

強塩基性陰イオン交換樹脂－ チオシアン酸系からの金属イオンの分離

桐山 哲也

(2002年10月7日 受理)

Separation of Metalions on a Strongly Basic Anion-exchange Resin in Thiocyanic Acid

KIRIYAMA Tetsuya

強塩基性陰イオン交換樹脂を用いるチオシアン酸系における金属イオンのイオン交換挙動を調べた。スカンジウムイオン、ニッケルイオンが特異な挙動を示した。スカンジウムイオンとイットリウム、ランタン・サマリウム・イッテルビウム（希土類元素）イオンとの分離が達成されたのをはじめ、分析化学的に重要な金属イオンの分離例を数多く示すことができたので報告する。

1. 緒言

陰イオン交換樹脂に対する金属イオンのイオン交換挙動は、種々の系で検討されている。KrausとNelson¹⁾は塩酸系において強塩基性陰イオン交換樹脂に対する金属イオンの吸着性を詳細に検討した。それ以来、強塩基性陰イオン交換樹脂に対する系統的な研究は、種々の酸および混合酸系についてなされている。このような吸着特性についての包括的な研究は分析化学的に有用な分離法を開発し、応用性を広げる上で重要である。²⁾

チオシアン酸は多くの金属イオンと反応して、チオシアナト錯体を形成する。強塩基性陰イオン交換樹脂を用いてチオシアン酸塩を含む塩酸系から希土類元素・トリウムとスカンジウム³⁾、アクチナイド元素⁴⁾の分離、レニウムの選択的分離⁵⁾⁶⁾、バナジウム、コバルト、銅、亜鉛、カドミウムの濃縮分離⁷⁾⁸⁾、その他同族元素の効果的な分離法も開発されている。

また、黒田らは⁹⁾¹⁰⁾¹¹⁾、弱塩基性陰イオン交換体を用いるチオシアン酸アンモニウム－塩酸系において、金属イオンの特異的な分離法を数多く発表している。FritzとKaminski¹²⁾は弱塩基性巨大網状樹脂 Amberlyst A-2を用いるチオシアン酸塩を含む塩酸系において、分析化学的な可能性を系統的に研究した。この研究は、もっぱらチオシアン酸塩を含む塩酸系における陰イオン交換挙動を検討したものである。このような重要な分離系であるにもかかわらず、純粋なチオシアン酸水溶

液からの金属イオンの吸着性に関する系統的な研究は未だ行なわれていない。チオシアン酸系の全体像をはっきりさせるためこの研究を行ない、多くの二者分離を達成できたのでその結果を報告する。

2. 実験

2.1 試薬と装置

イオン交換樹脂：強塩基性陰イオン交換樹脂Amberlite CG-400, Type Iをチオシアン酸形にしたのち、風乾、飽和臭化カリウム溶液の入ったデシケーター中に保存した。

金属イオン標準溶液：金属イオン標準溶液の大部分は、それぞれの塩化物、オキシ塩化物、酸化物あるいは金属を塩酸に溶解し、0.1M塩酸溶液とした。チタン(IV)、ジルコニウム、スズ(IV)アンチモン(III)の標準溶液は塩化物あるいはオキシ塩化物を塩酸に溶解後、3M塩酸溶液とした。ビスマス(III)は1M塩酸溶液とした。ナトリウム、カリウム、モリブデン(VI)。タングステン(VI)、レニウム(VII)は塩化物またはアンモニウム塩を水に溶解した。金属イオンの濃度は約0.1mmol/mlに調整した。

チオシアン酸溶液：チオシアン酸溶液は以下の方法により調整した。

すなわち、内径1.5cm、高さ約50cmのガラス管に水素形のDowex 50W×8 70gを詰めたカラムに4M塩酸を十分に流し、水で洗浄する。ついで2Mチオシアン酸カリウム溶液をカラムに流し、流出液の最初の40mlを捨て、次の40mlを集めるという方法を取った。チオシアン酸の標定はホルハルト法あるいは酸塩基滴定法によった。その結果チオシアン酸の濃度は約1.7Mであった。そのまま室温に放置すると分解が激しいので冷蔵庫内に保存し、水で適当に希釈して使用した。

