

# 強塩基性陰イオン交換樹脂に対するアスコルビン酸系からの 金属イオンの吸着挙動

桐山 哲也

(2004年10月19日 受理)

## Adsorption Behavior of Metal Ions in Ascorbic Acid on a Strongly Basic Anion Exchange Resin

KIRIYAMA Tetsuya

強塩基性陰イオン交換樹脂 Amberlite CG-400 を用いるアスコルビン酸系において、34種類の金属イオンの吸着挙動を検討した。アルカリ金属、アルカリ土類金属、スカンジウム、イットリウム、希土類、アルミニウム、バナジウム (IV)、クロム (III)、マンガン (II)、鉄 (III)、コバルト (II)、ニッケル、亜鉛、ガリウム、鉛 (II) は全く吸着性を示さない。それに対し、レニウム (VII)、モリブデン (VI)、タングステン (VI)、銅 (II)、ジルコニウム (IV)、白金 (IV) は強く吸着し、これらの金属に対し選択的な系となった。

キーワード：アスコルビン酸・吸着挙動・金属イオン・陰イオン交換樹脂

### 1. 緒言

強塩基性陰イオン交換樹脂に対する金属イオンの吸着挙動は、塩酸系<sup>1)</sup>、硝酸系<sup>2)</sup>、硫酸系<sup>3)</sup>、フッ化水素酸系<sup>4)</sup>、臭化水素酸系<sup>5)</sup>、ヨウ化水素酸系<sup>5)</sup>、リン酸系<sup>6)</sup>、チオシアン酸系<sup>7)8)</sup>などで詳細に検討されている。このような吸着特性に関する系統的包括的な研究は、分析化学的に極めて有用な分離法を開発し、応用性を広げる上で重要である。強塩基性陰イオン交換樹脂に対する吸着挙動は、チオシアン酸アンモニウム-塩酸系<sup>9)</sup>、硝酸マグネシウム-硝酸系<sup>10)</sup>のような塩類系あるいはアセトン、アルコールなどの有機溶媒と鉍酸との混合溶液系などでも検討されている<sup>11)</sup>。

有機酸の1種であるアスコルビン酸も多くの金属イオンと錯形成反応を起こし、種々の錯陰イオンを作る事は既に知られている。アスコルビン酸系における銅 (II) の吸着挙動に特異性が認められ、天然水中の銅の定量法として既に報告した<sup>12)13)</sup>。アスコルビン酸を錯形成剤として利用する事により、これまでの系とは違った新しい分離系が達成されるものと考えられる。また、生じた金属

アスコルビン酸錯陰イオンが強塩基性陰イオン交換樹脂に吸着するとき、その吸着性に大きな差が出ることも予想される。しかし、アスコルビン酸系における金属イオンの吸着挙動を検討した報告は見当たらない。強塩基性陰イオン交換樹脂 Amberlite CG-400 を用いるアスコルビン酸系における金属イオンの吸着挙動を検討したので報告する。

## 2. 実験

### 2.1 試薬と装置

イオン交換樹脂：強塩基性イオン交換樹脂 Amberlite CG-400, Type I を塩化物形にしたのち、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、0.1モル/l 塩酸溶液とした。ビスマス、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し、ビスマスは1モル/l 塩酸溶液に、その他の金属溶液は3モル/l 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0.1モル/l 溶液にした。

