

## イオン交換のマイクロスケール実験 I —イオン交換の概念を理解するための実験

Microscale Experiments on the Ion Exchangers I. —Concept of Ion Exchange



### 1 はじめに

イオン交換は日常生活にいろいろ利用されており、自然界でもしばしば観察される現象であるのにもかかわらず、あまり知られていない。高校化学では、化学Ⅱでイオン交換樹脂が扱われているが、脱イオン水製造への利用しか触れられていない。化学IBでは、水酸化ナトリウムの製造の項でイオン交換膜の使用に触れているにもかかわらず、イオン交換そのものは扱われていない。

イオン交換の重要性を考えると、高校化学や大学基礎化学できちんと教えるべきである。イオン交換は、生徒実験を行えば、わかりやすい概念である。これまで、あまり取りあげられてこなかったのは、イオン交換の実験が、長時間を要すると考えられてきたためであろう。実験時間の短縮は、実験のマイクロスケール化によって可能になる。

筆者は1988年以来、東北大学医療技術短期大学部1年の化学実験で、短時間でできる簡単なセルロースイオン交換体のスモール/マイクロスケール実験を実施してきた<sup>1)</sup>。また中学・高校の教員とも協力し、イオンに関するさまざまな教材を開発してきた<sup>2)</sup>。「イオン概念の学習」、「錯体の挙動を目で見る」、「イオンの価数を調べる」等の実験について順次報告したい。本稿では、高校化学あるいは大学基礎教育に適した「イオン交換とはどのような現象か」の実験について報告する。

### 2 セファデックスイオン交換体の特徴

本実験ではセルロースイオン交換体の一種であるセファデックスイオン交換体のカラム、陽イオン交換体としてはスルホ基をもつSPセファデックスを、陰イオン交換体としては、第四アンモニウム基をもつQAEセファデックスを使用する。これらのカラムは、次のような特色があるので教材に適している。

1. ほとんど無色である。そのため、結合しているイオンの色が観察しやすい。
2. 湿潤させた交換体の表面に空気が入りにくい。そのため、取り扱いが楽である。コックを使わなくても実験できる。
3. 再生しやすい。価数の高いイオンも高濃度の食塩水で

溶離できる。

4. 小さいカラムなので、短時間で実験できる。

使用上留意すべきこととしては、次の点があげられる。

1. 100 g 数万円と高価である。しかし、スモール/マイクロスケール実験であれば、ごく少量で済む。また繰り返し使うことができる。本実験では1グラム程度で実施できる。
2. 膨潤させたものは、体積が変化しやすい。たとえば純水につけたときと、3 mol/L NaCl に浸したときでは、体積が2倍ほど異なる。
3. 色素は一般に吸着しやすく、溶離しにくいので、使用するときは、少量でテストする必要がある。
4. 湿潤させた状態で長期間放置すると、かびたりすることがある。使用后乾燥して保存すれば繰り返し使用できる。

### 3 カラム

目的に応じて種々の長さのものを使うことができる。小さいものとしては、1 mL注射器を使用できる。ある程度の長さが必要な場合には、内径約1 cm、長さ15 cmほどのガラス管の一端を細くしたものを使用できる。ガラス管の場合には細くした一端に長さ3 cmほどのシリコーンチューブとピンチコックを着けるか、使い捨ての医療用プラスチックコックを着ける。いずれの場合にも先端部に脱脂綿を詰め、純水で膨潤させたイオン交換体を必要量流し込む。注射器のカラムの場合には数本ずつピーカーを立て、カラムの液面が交換体の少し上にあるように純水を入れる。長いカラムの場合にはピンチコックを閉じておく。本報では、1 mL注射器を使った例を紹介する。

### 4 準備

(1) 試薬:

0.05 mol/L  $H_2SO_4$ , 0.05 mol/L  $CuSO_4$ , 2 mol/L NaCl, 0.1 mol/L NaCl, 0.05 mol/L  $BaCl_2$  水溶液, 4 mol/L  $NH_3$ , 純水, ユニバーサル pH 試験紙。純水および試薬はスポイトつきの30 mL 試薬びん<sup>3)</sup> に入れ2グループに1セットずつ用意する。発展実験(3)には、さらに次の試薬が必要である。

0.02 mol/l EDTA ( $\text{Na}_2\text{H}_2\text{edta}$ , ただし,  $\text{H}_2\text{edta}$  はエチレンジアミンテトラ酢酸を表す)。

(2) 器具:

1 ml/注射器でつくったNa型のSPセファデックスカラム及びCl型のQAEセファデックスカラムを各グループに2本ずつ。カラムには0.5 ml (高さ約1.5 cm) の交換体が詰めてある。2種のカラムを混同しないようにSPセファデックスのカラムには青いシールを、QAEセファデックスのカラムには赤いシールを貼っておく。試験管立て、短い試験管(長さ10 cm程度、内径11 mm程度、1 ml/注射器をのせることができる太さのもの)10本。実験を始めるまでイオン交換体のカラムは教卓のピーカーに立て純水につけておく。授業開始時に、各グループごとに、カラムを持って行き、試験管の上に直接置く。そうすると純水が試験管に流れ出るが、この状態で1時間程度放置しても空気がカラム内に入ることはない。

