

# イオン交換樹脂の1粒子および複数粒子の プロトンNMRによる研究

化学技術部	深澤 宜行
材料技術部 ナノ材料チーム	上元 好仁
	吉岡 謙
	藤井 寿
企画部 開発支援室	奥田 徹也

イオン交換樹脂1粒子ならびに複数粒子の状態で、H型のイオン交換樹脂-水系でのプロトンNMRスペクトルの測定を検討した。Dowex50W, H型の架橋度16%, 直径1mmの粒子1個の状態で、プロトンNMRスペクトルの正確な観測ができた。また、20~50メッシュ以下の細かい粒度では、複数粒子(2個~十数個)でのプロトンNMRスペクトルの観測ができた。樹脂内部水のスペクトル線幅の広がり、架橋度が12%と16%で、架橋度8%以下より約2倍近い広がりを示した。樹脂内部の水の化学シフトは、架橋度が増えるに従って低磁場にシフトした。この化学シフトから架橋度1%では同じ濃度の塩酸水溶液と硝酸水溶液の間のモルプロトン化学シフトを持ち、それ以上では塩酸、硝酸より、酸としては弱い結果が示された。また、架橋度1%の樹脂内部のスルホン酸のモルプロトン化学シフトを基準としたときの解離度を求めた。

キーワード:イオン交換樹脂, 架橋度, DVB, 強酸性, H型, 水, 化学シフト, プロトン, NMR

## 1 はじめに

イオン交換樹脂は研究のみならず広く産業に使用されている。研究用は、イオンの除去や分析、エステル合成用の触媒等で、一方、産業用では重金属イオンや塩素イオン等の除去のための水処理や純水供給、超純水製造用等の様々な用途に使用されている。イオン交換樹脂利用には、交換容量、水分含有量、イオン選択性、イオン交換速度等の特性が測定されていて、これらの値は間接的な測定法で求められている<sup>1)</sup>。

ところで、イオン交換樹脂内部と外部の水をプロトンNMRで観測することにより、ゴードンがイオン交換樹脂性質の違いを報告<sup>2)</sup>して以来、様々な研究が行なわれてきた<sup>4)~13)</sup>。研究のレビューも出されている<sup>14)</sup>。いずれもイオン交換樹脂粒子の充填状態での測定結果で、化学シフトの正確な測定は必ずしもできていないと考えられ、スペクトルの広がり等の原因の検討も十分とはいえない。

そこで、水等の溶媒中で、1粒子のイオン交換樹脂を対象にした、プロトン等でのNMRスペクトルの測定ができれば、直接、イオン交換樹脂の酸としての強さや、水や対イオンの状態等の特性をより詳細に調べられる可能性がある。また、使用中や再生後の樹脂の状態の分析・評価への対応も可能と考えられる。

そこで、我々は異なる架橋度のH型の強酸性のイオン交換樹脂を対象に、1粒子~十数粒子でのプロトンNMRス

ペクトルによる測定を検討した。

## 2 実験

### 2.1 イオン交換樹脂測定試料

測定に用いたイオン交換樹脂はDowex50のH型で、架橋度はジビニルベンゼン(Divinylbenzene:DVB)の含有量で、1~16%を用いた。イオン交換樹脂の試料はDowex50WX1(50~100mesh), Dowex50WX2(50~100mesh), Dowex50WX4(50~100mesh), Dowex50WX8(50~100mesh), Dowex50WX12(100~200mesh), Dowex50WX16(20~50mesh)及び(100~200mesh)である。

各樹脂の水分ならびにイオン交換容量は以下の方法により求めた。水分測定は、水に浸せきしたイオン交換樹脂の一定量を採取し、遠心分離器で約3500rpmで約10分間、イオン交換樹脂外部の水を取り除き、秤量瓶に移し、重量を測定、その後、真空乾燥機で約120℃、4時間乾燥し、五酸化リン入りデシケータ中で、室温まで放冷、その後重量測定を行い、減量分を水分量として求めた。イオン交換容量は、同じく乾燥したイオン交換樹脂の一定量を水に浸せきし、その後、NaClの一定量を添加し、水素イオンをイオン交換樹脂より出し、約0.1規定の水酸化ナトリウム溶液により滴定し、水素イオン量を求め、乾燥重量当たりの交換容量として求めた。

