

濃厚食塩溶液からカルシウム，マグネシウムの 分離ならびに定量法 (第1報)

選択吸着樹脂の分析化学への応用 (第1報)

高 木 利 治
井 本 博

Separation and Determination of Calcium and Magnesium in Concentrated Solution of Sodium Chloride [I]

Application of Selective Adsorbent Resin to Analytical Chemistry.

Toshiharu Takagi
Hiroshi Imoto

A selective adsorbent resin, synthesized by the treatment of Amberlite IR-4B with mono chloroacetic acid to attach acetic acid to the resin, was used to separate a small amount of Ca and Mg in a concentrated sodium chloride solution. Comparatively large amount of slightly acidic or neutral sample is taken, 10g of the resin added, and stirred for 30 min., then the solution is filtered off to separate Ca and Mg in the the resin from large amount of sodium chloride.

The resin is agitated with about 50ml of 0.6N HCl for about 10 min. and the Ca and Mg are removed from the resin. The effluent is made up to 250 ml and 100ml and each of these solution are used for determination of Ca and Mg by usual chelate titration with 0.01M EDTA solution. Exchange velocity (Table 1), liberating velocity (Table 2), and the optimum pH for adsorption (Fig. 1) have been investigated.

The ions other than Ca and Mg which are adsorbable by the resin were previously removed by extraction with oxine- CHCl_3 method (Table 4). The result showed that the end point was very clear as shown in Table 5.

Since sodium chloride has been removed, and Ca^{2+} and Mg^{2+} have been concentrated, it is possible to determine Ca and Mg by the method of light absorbancy or the flamephotometric method, while the usual method of chelate titration could not be applied in case Ca and Mg contents are in a very small amount.

1. ま え が き

濃厚食塩溶液 (たとえば水銀法食塩電解液) 中の微量のカルシウム，マグネシウムの重量分析法は普通これらの溶解度による損失が大になるため良法でなく，EDTA を用いたキレート滴定法も共存食塩の影響が大きく¹⁾ 終点が不明瞭の場合が多い。またチタンイエローなどで比色定量する際も食塩は定量結果に影響をあたえる²⁾。

このためまず食塩濃度をできるだけ低下させてから液を濃縮することが必要であり，すでにマグネシウム

に対してはメタノール，硫酸を用いた食塩濃度低下法³⁾ や共沈による濃縮法⁴⁾ などが発表されている。

筆者らはカルシウム，マグネシウムをとくに選択的に吸着する選択吸着樹脂を用いて濃厚食塩溶液からカルシウム，マグネシウムの分離をこころみ，しかるのちこれをキレート滴定法で定量して満足すべき結果を得たので実験結果を報告する。

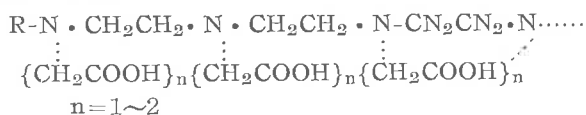
2. 実 験

2.1 選択吸着樹脂

この実験に使用した選択吸着樹脂は当社研究室で小

* 分析化学，第7巻，第9号565ページ (1958)

坂らによって合成されたもので詳細は別に報告⁵⁾されているが、その合成法および使用前の処理法を以下に記す。Amberlite IR-4B (米国 Rohn & Hass Co. 製弱塩基性アニオン交換樹脂)の 15.12g (乾燥状態換算)に苛性ソーダの9%水溶液 1670gを加え攪拌しつつ 150g のモノクロール酢酸の水溶液を加え60~70°C で17時間反応せしめ、終了後水洗風乾して赤褐色の粒状生成物を 18.40g を得た。このようにしてポリアミン系弱塩基型アニオン交換樹脂からポリアミン酢酸型イオン交換樹脂を合成した。この合成された樹脂の交換基は次の如く推定される。



交換基の構造から EDTA 系化合物と同様にキレート生成が考えられ、とくに二価カチオン Ca^{2+} , Mg^{2+} などに対して Na^+ などの一価カチオンの共存下でも選択的にこれらカチオンを交換捕捉するものと考え濃厚食塩溶液中のカルシウム、マグネシウムの捕捉をこころみた。

