キレート樹脂

(日本原子力研究所) 松鶴秀夫, 和達嘉樹

キレート樹脂は、キレート形成能を有する官能基を持つイオン交換樹脂で、通常の陽イオン交換樹脂に比べて重金属イオンに高い選択性を示すので、金属イオンの分離、濃縮を行う上で近年注目されてきた。本稿では、キレート樹脂の性質を主として反応面から解説するとともに、分析への利用例、さらに各分野への利用についても述べる。

1. はじめに

キレート樹脂はキレート形成能を有する官能基を持つイオン交換樹脂で、金属イオンおよびアミノ酸などの分離、濃縮を行う上で近年注目されてきた。キレート樹脂における金属イオンのイオン交換吸着は官能基とのキレート形成反応によるため、キレート樹脂は次のような特徴を示す。①強酸性陽イオン交換樹脂に比べて重金属イオンに高い選択性を有する、②イオン交換速度は一般に遅く化学反応律速の場合があるが、陽イオン交換樹脂ではすべて拡散律速である、③イオン交換容量は一義的には決まらず交換イオンの種類、液相および樹脂相の pH ならびにイオン強度などによって異なる。このような性質を持つキレート樹脂が各種合成されてきたが、市販品として入手し得るのは(A)イミノ二酢酸型の Dowex A-1, Bio-Chelex 100, Permutite S1005 および(B)ホスホン酸型の Bio-Rex 63, Doulite C63, Nalcite X-219 などの少数である。

いままでにキレート樹脂について速度論的、平衡論的および構造論的研究とともに、分析への応用に関する研究などが広く行われてきた。本稿では、キレート樹脂の性質を主として反応の面から解説するとともに、その分析への利用例を紹介しさらに各分野への利用についても述べる。

II. キレート樹脂の性質

1. 速度論

キレート樹脂におけるイオン交換反応は一般に遅く、イオンのクロマト分離を行う際に溶離バンドが明瞭とならず広がってしまう場合があるので、その溶離

条件を最適化するために交換反応の速度論的研究が行われてきた。一般にイオン交換樹脂における交換反応の律速段階として、①樹脂表面の液境膜拡散、②樹脂内拡散、③化学反応(キレート形成反応)の3種類が考えられている。初期の研究では、イミノ二酢酸型樹脂 Dowex A-1 における金属イオンの交換反応は化学反応律速と考えられていた⁽¹⁾。しかし、Schwartz ら⁽²⁾は、Dowex A-1 への Na^+ , Co^{2+} および Zn^{2+} の交換を調べて、この反応は拡散律速であると結論した。一方、著者らは⁽³⁾⁻⁽⁵⁾ Dowex A-1 における Ag^+ , Co^{2+} , Ce^{3+} , Cr^{3+} および Pu^{4+} の交換の速度論的研究から、 Ag^+ , Co^{2+} の場合は拡散律速(液境膜または樹脂内拡散)、 Ce^{3+} , Cr^{3+} , Pu^{4+} の場合は化学反応律速であることを見出した。

ホスホン酸型樹脂(Bio-Rex 63)については Heitner-Wirguim ら⁽⁶⁾の報告があり、1~2価の金属イオンの場合は拡散律速であるが、3~4価のイオンでは化学反応律速であるとしている。

2. 官能基の解離とキレート形成

キレート樹脂がそのイオン交換能を働かせるためには、官能基が金属イオンとキレートを形成し得る化学形に解離しなければならない。したがって、キレート樹脂は一般に限定された酸性度領域で用いられる。このように、キレート樹脂は陽イオン交換樹脂と異なり使用条件が限定されているので、用いる樹脂の官能基の解離について十分明らかにしておかなければならない。キレート樹脂の見掛けの解離定数(pK)は電位差滴定によって得たデータから、Henderson-Hasselback の式を用いて計算できる⁽⁷⁾。

$$pK = \text{pH} - \log \left[\frac{(1-\alpha)}{\alpha} \right]$$

Chelating Resins, Hideo MATSUZURU and Yoshiki WADACHI.

