論 文

イオン交換樹脂を含む懸濁水への難溶性 無機化合物の溶解 (第5報)

——リン酸アンモニウムマグネシウム——

西 野 忠

(武蔵工業大学工学部無機化学研究室, 158 東京都世田谷区玉堤 1-28)

Dissolution of Sparingly Soluble Inorganic Compound to Aqueous Suspension with Ion Exchange Resin (Part 5)

——Magnesium Ammonium Phosphate——

Tadashi NISHINO

(Laboratory of Inorganic Materials, Musashi Institute of Technology, 28-1, Tamazutsumi, Setagaya-ku, Tokyo 158)

Dissolution of $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (MAP) in an aqueous suspension containing H-R (a strongly acidic ion exchange resin) leads to the formation of intermediate products owing to the selectivity of cation exchange reaction. The process was studied by measuring the changes in pH and k (specific conductivity), and the quantities of eluted ions such as Mg^{2+} , NH_4^+ and PO_4^{3-} . These results have led to the assumption that the dissolution process consists of the following reactions;

1) *Initial stage, the dissolution proceeds with 100% PO_4^{3-} and ca. 30% Mg^{2+} in fractional solubility up to 1.52-1.78 of reaction molar ratio, H-R/MAP. The fact which the pH of the solution was kept at 7.0 suggests the formation of equimolar compounds consist of HPO_4^{2-} and H_2PO_4^- as shown in Eq. (1),*

2) *Soluble $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ reacts subsequently with H-R accompanying by the decrease in Mg^{2+} concentration and increase in the acidity, $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + 2(\text{H-R}) \longrightarrow \text{Mg-R}_2 + 2\text{H}_3\text{PO}_4$ (2)*

3) *The increase in acidity causes to convert of $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ with releasing NH_3 to yield NH_4OH in water.*

4) *Neutralization brings about a depletion in concentration of both $[\text{H}^+]$ and $[\text{OH}^-]$ having high equivalent conductivity, which results a decrease in k level.*

5) *The reaction (1) and (2) may be combined into the overall reaction (3), which, unlike the dissolution promoted by a mineral acid, is characterized by the intermediate steps, $2\text{MgNH}_4\text{PO}_4 + 6(\text{H-R}) \longrightarrow 2(\text{Mg-R}_2) + 2(\text{NH}_4\text{-R}) + 3\text{H}_3\text{PO}_4$ (3)*

[Received December 26, 1989; Accepted April 13, 1990]

Key-words: Magnesium ammonium phosphate, Dissolution, Dissolution mechanism, Ion exchange, Ion exchange resin

1. 緒 言

リン酸アンモニウムマグネシウム (MAP) は一般式 $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の組成式で表され、マグネシウムの古典的重量分析に利用された難溶性塩であり、頻度は少ないが尿路結石の一構成化合物でもある。

著者はこれまで H 型強酸性イオン交換樹脂 (H-R と略) を含む懸濁水が多くの難溶性無機化合物の溶解に効果であることを報告してきた¹⁾。溶解の駆動力は、水中でわずかに溶出したイオンと H-R との陽イオン交換によるものと考えているが、物質によっては複雑な溶解過程を踏みその過程は pH や電導度 (k と略, 単位は mS/cm) の変化, 溶出イオンの定量結果から考察する

ことができる²⁾。

著者は先にエトリンガイト $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 36\text{H}_2\text{O}$ が H-R 懸濁水中でアルミナ水和ゲルの生成を経て溶解するという極めて興味ある溶解過程を考察した³⁾。このように H-R を用いた溶解法は鉍酸を用いた場合には見られない特異な溶解の詳細が定量的に考察でき、その溶解過程が pH や k の変化から容易に追跡できるという特徴を有している。

本報では交換選択性の異なる複数陽イオン (Mg^{2+} , NH_4^+) を含む MAP を供試し H-R による溶解過程を検討した。また、H-R 添加に対する両イオン溶出量の変化については、別に MgCl_2 , NH_4Cl の等濃度水溶液に

対する H-R 添加での Mg, NH_4 両イオン濃度低下を測定して比較考察した。

MAP はシュウ酸カルシウム, リン酸カルシウムなどととも尿路結石を構成し H-R による化学的溶解効果と溶解機構の検討は医学的にも重要と考えられる。

2. 実験方法

2.1 試料

用いた MAP は市販の試薬特級をあらかじめ純水を用い傾斜法により十分水洗し, 減圧汙過後, 約 10 g を大型シャーレにとり 40°C で 3 日間乾燥したものである。これ以上乾燥期間を長くすると徐々に脱水し, 一水塩が増えてくることが X 線的に認められた。バッチ溶解法ではその都度, 別に供試試料を秤取り希塩酸で溶解したのち Mg^{2+} , NH_4^+ , PO_4^{3-} を定量しそれらの結果を基にして当該溶出イオン量と存在量との比から溶出率(%)を算出した。