### 2.2 NMR測定

イオン交換樹脂のプロトンNMRスペクトルの測定は図1

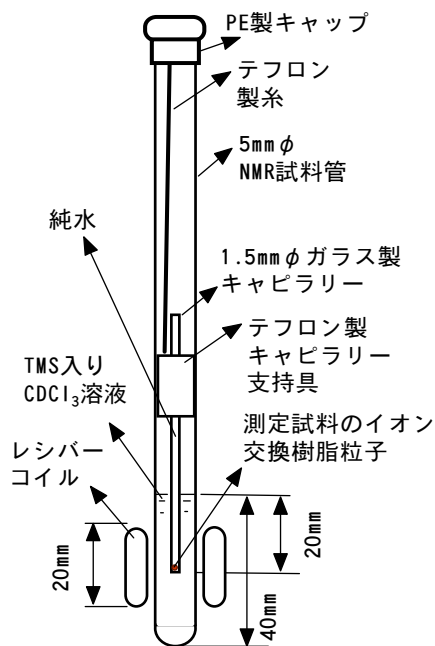


図1 イオン交換樹脂のNMR測定に用いた器具の外観

の器具で行なった。直径5mmφのNMR測定用の試料管にTMS (Tetramethylsilane) 入りの重クロロホルム(CDCl<sub>3</sub>)を入れ、この中に、純水を満たした直径1.5mmφ、内径1.1mmφのキャピラリーにイオン交換樹脂を入れ、測定用の試料とした。外側の液の高さは40mmで、イオン交換樹脂の粒子の中心になるようにセットした。この中心位置はNMRスペクトル測定の検出コイルの中央部で、最も感度が高く、試料のシグナルの強度を効率よく得るためである。

測定温度は24.5±0.5℃で行った。装置はJNM-A400(日本電子製)。測定条件は観測周波数が399.65MHz、観測セット周波数は134.50kHz、パルスは90度(12.20μsec)、レシーバゲイン10、観測幅は8000Hz、データポイントは32K、積算は16~256回で行った。

### 3 結果と考察

#### 3.1 イオン交換樹脂-水系のNMRスペクトル

図2にDowex50WX16のイオン交換樹脂1粒、直径1mmのプロトンNMRの結果を示す。0ppmのピークは重クロロホルム溶媒中のTMSで化学シフトの基準物質、1.58ppmのピークはこの溶媒中の水のピーク、7.26ppmのピークは重水素化されなかったクロロホルムのピークである。

4.80ppmのピークはキャピラリー内の水のピークである。図中の\*はサイドバンドによるピークで、▼はクロロホルム(CHCl<sub>3</sub>)分子中の炭素13と水素とのカップリングによるピークである。イオン交換樹脂のスペクトルは、樹脂は固体で、双極子モーメントの効果が働き線幅は広がり、この高分解能のプロトン核磁気共鳴測定では観測されない。

