text{H}_2\text{en}^{2+}]$ は 1. 1 節の方法で算出される。Eq. (16)の右辺は多項式に展開できないので, k'_{en} と S の初期値を適当に定めてから偏差の2乗和が最小となるように k'_{en} を修正し, 次に同様にして S を修正した。この計算を繰り返し行って, これらを有効数字3桁まで求めた。

次に, 1価イオンの吸着を仮定すると, その吸着反応は次式で示される。



質量作用則から見かけの平衡定数は

$$k'_{\text{en}} = \frac{[\text{R}(\text{Hen})][\text{H}^+]}{[\text{Hen}^+][\text{RH}]} \quad (18)$$

上と同様に [RH] は有効酸量 S と en 吸着量の項である $[\text{R}(\text{Hen})]$ を用いて, 次のように表わされる。

$$[\text{RH}] = \text{S} - [\text{R}(\text{Hen})] \quad (19)$$

Eqs. (18)および(19)から

$$\frac{[\text{H}^+]}{[\text{Hen}^+]} = \frac{k'_{\text{en}} \{\text{S} - [\text{R}(\text{Hen})]\}}{[\text{R}(\text{Hen})]} \quad (20)$$

$[\text{H}^+]$ と $[\text{R}(\text{Hen})]$ は実測され, $[\text{Hen}^+]$ は 1. 1 節の方法で算出される。ここでは比較のため, 上と同様の方法で k'_{en} と S を求めることにする。

1. 4 en-ニッケル系における吸着平衡

en-ニッケル錯イオンの吸着はビスエチレンジアミン錯イオンの選択的な配位子置換反応であると言われているが⁵⁾, 置換する en 配位子の数は不明確である。以下には, 吸着反応式を仮定し, その時の物質収支から得る en 吸着量の実測値と 1. 3 節の結果から得る推算値がどの仮定の場合に一致するかを検討する。

en の吸着特性を表す式は3.1節において Eqs. (16)

または(20)のいずれかに決定される。そして、en 吸着量の推算値は決定された式の吸着量を表わす項の根として与えられる。

次に en 吸着量の実測値について述べる。アンミン錯イオンの吸着では全ての配位子が置換されることが既にわかっている¹⁾。これと同様に考えると、2 配位子の置換となり、吸着反応は次式で与えられる。



本式は液相から固相へ 1 モルのニッケルイオンが移動する時、固相から液相へ 2 モルのプロトンが移動することを意味する。本式のほかに Eq. (13) で表わされる en の吸着反応が並進することを考えると、1. 2 節で述べたように中和滴定における滴定酸量の吸着ともなう減少を α 、ニッケルの吸着量を $[\bar{\text{Ni}}]$ とすれば、en 吸着量の実測値 $[\text{en}]_{\text{exp}}$ は次式で与えられる。

$$[\text{en}]_{\text{exp}} = \alpha/2 - [\bar{\text{Ni}}] \quad (22)$$

次に、en の配位子置換は前報³⁾ で考えたように 1 回しか起こらないとすると、吸着反応は次式で与えられる。



本式は 1 モルのニッケルイオンと 1 モルの en が液相から固相に移動する時、固相から液相に 2 モルのプロトンが移動することを意味する。本式のほかに Eq. (13) で表わされる en 吸着が並進することを考えると、吸着量の実測値 $[\text{en}]_{\text{exp}}$ は次式で与えられる。

$$[\text{en}]_{\text{exp}} = \alpha/2 - 2[\bar{\text{Ni}}] \quad (24)$$

2. 実験方法

2.1 試料の調製

多孔質ガラスは 100~200 mesh に粉碎分級され、BET 表面積が 378 m²/g、細孔の孔径が 2 nm であった。使用した交換母液の組成を Table 1 に示す。これら

Table 1 Compositions of exchanging solutions used

	en[mol/m ³]	NiCl ₂ [mol/m ³]	[en] _i /[Ni] _i	pH
A	10	0	—	6~8.5
B	10~50	0	—	7.5
C	10~100	0	—	8
D	60	20	3	6~8.5
E	10~100	5~50	2	8

の溶液の pH 調節は 298 k において塩酸で行なわれた。

2.2 実験手順

en 単一吸着には A 群、B 群および C 群を、またニッケル錯イオンの吸着には D 群および E 群の交換母液を用いた。これらの交換母液 5×10⁻⁵ m³ に 0.2 g の多孔質ガラス粒を分散し、298 k で 30 時間振盪攪拌して吸着平衡とした。pH を測定した後、ろ過により固液を分離し、液相に対して pH 4.2 において塩酸滴定を行なった。ニッケル吸着の場合は水で十分に洗浄した固相を希塩酸に浸漬して吸着ニッケルを溶出させ、その濃度を原子吸光法で測定してニッケル吸着量を決定した。