この樹脂の Na 型から Ca 型または Mg 型への交換速度はおそくカラム充填、溶出法では目的は達せられなかったので実験はバッチ法で行った。

樹脂の予備処理はバッチ法で 2 N 塩酸、2 N 苛性ソーダで交互に 3 回ずつ処理して精製し、最後に 2 N 苛性ソーダで Na 型にし水洗して吸引口過後使用した。

また使用後の樹脂も同様に処理して Na 型にし再使用した。この樹脂の交換容量は 5.65meq/g である。

2.2 実験装置および、おもな試薬

カルシウム、マグネシウムの交換捕捉および溶出などの操作はすべてバッチ法でマグネチックスターラーを使用して行い、また pH 測定は島津製 GU-3 型ガラス電極 pH メーターを使用した。

カルシウム、マグネシウム標準溶液：和光純薬製特級炭酸カルシウムおよび化学用リボン状マグネシウムを最小量の塩酸 (1:1) に溶解して 1 ml 中にカルシウム、マグネシウムの 1 mg をそれぞれ含有する液を調製した。

キレート滴定用試薬：滴定液には 0.01 MEDTA 溶液を用い、その他の緩衝液、指示薬などは常法とおりである。

オキシシン溶液：和光純薬製特級オキシシン 5g をクロロフォルム 100ml に溶解した。

2.3 食塩溶液からカルシウム、マグネシウムの分離条件の考察

交換、溶出操作はバッチ法で行うため樹脂と液の接

触時間が問題となるので、まず交換速度をしらべてみた。カルシウム、マグネシウムの一定量を各濃度の純食塩溶液に添加し、これに樹脂約 10 g を加えて攪拌反応したのちろ紙でろ過し水洗後 (洗滌によって捕捉されたイオンが加水分解をおこして流出することはない) 液中のカルシウム、マグネシウムを定量して捕捉率を測定した。

この結果は Table 1 のおりで約 30 分の攪拌で濾液中にカルシウム、マグネシウムは存在せず完全に捕捉された。

Table 1 Velocity of exchange

Conc. of NaCl (N)	Agitation (min.)	Adsorption (%)	
		Ca	Mg
5.44	60	100	100
〃	30	〃	〃
〃	20	〃	98
〃	10	98	〃
2.72	60	100	100
〃	30	〃	〃
〃	20	〃	98
〃	10	〃	〃
0.00	40	〃	100
〃	30	〃	〃
〃	20	〃	〃
〃	10	〃	〃

次にカルシウム、マグネシウムと交換した樹脂からこれらの溶出速度をしらべてみた。Table 1 のうち 100% 捕捉した場合の樹脂に 1 N 塩酸、0.5 N 塩酸をそれぞれ約 50ml 加えてふたたび攪拌して離脱せしめ、これをろ紙でろ別して液中のカルシウム、マグネシウムを定量した。この結果は Table 2 のとおりで 0.5 N 塩酸でも約 10 分の攪拌で完全に溶出する。溶出液の酸濃度はうすい方が後の定量で便利であるので溶出液は 0.5 N 塩酸約 50ml を使用することにした。

以上の条件で蒸留水、飽和食塩溶液にカルシウム、マグネシウムの一定量を添加して定量した結果は Table 3 のとおりでいずれも満足な結果を得た。

2.4 妨害イオンの除去法

この樹脂は EDTA と同様にカルシウム、マグネシウム以外の金属イオンも捕捉するのでキレート滴定法を適用する場合はこれらを除去しないと終点を不明瞭にする。このため妨害イオンの除去法としてオキシシンクロロホルム抽出法を用いて検討した。Table 4 のごとくカルシウム、マグネシウムの一定量を含む飽和食塩水 50ml に一定量の他イオンを添加し、5%重曹溶液で溶液の pH をほぼ 7 に調節したのちこれを分液

漏斗にうつし、全量を約 100ml に水でうすめてから 5%オキシム溶液 5ml を加えて振りカルシウム、マグネシウム以外のオキシム塩を抽出除去してからクロロホルム約 10ml で 2 回振り過剰のオキシムをふたたび抽出除去する。

水層液を少し加熱して残存クロロホルムを除去し、冷後 2・3 にのべた条件でカルシウム、マグネシウム

Table 2 Velocity of elution

HCl used		Agitation (min)	Elution (%)
Conc.(N)	Volume(ml)		
1.0	50	5	95
"	"	10	100
"	"	15	"
0.5	"	10	"
"	"	20	"