ここで、 α ：解離度

このような方法で求められたいくつかの樹脂の見掛けの解離定数を第1表に示す。解離定数の値が既知であれば、各 pH における官能基の解離度が求められる。

第1表 キレート樹脂の解離定数(pK_1 , pK_2)

官能基	pK_1	pK_2
イミノ二酢酸 ⁽⁷⁾	2.4~3.5	8.2~8.6
ホスホン酸 ⁽⁸⁾	2.6	7.4

キレート樹脂と金属イオンの親和度は、キレート形成の安定度定数で表わすことができる。安定度定数を求める際に、通常、電位差滴定法が用いられている。しかしこの方法を用いる場合でも、反応速度が遅く真の交換平衡に達するのに数時間要するので、測定上種種の困難がある。そこで、便宜上キレート樹脂に相当する低分子量のモデル化合物を用いて、安定度定数を求めた報告例がある。Eger らは⁽⁹⁾⁽¹¹⁾、Dowex A-1 とその低分子量モデル化合物の *N*-ベンジルメチルイミノ二酢酸を用いて、電位差滴定法で安定度定数を求めた。結果を第2表に示す。この表に見られるように、両者の値は互いによく一致している。さらにメタアクリルアセトン型樹脂とその低分子量モデル化合物の赤外分光法による研究から、両者の構造は全く同一であるとの報告もある⁽¹²⁾。このように、キレート樹脂のキレート形成を研究する上で低分子量モデル化合物の利用は有効である。

第2表 キレート安定度定数(pK_1)

金属イオン	Dowex A-1	低分子量モデル化合物
Cu ²⁺	10.54	10.61
Ni ²⁺	8.06	7.88
Co ²⁺	7.24	6.87
Zn ²⁺	7.34	7.00

官能基と金属イオンの反応比は実験条件によって異なる。Dowex A-1 では、官能基の量がイオンに比べて大過剰であると反応比は2:1(R_2-M)となり、逆に金属イオンが大過剰であると反応比は1:1($R-M$)となる⁽¹³⁾。

3. 選択性

イミノ二酢酸型樹脂 Dowex A-1 の選択性序列は次のようになる⁽¹⁴⁾。

ホスホン酸型樹脂では、次のようになる⁽⁸⁾⁽¹⁵⁾。

実際の実験の系における選択性は、pH、対イオンの種類、イオン強度、共存する錯形成剤の種類および溶媒の種類などに依存して多少変化する。Dowex A-1 は官能基の解離の点から pH 2~3 以上で有効なので、選択性に対する酸性度の影響は重要である。Cr³⁺、Fe³⁺、希土類などには高い選択性を示すが、これらのイオンは加水分解しやすいので、Dowex A-1 は弱酸性の条件で用いなければならない。この場合、分配係数は期待される値より低くなる。一方、ホスホン酸型樹脂では3~4 価の金属イオンは H⁺ より選択性順位が高いので、酸性条件でこれらのイオンを2~1 価のイオンから分離し得る。例えば、0.48M 硝酸溶液中でのホスホン酸型樹脂の選択係数は、Cs⁺ : 9.06, Sr²⁺ : 8.75, Ce³⁺ : 505, Y³⁺ : 630 および UO₂²⁺ : 3570 である⁽¹⁶⁾。

4. マトリックスの構造

Dowex A-1 のマトリックス(スチレンとジビニルベンゼンの共重合体)の架橋度は1%前後と低いで、マトリックスの膨潤度は大きく、樹脂の見掛けの容積は溶液の pH、イオン強度および樹脂のイオン形によって著しく変化する(第3, 4(a)(b)表)。このことから、樹脂をカラム系で使用する際に、溶離液の組成を変化させることが困難になる。溶離液の組成を大きくかえると、樹脂の容積が変化しイオン交換反応の速度が影響を受けるので、そのつど溶離条件を変えなければ良好なクロマト分離が得られなくなる。さらに、キレート樹脂におけるイオン交換の反応速度は一般に遅いので、溶離バンドが不明瞭になる場合がある。これらの問題を解決するため、イミノ二酢酸型の巨大網目状樹脂が合成された⁽¹⁷⁾。この樹脂の膨潤度は溶液の組成、樹脂のイオン形によらずほぼ一定であり、さらに膨潤性の有機溶媒にも影響されない。一般にイオン交換速度は、ゲル状のマトリックス構造の樹脂に比べて巨大網目状の樹脂の場合の方が速いので⁽¹⁸⁾、この樹脂における交換速度もゲル状の樹脂(例えば Dowex A-1) に比べて速いことが予想される。ホスホン酸型樹脂については、ソ連で巨大網目状(KF-11)のものが市販されている。

