弱塩基性陰イオン交換樹脂による ニッケルめっき液中の亜鉛イオンの吸着機構

村上 透*・出口 和夫*・久保 光康*

Adsorption Mechanism of Zinc Ions from Nickel Plating Solution by Weakly Basic Anion Exchange Resin

Toru MURAKAMI*, Kazuo DEGUCHI* and Mitsuyasu KUBO*

The distribution coefficients of anion exchange resins for zinc ions in Watts type nickel plating solutions were measured by use of atomic adsorption analysis. The distribution coefficient of Sumichelate CR-2 (a faintly basic anion exchange resin) was much larger than those of weakly or strongly basic anion exchange resins which are commercially produced. The complex anions (ZnCl_4^{2-}) which exist in the nickel plating solutions are adsorbed on Sumichelate CR-2 by anion exchange.

1. 緒 言

著者らは前報¹⁾でニッケルめっき液(ワット浴)中の亜鉛イオンを効率良く吸着した弱塩基性イオン交換樹脂である Sumichelate CR-2 (以下 CR-2 と略す)は、希硫酸によって再生できることを見だし、ワット浴中の亜鉛イオンの吸着に及ぼす諸因子について検討して、二、三の知見を得た。ところが、CR-2 は市販の一般的な陰イオン交換樹脂と異なり、効率良くワット浴中の亜鉛イオンを吸着する理由及びその吸着機構は不明のまま残されていた。そこで、これらを解明すべく、CR-2 によるニッケルイオン、亜鉛イオンの吸着に及ぼす陰イオンの種類及びその濃度の影響について調べ、さらに市販の一般的な弱、中、強塩基性陰イオン交換樹脂によるワット及び塩酸溶液中の亜鉛イオンの吸着について検討した結果、若干の知見を得たので報告する。

2. 実験方法

2-1 樹脂

使用した樹脂は、弱塩基性陰イオン交換樹脂である住友化学工業株式製の Sumichelate CR-2¹⁾、Rhom & Haas 社製の Amberlite IRA-93、Amberlite IR-45、Amberlite IR-4B、Bayer Leverkusen 製の Lewatit MP-62、中塩基性陰イオン交換樹脂である Lewatit MP-64 及び強塩基性陰イオン交換樹脂である Amberlite IRA-402、Lewatit MP-600 である。樹脂は酸、アルカリで前処理

後、脱イオン水中に保存したものを用いた。亜鉛イオンに対する樹脂の分配係数を算出するために、100°C で樹脂を乾燥し重量を測定した。

2-2 供試液

95mg/l のニッケルイオンを含むイオン強度 0.1 の硝酸カリウム、硫酸カリウム、塩化カリウム溶液、及び 1 M 酢酸と 1 M 酢酸ナトリウムとをいろいろの比で混合した pH 2.8~5.8 の緩衝液を、CR-2 によるニッケルイオンの吸着用の供試液とした。亜鉛イオン 92.5mg/l または 100mg/l を含む塩酸、硝酸カリウム、塩化カリウム、臭化カリウム、ヨウ化カリウム、硫酸カリウム、硫酸ナトリウム、硫酸ニッケル、ホウ酸溶液及びワット浴 (1.06 M 硫酸ニッケル、0.19M 塩化ニッケル、0.65M ホウ酸、pH4.3) を亜鉛イオンの吸着用の供試液とした。

2-3 操作

300ml の共栓付き三角フラスコに、樹脂を 1~3 ml 入れ樹脂に付着している水を濾紙で除去後、前記の供試液 100 ml を加え、電磁かくはん子で溶液を 10 日間かくはんしながら恒温槽で液温を 15, 20, 25, 45°C に保った。

2-4 ニッケル及び亜鉛イオンの定量

原子吸光度計 208 型 (日立製作所製) を用い、標準添加法によって溶液中のニッケル及び亜鉛イオンを定量した。

2-5 分配係数

亜鉛イオンに対する樹脂の分配係数 K_d は次式によって算出した。

$$K_d = \frac{\text{樹脂相中の亜鉛量(g)} / \text{樹脂の重量(g)}}{\text{水相中の亜鉛量(g)} / \text{溶液の体積(ml)}}$$