分光光度形：日立100-30型分光光度形を使用。セルは光路長1cmのガラスセルを使用。

原子吸光光度形：日立170-30型原子吸光/炎光光度形を使用した。

2.2 操作

分配係数の測定：バッチ平衡法により測定した。

カラム分離法：カラム分離のための合成試料を湯浴上でほとんど乾固しそれぞれの濃度のチオシアン酸10mlを加える。内径1cmのガラス管にチオシアン酸形の樹脂3.0gを詰めたカラムに流す。このカラムは使用前、試料と同じ濃度のチオシアン酸20mlを流し前処理しておく。試料が流れ終わったら、同じ濃度のチオシアン酸を流し吸着性を示さない金属イオンを溶離する。ここの溶離条件は、表3に示す。流出液中の金属イオンの定量法は、表1に示す。

表1 分析法

金属イオン	分析法
Al, Ga, In	8-ヒドロキシキノリンによる吸光光度法
As (Ⅲ)	原子吸光光度法
Cd, Pb, Zn	エリオクロムブラックTを指示薬とするEDTA滴定法
Co, V (Ⅳ)	PARによる吸光光度法
Cr (Ⅲ)	クロム酸塩による吸光光度法
Cu (Ⅱ)	ジエチルジチオカルバミン酸塩による吸光光度法
Fe (Ⅲ)	チオシアン酸塩による吸光光度法
Ge, Sn (Ⅳ)	フェニルフルオロンによる吸光光度法
La, Sc, Sm, Y, Yb	XOを指示薬とするEDTA滴定法
Mn (Ⅱ)	ホルムアルドキシムによる吸光光度法
Mo (Ⅵ), Re (Ⅶ)	チオシアン酸塩-塩化錫(Ⅱ)による吸光光度法
Ni	ジメチルグリオキシムによる吸光光度法
Ti	過酸化水素による吸光光度法
Tl	ローダミンBによる吸光光度法
Zr	アルセナゾⅢによる吸光光度法

3. 結果と考察

表2 Amberlite CG-400 チオシアン酸系における金属イオンの分配係数

金属イオン	HSCN 濃度 (mol/ℓ)				
	1.0	0.30	0.10	0.030	0.010
Pd (Ⅱ)	$>10^5$	$>10^5$	$>10^5$	$>10^5$	$>10^5$
Mo (Ⅵ)	$>10^5$	$>10^5$	6.9×10^4	5.4×10^3	4.5×10^3
Bi (Ⅲ)	6.2×10^4	$>10^5$	5.5×10^4	ppt	ppt
Zn	4.2×10^4	$>10^5$	$>10^5$	8.3×10^4	8.2×10^3
Zr	2.2×10^4	3.4×10^3	69	< 1	< 1
Sb (Ⅲ)	2.1×10^4	ppt	ppt	ppt	ppt
V (Ⅳ)	1.4×10^4	2.2×10^4	1.6×10^4	4.3×10^3	5.4×10^2
Fe (Ⅲ)	1.4×10^4	1.1×10^4	3.2×10^3	8.4×10^2	1.8×10^2
Co	1.3×10^4	8.5×10^3	3.4×10^3	6.5×10^2	1.1×10^2
Sn (Ⅳ)	9.3×10^3	1.0×10^4	2.3×10^3	ppt	ppt
W (Ⅵ)	8.0×10^3	3.7×10^3	4.7×10^3	9.6×10^3	2.3×10^4
Pt (Ⅳ)	5.1×10^3	$>10^5$	$>10^5$	$>10^5$	$>10^5$
Cu (Ⅱ)	4.3×10^3	5.7×10^4	$>10^5$	5.6×10^4	3.4×10^4
Sc	2.0×10^3	1.7×10^2	26	2.5	< 1
Cd	1.5×10^3	1.6×10^3	9.9×10^2	2.9×10^2	80
Ti (Ⅳ)	1.5×10^3	1.9×10^2	25	1.7	< 1
Mn	2.1×10^2	1.0×10^2	30	6.6	1.8
Pb	2.0×10^2	94	22	3.5	< 1
In	1.5×10^2	5.9×10^2	1.4×10^3	2.2×10^3	2.5×10^3
Ga	1.5×10^2	2.2×10^2	77	14	2.3
Re (Ⅶ)	1.4×10^2	27	2.9	< 1	< 1
Ni	1.1×10^2	70	28	8.0	< 1
Ge	5.4	< 1	< 1	< 1	< 1