巨大網目状キレート樹脂は日本ではほとんど入手できないので、これについての報告例はほとんどなく、今後の詳細な物理化学的研究が待たれる。

第3表 イオン形による樹脂容積の変化
(Dowex A-1)⁽¹⁴⁾

イオン形	比容積†	イオン形	比容積†
Na ⁺	1.00	Ca ²⁺	0.53
H ⁺	0.45	K ⁺	1.06
Cu ²⁺	0.60	Li ⁺	0.98
Fe ²⁺	0.45	Ag ⁺	0.70
Zn ²⁺	0.55	Cr ³⁺	0.53

† Na 型の樹脂の単位重量当りの容積を1とした時の値

第4表 溶媒(a)およびイオン強度(塩濃度)(b)による
樹脂容積の変化(Na 型 Dowex A-1)⁽¹⁴⁾

(a)溶媒		(b)イオン強度(塩濃度)†	
溶 媒	比容積	イオン強度 (NaCl)	比容積
水	1.00	0.01	1.00
エチル酢酸	0.96	0.1	0.97
メタノール	0.70	0.5	0.84
エタノール	0.45	1.0	0.77
イソプロピル	0.48	1.5	0.75
アルコール	0.47	2.0	0.75

† 松鶴未発表資料による

Ⅲ. キレート樹脂の利用

1. 微量の金属イオンの分離と濃縮への利用

近年の分析技術の進歩に伴い微量の金属イオンの定量が可能となったが、極微量の成分を精度良く分析するためには、適切な分離、濃縮操作を行う必要がある。このことは、非放射性同位体の場合にとくに重要であり、この方面での研究はかなり進んでいる。放射性同位体の場合、 γ 線放出核種であれば γ 線スクロメトリによって分別定量が可能であり、試料を濃縮する必要があっても厳密な分離は必ずしも必要ではない。とくに、検出部に Ge(Li)結晶を用いれば良好な分離能が期待できるので、煩雑な分離操作が省略される傾向にある。しかし、 γ 線を放出しない核種では事情は異なり、適切な分離、濃縮操作を行なったのち分析しなければならない。一般に環境試料中に含まれる放射能の測定の際には、分離、濃縮操作が試料に施されるが、これは分析する核種が多種類であり、しかもその濃度が極めて低いためである。また、バイオアッセイについても同様である。

元素の化学的挙動は、原子の最外殻電子に主として支配されるので、非放射性同位体について得られた結果は放射性同位体にも応用できる。ここでは微量成分(非放射性および放射性同位体)の分離、濃縮における

