Osaka University Knowledge Archive

Title	イオン交換樹脂による陰イオンの系統分離に関する研究
Author(s)	滝野, 吉雄
Citation	大阪大学, 1960, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/28349
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

Osaka University

【15】

氏　名・(本籍)	滝　野　吉　雄（たき の よし お）
学位の種類	薬　学　博　士
学位記番号	第　149　号
学位授与の日付	昭和35年12月16日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
学位論文題目	**イオン交換樹脂による陰イオンの系統分離に関する研究**
論文審査委員	(主　査) 教授 滝浦　潔　(副　査) 教授 川崎近太郎　教授 吉岡　一郎

論文内容の要旨

近年，優秀性能の第4級アミン型樹脂が市販されるようになり，これ等の樹脂を使用した陰イオン交換平衡に関する研究や，ハロゲンイオン，ハロゲン酸イオン，ポリ燐酸イオン，硫黄属陰イオン等の近縁イオンの相互分離に関する報告がみられるようになった。

しかし，従来の分離研究は，その殆んどすべてが断片的で体系化されていず，而も NO_3^- 型樹脂，硝酸塩の溶離剤が使用されている為に，1)溶離中に陰イオンの変化が起り易い，2)陰イオンの定量法が阻害され，3)試料中の NO_3^- の分析が不可能となる，4)弱酸陰イオンの場合に OH 型が混生して樹脂の性質が変動し，イオン交換の機構が複雑化する，等数多くの欠点があった。

筆者は，これらの欠点を除く為に，樹脂として Dowex 2-×8，OH 型，200－400メッシュ，溶離剤として NaOH を使用する陰イオンの系統的分離法の確立を企図し，先ず，OH 型樹脂に対する各陰イオンの交換親和性を比較する為に，OH イオンの電気化学的な特徴を生かした電導度測定法によって，イオン交換の際の OH イオン濃度の消長を観察して交換平衡点への到達を確認すると同時に，その際の電導度から交換平衡時の OH イオン濃度を求め，バッチ法に於ける各種陰イオンのイオン交換平衡恒数及び選択係数を算出し，次の如き順列のあることを知った。

1価陰イオン：$BO_2^- < F^- < AsO_2^- < IO_3^- < (OH^-) < BrO_3^- < Cl^- < CN^- < NO_2^- < NO_3^-$
$< Clo_3^- < Br^- < I^- < CNS^-$

多価陰イオン：$CO_3^{2-} < SO_3^{2-} < SO_4^{2-} < CrO_4^{2-} < S_2O_3^{2-} < S^{2-}$
$PO_4^{3-} < AsO_4^{3-} < Fe(CN)_6^{3-}$
$Fe(CN)_6^{4-}$

又，交換反応は瞬間的に起り，$Fe(CN)_6^{3-}$ の20分を除いては殆んど全部の陰イオンが5分前後の短時間で完全に平衡に達した。

尚，1価陰イオンの場合，イオン交換平衡恒数（選択係数）値が IO_3^- と BrO_3^-，NO_2^- と NO_3^-，Br^- と I^- の間に於て，かなり顕著な開きがある為に便宜上，これらを次の 4 group に大別した。

