

イオン交換クロマトグラフ法に依る精製 占水中の Mg 及び Ca の分離定量に就て

内 田 恭 子

第一報——第三報（抄録）

イオン交換クロマトグラフ法により Mg^{2+} 及び Ca^{2+} で分離し之等を従来の EDTA 法により、定量することを占水分析に応用し度いと考えて実験を始めた。

最初入手容易なる Amberlite IR-120 を用いて直ちに Conditioning を行い次いで交換吸着、醋酸アンモンによる分別溶離等常法に従って実験したが良好なる結果を得る事は出来なかった。

次いで本田氏等の報告を参考として基礎実験から行った。即ち Mg^{2+} 、 Ca^{2+} の混合水溶液について分離定量を試みた。報文記載の Dowex×50 (Colloidal Ayglomerate) の代りに Amberlite IR-120, Dowex 50 (×-不明) 等を用いたところ両者を充分分離する事は出来なかった。そこで Amberlite IR-120 を用いた場合について種々条件を検討した結果、従来溶離には醋酸アンモン水溶液を用いていたが、之に Alcohol を添加して使用する事により分離を容易にする事が出来た。然し検液中に食塩が存在すると此の条件でも充分満足な結果が得られず、かかる場合には検液中 Alcohol を添加して交換吸着を行った後、常法に従って醋酸アンモン水溶液で溶離すれば両イオンを分離し得るが判った。

次に Dowex 50 (X-12) が入手出来たので之を用いて前と同様、実験したところ本樹脂を用いる時は Alcohol 等を用いる事なく、容易に水溶液及び食塩溶液中の Mg^{2+} を Ca^{2+} より分離定量する事が出来た。

第 四 報

第三報迄に述べた如く基礎実験の段階に於てイオン交換樹脂 Amberlite IR-120, Dowex 50 (X-12) 等を用いて食塩溶液中の Mg, Ca を分離定量する事が可能となった。そこで更に此の実験を押し進めて実際に現場占水について行った場合どうか、実験を試みたの

でその結果を次に報告する。

I 溶離定量に於ける Na^+ の影響について

前報にも記した通りイオン交換樹脂として Amberlite IR-120 及び Dowex 50 (X-12) の何れを用いた場合にも、分別溶離された Mg^{2+} の定量値は理論量よりもやや大きな値を示す事が認められた。この誤差の原因として次の二つの事が考えられる。第一に従来 fraction の容量を小さく分割して取っているので fraction の個数が増えこれを個々に滴定しているため、誤差が集積され多少値が大きくなるのではないかと思われる。第二に Na^+ の共存による影響が考えられるが、此の事は以前飽和占水中の微量マグネシウム定量の場合にも経験した事であるし、最近の〔工化 56, 588 (56)〕等にも記載されている。

そこで同一条件下に分別溶離せしめた fraction を合して一つの溶液としてこれを加温し温時滴定した。その結果は下に示す通りで誤差は極めて小さくなり、好結果を与えた。

これはイオン交換樹脂が Amberlite IR-120 の場合も Dowex 50 (X-12) を用いた場合も同様であった。結果は第一表に示す通りである。

II 占水中の Mg^{2+} 、 Na^{2+} の分離定量について

(1) Dowex 50 (X-12) を用いた場合

基礎実験に於て Dowex 50 (X-12) を用いた場合はイオン交換樹脂によるクロマトグラムの作製の際も水溶液のまま良く、又分別溶離に当たってもアルコール等の添加を必要とせず、Amberlite IR-120 と同一条件で充分に Mg^{2+} を分離定量する事が出来たので、占水の稀薄溶液中 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} の分離定量も同様に好結果を与えるものであるか否か実験を行った。

即ちイオン交換樹脂柱の調製、Conditioning、交換吸着によるクロマトグラムの生成、分別溶離等はすべて前報に記した様にして行う。定量操作は各溶離

fraction について各々 PH 調整後 Mg^{2+} の E.B.T. 試薬に依る呈色反応を行い、これが (+) を示す fraction を合併した後、約 $65^{\circ}C$ に加温し再び PH を調整して 0.01NEDTA を用いて変色するまで滴定を行った。

ここで用いた現場占水は以前本社から送付されたもので Mg, Ca の含有量は Mg として総量 3 p.p.m. であり、Mg は 2 p.p.m. を示したものである。(タングステン酸ソーダによる分離定量法による) が放置中、少量の沈澱が出たので一応濾過した後検液とした。又食塩濃度は 29.93% である。

従って本法に適用するには之を相当稀釈せねばならない。基礎実験に従い約 1% 迄稀釈した。直接之を用いて実験した結果は (第 2 表) の如くで前報より低い値を示しているが、保存中生じた極く少量の沈澱物を除いたのかと考えられる。又両方法の間の誤差によるものも含まれると思う。