Table 3 Determination of Ca, Mg

Taken (mg)		Found (mg)		Error (%)		Remarks
Ca	Mg	Ca	Mg	Ca	Mg	
1.00	5.00	1.05	5.00	+5.0	0.0	in distilled water
2.00	4.00	1.95	4.00	-2.5	0.0	
3.00	3.00	3.05	2.92	+2.0	-0.7	
4.00	2.00	4.05	1.98	+1.0	-1.0	
5.00	1.00	5.05	1.00	0.0	0.0	
1.00	5.00	1.00	4.85	0.0	-3.0	in sat. Na Cl solution
2.00	4.00	1.95	4.00	-2.5	0.0	
3.00	3.00	2.95	2.95	-1.7	-1.7	
4.00	2.00	3.90	2.00	-2.5	0.0	
5.00	1.00	4.85	1.00	-3.0	0.0	

を再定量した。

この結果キレート滴定の終点は明瞭となり、カルシウム、マグネシウムを損失することなく他イオンを除去することができた。

Table 4 Determination of Ca, Mg in the presence of other ion

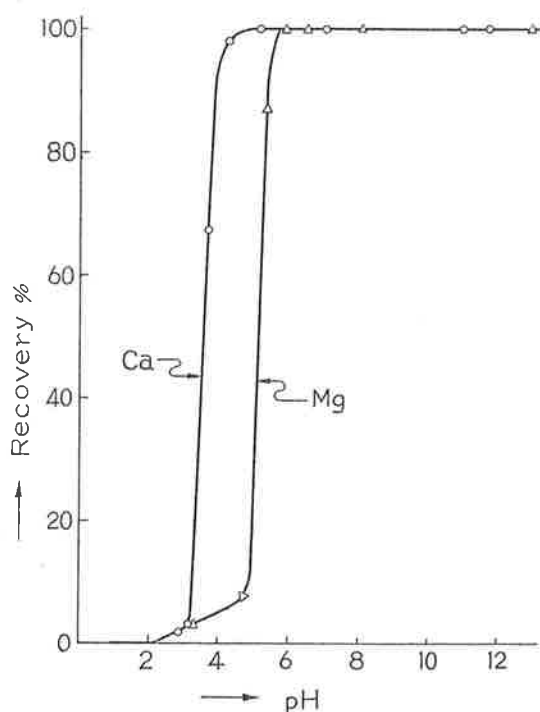
Taken (mg)		Added other ion (μg)				Found (mg)		Error (%)	
Ca	Mg	Fe ³⁺	Al ³⁺	Cu ²⁺	Mn ²⁺	Ca	Mg	Ca	Mg
5.00	1.00	100	100	100	100	4.95	1.05	-1.0	+5.0
4.00	"	"	"	"	"	3.90	1.05	-2.5	+5.0
3.00	"	"	"	"	"	3.00	1.00	0.0	0.0
5.00	2.00	200	200	200	200	4.90	2.03	-2.0	+1.5
4.00	"	"	"	"	"	3.95	2.15	-1.2	+7.5
3.00	"	"	"	"	"	3.12	2.00	+4.0	0.0
5.00	3.00	300	300	300	300	5.05	3.03	+3.0	+1.0
4.00	"	"	"	"	"	3.95	3.10	-1.2	+3.3
3.00	"	"	"	"	"	2.98	3.10	-0.3	+3.3

2・5 pH による捕捉率の影響

一定量のカルシウム、マグネシウムのおのおのについて捕捉の最適 pH を検討した結果は Fig.1 のとおりである。ただし pH は捕捉後のロ液について測定した。カルシウムはマグネシウムよりもわずかに pH 範囲は大であるがいずれの場合も pH 6~12 の範囲で使用

し得ることを認めた。またこの樹脂は加水分解してアルカリ性を呈するから樹脂添加前の試料液の pH が 3~4 位でもよく、カルシウム、マグネシウムが水酸化物などの形で沈殿している際は微酸性になるまで酸を加えて溶解し、こののち樹脂を加えて捕捉させることもできる。