Group Ⅰ. BO_2^-, F^-, AsO_2^-, IO_3^-

Group Ⅱ. BrO_3^-, Cl^-, CN^-, NO_2^-

Group Ⅲ. NO_3^-, Clo_3^-, Br^-

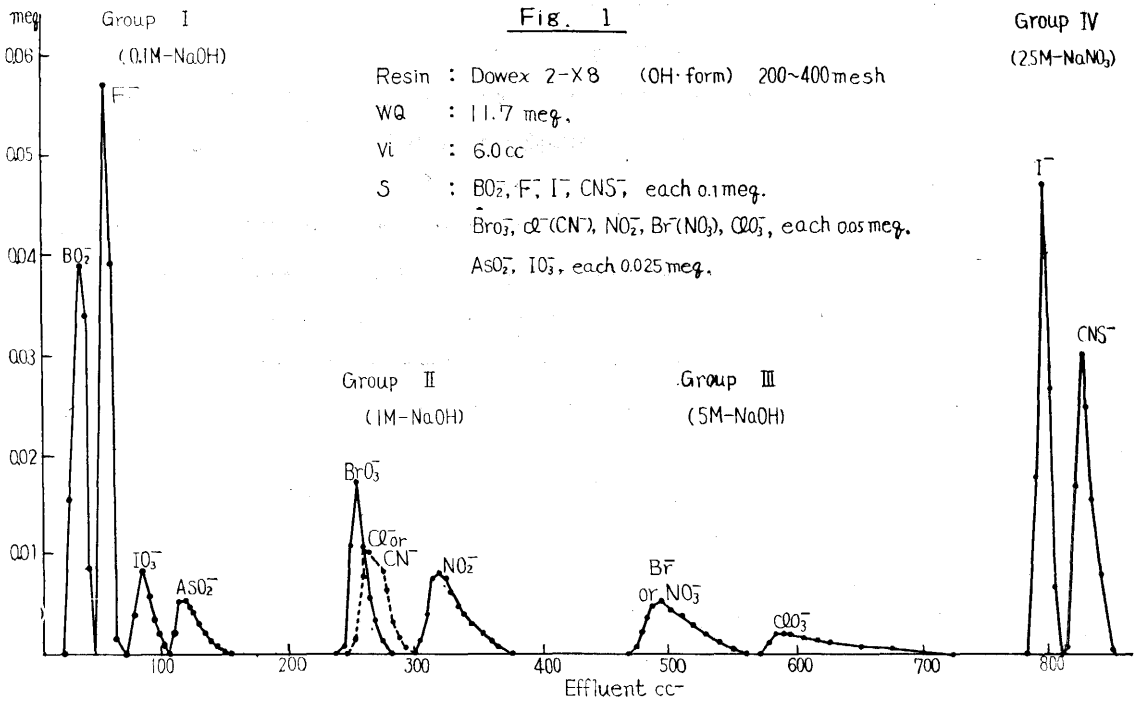
Group Ⅳ. I^-, CNS^-

筆者は，ここに得られた種々のデーターを カラム法による 分離に応用せんとし，従来から W.Rieman Ⅲ らによって誘導されて来た交換平衡恒数値と溶離位置の関係を示す溶離式(1)を追試し，各陰イオンの単独溶離結果を綜合して(1) 式よりも更に 適用範囲の広い溶離実験式(2)を得ることに成功し，更に(2)式中の $K\left(\frac{wq}{s}\right)^n$ が溶離条件下の 陰イオン—樹脂間のバッチ法による イオン交換平衡恒数に外ならないことを証明し得たのである。

$$u=\frac{WQE}{[El]^z}+Vi \cdots\cdots\cdots\cdots (1)$$

$$u=\frac{WQK\left(\frac{wq}{s}\right)^n}{[El]}+Vi \cdots\cdots\cdots\cdots (2)$$

但し，u は溶離曲線の peak までに要する溶離液の量，Wは樹脂量，Qは樹脂単位量あたりの交換容量，〔El〕は溶離液の濃度，Z は試料陰イオン原子価，Vi はカラムの間隙容積，E はイオン交換平衡恒数*，S は試料陰イオンの量，n は試料陰イオンに特有の常数，Kは 樹脂 1 meg，陰イオン 1 megの条件でバッチ法により求めたイオン交換平衡恒数である。



※ W. Rieman Ⅲ らは直接バッチ法で測定せずに，予め小型のカラムで Elution を行って，U, W, Q, Vi, $[El]^z$ の実測値から逆算して求めている。