(2) 予習シート

マイクロスケール実験では、注意深い観察が不可欠である。そのためには実験の目的を把握させておくことが必要で予習が大切である。イオン交換に関するテキストの説明を読んだら答えられる簡単な質問を含む予習シートを実験前に提出させる。

## 5 実 験

[実験上の注意]

カラムクロマトグラフィーでは、水平にできるだけ薄い層になるように吸着させるのが重要である。そのためカラムに液を添加する際は、できるだけ静かに、添加に使うピペットの先端を液面に近づけて滴下する。また、先に入れた液が液面からなくなってから次の液を滴下する。

カラムは各実験が終わるごとに再生し、SPセファデックスはNa型に、QAEセファデックスはCl型にする。その操作は、SP、QAEに共通で、実験(1)A、5に示す通りである。

以下の実験のうち(1)、(2)は基本である。(3)は発展実験で、予めEDTAキレートについての説明が必要である。

(1) 希硫酸の実験

A. SPセファデックスを使って

1. 水を完全に流出させたSPセファデックスの上に、0.05 mol/l  $\text{H}_2\text{SO}_4$  を3滴のせる。流出液を試験管①に受ける。
2. 純水0.5 mlをカラムに加え、流出液を試験管②に受ける。
3. さらに純水0.5 mlをカラムに加え、流出液を試験管③に受ける。
4. 試験管①~③の液のpH、 $\text{BaCl}_2$ 水溶液との反応を調べる。
5. イオン交換体を再生し、完全にNa型にする。再生は次の

順序で液を加えて行う。

2 mol/l  $\text{NaCl}$  1 mlを2回、純水1 mlを3回

- B. QAEセファデックスを使ってAと同様に実験する。流出液は試験管④~⑥に受けpH、 $\text{BaCl}_2$ 水溶液との反応を調べる。最後に再生する。

(2) 硫酸銅(II)の実験

A. SPセファデックスを使って

1. 水を完全に流出させたSPセファデックスの上に、0.05 mol/l  $\text{CuSO}_4$  を3滴のせる。カラムの色に注意する。どの部分が着色したかをワークシートに記録する。
2. 純水0.5 mlをカラムに加え、流出液を試験管⑦に受ける。試験管⑦の液のpH、 $\text{BaCl}_2$ 水溶液との反応を調べる。
3. 0.1 mol/l  $\text{NaCl}$  を5滴カラムに加え、色を観察する。純水0.5 mlをカラムに加える。
4. 次に2 mol/l  $\text{NaCl}$  を5滴カラムに加え、色を観察し、0.1 mol/l  $\text{NaCl}$  の場合と比較する。
5. さらに2 mol/l  $\text{NaCl}$  を加えて青い色のバンドを観察する。青い液が流出し始めたら、試験管⑧に集める。試験管⑧に4 mol/l  $\text{NH}_3$  を加え、色を観察する。

B. QAEセファデックスを使って

1. 水を完全に流出させたQAEセファデックスの上に、0.05 mol/l  $\text{CuSO}_4$  を3滴のせる。カラムのどの部分が着色するかに注意する。
2. 純水5滴をカラムに加え、流出液が着色し始めたら、試験管⑨に受ける。着色した液が完全に流出するまで純水を加える。試験管⑨の液を取り、pH、 $\text{BaCl}_2$ 水溶液との反応を調べる。試験管の残りの液に4 mol/l  $\text{NH}_3$  を加え、色を観察する。

(3) 銅(II)EDTA錯体の実験

A. SPセファデックスを使って

1. 水を完全に流出させたSPセファデックスの上に、0.05 mol/l  $\text{CuSO}_4$  を3滴のせる。
2. 純水0.5 mlをカラムに加える。純水が流出したら、純水3滴と4 mol/l  $\text{NH}_3$  1滴を相次いで加える(2 mol/l  $\text{NH}_3$  2滴を加えてもよい)。カラムの色を観察する。
3. 純水0.5 mlをカラムに加えアンモニアを流出させる。0.2 mol/l EDTA 3滴をカラムに加え、銅(II)EDTA錯体を生成させる。着色したバンドの挙動をよく観察する。生成した錯体  $[\text{Cu}(\text{edta})]^{2-}$  は、カラムに結合できないので溶離される。
4. 純水0.5 mlを少しずつカラムに加える。着色した液はすべて試験管⑩に集める。
5. カラムを再生する。