* 上村工業(株) (〒573 大阪府枚方市出口1-5-1)
C. Uyemura & Co., Ltd.
1-5-1, Deguchi, Hirakata-shi, Osaka 573

3. 結果及び考察

3-1 CR-2 によるニッケルイオンの吸着

CR-2 によるワット浴中の亜鉛イオンの吸着に、ニッケルイオンが影響を及ぼす可能性もある。前報¹⁾でワット浴中の亜鉛イオンを吸着した CR-2 をカラム法で再生した場合に、亜鉛イオンとほぼ同じ量のニッケルイオンが溶離したことを報告した。そこで、CR-2 によるニッケルイオンの吸着について実験した。CR-2 を使用し、硝酸カリウム、硫酸カリウム、塩化カリウム溶液及びホウ酸溶液中のニッケルイオンの吸着を試みた。その結果は表 1 に示したように、硝酸カリウム溶液中のニッケルイオンは 5% 吸着されたが、その他の溶液中のニッケルイオンは全然吸着されなかった。

ところで、ニッケルイオンはクロロ錯陰イオンを非常に形成しにくい²⁾、硝酸イオンと反応して錯陰イオンを形成し³⁾、この錯イオンは陰イオン交換樹脂に吸着することが知られている³⁾。したがって、陰イオン交換によって、硝酸カリウム溶液中のニッケルイオンが CR-2 に吸着されると考える。つぎに、CR-2 1.35g による酢酸と酢酸ナトリウムとをいろいろの比で混合した 20°C

Table 1 Adsorption of nickel ions from various solutions by Sumichelate CR-2.

solution	pH	Ni adsorbed(%)
0.1M KNO ₃	4	5
0.1M KCl	4	0
0.03M K ₂ SO ₄	4	0
0.65M H ₃ BO ₃	4	0
acetic acid/ sodium acetate buffer*	2.8~ 5.8	0

CR-2(OH); 0.85g, *: CR-2(OH), 1.35g, solution; 100ml
temp.; 25°C, initial Ni concentration; 95mg/l

Table 2 Effect of salts on Zn adsorption by CR-2(OH) from various solutions.

solution	Zn adsorbed (%)	solution	Zn adsorbed (%)
1M KCl	95.0	0.25M K ₂ SO ₄	0
1M KBr	94.0	0.5M Na ₂ SO ₄	0
1M KI	65.0	0.5M NiSO ₄	0
1M KNO ₃	30.5	0.65M H ₃ BO ₃	0

CR-2(OH); 0.85g, solution; 100ml, 15°C, pH=4
initial Zn concentration; 92.5mg/l

の緩衝液中のニッケルイオンの吸着について検討したが、ニッケルイオンは全然吸着されることが明らかになった。

以上のことから、ワット浴中のニッケルイオンは CR-2 に吸着され難いと考えられ、前報¹⁾で CR-2 からニッケルイオンが溶離された事実は、ニッケルイオンが高濃度であるため、CR-2 内へニッケルイオンが浸入したことに起因すると推察される。

3-2 CR-2 による亜鉛イオンの吸着に及ぼす陰イオンの影響

CR-2 による亜鉛イオンの吸着に及ぼす陰イオンの影響について検討した。その結果を表 2 に示した。硫酸イオン及びホウ酸溶液中の亜鉛イオンは CR-2 に吸着されなかったが、塩素、臭素、ヨウ素イオン及び硝酸イオン溶液中の亜鉛イオンは吸着された。

水町⁴⁾は強塩基性陰イオン交換樹脂 (Dowex1-X8) には、10mol/l 塩酸中の亜鉛のクロロ錯陰イオンのうち、ZnCl₄²⁻、HZnCl₄⁻ が吸着されるとしている。したがっ

Fig. 1 Effect of potassium nitrate concentration on Zn adsorption by CR-2 (OH).
CR-2(OH); 0.43g, solution; 100ml, temp.; 15°C
initial Zn concentration; 100mg/l

Fig. 2 Effect of hydrochloric acid concentration on Zn adsorption by anion exchange resins.
●; by 1.75g of Sumichelate CR-2 (Cl)
○; by 0.89g of Amberlite IRA-93 (Cl)
solution; 100ml, temp.; 25°C
initial Zn concentration; 92.5mg/l

Table 3 Adsorption of zinc ions by various anion exchange resins from 2.3N hydrochloric acid solution.