Fig. 1 Effect of pH on recovery of Ca, Mg



3. 分析操作

3.1 水銀法食塩電解液

試料 (pH 4.4) の 250ml をメスシリンダーで 300 ml ポリエチレンビーカーにとり、ただちに樹脂約 10 g を加え、マグネチックスターラーを使用して約 30 分攪拌反応後口紙で口別し、水で洗滌後口紙上の樹脂を 100ml ポリエチレンビーカーに射水してうつし、傾斜して水を除去したのち 0.5N 塩酸約 50ml を加えてふたたび約 10 分間攪拌反応する。これを口紙で 250ml メスフラスコ中に口過し水でよく洗滌後標線まで水でうすめてよく振る。このなかから 100ml づつ 2 回とり常法どおりカルシウム (指示薬ドータイト NN) およびカルシウム、マグネシウムの含量 (指示薬ドータイト BT) を 0.01M EDTA 溶液でマイクロビュレットを使用して滴定し両者の差からマグネシウムを求める。この消費量 (ml) をあらかじめ作製したカルシウム、マグネシウム (mg)-EDTA (ml) の滴定曲線にあてはめ試料中のカルシウム、マグネシウムを算出した。この場合試料は精製されており妨害イオンは限度以下であるのでオキシソクロロフォルム抽出による除去法は省略したが終点は明瞭であつた。このようにして同一試料につき 8 回行つた際の本法の精度は Table 5 のとおりである。

Table 5 Precision of the proposed method

0.01M EDTA(ml)		Deviation from av.(ml)	
Ca	Mg	Ca	Mg
3.00	0.61	0.05	0.04
3.05	0.55	0.10	0.10
2.91	0.69	0.04	0.04
2.95	0.54	0.00	0.11
2.90	0.70	0.05	0.05
2.90	0.72	0.05	0.07
2.95	0.65	0.00	0.00
2.90	0.75	0.05	0.10
Av. 2.95	0.65		
Av. deviation		0.04	0.06
Max. deviation		0.10	0.11
Av. relative deviation		1.36%	9.23%
Max. relative deviation		3.39%	16.92%

3.2 合成試料

特殊な場合として Table 6 のとき組成の試料を合成し、これに一定のカルシウム、マグネシウムを加え、3.1 に述べた操作法で定量してみた。この結果は Table 7 のとおりで多量のアンモニアの共存下でも定量しうることを認めた。

Table 6 Composition of the synthetic sample

T. NH ₃	62.30 g/l
C. NH ₃	35.70 "
T. NaCl	298.35 "
CO ₂	63.00 "
pH	9.4

Table 7 Analysis of synthetic sample

Added (mg)		Found (mg)		Error (%)	
Ca	Mg	Ca	Mg	Ca	Mg
1.20	1.20	1.12	1.05	-6.7	-12.5
1.60	1.60	1.50	1.48	-6.2	-7.5
2.00	2.00	1.89	1.80	-5.5	-10.0

4. む す び

濃厚食塩溶液中のカルシウム、マグネシウム、をキレート滴定するにあたり、まず妨害イオンはオキシソクロロフォルム抽出法で除去し、また多量の食塩を除去するため選択吸着樹脂を用いて満足な結果を得た。

この操作はキレート滴定の終点を明瞭にするのみでなく、濃縮しても食塩の析出することはないから微量のマグネシウムは蛍光法⁵⁾ 吸光光度法⁷⁾ でも定量可能であり、またカルウム、マグネシウムの同時定量法⁸⁾ も適応できるが、本実験では工場における作業分析の迅速化のためキレート滴定法のみで実験し、またこれで充分に目的を達することができた。

最後にこの樹脂を合成し、種々御教示を賜った当社第三研究室長小坂勇次郎氏および研究員清水明彦氏に厚く感謝する。

文 献

- 1) 松井進作, 上田忠雄, 勝又茂: 工化, 59, 588 (1956).
- 2) E. B. Sandell: "Colorimetric Determination of Trace of Metals", p. 422 (1950).
- 3) O. A. Kenyon, G. Oplinger: Anal. Chem., 27, 1125 (1955).
- 4) 鈴木正己, 近藤博, 平野四蔵: 分析化学, 7, 47 (1958).
- 5) 小坂勇次郎, 清水明彦, 松本隆吉: 東洋曹達研究報告, 2, 47 (1958).
- 6) L. Manna, D. H. Strunk, S. L. Adams: Anal. Chem., 29, 1885 (1957).
- 7) C. K. Mann, J. H. Yoe: *ibid.*, 28, 202 (1956).
- 8) A. Young, T. R. Sweet, B. B. Banker: *ibid.*, 27, 356 (1955).