分光光度計：日立100-30型分光光度計を使用した。セルは光路長10mmのガラスセルを使用した。

原子吸光光度計：日立170-30型原子吸光/炎光光度計を使用した。

### 2.2 操作

分配係数 (Kd) の測定はバッチ平衡法により測定した。すなわち、デシケーター中に保存した樹脂1.0g を共栓つき三角フラスコに秤量採取し、金属イオン0.1mmolを含むアスコルビン酸濃度を種々変えた溶液41mlを加え、室温で15時間振り混ぜた。No5Aのろ紙でろ過後、溶液の一定量を分取し、キレート滴定法、分光光度法あるいは原子吸光光度法により定量した。金属イオンの分析法を表1に示した。分配係数 (Kd) は次式により計算した。

$$Kd = \text{樹脂 1 g 中の金属イオンの量} / \text{溶液 1 ml中の金属イオンの量}$$

## 3 結果と考察

強塩基性陰イオン交換樹脂アスコルビン酸系における金属イオンの分配係数をバッチ平衡法により測定した結果を表2～表4に示した。表2にはアスコルビン酸系、表3にはアスコルビン酸-0.1モル/l 塩酸系、表4にはアスコルビン酸-1モル/l 塩酸系における金属イオンの分配係数 (Kd) をアスコルビン酸濃度の関数として示した。金属イオンの順序は1モル/lアスコルビン酸

溶液における分配係数の大きい順に示した。表に示さなかった、亜鉛，コバルト（Ⅱ），マンガン（Ⅱ），ニッケル，アルミニウム，ガリウム（Ⅲ），鉛（Ⅱ），鉄（Ⅲ）クロム（Ⅲ），ランタン，サマリウム，イッテルビウム，イットリウム，スカンジウム，バリウム，ストロンチウム，カルシウム，マグネシウム，カリウム，ナトリウムはアスコルビン酸濃度1モル/lから0.01モル/lの範囲において全く吸着性を示さなかった。また，表4，に示した金属，ビスマス（Ⅲ），スズ（Ⅳ），アンチモン（Ⅲ）は単純アスコルビン酸系およびアスコルビン酸-0.1モル/l塩酸系において加水分解し，分配係数を測定できなかった。アスコルビン酸-1モル/l塩酸系において分配係数を測定した。チタン（Ⅳ）はアスコルビン酸-1モル/l塩酸系からも加水分解をし，分配係数の測定が出来なかった。バナジウム（Ⅴ）はアスコルビン酸0.1モル/l塩酸系においては吸着性を示さなかった。アスコルビン酸系においては塩酸系，硝酸系，硫酸系，チオシアン酸系などに比べて吸着する金属イオンの数が少なく，レニウム（Ⅶ），タングステン（Ⅵ），モリブデン（Ⅵ），銅（Ⅱ），ジルコニウム（Ⅳ），白金（Ⅳ）以外はほとんど吸着しない。そのためこれらの金属イオンについてはかなり選択的な系となりうる事を示している。アスコルビン酸-1モル/l塩酸系からはビスマス（Ⅲ），スズ（Ⅳ），アンチモン（Ⅲ）も強く吸着性を示した。これらの金属を加えても吸着する金属イオンの数は多くない。

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
Ba, Ca, Sr, Mg	エリオクロムブラックTを指示薬とするEDTA滴定法
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	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	フェニルフルオロンによる吸光光度法
K, Na	原子吸光光度法
La, Sc, Sm, Y, Yb	XO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-塩化スズ(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
Zr	アルセナゾⅢによる吸光光度法

表2 Amberlite CG-400 アスコルビン酸系における金属イオンの分配係数

金属イオン	アスコルビン酸 濃度 (モル/l)				
	1.0	0.30	0.10	0.030	0.010
Re(VII)	$>10^4$	$>10^4$	$>10^4$	$>10^4$	$>10^4$
W(VI)	$>10^4$	$>10^4$	$>10^4$	$>10^4$	$>10^4$
Mo(VI)	$>10^4$	$>10^4$	$>10^4$	$>10^4$	$>10^4$
Cu(II)	$7.1 \times 10^3$	$7.6 \times 10^3$	$7.4 \times 10^3$	$2.3 \times 10^3$	14
Zr(IV)	$3.0 \times 10^3$	$9.5 \times 10^2$	$3.6 \times 10^2$	$2.4 \times 10^2$	$4.0 \times 10^2$
Pt(IV)	$1.2 \times 10^3$	$1.1 \times 10^3$	$1.2 \times 10^3$	$2.3 \times 10^3$	$>10^4$
Cd(II)	18	9.0	5.9	6.8	5.9
Ge(IV)	15	7.0	4.4	3.1	3.5
V(IV)	8.9	12	15	22	41
In(III)	3.7	5.8	8.2	8.4	11