キレート樹脂の利用について述べる。なお、放射性物質の分離、濃縮におけるイオン交換樹脂の利用については、Egorov ら⁽¹⁹⁾の著書に詳しいので参照されたい。

一般にキレート樹脂は、アルカリおよびアルカリ土類金属に対する選択性が重金属に比べて低いので、この樹脂の性質を利用した報告がある。Riley ら⁽²⁰⁾は、海水中の微量成分の濃縮を Bio-Chelex 100 (Dowex A-1の精製品)を用いて検討し、pH 5~9の範囲で種種の金属イオン(Ag, Bi, Cd, Cu, In, Pb, Mo, Ni, 希土類, Sc, Th, W, V, Zn)がおおむね100%の効率で海水中から分離、濃縮できることを明らかにした。著者ら⁽²¹⁾は、0.1~2NのNa塩(NaCl, NaNO₃, Na₂SO₄)溶液からの⁶⁰Coおよび⁶⁵Zn(10⁻⁸M)の除去をカラム系で検討した。その結果、pH 4~5の範囲でZn²⁺およびCo²⁺は、10⁵~10⁴および10³の除染係数でおおの効率的に分離できた。また除染係数は、16~160 hr⁻¹の空間速度の範囲で、流速に依存しないことが明らかになった。このように微量成分を分離、濃縮する際には、Na型の官能基の加水分解によるpHの上昇を考慮する必要がある。金属イオンの濃度が十分高ければ、キレート形成が行われると同時に樹脂相のpHは低くなる。ところが、イオンの濃度が低い場合は、キレート形成による樹脂相のpHの低下は期待できず、樹脂相のpHは11~11.5前後にとどまる。このため金属イオンは、加水分解し水酸化物となり、官能基とのキレート形成が行われなくなる。したがって、微量成分の分離、濃縮の際には、樹脂相のpHをあらかじめ酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液を用いて調節しておく必要がある。

著者ら⁽²²⁾は、Dowex A-1を用いて、カラム系におけるAg⁺, Co²⁺, Zn²⁺, Sr²⁺, Cr³⁺, Ce³⁺およびPu⁴⁺のイオン交換挙動と交換反応の律速段階との関係を検討した。イオン交換反応が拡散律速の金属イオンの場合、カラム通過前後のイオンの濃度比は、3~25cm/min程度の線速度の範囲では流速の影響を受けないが、溶液のイオン強度、すなわち塩濃度の影響を受ける。ところが、化学反応律速のイオンでは、濃度比は流速の影響を受けるが溶液のイオン強度の影響を受けない。このように、イオン交換挙動と律速段階とは密接な関係がある。

Hirsch ら⁽¹⁷⁾は、巨大網目状のスチレン-ジビニルベンゼン共重合体(XAD-1, Rohm & Hass 社)にイミノ二酢酸を結合させて⁽²³⁾, 巨大網目状キレート樹脂を合成した。これを用いてK⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Mn²⁺,

Co^{2+} , Zn^{2+} および Cu^{2+} のクロマト分離を検討し、良好な結果を得た。このように、マトリックスを巨大網目状(macroreticular)のものにすることによって、イオン交換の反応速度を速くしクロマト分離を改善することができ、明瞭な分離バンドが得られる。

いままでは、キレート樹脂をカラムクロマト分離に用いる利用例を紹介したが、Berger ら⁽²⁴⁾は、Dowex A-1 を薄層クロマトグラフィーに用い、 Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} および Hg^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} の混合物の分離を検討した。

キレート樹脂は、解離の点から主として Na 型で用いられているが、Hering⁽²⁵⁾は、H および NH_4 型のイミノ二酢酸型樹脂を4段のカラムに用いて Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ca^{2+} および Mg^{2+} の多段分離を検討し、良好な結果を得た。このように、樹脂のイオン形を変えて多段分離を行うことによって、クロマト分離を改善することも期待できる。

ホスホン酸型樹脂については U, Th, 希土類およびアクチノイドの分離、単離および濃縮への利用に興味を持たれている。これは、酸性条件でこれらの元素を他の重金属から容易に分離できるためである。Marhol ら⁽²⁶⁾は0.4M 以上の HNO_3 または HCl の酸性溶液中で、1および2価の金属イオンから Th および U を分離回収する方法を開発した。イミノ二酢酸型樹脂もウランイオンに対して高い選択性を示すので、海水、河川水および鉱物中の U の定量のための分離、濃縮に用いられている⁽²⁷⁾⁽²⁸⁾。例えば、天然水中の U を定量する際に、試料に過剰の EDTA を加え、Dowex A-1 を用いて pH 6~8 で妨害元素から U を分離、濃縮し、分析精度を向上させることができる。このように、分析精度および感度の向上を目的に、キレート樹脂を用いることは有効である。