然し食塩濃度を 1% 迄下げると本来含有する Mg, Ca は非常に僅かになるが実際にはもう少し Mg, Ca の含有量が高いと云う事であるので、本法を検討する意味をも含めて占水の稀釈液に先づ既知書の Mg^{2+} を、次いで夫々既知書の Mg^{2+} , Ca^{2+} を加えて実験を行って見た。

その結果は (第三表) に示す通りである。表に示す如く Mg^{2+} 或は Mg^{2+} 及び Ca^{2+} を添加した場合にも基礎実験と同様にして Mg^{2+} を Ca^{2+} より分離定量する事が出来たのである。

ここに使用した Dowex 50(X-12) I に基礎実験から引続きカラムに充填したまま繰り返し再生して使用したが、何の影響もなく充分用に耐えた。又 Dowex 50 (X-12) II は I と同様の樹脂であるが第 2 回目に入手したもので lot の違うものであるが然し実験に於ては何の差異も見られなかった。

(2) Amberlite IR-120 を用いた場合

Dowex (X-12) と同様にして占水への応用実験を試みた。

諸条件はすべて基礎実験に準ずる事は Dowex-50 の場合と同様である、依って Amberlite の場合は検液調製に Alcohol を添加して樹脂と交換吸着を行った。

先づ占水を食塩濃度 1% 迄稀釈したものを Alcohol 濃度 30% となる様検液を調製し、これを用いて実験を行った。結果は (第 4 表) の通りで Dowex-50 を用いた場合の実験値と略一致している。

そこで Amberlite-IR-120 の場合も占水の稀釈溶液に夫々既知量の Mg^{2+} , Ca^{2+} を加えた検液を用いて実験を行ったが、結果は極めてわるく、時には通過液を Test すると既に E.B.T. 試薬に依る反応が (+)

を示す事もあり又溶離 fraction の中 E.B.T. 試薬による呈色反応を示す fraction を合して定量した場合すでに Mg^{2+} に対する計算量を越す値を与える。即ち両者が分離不完全である事を示している。又それに続く fraction も全くの青色を呈しているが過剰の 0.01 NEDTA を加えた後再び 100 p.p.m. Mg-Standard Sol. を用いて Bach-Titration すれば 0.01 NEDTA の消費が見られる。これは恐らく顕著に呈色反応を示す程ではないが微量の Ca^{2+} が徐々に連続して溶離されるたゝであろうと考えられる。従って上の如き条件は分離定量のための条件としては感心出来ない。

次に添加溶媒を (第 5 表) に示す如く、比較的入手し易いものを選んで種々検液調製の際に変えて見たが、実験結果はむしろ思わしくない事が判った。

III 結 論

以上述べて来た種々の実験結果からイオン交換樹脂による Mg^{2+} , Ca^{2+} の分離定量について考えると先ず第一に樹脂自身の性質を検討しなければならない。

それは各イオンに対する吸着性或は溶離性等は同一系統の化学的組織を持っている樹脂の場合に於ても必ずしも同一では無い、従って目的とする各イオンが吸着性或は溶離性の差異をはっきり示す樹脂を撰択しなければならない。此等の性質は添加溶媒によって或る限度内に於ては多少変化させ得る事もあるが、この事は前記実験等によっても明らかな様に適用し得る場合は少く一定量の樹脂に対するイオンの量が増大したり、又はイオンの種類が多い場合は充分に分離定量するための良い条件とは成り難いと考えられる、それ故占水等の分析に当っては特に樹脂の撰択が問題となるのであるが、以上二種類の樹脂を用いて実験を行った結果幸 Dowex 50 (X-12) を用いるならば他の溶媒を添加する必要もなく容易に分離定量が出来る事が判った。

Amberlite IR-120 を使用して分離定量するための条件の検討は未だ充分ではないが良い実験し次に報告することとする。又 Mg^{2+} の後に溶離されて来る Ca^{2+} の fraction 検討は Calcein の合成を待つて行う予定である。

Exp Data.