2.2 H-R

三菱化成製 MCIgel (粒径約 0.1 mm) をあらかじめ十分水洗, 減圧汉過して得た湿潤樹脂を上皿天秤を用いて ± 0.01 g の精度で秤取して使用した。購入 MCIgel は前処理の必要がなく湿潤樹脂の交換容量は 2.1 meq/g であった。

2.3 溶解と分析

イオン交換滴定法⁴⁾により溶解過程の概略を知り, バッチ法によりその詳細を検討した。バッチ法では, ビーカーに正確に 100 ml の水を取り, これに所定量の MAP と H-R とを投入し, 数十分間かきまぜした後汉過する (水洗は行わない)。汉液についてイオンクロマトグラフィ (横河-北辰 IC-500) による Mg^{2+} , NH_4^+ 及び PO_4^{3-} 溶出量を分析後, 残液について pH, k を測定した。なお, 別途, 出発試料の希塩酸溶解による組成分析に当たっては遊離塩化物イオンと PO_4^{3-} とのクロマトグラムが重畳し PO_4^{3-} の分析結果に大きな障害となるため, あらかじめ脱 Cl^- カラム (ON Guard-Ag, P/N 39637, Dionex) を用いて処理した後測定した。

イオンクロマトグラフィでの試料注入量はすべて 100 μl である。 Ca^{2+} , NH_4^+ 分析ではプレカラム PCXI-035, 分離カラム SCXI-205 を用い溶離液はそれぞれ, 2 mM エチレンジアミン + 4 mM 酒石酸, 5 mM 硝酸とした。また, PO_4^{3-} 分析では, PAXI-035 (プレカラム), SASI-205 (分離カラム), 4 mM Na_2CO_3 + 4 mM NaHCO_3 の溶離液を用いた。溶離液の送液速度は 2 ml/min である。

MAP 供試量は 0.5, 0.67, 1.48, 2.00, 2.24 及び 2.81 mmol の 6 種類で, それぞれ添加 H-R 量は 0~3.50 g (0~7.35 mmol) である。

3. 実験結果と考察

3.1 MAP の溶解過程

50~300 mg の MAP 試料について得られたイオン交換滴定曲線と, 2 mmol MAP において得られたバッチ法による溶解曲線をそれぞれ図 1 及び図 2 に示す。

10.0 g H-R/100 ml H_2O の懸濁液を水 100 ml 中に懸濁した MAP 試料中にはほぼ, 0.1 g H-R/min の速度で滴加しながら pH, k 変化を 1 分間隔で読み取っていくと, 図 1 の各曲線が得られる。これらの曲線に見られるように, 初期 H-R 添加で pH は 7 付近で一時停滞したのち続いて 3 付近に低下する。 k 値は H-R 添加とともに増大するが先の pH ドロップに対応した点付近で一時低下 (矢印) し再び増大して完溶後一定となる。

pH, k の変化とともに溶出イオン (Mg^{2+} , NH_4^+ 及び PO_4^{3-}) の変化を示したのがバッチ法による測定結果の一例 (図 2) である。

MAP は純水 100 ml 中に約 28 mg 溶けるため, k 値も比較的高く (200~250 $\mu\text{S}/\text{cm}$) pH も 9.34 を示す。これに順次 H-R を添加していくと MAP の溶出に伴い k 値は増大していく。そして, PO_4^{3-} の溶出率は 1.4

Fig. 1. Variations in pH and k (mS/cm) during dissolution process of MAP obtained by continuous feeding of H-R (ca. 0.1 g/min).

Fig. 2. Variations in pH, k and dissolved fractions of the ions during dissolution process of MAP obtained by intermittent additions of H-R.

gH-R (使用 H-R の交換容量を 2.1 mmol/g とすると 2.94 mmol に当たる) で 100% を示し MAP が完全に溶けたことを示す。この間、 Mg^{2+} 溶出も徐々に増し NH_4^+ 溶出も並行的に増加する。

そして、最高 Mg^{2+} 溶出率を与えた後に図 1 にも見られたと同様、 k 値は一時低下して再び上昇する。この k 値の 2 次上昇は Mg^{2+} 、 NH_4^+ 両イオンの溶出率低下と同期し、同時に pH は急激に 2.5 付近に低下する。 k 値の再上昇、pH の急激な低下はリン酸の放出によるものと考えられる。これら一連の変化は、供試試料量とは無関係に常に再現性よく現れた。

いま、1.22~2.24 mmol MAP についてパッチ法で得られた結果を添加 H-R 量に対する pH 及び ($Mg^{2+} +$

Fig. 3. Plateaux in pH and cations/anion molar ratio at an initial dissolution of MAP.