ppt：沈殿を生じた。

3.1 金属イオンの吸着挙動

チオシアン酸形の樹脂 Amberlite CG-400 に対する金属イオンの分配係数をチオシアン酸濃度数として表2に示した。金属イオンの配列は1.0Mチオシアン酸溶液中の分配係数の大きい順である。調べた金属イオンのうち、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、イットリウム、ランタン、サマリウム、イッテルビウム、クロム(Ⅲ)、アルミニウム、砒素(Ⅲ)の金属イオンは測定した全チオシアン酸濃度(1.0, 0.30, 0.10, 0.030, 0.010M)において全く吸着性を示さない。タリウム(I)イオンは、0.30, 1.0Mチオシアン酸溶液からチオシアン酸タリウムの白色沈殿を生じた。アンチモン(Ⅲ)イオンは0.30から0.010Mのチオシアン酸濃度の低い溶液において、不溶性のオキシ化合物を作った。

3.2 金属イオンの分離

表2に示した分配係数をもとに、他のイオン交換系において困難な、しかも分析化学的に有用ないくつかの分離を行なった。陰イオン交換樹脂を用いる塩酸系と比較して、チオシアン酸形の特徴は、ニッケル、スカンジウムの金属イオンが吸着し、また、ジルコニウム、バナジウム(Ⅳ)、マンガ(Ⅱ)、コバルト、インジウム、銅(Ⅱ)の各金属イオンが低濃度のチオシアン酸溶液において、より強く吸着することである。ニッケルイオンが吸着することにより、塩酸系では不可能であったアルミニウム、クロム(Ⅲ)の金属イオンとニッケルイオンとの分離が達成できた。これは、砒素(Ⅲ)およびアルカリ土類金属イオンなどから分離できることを示している。また、スカンジウムイオンが吸着することにより、イットリウム、ランタン、サマリウム、イッテルビウムの金属イオンとスカンジウムイオンとの分離が達成された。このことは、スカンジウムイオンをランタナイド属の金属イオンから分離できることを示唆するものである。バナジウム(Ⅳ)、コバルト、銅(Ⅱ)イオンが0.01Mチオシアン酸溶液から吸着することにより、砒素(Ⅲ)、クロム(Ⅲ)、ガリウム、マンガ(Ⅱ)、ニッケルの各イオンとの分離が達成できた。これらの分離については分離条件をも含めて表3に示した。

表3 金属イオンの分離

	金属イオン	添加量, mg	検出量, mg	溶離液 (ml)
1	Al	2.79	2.90	0.10M HSCN (30)
	Fe	6.12	6.06	2.0M HClO ₄ (80)
2	Al	2.79	2.93	0.10M HSCN (40)
	Ga	9.49	9.95	0.1M NaOH - 0.1M NaCl (20)
3	Al	2.79	2.79	1.0M HSCN (40)
	Ni	5.39	5.43	2.0M HClO ₄ (40)
4	Al	2.79	2.83	1.0M HSCN (30)
	Ti (IV)	7.78	7.82	1.0M H ₂ SO ₄ (70)
5	As (III)	7.26	7.11	0.01M HSCN (30)
	V (IV)	6.07	5.84	12M HCl (30)
6	Cr (III)	5.12	5.20	1.0M HSCN (40)
	Mn (II)	9.13	9.10	0.01M HSCN (50)
7	Cr (III)	5.12	5.13	1.0M HSCN (30)
	Ni	5.39	5.34	2.0M HClO ₄ (40)
8	Cr (III)	5.12	5.26	0.01M HSCN (30)
	V (IV)	6.07	5.82	12M HCl (20)
9	Ga	9.49	9.51	0.01M HSCN (80)
	In	10.2	10.4	0.5M HNO ₃ (190)
10	Ge	6.94	6.75	1.0M HSCN (60)
	Sn (IV)	13.3	13.3	1.0M NaOH - 1.0M NaCl (20)
11	Mn (II)	9.13	9.52	0.01M HSCN (40)
	Cd	9.29	8.78	1.0M HClO ₄ (40)
12	Mn (II)	9.13	8.79	0.01M HSCN (30)
	Co	5.92	5.72	2.0M HClO ₄ (60)
13	Mn (II)	9.13	9.39	0.01M HSCN (40)
	Re (VII)	14.5	14.2	0.3M HSCN (120)