Exp' No.	Resin 種類	形	粒子の大きさ容量		試料濃度	占氷濃度	添加溶剤	濃度	液量	流速
第1表1	Dowex 50(X-12)	NH ₄	mesh 100—200	cc 5.5	(Mg 0.02mmol Ca 0.02mmol)	NaCl 1.0%	—	—	cc 400	1cc/min
2	〃	〃	〃	〃	〃	〃	—	—	〃	〃
3	Amberlite IR-RO	〃	〃	〃	〃	〃	Alcohol	10%	〃	〃
4	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
第2表1	Dowex 50(X-12)	NH ₄	100—200	5.5	—	占氷 1.05	—	—	400	1cc/min
2	Dowex 50(X-12) II	〃	〃	〃	—	〃	—	—	〃	〃
3	〃	〃	〃	〃	—	〃	—	—	〃	〃
第3表1	Ddwex 50(X-12) I	NH ₄	100—200	5.5	Mg 0.02mmol	占氷 1.05	—	—	400	1cc/min
2	〃 II	〃	〃	〃	〃	〃	—	—	〃	〃
3	〃 II	〃	〃	〃	〃	〃	—	—	〃	〃
4	〃 II	〃	〃	〃	(Mg 0.02mmol Ca 0.02mmol)	〃	—	—	〃	〃
5	〃 I	〃	〃	〃	〃	〃	—	—	〃	〃
6	〃 I	〃	〃	〃	〃	〃	—	—	〃	〃
7	〃 II	〃	〃	〃	〃	〃	—	—	〃	〃
8	〃 II	〃	〃	〃	〃	〃	—	—	〃	〃
9	〃 II	〃	〃	〃	〃	〃	—	—	〃	〃
第4表1	Amberlite IR-120	NH ₄	80—100	5.5	—	占氷 1.05	Alcohol	30	400	1cc/min
2	〃	〃	〃	〃	—	〃	〃	〃	〃	〃
第5表1	Amberlite IR-120	NH ₄	80—100	5.5	(Mg 0.02mmol Ca 0.02mmol)	占氷 1.05	Alcohol	10	400	1cc/min
2	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
3	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	30	〃	〃
4	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
5	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
6	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	10	〃	〃
7	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	30	〃	〃
8	〃	〃	〃	〃	〃	〃	Methanol	〃	〃	〃
9	〃	〃	〃	〃	〃	〃	Aceton	〃	〃	〃
10	〃	〃	〃	〃	〃	〃	Iso-propylate	〃	〃	〃
11	〃	〃	〃	〃	〃	〃	Dioxan	〃	〃	〃

- 備考：(1) ※は加温しないで滴定した場合の値，※※は加温した後滴定した場合の値。
(2) aの値はタンゲンテン酸ソーダによる分離法に依り求めた値からの計算値。
(3) aの値は添加したマグネシウム標準溶液に対応する0.01 NEDTA 計算量と占氷に対応する0.01 NEDTA 実測値との和。
(4) 1 fraction は 5cc 宛とした。

通過液の E. B. T. 反 応	溶離剤濃度	PH	液量 cc	流 速	a 試料中のMg総量 に対応する 0.01 NEDTA 理論量	b 溶離Mg量に対す る 0.01 NEDTA 消 費 量	Mg fraction 位 置	個数	Mg 回収率
(-)	N·NH ₄ OAC	6.6	80	0.5cc/min	1.44 ^{cc}	(1) ※ 1.70 ^{cc}	2-6	5	118.1
〃	〃	〃	〃	〃	〃	※※ 1.43	2-7	6	99.3
〃	〃	〃	〃	〃	〃	※ 1.75	2-6	5	121.5
〃	〃	〃	〃	〃	〃	※※ 1.45	2-7	6	100.7
(-)	N·NH ₄ OAC	6.6	80	0.5cc/min	(0.2) ⁽²⁾	0.15	3-6	4	75.0
〃	〃	〃	〃	〃	〃	0.12	2-5	4	60.0
〃	〃	〃	〃	〃	〃	0.12	2-5	4	60.0
(-)	N·NH ₄ OAC	6.6	80	0.5cc/min	1.58 ⁽³⁾	1.57	2-7	6	99.4
〃	〃	〃	〃	〃	〃	1.56	2-7	6	98.7
〃	〃	〃	〃	〃	〃	1.58	2-9	8	100.0
〃	〃	〃	〃	〃	〃	1.57	2-9	8	99.4
〃	〃	〃	〃	〃	〃	1.55	2-7	6	98.1
〃	〃	〃	〃	〃	〃	1.54	2-8	7	97.5
〃	〃	〃	〃	〃	〃	1.57	2-8	7	99.4
〃	〃	〃	〃	〃	〃	1.55	2-8	7	98.1
〃	〃	〃	〃	〃	〃	1.57	2-8	7	99.4
(-)	N·NH ₄ OAC	6.6	80	0.5cc/min	(0.2)	0.14	3-6	4	70.0
〃	〃	〃	〃	〃	〃	0.15	3-6	4	75.0
(-)	N·NH ₄ OAC	6.6	80	0.5cc/min	1.58 ⁽⁴⁾	2.30	2-7	6	—
〃	〃	〃	〃	〃	〃	1.87	2-6	5	—
〃	〃	〃	〃	〃	〃	1.75	2-7	6	—
(+)	〃	〃	〃	〃	〃	(通過液0.66) 2.13	2-9	8	—
(+)	〃	〃	〃	〃	〃	(通過液0.5) 2.86	2-10	9	—
(-)	〃	〃	〃	〃	〃	3.42	2-10	9	—
(+)	〃	〃	〃	〃	〃	(通過液0.33) 2.05	2-7	6	—
(-)	〃	〃	〃	〃	〃	2.00	2-6	5	—
〃	〃	〃	〃	〃	〃	2.15	2-7	6	—
〃	〃	〃	〃	〃	〃	1.76	2-8	7	—
〃	〃	〃	〃	〃	〃	2.93	2-8	7	—