NH_4^+)/ PO_4^{3-} モル比 (以下、溶出モル比と呼ぶ) の変化で示したのが図 3 である。

いずれも H-R=0 (純水) での溶出モル比はほぼ 2.0 で MAP は量論的に溶解していることが分かる。そして、H-R 添加に伴い pH~7 で溶出モル比はほぼ 1.0 で一時停滞した後、後半では H-R との陽イオン吸着が進み溶出モル比はゼロに接近する。

以上、得られた結果をまとめると次のようになる。

(1) 0.50, 0.67, 1.48, 2.00, 2.24 及び 2.81 mmol MAP~H-R 溶解実験における PO_4^{3-} 溶出率が 100% となる所要 H-R 量を調べると、1 mmol MAP 当たり 1.52~1.78 mmol (0.73~0.85 g) H-R となる。

(2) (1) の反応において、

- a) pH は 7.0 付近を保ちプラトーを示すがその後の追加 H-R により急激に低下する。
- b) NH_4^+ は最高溶出率を示す (70~76%)。
- c) k の異常低下を伴う。

(3) pH=7 付近での溶出モル比は停滞しほぼ 1.0 となる (図 3)。

リン酸の解離定数から算出される pH=7 での安定リン酸イオン種は HPO_4^{2-} 、 $H_2PO_4^-$ 両者がほぼ等モルず

つ存在し、 $\text{pH} < 7$ では $[\text{HPO}_4^{2-}] < [\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ となり、 $\text{pH} \sim 2$ では H_3PO_4 のみが安定となる。

(4) リン酸マグネシウム化合物のうち溶解度が大きいものは $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ のみで $\text{MgHPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の溶解度は極めて小さい⁵⁾。

他方、リン酸アンモニウム化合物では $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ などすべて溶解度は大きい⁵⁾、(3) の条件により $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ は対象から除外される。

(5) (3) 及び (4) の条件より、生成物は等モルの $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ と $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ からなることとなるが、 $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ と $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ の組み合わせでは理論的に溶出モル比が 1.0 とはなり得ず (3) の条件 (等モル) にも反する。

(6) k の異常変化は Mg^{2+} 溶出率が最高値を与えた後に起きる。

(7) k 値の低下の原因としては、沈殿の生成、中和反応などが考えられる。

(8) k 値がいったん低下して再び急上昇する変化は、 pH の低下を伴い H_3PO_4 の生成に基づくものと考えられる。

(9) Mg^{2+} 及び NH_4^+ の溶出率曲線はそれぞれ最高値を与え、続く H-R の添加により低下し、 Mg^{2+} 溶出率はゼロとなるが、 NH_4^+ 溶出率は緩慢に低下しゼロには至らない。

上記の要約事項から MAP の溶解機構を次に考察した。

まず、(1)～(5) より MAP の溶解反応式として (1) 式が提案される。

ただし、(s)、(aq) はそれぞれ、固相、溶液を表す。樹脂 (H-R) に吸着された Mg-R_2 、 $\text{NH}_4\text{-R}$ は固相である。

(1) 式では、MAP : H-R の反応モル比は 1 : 1.67 となり (1) の結果 (1 : 1.52～1.78) を満足し、 $\text{pH} = 7$ での溶存イオン種 ((3) の条件)、 Mg^{2+} 、 NH_4^+ の最高溶出率 (理論的には、 Mg^{2+} については 33.3% で実験値は約 30%、 NH_4^+ については 66.7% に対し、実験値は約 75%、図 2 参照、詳細については後述) などについても比較的よい一致を示す。

溶解途中における k の一時低下は、最高 Mg^{2+} 溶出率を与えた後に、すなわちリン酸生成による pH の低下後に起こることは (6) に述べた。 Mg^{2+} と H-R との 2 次交換は Mg 溶出率を低下させ、リン酸生成 (pH 低下) に転じる ((2) 式)。

この pH の低下は (1) 式で溶存する HPO_4^{2-} の

H_2PO_4^- への移行を促し (3)、(3) 式による NH_3 を放出する反応が起こることが考えられる。ところが、放出 NH_3 は水中でただちに NH_4OH となり (2) 式で生成されるリン酸の中和反応 (7) に消費されて k の一時低下をもたらす。

上記 (2)、(3) の反応はいずれも MAP 結晶が完全に溶解した後の液相内における反応であり、続く H-R 添加は溶存する $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ と陽イオン交換してリン酸を生成し pH は 2.5 付近に低下し同時に k 値は再び急上昇する (8)。

さて、2 mmol MAP の H-R による溶解において (図 2)、いったん溶解した Mg^{2+} が H-R に捕捉されて $[\text{Mg}^{2+}] = 0$ となるに要する H-R の量は両陽イオンが H-R に完全に捕捉される (4) 式から見積もられる値 (2.9 g) にほぼ近いが、 $[\text{NH}_4^+]$ 値はゼロには至らない。