表3 Amberlite CG-400 アスコルビン酸-0.1モル/l 塩酸系における金属イオンの分配係数

金属イオン	アスコルビン酸 濃度 (モル/l)				
	1.0	0.30	0.10	0.030	0.010
W(VI)	$5.8 \times 10^3$	$>10^4$	$>10^4$	$>10^4$	$>10^4$
Pt(IV)	$2.3 \times 10^3$	$2.5 \times 10^3$	$4.7 \times 10^3$	$9.1 \times 10^3$	$>10^4$
Re(VII)	$2.2 \times 10^3$	$3.9 \times 10^3$	$4.7 \times 10^3$	$7.4 \times 10^3$	$9.2 \times 10^3$
Cu(II)	$1.8 \times 10^3$	$3.3 \times 10^3$	$3.7 \times 10^3$	$9.7 \times 10^2$	$<1$
Mo(VI)	$2.8 \times 10^2$	$4.1 \times 10^2$	$5.6 \times 10^2$	$8.9 \times 10^2$	$1.2 \times 10^3$
Cd(II)	$1.7 \times 10^2$	$1.8 \times 10^2$	$1.7 \times 10^2$	$1.9 \times 10^2$	$2.0 \times 10^2$
Zr(IV)	57	42	44	48	41
In(III)	11	7.4	5.5	3.9	3.3
Ge(IV)	5.9	1.3	$<1$	$<1$	$<1$

表4 Amberlite CG-400 アスコルビン酸-1モル/l 塩酸系における金属イオンの分配係数

金属イオン	アスコルビン酸 濃度 (モル/l)				
	1.0	0.30	0.10	0.030	0.010
Bi(III)	$>10^4$	$>10^4$	$>10^4$	$>10^4$	$>10^4$
Sn(IV)	$3.0 \times 10^3$	$>10^4$	$>10^4$	$5.6 \times 10^3$	$3.9 \times 10^3$
Sb(III)	$3.3 \times 10^2$	$4.2 \times 10^3$	$5.7 \times 10^3$	$9.0 \times 10^3$	$1.5 \times 10^3$

## 文 献

- 1) Kraus and F. Nelson, Proc. Int. Conf. Peaceful Use At. Energy, Geneva, 7, 113 (1956).
- 2) J. P. Faris and R. F. Buchanan, Anal. Chem., 36, 1157 (1964).
- 3) F. W. E. Strelow and C. J. C. Bothma, *ibid*, 39, 595 (1967).
- 4) J. P. Faris, *ibid*, 32, 520 (1960).
- 5) S. F. Marsh, J. E. Alarid, C. F. Hammond, M. J. McLeod, F. R. Roensch and J. E. Rein, Los Alamos Sci. Lab. rep. LA-7084, Febr. 1978.
- 6) H. Polkowska-Motrenko and R. Dybczynski, J. Chromatogr., 88, 387 (1974).
- 7) T. Kiriya and R. Kuroda, Anal. Chim. Acta, 101, 207 (1978).
- 8) 桐山哲也, 鹿児島大学教育学部研究紀要, 54, 21 (2003).
- 9) H. Hamaguchi, K. Kawabuchi and R. Kuroda, Anal. Chem., 36, 1654 (1964).
- 10) R. Kuroda and T. Seki, Fresenius Z. Anal. Chem., 300, 107 (1980).
- 11) 黒田六郎, ふんせき, 1979, 9.
- 12) 桐山哲也, 分析化学, 42, 223 (1993).
- 13) 桐山哲也, 鹿児島大学教育学部教育実践研究紀要, 特別号 I, 29 (1993).