2. その他の利用

Schmuckler は⁽¹³⁾、キレート樹脂を用いて Szilard-Chalmers 法によって、高い比放射能の核種を製造し得る可能性を指摘した。

いままでは金属イオンの分離、濃縮におけるキレート樹脂の利用について述べたが、生化学の分野では、アミノ酸の分離にキレート樹脂が用いられている⁽²⁹⁾。Boisseau ら⁽³⁰⁾は、Bio-Chelex 100を用いて種々のアミノ酸の分離を検討し、良好な結果を得た。

放射性廃液の処理は一般に蒸発法、イオン交換法および共沈法などによって行われている。ところが廃液中の塩濃度が高い場合は、イオン交換法は不適当とされ共沈法が用いられる⁽³¹⁾⁽³²⁾。キレート樹脂は、一般

に廃液中に多く含まれるアルカリ金属塩(Na 塩など)およびアルカリ土類金属塩(Ca 塩など)に対して選択性が低いので、共存塩によって樹脂の交換容量がむだに飽和されることなく、重金属の放射性核種を除去することが期待できる⁽²¹⁾。また、Cs および Sr のような放射性同位体が多く含まれる場合、これらはキレート樹脂によって除去しがたいので、無機イオン交換体のゼオライト(モルデナイトまたはクリノプチロライト)との併用が望ましいと考えられる。

環境放射能の測定では、測定結果の相互比較を可能にするため、試料の調整法、測定法などについて詳細な規格が科学技術庁によって定められている。したがって現状では研究、開発の目的でキレート樹脂を用いる以外には利用されていないが、キレート樹脂は、海水および河川水中の微量成分の分離、濃縮に、また、地殻試料中の微量重金属成分の抽出⁽³³⁾に極めて有用であるため、今後この分野での利用が期待される。

IV. おわりに

イミノ二酢酸型のキレート樹脂の合成が Morris ら⁽³⁴⁾によって行われて以来、この樹脂における金属イオンの交換に関する研究が多くなされてきた。キレート樹脂は、通常の陽イオン交換樹脂に比べて重金属イオンに高い選択性を示すので、近年注目されるようになってきた。しかし、通常の陽イオン交換樹脂に比べてまだ歴史が浅く、その性質は十分に明らかでない。また、利用法についても今後さらに経験を蓄積する必要がある、とくに放射性同位体の濃縮、分離の面での利用が期待される。

—参考文献—

- (1) TURSE, R., RIMAN, I. W.: *J. Phys. Chem.*, **65**, 1821 (1961).
- (2) SCHWARTZ, A., MARINSKY, J. A., SPIEGLER, K. S.: *ibid.*, **68**, 918 (1964).
- (3) 松鶴秀夫, 和達嘉樹: 日化誌, **1973**, 643.
- (4) 同上: 同上, **1974**, 617.
- (5) MATSUZURU, H., WADACHI, Y.: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **48**, 3456 (1975).
- (6) HEITNER-WIRGUIM, C., URBACH, V.: *J. Phys. Chem.*, **69**, 3400 (1965).
- (7) LEYDEN, D., UNDERWOOD, A. L.: *ibid.*, **68**, 2093 (1964).
- (8) MARHOL, M.: *At. Energy Rev.*, **4**, 63 (1966).
- (9) GLASSTONE, S.: "Element of Physical Chemistry", p. 546 (1946), Van Nostrand.
- (10) EGER, C., ANSPACH, W. N., MARINSKY, J. A.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **30**, 1899 (1968).
- (11) EGER, C., MARINSKY, J. A., ANSPACH, W. N.: *ibid.*, **30**, 1911 (1968).
- (12) TEYSSIE, P.: *Chimia*, **20**, 45 (1966).