また、先に述べたように、(1) 式反応で期待される Mg^{2+} 、 NH_4^+ の最高溶出率 (それぞれ、33.3%、66.7%) に対し Mg^{2+} 溶出率は比較的よい一致を示すが NH_4^+ 溶出率はかなり大きく、供試試料量が少ないとき (分散濃度が低いとき) には 80～90% に達する場合もあった。このことは (1) 式反応が起こると同時に (5) 式反応が徐々に併発していることを示す。もちろん、 PO_4^{3-} 溶出率には無関係で Mg^{2+} 溶出率は理論値より低下し、 NH_4^+ のそれは増大することとなる。

より詳細に H-R の添加に伴う溶出陽イオンの関係を検討するため次の実験を行った。 MgCl_2 、 NH_4Cl をそれぞれほぼ 2.0 mmol ずつ含む 100ml 混合溶液にそれぞれ、H-R を 0～3.5 g 添加、かくはん後、汙液について溶存 Mg^{2+} 、 NH_4^+ を分析した。得られた結果を図 4 の点線で示した。図中、矢印が H-R 添加量の増加方向である。

両軸を Mg^{2+} 、 NH_4^+ 両濃度にとり H-R を加えたときに得られる濃度低下の凸曲線は明らかに H-R に対するイオン交換選択性が $\text{Mg}^{2+} > \text{NH}_4^+$ であることを示し、 $\text{NH}_4\text{Cl} \sim \text{H-R}$ では (6) 式反応が右行せず、 $\text{NH}_4\text{-R}$ に対する塩酸の再生反応 (逆反応) が同時に進行することが理解される。

同図に実線で示した曲線は図 2 の結果 (2 mmol MAP) の溶出 Mg^{2+} 、 NH_4^+ 量を用いて濃度変化を表したもので、先と同様矢印は MAP への添加 H-R 量の方

Fig. 4. Variations in Mg^{2+} and NH_4^+ concentration with intermittent addition of H-R.

Solid line: Release of Mg^{2+} and NH_4^+ ions during dissolution of MAP (ca. 2 mmol in 100 ml H_2O).

Dotted line: Decrease trends in Mg^{2+} and NH_4^+ ion for an equimolar solution of MgCl_2 and NH_4Cl .

向を示している。もし、(1) 式反応がそのまま進むとすれば H-R 添加に伴い理論的には、原点と A 点を結ぶ方向に溶出イオン量は進むが先の (5), (6) 両式反応により量的関係は $[\text{NH}_4^+] > [\text{Mg}^{2+}]$ となる。そして、最高溶出 Mg^{2+} (図 2 参照) を経た後、曲線は反転して MgCl_2 , NH_4Cl 混合溶液に対する H-R の添加曲線 (点線) に沿ってすすむようになる。ちなみに、 k 値の一時低下が B 点に当たる。すなわち、B 点以降では (3)

式反応により $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ は消失し、液相の $\text{Mg}^{2+}/\text{NH}_4^+$ モル比は 1.0 となり、先に調製した MgCl_2 , NH_4Cl 等モル溶液と組成的に一致し、実線と点線で示す両曲線は重なりあう結果となる。

4. まとめ

リン酸アンモニウムマグネシウム (MAP) 粉末の H-R による溶解過程を検討した。MAP の溶解は、(1) とともに水に可溶性 $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ と $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ を与えて溶解し、(2) つづく $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \sim \text{H-R}$ との反応 (リン酸生成) による pH の低下で $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ は NH_3 を与えて $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ となり、(3) 生成 NH_4OH とリン酸の中和反応で電導度 (k) は一時低下する。

以上の結果は、pH, k 及び溶出イオンの分析から推定したもので $\text{HPO}_4^{2-} \sim \text{H}_2\text{PO}_4^-$ の変化の過程はラマン分光分析などにより今後確認されることと思われる。

謝 辞 本研究は文部省科研費の援助と昭和薬科大学・水越素子君の協力により行われた。ここに記して、厚く感謝する次第である。

文 献

- 1) 西野 忠, セラミックス論文誌, 96, 825-30 (1988); 西野 忠, 門間英毅, *ibid.*, 96, 914-19 (1988); 西野 忠, 王 学達, *ibid.*, 97, 155-60 (1989).
- 2) 西野 忠, 田中宏一, 石膏と石灰, 221, 15-20 (1989).
- 3) 西野 忠, セラミックス論文誌, 98, 658-62 (1990).
- 4) 西野 忠, 石膏と石灰, 219, 88-95 (1989).
- 5) 「化学便覧, 基礎編 I」, I-150, 丸善 (1984); 「新実験化学講座」, Vol. 8, 丸善 (1977) pp. 590-91.