次に筆者は上記の溶離実験式(2)を利用して，陰イオンの分離条件を control し，樹脂 10.0cc のカラム（1cm²×10cm）を使用して，まず，0.1M-NaOH 200cc，ついで 1M-NaOH 200cc，次に 5M-NaOH 350cc，最後に 2.5M-$NaNO_3$ で夫々溶離することによって，Group Ⅰ，Ⅱ，Ⅲ，及びⅣの1価陰イオン各 0.25meg 以下を定量的に所期の溶離位置に分離（分属）し，又，試料の量を少くし，fraction を細かく採取することによって同じ属のイオンを相互分離することに成功した。（第一図）尚，多価陰イオンについては目下検討中である。

筆者による1価陰イオンの分離法は，従来の NO_3 型樹脂を使用する方法に比較して tailing 現象の為に多量の溶離液を必要とするきらいはあるが，1)1価陰イオンが系統的，機械的に分離出来ること，2)溶離 peak の位置，即ち最高濃度を示す fraction が予め計算で求められること，3) NO_3^- が分離，定量出来ること，4)溶離液が NaOH であるから陰イオンを安定化した上で分離出来ること，5)流出液から容易にOH^- を除き得ること，6)陰イオンの定量に際して任意の酸性に出来ること，等多くの利点を有しているので充分実用になるものと考えられる。

論文の審査結果の要旨

塩基性イオン交換樹脂による陰イオンの分離法に関する研究は酸性樹脂による陽イオンのそれに比べて発達がおくれ，近年に至って塩基性樹脂の性能改善と共に次第にハロゲンイオン，燐酸イオン等に関する研究が，散発的にではあるが，報告されるようになった。

本論文は陰イオンの系統的分離法に到達する基礎段階として1価の普通陰イオンの OH 型イオン交換樹脂による分離過程について理論及び実験の両面から総括的に考究した新知見を述べたものである。

陰イオンの分離には従来専ら Cl 型又は NO_3 型の樹脂が用いられてきたが，著者は種々の観点から OH 型の樹脂（Dowex 2×8，200～400メッシュ）を採用し，電導度法に基く独自の測定法を考案して代表的な陰イオンの選択係数をバッチ方式にて決定した。

この測定法はイオン交換平衡の成立に要する時間の測定にも役立ち平衡到達を確認した上で平衡恒数が求められる点に特長を有し，従来の測定法を適用し得ない場合にも応用し得る利点があり，イオン交換平衡の研究法に新路を開いたものと考えられる。

著者は1価陰イオンをその選択係数値に従い4属に分類し，各属イオンの混合試料を OH 型樹脂カラムにかけ，アルカリで溶離させるとき，0.1M-NaOH により第1属陰イオン即ち BO_2^-,F^-，AsO_2^-，IO_3^- が溶出し，次で 1M-NaOH により第2属陰イオン即ち BrO_3^-，Cl^-，CN^-，NO_2^- が溶出し，さらに 5M-NaOH により第3属陰イオン NO_3^-，OCl^-，Br^- が溶出し，第4属陰イオン I^-，SCN^- はアルカリで溶離されず，2.5M-$NaNO_3$ によって完全に溶出することを明らかにした。この分属法は陰イオンの系統的分離法の基礎となる新知見である。

次に著者はバッチ方式にて測定した選択係数値とカラム方式における陰イオンの溶離位置との関係について考察し，10数種の陰イオンについて定量的イオン交換クロマトグラフィーの詳細な実験を行い，次の

実験式を提出した。

$$U=\frac{WQK\left(\frac{WQ}{S+S'}\right)^{0.5}}{[El]}+Vi$$

U＝溶離位置　　WQ＝樹脂量　　K＝選択係数

S＝陰イオン量　　S′＝難溶離性共存陰イオン量

〔El〕＝溶離剤濃度　　Vi＝間隙容積

この式を用いて算出した溶離位置は実測値とよく一致している。最後に著者は第1～4属における各属の同属イオン相互の分離条件に関する研究を行い，その結果を総括して11種の陰イオンをイオン交換クロマトグラフィーによって系統的に分離する諸条件を決定している。

以上に述べたように著者は1価陰イオンの系統的分離法の基本的な問題を解決し，分析化学の進歩に寄与するところ少からず，本論文は薬学博士の学位論文として価値あるものと認められる。