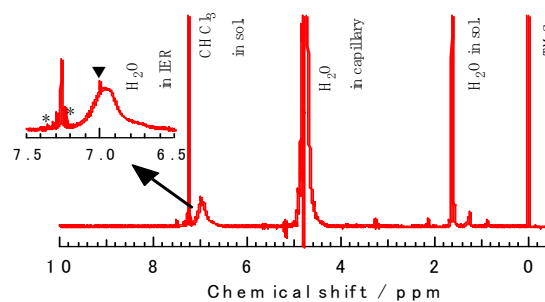


図2 イオン交換樹脂 (Dowex50WX16 H型) -水系での1粒子の樹脂内部の水のプロトンNMRスペクトル

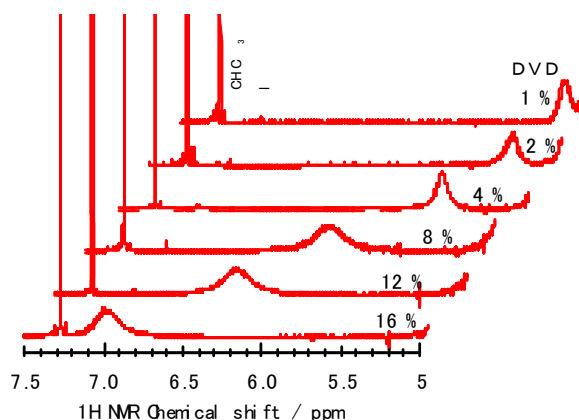


図3 各架橋度のイオン交換樹脂 (Dowex50W H型) -水系での樹脂の樹脂内部の水のプロトンNMRスペクトル

表1 イオン交換樹脂 (Dowex50W H型) -水系の種々の架橋度における樹脂内部( $\delta_{in,ob}$ )および外部( $\delta_{H_2O,ob}$ )の水の測定値および補正( $\delta_{H_2O,cor}$ )の化学シフトと水基準の内部水の補正化学シフト( $\delta_{ex}^{H_2O}$ )

DVD %	[m]	MF/H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> p <sup>*2</sup>	$\delta_{in,ob}$ ppm	$\delta_{H_2O,ob}$ ppm	$\delta_{H_2O,cor}$ ppm	$\delta_{ex}^{H_2O}$ ppm
1	0.736	0.0197	5.080	4.805	4.855	0.227
2	1.30	0.0347	5.203	4.826	4.876	0.350
4	2.74	0.0744	5.450	4.801	4.851	0.597
8	4.93	0.127	5.969	4.805	4.855	1.114
12	6.25	0.160	6.172	4.806	4.856	1.319
16	8.15	0.205	6.955	4.787	4.837	2.102

\*1: mole/kgH<sub>2</sub>O, \*2: プロトンモル分率 $p=3x/(2-3x)$ , xは酸分子のモル分率

Dowex50WX16のH型のイオン交換樹脂内部の水は6.97ppmに線幅(約67Hz)の広いスペクトルとして観測された。水のピークがこの化学シフトで観測されるのは、イオン交換樹脂に吸収された水が樹脂内のスルホン酸基との間の解離平衡により、ヒドロキシイオン、H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>が生成し、酸

性として観測されるためと考えられる。イオン交換樹脂粒子の大きさが1.27~0.5mm程度では1個でスペクトルの測定が可能であったが、これより小さい直径では複数個が必要であった。図3に種々の架橋度でのイオン交換樹脂-水系のプロトンNMRスペクトルの結果を示す。架橋度が増すにつれイオン交換樹脂内部の水のピークは低磁場側にシフトすることが得られた。表1に、測定したイオン交換樹脂の架橋度の1から16%での樹脂内部の水および外部の水の観測及び補正化学シフトを示す。測定したNMRスペクトルの各ピークの化学シフトの補正は試料のイオン交換樹脂と水がキャピラリー内にあるため、ロック信号用に使用した溶媒とキャピラリー内の水の磁化率が異なり、容器形状による磁化率補正を必要とするためである<sup>15)</sup>。イオン交換樹脂内の水の化学シフトは粒子が球状であるため、試料管のキャピラリーの円筒の形状による磁化率の補正は必要としない<sup>15)</sup>。補正の結果、外部の水は以前に報告した絶対化学シフト測定法による水の化学シフト値と一致した<sup>16),17)</sup>。

イオン交換樹脂内の水のスペクトルのピークは架橋度が増すにつれ低磁場側にシフトを示した。これは、イオン交換樹脂を試料管に充填し測定した結果と同じ傾向である<sup>3)</sup>。異なるのは、ここで得られた外部の水のスペクトルの線幅は著しく狭い結果が得られていることである。Gordonら<sup>2)</sup>の以前の樹脂外部の水はイオン交換樹脂の影響を受けた結果で、しかもこの水のピークを基準としたイオン交換樹脂内部の水の化学シフトを求めているため、正しいイオン交換樹脂内部の水の化学シフトを表していないと考えられる。今回の1個または複数個(2個~十数個)のイオン交換樹脂粒子による測定の結果から、外部水へのイオン交換樹脂の影響を無くし、正確な化学シフトが測定できたものと考えられる。