3. 実験結果および考察

3.1 en 単一系における en の吸着特性

Fig. 1 は A 群および B 群において Eq. (16) の左辺と右辺で吸着量を表わす $[\text{R}_2(\text{H}_2\text{en})]$ の項の関係図である。真数を用いて偏差の 2 乗和を算出した場合は破線で示すように計算曲線が数値の大きいデータの方に偏寄し、数値の小さいデータを代表しなかった。それに対して、対数を用いて偏差の 2 乗和を算出すると、全てのデータの偏差を均等に評価でき、全域においてフィットした。この時に得られる $S = 0.500 \text{ mol/kg}$ の値は測定されたシラノール基の交換量の最大値 0.449 mol/kg とほぼ一致した。このことは交換量が多い場合に有効なシラノール基がほぼ完全に交換に使用されたことを意味する。

Fig. 2 は A 群および B 群において Eq. (20) の左辺

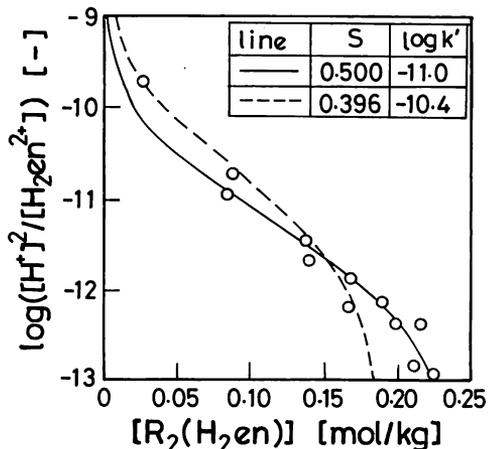


Fig. 1 Fitting Eq. (16) to experimental data in A group and B group

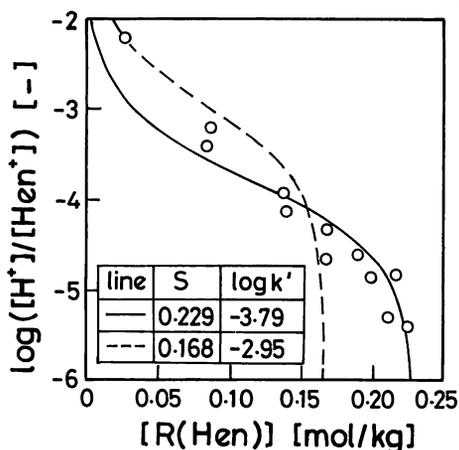


Fig. 2 Fitting Eq.(20) to experimental data in A group and B group

と右辺で吸着量を表わす $[R(\text{Hen})]$ の項の関係図である。この場合も、真数で偏差の2乗和を計算すると、破線で示すように計算曲線が数値の大きいデータの方に偏奇し、数値の小さいデータを代表しなかった。偏差の2乗和を対数で計算すると、実線で示すように実験値とのフィットの状況がかなり良好となる。しかし、この時得られる $S=0.229\text{mol/kg}$ の値はシラノール基の交換量の最大値 0.449mol/kg よりはるかに小さく、不合理を生ずる。このことから1価イオンでなく2価イオンの選択的な吸着が考えられ、多孔質ガラスの有効酸量が 0.500mol/kg 、見かけの吸着平衡定数が $1.00 \times 10^{-8}\text{kg/m}^3$ と決定された。よって、Eq.(16)により en 吸着量を推算できる。

3. 2 en-ニッケル系における en 吸着量の推算

D 群におけるニッケル錯イオンの吸着において、Eq.(21)のような2配位子の置換を考えると、enの吸着量の実測値とEq.(16)に基づく推算値の関係はFig. 3のようになり、低pH域では一致したが、高pH域では一致しなかった。これに対して、Eq.(23)のような1配位子の置換を仮定した場合には、Fig. 4に示すように実験したpHの全域にわたって、これらが良好に一致した。このことから、1回の配位子置換で吸着が行なわれたことおよび共吸着するenとニッケルは互いに影響しなかったことがわかる。共吸着の影響がないのはenイオンがイオン交換反応により比較的強酸性のシラノール基上に吸着するのに対し、ニッケル錯イオンは配位子置換によってプロトン

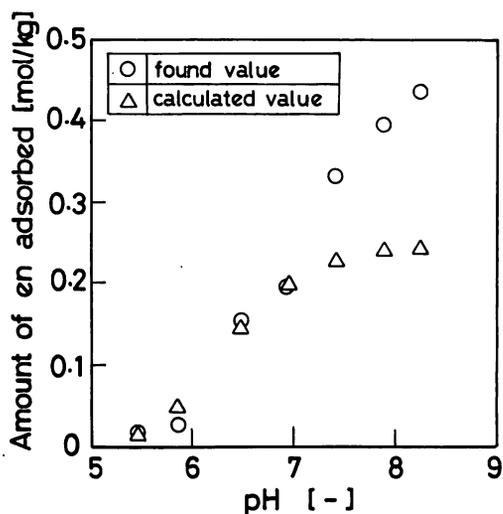


Fig. 3 Comparison between found value and calculated value assuming substitution by two ligands

