金属銅樹脂によるアンモニア水の除酸素

(昭和40年2月11日受理)

藤永太一郎・小山睦夫・鶴房繁男†

陽イオン交換樹脂上で還元生成した微粒子の金属銅樹脂カラムに試料溶液を通過させ、溶存している酸素を除去する方法を検討した。本法によってアンモニア水の除酸素を検討したが、溶存アンモニアが気散しないように操作を行なうことができるためその濃度の変化も少なく、また酸化生成した銅イオンはただちに銅アミン錯体として樹脂に保持されるので、不溶イオンの混入も防ぐことができる。0.1 から 7 mol/l までのアンモニア水について検討を行なった結果、カラム通過後では溶存酸素量は直流ポーラログラフィーの検出限界以下 ($<10^{-6}$ mol/l) であった。

1 緒 言

気化しやすい溶質を含む水溶液の除酸素は、窒素通気あるいは冷却減圧操作などによれば濃度の大幅な変化はまぬがれない。

1949 年以来研究開発されてきた電子交換樹脂^{1)~4)}を用いれば、溶質の損失なしに除酸素が可能であるが、これら樹脂の消耗度が大きいためにいまだ実用の域に達していないと考えられる。

今回、著者らは陽イオン交換樹脂上で微粒子の金属銅を生成させ、その樹脂を用いてアンモニア溶液の除酸素法を検討したのでその結果について報告する。

2 試薬および装置

2.1 試 薬

イオン交換樹脂としては陽イオン交換樹脂 Dowex 50X8, 50~100 メッシュ、および 100~200 メッシュを用い 3.1 に述べる方法によって処理した。硫酸銅、アンモニア水、アスコルビン酸その他の試薬はすべて特級品を用いた。

2.2 装 置

溶存酸素の測定には、柳本製ポーラログラフ PB-105 型を、pH の測定には堀場製 pH メーター Model-P 型を用いた。カラムはグラスフィルター付 1×30 cm のもの 2 本を図 1 に示すように連結した。

3 実 験

3.1 樹脂の前処理

Dowex 50X8, 50~100 メッシュおよび 100~200 メッシュの各 100 ml を 2N 塩酸および 2N 水酸化ナトリウムによってバッチ法で数回洗浄し、最後に水素型としてカラムにつめる。つぎに 0.5 mol/l クエン酸二アンモニウム塩溶液 2 l を加熱沸騰させてカラムを通し、ついで沸騰した純水 1 l でカラムを洗浄する。この操作により樹脂はアンモニア型となり、また樹脂に残存している金属イオンや、水溶性の低重合物が取り除かれる^{*1}。

3.2 金属銅型樹脂の調製

上述のようにして前処理した 100~200 メッシュの樹脂 10 ml に対して 0.1 mol/l 硫酸銅溶液 25 ml を加える。この条件では銅イオンが樹脂に全部吸着されたとして、交換容量の約 50% 程度が銅イオン型となる。これ以上銅イオンを吸着させると、のちに述べる還元段階で溶液中に微粒子の金属銅が多量樹脂から遊離して不都合である。

溶液を 1 mol/l アンモニア性になると銅イオンはアンミン錯体となって強固に吸着される。上澄液をすて、水洗後当量の 3 倍程度の L-アスコルビン酸を含む水溶液 25 ml を加える。このときの上澄液の pH は 3.0 前後になるから希アンモニア水によって pH を 3.8~4.3 に調節すれば室温においても銅イオンは金属銅まで樹脂上で還元される。この pH の調節は良好な結果を得るためには重要である^{*2}。

3.3 除酸素用カラム

図 1 に示すように上段のカラムには金属銅樹脂をつめ、下段にはなるべく大きい流速が得られるように、粒度の大きい 50~100 メッシュのアンモニア型樹脂 20 ml をつめる。三方コックを調整して 2% L-アスコルビン酸溶液 100 ml を通し、さらに沸騰水 200 ml で洗浄する。

1: カルシウム管, 2: 溶液だめ, 3: 金属銅樹脂カラム, 4: アンモニア型樹脂カラム, 5: ポーラログラフ用セル

図 1 除酸素用カラムおよびセル

† Taitiro FUJINAGA, Mutsuo KOYAMA, Shigeo TSURUBO
京都大学理学部化学教室, 京都市左京区吉田

1) H. G. Cassidy, M. Ezrin, I. H. Updegraff, *J. Am. Chem. Soc.* 75, 1615(1953).

