

温度制御により分離選択性を劇的に変換しうる超高温水イオン交換システムの開発

プロジェクト代表者：渋川雅美（理工学研究科・教授）

1 緒言

水は高温高压下に置かれると誘電率や溶解パラメータが低下するなど物性が大きく変化することが知られている。この超高温水を分離あるいは反応媒体として利用することによって従来にはない環境適合型分離分析システムの実現が可能である。申請者は最近超高温水を移動相として用いるイオン交換クロマトグラフィーシステムを開発し、0-175 °Cの広い温度範囲で種々の無機および有機イオンのイオン交換カラムにおける保持を調べ、イオン交換分離選択性が温度に依存して変化することを明らかにした^{1,2)}。また、この現象は超高温水中でイオンの水和構造が著しく弱められることに起因していることをX線吸収微細構造によって明らかにした³⁾。本研究は、これらの研究結果に基づき、共存イオンと水分子の熱運動による試料イオンの水和構造に及ぼす協奏的効果を利用して、分離選択性を劇的に変換しうる超高温水イオン交換システムを構築することを目的として行った。

2 実験

2. 1 イオン交換クロマトグラフィー

ポリスチレンージビニルベンゼン共重合体にスルホ基を導入した強酸性陽イオン交換樹脂（三菱化学製 MCI GEL CK10S (2.3 meq/ml, 架橋度 10%) または CK02A (0.66 meq/ml, 架橋度 2%) をステンレス製カラムに充填し、超高温水クロマトグラフィー用オープンの中に設置して使用した。検出器には示差屈折率検出器を用いた。カラムと検出器の間にコイル状のステンレス管(0.1 mm i.d.×4.2 m)を設置して背圧をかけ、100°C以上での実験において液相水を維持した。実験温度範囲は25~175°Cとした。

2. 2 イオン交換樹脂の膨潤体積の測定

MCI GEL CK10S を充填したカラム(4.6 mm i.d.×150 mm)を各アルカリ金属イオン形にし、カラム内樹脂外部液相体積を Blue Dextran 2000 (M.W=2,000,000) をマーカーとして測定した。ついでカラム内体積からカラム内樹脂外部液相体積を差し引いてイオン交換樹脂の膨潤体積を算出した。

3 結果と考察

陽イオン交換系におけるアルカリ金属イオンの分配係数 K_D は、 Li^+ 、 Na^+ 、および K^+ を溶離イオン（競争イオン）として測定すると、いずれの場合も温度が上昇するに伴って各試料イオンの分配係数の差が小さくなり、溶離イオンの分配係数に収束する¹⁾。ところがこれに対して、 Cs^+ とテトラメチルアンモニウムイオン (TMA^+) を溶離イオンとして同様の実験を行ったところ、Fig. 1 に示すように分配係数が高温下で逆転し、イオン半径が最も小さい Li^+ が最も強く陽イオン交換樹脂に吸着されることがわかった。ここで図中の直線は溶離イオンの分配係数を示す。特に TMA^+ を溶離イオンとした系では、常温でも Li^+ が強く保持されるという、通常のイオン交換においては見られない特異的な現象が観測された。一方、イオン交換容量の異なる樹脂について得られた結果を比較すると、交換容量の大きいCK10Sのほうが温度上昇に伴う分離選択性の変化が大きいことがわかる。このことは、温度に加えて樹脂内の対イオンの種類と濃度が分離選択性に大きな影響を与えることを示している。

イオン交換選択性とイオンの水和には大きな関係があり、特にイオン交換容量が大きく、樹脂内の大部分の水が固定イオンと対イオン（競争イオン）に水和している交換樹脂相には、一般に強く水和している

イオンほど入り込みにくいことが知られている。⁴⁾しかし、プロジェクト代表者らはイオンの水和が超高温水中で非常に弱くなることを最近明らかにした³⁾。これらの結果から、 Cs^+ や TMA^+ などのイオン半径の大きな対イオンでイオン交換樹脂相内を満たされている系では、試料イオンの水和構造の破壊の程度が大きくなり、小さなイオン半径をもつ試料イオンほどイオン交換樹脂への吸着が強くなるのではないかと推測される。そこで各アルカリ金属イオンを対イオン

としたCK10Sの膨潤体積(V_g)を、40~160°Cの範囲で測定した。得られた結果をFig. 2に示す。Fig. 2からわかるように、Cs形樹脂の V_g 値は温度上昇に伴って大きくなり、高温下ではLi形樹脂の V_g より大きくなる。この結果は、高温条件下ではCs形樹脂の膨潤圧が相対的に大きくなること、すなわち Cs^+ が Li^+ と交換することによってエネルギー的に安定化することを示している。