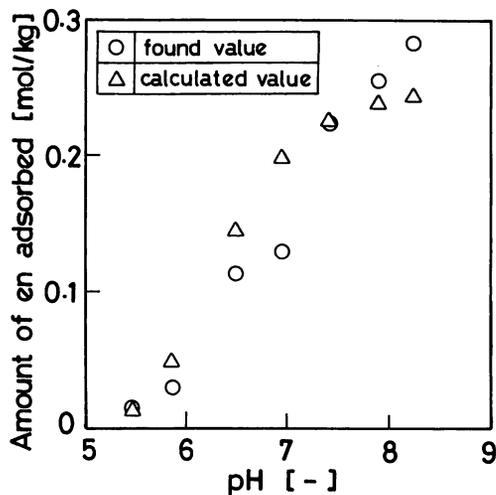


Fig. 4 Comparison between found value and calculated value assuming substitution by one ligand

解離しない弱酸性のシラノール基上に吸着するためと思われる。したがって、上に示した組成条件の範囲においてEq.(16)を用いてen-ニッケル系におけるen吸着量の推算が可能である。

前報³⁾ではen系におけるen吸着量をen-ニッケル系におけるen吸着量の近似値とした。その妥当性

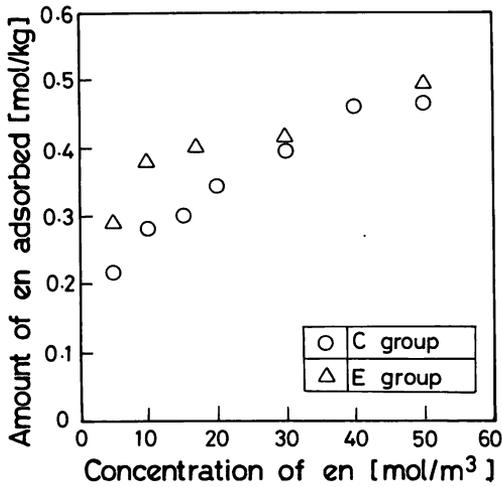


Fig. 5 Comparison between amounts of en adsorbed in C group and E group

を検討するため、C群におけるen吸着の実測値とE群において今回得られた推算法によるen吸着量を比較してFig. 5に示す。低濃度域では吸着にともなうpHの低下による不一致が見られたが、前報と同様、その影響の少ない30mol/m³以上においてはかなり良好に一致し、近似の成立が確認された。

4. 結 言

1. 多孔質ガラスにおけるenの吸着機構は2価イオンのイオン交換反応であり、その吸着特性は質量作用則に従った。多孔質ガラスの有効酸量が0.500 mol/kg、見かけの吸着平衡定数が $1.00 \times 10^4 \text{ kg/m}^3$ であった。
2. en-ニッケル系において、enとニッケルの共吸着の影響がないため、en単一系で得られたen吸着量の推算式がこの系にも適用できた。これにより、ニッケル錯イオンの吸着ではenの配位子置換が1回だけ起こることがわかった。

Nomenclature

- $[\overline{\text{en}}]$ = amount of en adsorbed [mol/kg]
 k_{a1}, k_{a2} = acid dissociation constants of ethylenediamine [mol/m³]
 k_1, k_2, k_3 = consecutive stability constants of ethylenediamine-nickel complexes [m³/mol]
 k'_{en} = apparent adsorption equilibrium constant of ethylenediamine [kg/m³]
 $[\overline{\text{Ni}}]$ = amount of nickel adsorbed [mol/kg]
 $[\text{RH}]$ = amount of residual silanol group [mol/kg]
 S = total amount of effective silanol group [mol/kg]
 α = decrease of acid titrated in neutralimetry after adsorption [mol/kg]

<Substrict>

- ads = adsorbed
en = ethylenediamine
exp = experiment
R = skeleton of porous glass
t = total

Literature Cited

- 1) Fujiyoshi I.; "Cation Exchange Characteristics of Porous Vycor Glass", *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, 14, 401-407 (1988).
- 2) Idem; "Separation of Nickel and Cobalt using Porous Glass packed Column" *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, 20, 305-308 (1994).
- 3) Idem; "Adsorption Equilibrium of Nickel-Ethylenediamine Complex Ion on Porous Glass", *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, 20, 582-585 (1994).
- 4) Nippon Kagakukai(ed); *Kagakubinran Kisohehen (II)*, 339 (1984), Maruzen.
- 5) Idem; *Kagakubinran Kisohehen (II)*, 348 (1984), Maruzen.