resin	porosity	functional group	capacity (meq/ml)	Zn adsorbed (%)	K_d * (ml/g)	dry wt. of resin (g)
Sumichelate CR-2(C1)	M.P.	weak base	2.28	96.2	1880	1.35
Lewatit MP-600(C1)	M.P.	strong base	1.2	92.0	1150	1.00
Amberlite IRA-93(C1)	M.R.	$-N(CH_3)_2$	1.4	90.2	1030	0.89
Lewatit MP-64(C1)	M.P.	medium base	1.5	88.7	809	0.97
Amberlite IRA-402(C1)	porous	$-N(CH_3)_3$	1.25	85.9	549	1.11
Lewatit MP-62(C1)	M.P.	weak base	1.9	86.5	468	1.37
Amberlite IR-45(C1)	gel	$-NH_2$ $-NHR$ $-NR_2$	1.9	60.0	158	0.95
Amberlite IR-4B(C1)		polyamine	3.0	53.2	81.8	1.39

initial Zn concentration; 92.5mg/l, solution; 100ml, temp.; 20°C

M.P.; macroporous M.R.; macroreticular

*; distribution coefficient

Table 4 Adsorption of zinc ions by various anion exchange resins from Watts type nickel plating solution.

resin	Zn adsorbed (%)	K_d (ml/g)	resin (g)	final pH
Sumichelate CR-2(C1)	67.7	268	0.78	2.6
Lewatit MP-600(C1)	15.7	18.6	1.00	4.4
Amberlite IRA-93(C1)	10.8	12.7	0.94	3.9
Lewatit MP-64(C1)	3.0	3.6	0.86	4.0
Amberlite IRA-402(C1)	1.2	1.3	0.91	4.4
Lewatit MP-62(C1)	1.3	1.1	1.18	3.7
Amberlite IR-45(C1)	1.0	1.0	0.96	3.4
Amberlite IR-4B(C1)	0.4	0.4	0.97	3.1

initial Zn concentration; 92.5mg/l, Watts type bath; 100ml, temp.; 45°C

て、亜鉛のテトラハロゲン錯陰イオンが CR-2 に吸着すると推察できる。塩素、臭素及びヨウ素イオン 1 mol/l 溶液中の $ZnCl_4^{2-}$ 、 $ZnBr_4^{2-}$ 、 ZnI_4^{2-} の存在比を、これらの錯生成定数⁵⁾から算出すると、それぞれ 0.197, 0.038, 0.004 の値が得られる。亜鉛のテトラハロゲン錯陰イオンの樹脂への吸着に対するイオン交換の選択係数が異なるので、これらの錯陰イオンの存在比と CR-2 への吸着

との間に単純に相関関係があるとは言えないが、溶液中の錯陰イオンの存在比と CR-2 への吸着率の順序は一致した。

また前にも述べたように、硝酸カリウム溶液中の亜鉛イオンが CR-2 に吸着されたので、次に CR-2 による亜鉛イオンの吸着に及ぼす硝酸カリウム溶液濃度の影響について実験した。その結果を図 1 に示す。図 1 から、亜鉛イオンの吸着率は硝酸イオン濃度の増大に伴って増大することが明らかである。

以上のことから、塩素、臭素、ヨウ素イオンあるいは硝酸イオンと亜鉛イオンとの錯陰イオンが CR-2 に吸着されたと結論づけることができる。

3-3 その他の陰イオン交換樹脂によるワット浴あるいは塩酸溶液中の亜鉛イオンの吸着

Kraus ら⁶⁾は、強塩基性陰イオン交換樹脂 Dowex-1 を用いて、塩酸溶液中の亜鉛イオンの分配係数 (K_d) を測定し、 K_d は約 2 M 塩酸中で極大を示すとしている。そこで、弱塩基性陰イオン交換樹脂である CR-2 及び Amberlite IRA-93 (C1) による亜鉛イオン吸着に及ぼす塩酸濃度の影響について実験し、その結果を図 2 に示した。図 2 から、塩酸濃度の増大とともに、両樹脂の K_d は増大することがわかる。したがって、一定の塩酸濃度下の亜鉛イオンに対するいろいろの陰イオン交換樹脂の K_d の大小を測定することは十分意味があると考ええる。そこで、弱、中、強塩基性陰イオン交換樹脂