	金属イオン	添加量, mg	検出量, mg	溶離液 (ml)
14	Mn (II)	9.13	8.93	0.01M HSCN (30)
	Zn	7.20	7.28	1.0M NaOH - 1.0M NaCl (20)
15	Ni	5.39	5.59	0.01M HSCN (40)
	Cu (II) a	7.13	7.01	2 M NH ₄ OH - 2 M NH ₄ Cl (30)
16	Ni	5.39	5.42	0.01M HSCN (40)
	Co	5.92	5.74	2.0M HClO ₄ (50)
17	Pb	22.9	22.4	0.01M HSCN (30)
	Cd	9.29	9.21	1.0M HClO ₄ (60)
18	Re (VII)	14.5	13.8	0.30M HSCN (120)
	Mo (VI)	10.1	9.68	1.0M NaOH - 1.0M NaCl (30)
19	Re (VII)	14.5	14.3	0.30M HSCN (120)
	Zn	7.20	7.01	1.0M NaOH - 1.0M NaCl (20)
20	Ti (IV)	7.79	7.70	0.01M HSCN (30)
	V (IV)	6.07	6.39	12M HCl (30)
21	Tl (I)	17.1	17.3	0.01M HSCN (30)
	In	10.2	9.84	0.5M HNO ₃ (200)
22	Y	8.00	7.93	0.30M HSCN (30)
	Sc	4.47	4.38	0.01M HSCN (230)
23	La	13.3	13.0	0.30M HSCN (30)
	Sc	4.47	4.42	0.01M HSCN (230)
24	Sm	14.5	14.2	0.30M HSCN (30)
	Sc	4.47	4.46	0.01M HSCN (250)
25	Yb	14.8	14.6	0.30M HSCN (30)
	Sc	4.47	4.47	0.01M HSCN (250)

文 献

- 1) K.A.Kraus and F.Nelson, Proc.Intern.Conf.PeacefulUses At.Energy, Geneva, 7, 113(1956).
- 2) J.Korkisch, "Modern Methods for the Soporation of Rarer Metal Ions" Pergamon Press, 1969, Oxford.
- 3) H.Hamaguchi, N.Onuma, M.Kishi and R.Kuroda, Talanta, 11, 495(1964).
- 4) H.Hamaguchi, K.Ishida and R.Kuroda, Anal.Chim.Acta, 33, 91(1965).
- 5) H.Hamaguchi, K.Kawabuchi and R.Kuroda, Anal.Chem., 36, 1654(1964).
- 6) K.Kawabuchi, H.Hamaguchi and R.Kuroda, J.Chromatogr., 17, 567(1965).
- 7) T.Kiriyama and R.Kuroda, ibid., 21, 12(1986).
- 8) 桐山哲也, 鹿児島大学教育学部研究紀要, 49, 31 (1998).
- 9) K.Ishida and R.Kuroda, Anal.Chem., 39, 212(1967).
- 10) R.Kuroda, T.Kiriyama and K.Ishida, Anal.Chim.Acta, 40, 305(1968).
- 11) K.Ishida, T.Kiriyama and R.Kuroda, ibid., 41, 537(1968).
- 12) J.S.Fritz and E.E.Kaminsky, Talanta, 18, 541(1971).