B. QAEセファデックスを使って

水を完全に流出させたQAEセファデックスカラム2本の上に、こまごめピペットを用いて試験管⑩の溶液の約半

(1) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>の実験

A. SPセファデックスを使って

B. QAEセファデックスを使って

SP	①	②	③	QAE	④	⑤	⑥
pH				pH			
BaCl <sub>2</sub>				BaCl <sub>2</sub>			

図1 実験(1)のワークシート例。

分ずつをのせる。カラムの色に注意する。

B-1 NaClを溶離液とした場合

- ⑩の溶液の約半分をのせたカラムに純水3滴を加え、流出したら0.1 mol/l NaClを5滴カラムに加え、色を観察する。
- 純水3滴をカラムに加え、流出したら2 mol/l NaClを5滴カラムに加え、0.1 mol/l NaClの場合と比較する。
- さらに2 mol/l NaClを加えて青い色のバンドを観察する。青い液がカラムから流出し始めたら、試験管⑪に集める。2 mol/l NaClを加えてから青い液が完全にカラムから流出し終わる時間をはかる。

B-2 HClを溶離液とした場合

- ⑩の溶液の残り半分をのせたカラムに純水3滴を加え、流出したら0.1 mol/l HClを5滴カラムに加え、青い色のバンドを観察する。
- 0.1 mol/l HClをさらに数滴ずつカラムに加え、青い液がカラムから流出し始めたら、試験管⑫に集める。0.1 mol/l HClを加えてから青い液が完全にカラムから流出し終わる時間をはかる。

6 結 果

実験操作を簡潔に示し、実験結果の記入も容易な生徒用ワークシートの例を図1に示す。

実験(1)ではカラムの色の変化等は観察できないが、流出液のpH、BaCl<sub>2</sub>との反応のようすから、イオン交換の起こったことが示される。

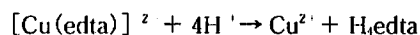
実験(2)では、銅(II)イオンは、陰イオン交換体には結合しないが、陽イオン交換体に結合してバンドをつくるのが、視覚的に捕らえられる。また、濃い食塩水を用いると、2価の銅イオンを1価のナトリウムイオンで置きかえるこ

とができることが示される。試験管⑧、⑨に4 mol/l NH<sub>3</sub>を加えると、深青色になり、銅(II)を含むことが明確に示される。

実験(3)では、銅(II)とアンモニアの反応で生じる深青色の錯イオンが正の電荷を有すること、EDTAの添加により生じる空色のイオンが、負の電荷をもつことが示される。

$[Cu(NH_3)_4]^{2+} + H_2edta^{2-} \rightarrow [Cu(edta)]^{2-} + 2NH_4^+ + 2NH_3$   
 QAEセファデックスにこの溶液を滴下すると、青いバンドがカラムの表面に見られる。-2価なので、1価の陰イオンを含む0.1 mol/l NaClでは溶離に時間がかかるが、2 mol/l NaClを用いると容易に溶離できる。

0.1 mol/l HClを加えると、



に代表される反応により、錯体が酸性溶液中では分解する。そのため銅(II)は、希薄な塩酸により陰イオン交換体のカラムから溶離する。

7 考 察

本実験のカラムクロマトグラフィーでは、スタンドやクランプを使わない。実験室に必ず備えられている試験立てがカラムを支える「道具」なので、手軽に実験できる。小さなスペースで実験できるのも特色である。

本実験によりイオン交換体の働き、イオン交換体によって、陽イオン、陰イオンを識別できることを理解させることができる。洗剤中にはイオン交換作用のあるゼオライトが添加されていること、洗濯機によってはイオン交換樹脂が用いられていること、土壌のイオン交換作用(酸性雨の中和の働き)など、いろいろな現象に関係付けることができる。

本実験は短時間ででき、廃液も極めて少量である。

謝辞 本研究は文部省科学研究費01580269および06680166により行ったものである。

参 考 文 献

- Kazuko Ogino, 第26回国際錯体化学会議, 1988年, Porto, Portugal; 荻野和子, 化学工業, 40, 507 (1989); 荻野和子, 昭和63年度東北地区化学教育研究協議会要旨集, p.40, 1988年; Kazuko Ogino, 第10回国際精密化学ならびに機能性高分子シンポジウム, 2000年, 済南, 中国ほか。
- 荻野和子, 東海林恵子, 平成2年度東北地区化学教育研究協議会要旨集, p.29, 1990年; 荻野和子, 堀内和夫, 同, p.32ほか。
- 荻野和子, 田嶋智子, 東海林恵子, 金 和宏, 化学と教育, 49, 348 (2001)。

荻野 和子\* Kazuko OGINO

(東北大学医療技術短期大学部名誉教授)

熊野ひろみ Hiromi KUMANO

(東北大学医療技術短期大学部非常勤講師)

[連絡先] 981-0944 仙台市青葉区子平町16-30 (自宅)。