による 2.3M 塩酸あるいはワット浴中の亜鉛イオンの吸着について実験した。

表 3, 表 4 からわかるように、塩酸溶液中の亜鉛イオンに対する各樹脂の K_d の大きさの順序とワット浴中のそれとは完全に一致した。CR-2 が他の陰イオン交換樹脂よりも、ワット浴中の亜鉛イオンを効率良く除去できる理由は、亜鉛のクロロ錯陰イオンに対するイオン交換

定数が他の樹脂のそれよりも大きいことにあると考え
る。

つぎに、亜鉛イオンに対する CR-2 の K_d が大きい原因について考察する。表 3 から明らかなように、樹脂のポロシティあるいは交換容量は亜鉛イオンの吸着に及ぼす決定的な因子とはならないと考えられる。ところが S. N. Bazhenova ら⁷⁾は、4 級化した複素環式化合物(ピリジン, α -ピコリン, γ -ピコリン, 2,6-ルチジン, キノリンあるいはイソキノリン)を官能基とする強塩基性陰イオン交換樹脂による 0.5~9.5M 塩酸中の亜鉛イオン及び金イオンの吸着について検討している。その結果、金イオンの吸着は樹脂の官能基の構造に依存し、Hammett の置換基定数 (σ) と相関関係があることを明らかにした。この "electroselectivity" の現象が大きく亜鉛イオンの吸着に影響するとしている。液状陰イオン交換体である第 1, 第 2 及び第 3 アミンによって、塩酸溶液から亜鉛イオンが抽出され、これは、第 3 > 第 2 > 第 1 アミンの順であることが知られている⁸⁾。したがって、樹脂の官能基の構造は亜鉛イオンの吸着に大きな影響を及ぼすものと推察される。

表 4 に示すように、CR-2 (Cl) を pH 4.3 のワット浴に添加したところ、亜鉛イオンの吸着が平衡に達した時点の pH は 2.6 になった。これは CR-2 (Cl) の加水分解による塩酸の遊離に起因すると考えられるが、表 4 のうちではこの pH が最も低い。ということは CR-2 の官能基の塩基性は他の樹脂のそれよりも弱いと推測できる。このことが CR-2 による亜鉛イオンの高吸着率の一因ではないかと考えられる。

4. 結 論

- 1) 弱塩基性陰イオン交換樹脂である CR-2 は、ニッ

ケルめっき液中の亜鉛のクロロ錯陰イオンをイオン交換によって吸着する。

- 2) CR-2 は他の一般的な市販の陰イオン交換樹脂よりも、亜鉛イオンに対する分配係数は著しく大きく、また官能基の塩基性が弱いことがニッケルめっき液中の亜鉛イオンを効率良く除去できる原因であると考えられる。

(1977-8-24 受理)

文 献

- 1) 村上 透, 出口和夫, 久保光康; 弱塩基性樹脂によるニッケルめっき液中の亜鉛イオンの除去, 本誌, **28**, 575 (1977)
- 2) C. K. ヨルゲンセン著 (山寺秀雄, 中原勝儼訳); 無機錯体の化学, p. 102 (共立出版, 1970)
- 3) 垣花秀武, 森 芳弘; イオン交換入門, p. 140 (広川書店, 1972)
- 4) 水町邦彦; コバルト(II), 銅(II) および亜鉛(II) のクロロ錯イオンの陰イオン交換, 日化, **83**, 67 (1962)
- 5) ダグラス・マクダニエル著 (新村陽一, 日高人才訳); 無機化学(下), p. 387 (東京化学同人, 1975)
- 6) K. A. Kraus, G. E. Moore; Anion exchange studies. VI. The divalent transition elements manganese to zinc in hydrochloric acid, J. Amer. Chem. Soc., **75**, 1460 (1953)
- 7) S. N. Bazhenova, et al.; Adsorption of metal chloride complexes on resins, containing quarternary groups of heterocyclic character, I. Adsorption of gold(III) and zinc(II), Ser. Khim. Nauk, **1971**, (6)56. {c. f. C. A., **77**, 105887n(1972)}
- 8) 山辺武郎; 無機分離化学, p. 223 (技報堂, 1971)