- (13) SCHMUCKLER, G.: *Talanta*, **12**, 281 (1965).
- (14) "Dowex Chelating Resin A-1", The Dow Chem. Co., (1964).
- (15) SALDAZE, K.M., KOPYLOVA, V.D., et al.: *Russian J. Phys. Chem. (Zhur. Fiz. Khim.)*, **45**, 672 (1971).
- (16) MARHOL, M., CHMELICEK, J.: *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **31**, 3881 (1966).
- (17) HIRSCH, R.F., CANCHER, E., RUSSO, F.R.: *Talanta*, **17**, 483 (1970).
- (18) MATSUZURU, H., WADACHI, Y.: *J. Nucl. Sci. Technol.*, **12**(6), 344 (1975).
- (19) EGOROV, E.V., MAKAROVA, S.V.: "Ionic Exchange in Radiochemistry", (1971), Atomizdat, Moscow.
- (20) RILEY, J.P., TAYLOR, D.: *Anal. Chim. Acta*, **40**, 479 (1968).
- (21) MATSUZURU, H., WADACHI, Y.: *J. Nucl. Sci. Technol.*, **10**(9), 551 (1973).
- (22) 松鶴秀夫, 和達嘉樹: 第28回日化年会講演要旨集 I, p.667 (1973).
- (23) HERING, R.: *J. Prakt. Chem.*, **31**, 320 (1966).
- (24) BERGER, J.A., CASTON, M., PETTIT, J.: *Bull. Soc. Chim. France*, **1963**, 3176.
- (25) HERING, R.: *Zh. Khim.*, 119018f (1968).
- (26) MARHOL, M., SYKORA, V., DUBSKY, F.: *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **33**, 3715 (1968).
- (27) SULCEK, Z., POVONDRA, P.: *ibid.* **32**, 3140 (1967).
- (28) FLORENCE, T.M., FARRAR, Y.: *Anal. Chem.*, **35**, 1613 (1963).
- (29) 波多野博行: "新しい液体クロマトグラフィー", p.111, (1969), 南江堂.
- (30) BOISSEAU, J., JOUAN, P.: *Bull. Soc. Chim. France*, **1973**, 153.
- (31) 松鶴秀夫, 和達嘉樹, 橋野利雄: *Radioisotopes*, **21**, 333 (1972).
- (32) SAKURAI, A., NAGAOKA, Y., WADACHI, Y.: *Int. Chem. Eng.*, **11**, 167 (1971).
- (33) BLOUNT, C.W., LEYDEN, D.E., et al.: *Anal. Chem.*, **45**, 1045 (1973).
- (34) MORRIS, L.R., MOCK, R.A., et al.: *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 377 (1959).

**京都大学工学部原子核工学教室
助教授(1名), 助手(1名)の公募**

希望者の応募, 適任者の推薦をお願いします。

(1) 助教授(1名): 原子炉材料学

原子炉材料に関連する分野(材料の照射挙動, 核燃料を含む原子炉材料一般)で従来から研究成果をあげており, 核融合炉材料の研究にも意欲のある人で, 当教室において材料科学を通じて原子核工学の発展に寄与出来る人を希望します。担当科目については, 新任者を迎えた時点で科目の新設, 再編あるいは分担換えを行ないますが, 「原子炉材料」などの講義を期待します。

(2) 助手(1名): 放射線しゃへい

就任時期において, 大学院修士課程修了程度以上の学力をもち, 放射線しゃへいもしくは関連の分野(原子炉物理学, 核放射線工学)で1年以上の研究経験(大学院在学を含む)があり, 放射線しゃへいの実験とその解析に熱意のある若い人を希望します。

放射線計測などに関する学生実験実習の一部及び放射線管理の一部を担当してもらいます。このため1種放射線取扱主任者免状を有するか, 近い将来取得する意志のある人を希望します。

(3) 提出書類 履歴書, 研究歴, 発表論文リストならびに別刷, 就任した場合の教育・研究計画

(4) 着任時期 昭和51年10月1日までに着任を希望する。

(5) 公募締切 昭和51年4月10日(土)

(6) 選考 教室内選考は昭和51年6月に終了の予定。
(なお, 適任者の得られないときは採用を見合わせる。)

(7) 申込・照会先

606 京都市左京区吉田本町(075-751-2111, 内線5825)
京都大学工学部原子核工学教室
教室主任 兵藤 知典(ひょうどう ともりの)

(8) 備考 当教室の現状(特に教育と研究指導面)の理解の便のために

a. 教官名簿とその専門分野, b. 学部・大学院の科目配当表とその内容説明を用意しておりますので, ご希望の方は上記へご請求下さい。