Ⅷ　イオン交換平衡論

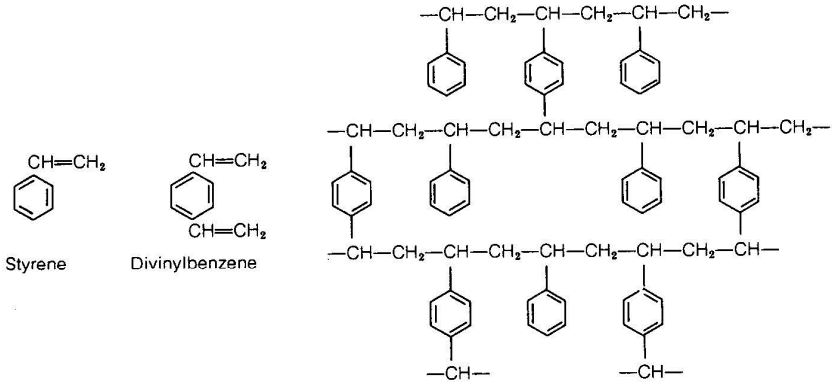
イオン交換体（固相）に結合しているイオンが、溶液中のイオンと可逆的に、しかも当量的に交換（置換）する現象を**イオン交換 ion exchange** という。この平衡を一般式で表せば次のようになる。

固相−A^+＋ B^+ ⇄ 固相−B^+＋ A^+・・・・・①

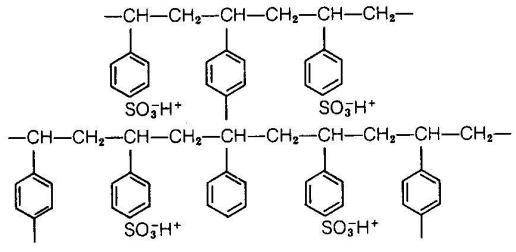
Ⅷ-1　イオン交換体

イオン交換体には、陽イオン同士を交換する**陽イオン交換体**と陰イオン同士を交換する**陰イオン交換体**がある。

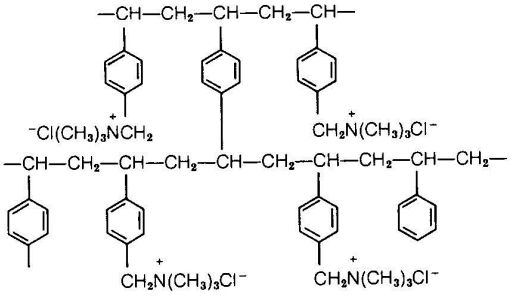
固相としての交換体の基本骨格は、ポリスチレンとジビニルベンゼンの共重合体からなる樹脂や多糖類のセルロースのようなものがある。これらに適当なイオン交換基（陽イオン、陰イオン）を導入したものがイオン交換樹脂である。



Crosslinked styrene–divinylbenzene copolymer



Strongly acidic cation-exchange resin



Strongly basic anion-exchange resin

スルホン基（-SO_3H）は強酸性であることから酸性領域でも解離することができ、広範囲の pH 領域で陽イオンと交換をすることができる。これを強酸性陽イオン交換樹脂という。また、弱酸性のカルボキシル基を導入したものは酸性では解離しないため、適用は中性か

ら塩基性領域で用いられる。これを弱酸性陽イオン交換樹脂という。

一方、陰イオン交換樹脂としては、四級アンモニウム（$-N^+R_3$）を導入した強塩基性陰イオン交換樹脂と弱塩基性のアミノ基（$-NH_2$）を導入した弱塩基性陰イオン交換樹脂がある。これらの交換反応は、以下のような反応式で示される。

固相$-SO_3^-H^+$ ＋ Na^+ ⇄ 固相$-SO_3^-Na^+$ ＋ H^+・・・・・②

固相$-N^+R_3 \cdot OH^-$ ＋ Cl^- ⇄ 固相$-N^+R_3 \cdot Cl^-$＋ OH^-・・・・・③

Ⅷ-2　イオン交換反応の平衡定数

固相の交換体と水相間でのイオン交換反応においては次の平衡が成り立つ。

固相$-A^+$＋ B^+⇄ 固相$-B^+$＋ A^+・・・・・①

これに化学平衡の法則を適用すると、

$$K_A^B = \frac{[A^+][B^+]_S}{[A^+]_S[B^+]} \quad \cdots\cdots ④$$　（添字 s　は固相を表す）

ここで得られたイオン交換平衡定数 K_A^B は、樹脂に対する A^+と B^+の相対的選択性の指標となるものであることから、**選択係数 selectivity coefficient** とも呼ばれている。例えば、イオン交換体の A^+を用いて色々な B^+に対して K_A^B を求めると、陽イオン交換樹脂に対するイオンの吸着性を知ることができる。