2) G. Manecke, *Z. Electrochem.* 57, 189(1953).

3) G. Manecke, *Angew. Chem.* 71, 646(1959).

4) M. L. Bhashara, Rao, B. Mukerjee, S. R. Palit, *Chem. & Ind.* 1961, 145.

*1 本操作を行なわなければポーラログラム上に樹脂から溶離した不純物の還元波が現われ、また満足な酸素波は記録できない。

*2 溶液の pH がこの範囲内になれば銅イオンは金属銅まですみやかに還元されない。

このカラムにアンモニア水を通すと、樹脂上の金属銅はカラムの上部から酸化され、銅アミン錯体となって樹脂に強く吸着され濃紺色の層を形成する。この色の進行度により樹脂の除酸素能力を知ることができる。

4 結 果

図1の試料溶液のために、試料として 0.1 から 7 mol/l までのアンモニア水を入れカラムを通し、流出液をあらかじめ窒素で置換したポーラログラフ用セルに直接導いた。適時活センをとめ水銀池対極でポーラログラフを記録し、溶存酸素量を測定した。すべての実験を通じて、流速は 1 l/hr とした。図2には 0.1 mol/l アンモニア水についてカラムに通した場合と通さなかった場合

1: 除酸素を行わない溶液, Damp. 100 μ F
2: カラムを通過した溶液, Damp. 1 μ F

図2 0.1 mol/l アンモニア水中の酸素のポーラログラム

1: カラム通過後空気を吹き込んだ溶液, Damp. 25 μ F
2: カラムを通過した溶液, Damp. 25 μ F

図3 2 mol/l アンモニア水中の酸素のポーラログラム

のポーラログラムを比較してある。図3には 2 mol/l のアンモニア水をカラムに通したときに得られるポーラログラムと、カラム通過後空気を吹き込んだ場合のポーラログラムとを示してある。このように、カラム通過後では銅イオンの波も酸素の波もポーラログラムにはまったく現われない。

4.1 除酸素されたアンモニア水中の銅イオン濃度

除酸素後の溶液中の銅イオンは、直接にはポーラログラフ法によって検出できなかったので、流出液 0.5~2 l を蒸発乾固したのち少量の塩酸に溶解し、0.1 mol/l アンモニア-塩化アンモニウムを支持電解質とし、ポリアクリルアミド(0.02%)を極大抑制剤として加えて改めてポーラログラフ法により銅の定量を行なった。結果は表1に示すように、アンモニア濃度には関係なく原試料溶液に換算して $1 \sim 2 \times 10^{-6}$ mol/l 程度の銅イオンが検出された。一方完全に金属銅がなくなったのち、なおアンモニア水を通じると、流出液にはほとんど銅イオンが検出されなかったこと、および金属銅がなくなった瞬間、下段の樹脂の上部に銅アミン錯体の色層がわずかに生成されることから、2価の銅アミン錯体は樹脂からはほとんど溶離しないが、完全に酸化されない銅アミン錯体(銅(I)イオンの錯体と考えられる)と樹脂の結合が銅いのでこれが溶離されるものと考えられる。

表1 除酸素したアンモニア水中に流出する銅の量

NH ₄ OH の濃度 (mol/l)	流出液中の銅の濃度 ($\times 10^{-4}$ g/l)	流出液中の銅の濃度 ($\times 10^{-6}$ mol/l)
0.1	1.27	2.00
1.0	1.39	2.18
2.0	1.37	2.15
7.0	0.90	1.41

5 結 言

上述のようにしてつくった金属銅型樹脂 10 ml を用いれば約 1.5 l のアンモニア水の除酸素が可能である。金属銅がどのような型で樹脂に保持されているかは明らかでないが微粒子であるため空气中で乾燥すると、ことごとく銅イオンまで酸化される。なお除酸素操作中銅イオンの流出は、流速をおそくすることによって、さらに減少させることができると考えられ、目下検討中である。金属銅型樹脂をつくりアンモニア水を除酸素し、ふたたび金属銅型樹脂をつくるというサイクルをくり返し、交換容量の変化を測定した結果では、第1回目 4.13 meq/g のものが第3回目では 4.07 meq/g となった。

この種の還元金属型樹脂は、ここに述べた除酸素用のほかに、酸化剤の定量や金属微粉末の製造、触媒用など各種の応用面があると考えられるがこれらに関しては別に報告する。

(1964 年 9 月, 分析化学会第 13 年会講演)