以上の結果は、温度と溶離イオンを変えることによって分離選択性を劇的に変換できる新たなイオン交換クロマトグラフィーの実現が可能であることを示している。

4 文献

- (1) M. Shibukawa, T. Shimasaki, S. Saito, T. Yarita, *Anal. Chem.*, 2009, **81**, 8025..
- (2) M. Shibukawa, A. Taguchi, Y. Suzuki, K. Saitoh, T. Hiaki, T. Yarita, *Analyst*, 2012, **137**, 3154.
- (3) M. Shibukawa, M. Harada, T. Okada, Y. Ogiyama, T. Shimasaki, Y. Kondo, A. Inoue, S. Saito, *RSC Adv.*, 2012, **2**, 8989.
- (4) P. R. Haddad, P.E. Jackson, *Ion Chromatography – Principles and Applications*, Elsevier, New York, 1990.

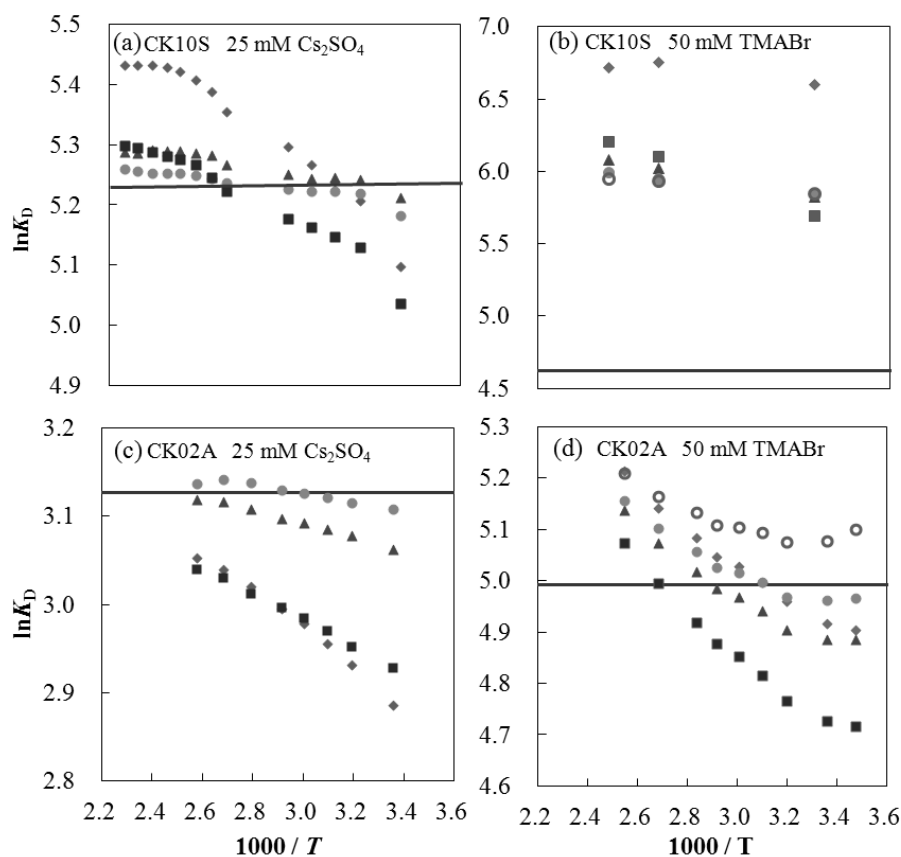


Fig.1 Dependence of distribution coefficients of alkali metal ions on temperature on CK10S and CK02A columns.

Analyte ion: (◆) Li^+ (■) Na^+ (▲) K^+ (●) Rb^+ (○) Cs^+ .

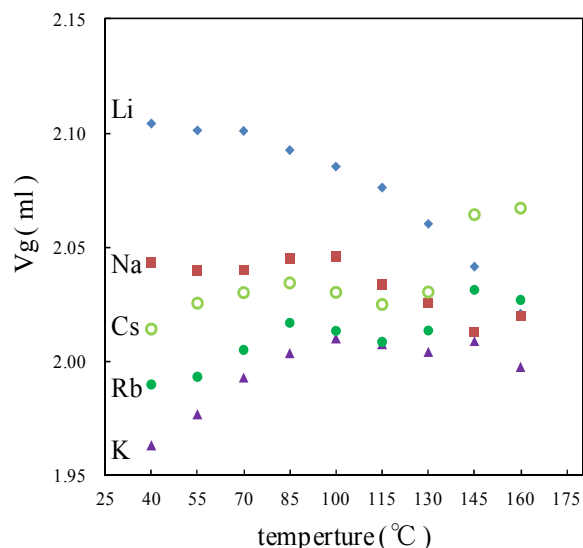


Fig.2 Dependence of swelling volumes of CK10S in alkali metal forms on temperature.