陽イオンでは、

$Pu^{4+} \gg La^{3+} > Ce^{3+} > Pr^{3+} > Eu^{3+} > Y^{3+} > Sc^{3+} > Al^{3+} \gg$

$Ba^{2+} > Pb^{2+} > Sr^{2+} > S^{2+} > Ca^{2+} > Ni^{2+} > Cd^{2+} > Cu^{2+} > Co^{2+} > Zn^{2+} > Mg^{2+} > UO_2^{2+} \gg$

$Tl^+ > Ag^+ > Cs^+ > Rb^+ > K^+ > NH_4^+ > Na^+ > H^+ > Li^+$

以上の選択性の序列から、次のような規則性があることがわかる。

1）イオンの電荷が大きいほど選択性は高い。

2）電荷が等しいイオンでは原子番号が大きいほど選択性が高い。これは原子のイオン半径の増大に伴ない、水和を含めたイオン半径が小さくなることに起因する。

陰イオンの序列では,

$PO_4^{3-} > SO_4^{2-} > ClO_4^- > I^- > NO_3^- > Br^- > Cl^- \gg F^-$、$OH^-$

となる。

また、目的イオン B^-がどのくらい樹脂に結合したかを表す指標として**分配係数 K_D** が用いられる。分配係数は次のように導かれる。まず、式④より、

$$\frac{[B^+]_S}{[B^+]} = K_A{}^B \cdot \frac{[A^+]_S}{[A^+]} \quad \cdots\cdots ⑤$$

次に固相の $[A^+]_S$ は溶液中の $[B^+]$ に比べて十分に大きい（$[A^+]_S$ ）≫ $[B^+]$）ので、$\frac{[A^+]_S}{[A^+]}$ を一定とみなすと、

$$K_D = \frac{[B^+]_S}{[B^+]} \quad \cdots\cdots ⑥$$

が得られる。

Ⅷ-3　ドナン平衡 Donnan Equilibrium

イオン交換体を電解質溶液に浸すと、平衡時には電解質の濃度はイオン交換体の外で高くなり、中では低くなる。このような溶液中と樹脂中の荷電粒子の平衡を**ドナン平衡**という。

4 級アンモニウム型陰イオン交換樹脂（R^+Cl^-）を KCl 溶液に浸して平衡に達しさせ、各イオンの樹脂内外の平衡濃度を添字 *i*、*o* で表すと、

$$[K^+]_i[Cl^-]_i = [K^+]_o[Cl^-]_o \quad \cdots\cdots ⑦$$

電荷均衡（m.b.）を考えると

$$[K^+]_o = [Cl^-]_o \quad \cdots\cdots ⑧$$

$$[R^+]_i + [K^+]_o = [Cl^-]_i \quad \cdots\cdots ⑨$$

⑧、⑨を⑦に代入すると

$$[K^+]_i ([R^+]_i + [K^+]_i) = [K^+]_o{}^2 \quad \cdots\cdots ⑩$$

これより、$[K^+]_o$ は $[K^+]_i$ より大きくなければならないことが分かる。

Ⅷ-4　イオン交換容量

イオン交換体相中のイオンの濃度を表す尺度として**イオン交換容量 ion-exchange capacity** がある。一般に，イオン交換容量（*Q*）は交換体の乾燥質量 1 g 当りの交換できるイオンのミリグラム当量（mEq/g）として定義される。強酸性陽イオン交換樹脂の場合、そのイオン交換容量は、次のような水酸化ナトリウム標準液を用いた中和滴定で求める。

$$固相\text{−}H^+ + NaCl \rightleftarrows 固相\text{−}Na^+ + HCl \quad \cdots\cdots ⑪$$

$$HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O \quad \cdots\cdots ⑫$$

方法としては，イオン交換樹脂（固相−H^+）をカラムに詰め、これに適量の NaCl 溶液を通し、樹脂の H^+を Na^+で置換する。溶出した HCl は水酸化ナトリウム溶披で滴定し、イオン交換容量を求める。例えば、交換体の量が *Y* g、滴定に要した *a* mol/L 水酸化ナトリウム溶液が *b* mL とすると、交換容量（*Q*）は次式で与えられる。

$$Q = \frac{ab}{Y} \text{（mEq/g）} \quad \cdots\cdots ⑬$$

Ⅷ-5　イオン交換体を用いた分析化学

イオン交換体はイオンの選択性を利用することで、物質の分離や抽出方法として利用されている。対象となる試料は、無機イオン、アミノ酸、タンパク質、ペプチド、遺伝子、有機酸、糖など、基礎の研究から臨床での生化学検査まで幅広く適量されている。

方法論的には、イオン交換クロマトグラフィーが最もよく利用されている。