### 3. 2 線 幅

従来の水ピークの線幅は、NMR試料管に充填されたイオン交換樹脂の隙間にある水の状態を測定し、イオン交換樹脂の内部と外部の水のスペクトルの線幅の広がりの原因を調べたが、必ずしも解明されたとは言えない<sup>2),11),14)</sup>。

外部の水の状態はイオン交換樹脂を調べる上では本質的ではないと思われる。樹脂内部の水の状態の方がイオン交換樹脂の特性を表していると考えられる。表2に各架橋度におけるイオン交換樹脂内部の線幅の測定結果を示す。外部の水の線幅は狭く、イオン交換樹脂による影響は観測されなかった。架橋度16%で、粒度が20~50meshと100~200meshでの線幅の差は見られなかったことから、粒径の違いで樹脂内部の水の線幅の違いはおきかないものと思われる。

樹脂内部の水は架橋度が1%~8%では約34~50Hzで、

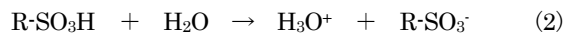
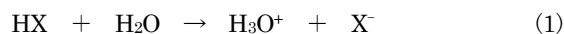
表2 Dowex50W H型の各架橋度の内部水のプロトンNMRスペクトルの線幅

DVD%	1	2	4	8	12	16
半値幅/Hz	34	39	49	47	81	67

12%以上で広がりを示した。架橋度16%で、粒度、20~50meshと100~200meshでの線幅の差は観測されなかった。広がり理由はイオン交換樹脂と水との磁化率の差が考えられる。イオン交換樹脂の骨格のスチレンもジビニルベンゼンもベンゼン環を含んでいる。ベンゼンの体積磁化率は、 $-0.614 \times 10^{-6}$  cgs emu であるが、ベンゼン環の垂直方向 ( $-1.056 \times 10^{-6}$  cgs emu) と水平方向 ( $-0.390 \times 10^{-6}$  cgs emu) で磁化率は大きく異なる<sup>18)</sup>。Gordonは外部液体の線幅について、イオン交換樹脂と外部液体との磁化率の差によりスペクトルの線幅を見積もっているが、樹脂内部は、樹脂が球状であることにより、内部液体は磁場が均一となり、線幅への磁化率の影響は少ないと見積もっている<sup>2)</sup>。イオン交換樹脂内部の骨格で、スルホン酸基やベンゼン環の近傍では、これらの官能基からの距離に従っての磁場の変化があり、水分子は不均一な磁場を受けることによる共鳴周波数の広がりを生じ、結果として、線幅の広がりを示しているものと考えられる。架橋度が12%以上で、線幅が著しく起きているのは、膨潤性が架橋度8%以下より少なくなり、樹脂内での水分子の占める空間が狭くなったためと考えられる。

### 3. 3 酸性度

図4にイオン交換樹脂の酸のプロトン分率pに対する水を基準とした化学シフトをプロットした結果を示す。実線は塩酸のプロトン分率に対する化学シフトである。水の中での酸HXとイオン交換樹脂のスルホン酸基の解離はそれぞれ式(1)、(2)で表される<sup>19)</sup>。



酸水溶液の観測化学シフト  $\delta_{\text{ob}}$  は式(2)で表される。

$$\delta_{\text{ob}} = p\text{H}_3\text{O}^+ \delta \text{H}_3\text{O}^+ + p\text{H}_2\text{O} \delta \text{H}_2\text{O} \quad (3)$$

ここで、 $p\text{H}_3\text{O}^+$  はヒドロキシイオン、 $\text{H}_3\text{O}^+$  の水素モル分率、 $\delta \text{H}_3\text{O}^+$  はそのモル化学シフト、 $p\text{H}_2\text{O}$  は水の水素分率、 $\delta \text{H}_2\text{O}$  は水のモル化学シフトを表す。

水を基準とした化学シフトは(2)式の第二項の  $\delta \text{H}_2\text{O} = 0$  とし、(3)式は

$$\delta_{\text{ob, HX}} = p\text{H}_3\text{O}^+ \delta \text{H}_3\text{O}^+ \quad (4)$$

で表される。酸の解離度  $\alpha$  を考慮したときは<sup>20)</sup>

$$\delta_{\text{ob, HX}} = \alpha p\text{H}_3\text{O}^+ \delta \text{H}_3\text{O}^+ + 1/3(1-\alpha)p\text{H}_2\text{O} \delta \text{HX} \quad (5)$$

$\delta \text{HX}$  は酸HXのモル化学シフトを表す。

イオン交換樹脂の内部の水では

表3 塩酸等の強酸のプロトンモル化学シフトの値

酸	Our data	Hindman	Hood & Reilly
HCl	12.8±0.1	12.71±0.04	11.8
HNO <sub>3</sub>	10.2±0.2	12.19±0.13	11.43
HClO <sub>4</sub>	9.3±0.2	10.07±0.07	9.17
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	8.4±0.1	—	—

$$\delta_{in,ob} = \alpha p H_3O^+ \delta H_3O^+ + 1/3(1-\alpha)pH_3O^+ \delta R-SO_3H \quad (6)$$

ここで、 $\delta_{in,ob}$ はイオン交換樹脂内部の水の観測化学シフトを表す。 $\delta R-SO_3H$ はイオン交換樹脂のスルホン酸基、 $R-SO_3H$ のモル化学シフトを表す。

ヒドロキシイオン $H_3O^+$ のモル化学シフトは塩酸で11.8、硝酸 $HNO_3$ は11.43、過塩素酸 $HClO_4$ は9.17をHoodらは報告している<sup>21)</sup>。これらHoodらの結果は酸溶液の磁化率の補正がなく、補正した値はHindmanが報告している<sup>22)</sup>。硫酸のデータは報告されていない。我々の磁化率補正したこれら酸の値は塩酸、硝酸、過塩素酸および硫酸はそれぞれ12.8、10.2、9.3および8.4であった<sup>23)</sup>。表3に塩酸等の $H_3O^+$ のモル化学シフトの比較結果を示す。 $H_3O^+$ のモル化学シフトが酸の種類ごとに異なるのは測定濃度範囲と陰イオンの水溶液への影響があるためと考えられる。

イオン交換基のスルホン酸基 $-SO_3H$ の解離で生じるヒドロキシイオン $H_3O^+$ により起きているもので、イオン交換樹脂外部の水との化学状態の違いによる化学交換反応によるものではないと考えられる。スルホン酸基 $-SO_3H$ はゲル状物質のスチレンージビニルベンゼンのマトリックスに結合して、直接的な水の液体構造への寄与は無いと考えられるので $\delta R-SO_3H=0$ である。表4に示しているように、架橋度1%では塩酸より小さいプロトンモル化学シフト $\delta H_3O^+$ の11.52、2%では10.09で、硝酸とほぼ同じで、架橋度が増すにつれ、減少を示した。架橋度1%をスルホン酸の解離度の基準とした解離度の結果は、以前に出された値<sup>24)</sup>と同じ結果が得られ、我々の結果の方がより精密な値であると考えられる。解離度が架橋度の増加とともに減少したのは、架橋度が増すにつれイオン交換樹脂内部の空隙が減り、見かけの酸濃度が増え、スルホン酸の濃度が高くなり、スルホン酸の解離度が減少したものと考えられる。イオン交換樹脂内部の酸の強度は塩酸等に較べ架橋度1%程度までは強い酸の状態であると考えられる。

1粒子~十数個での観測ではイオン交換樹脂外部の水化学シフトは樹脂の影響を受けないこと、樹脂内部の水も樹脂間の磁場の乱れを受けず、正確な化学シフトが観測出来たことにより、より精密なイオン交換樹脂内部の状態が調べられ、樹脂内部のスルホン酸基の解離定数が得られたものと思われる。

表4 Dowex50W H型の各架橋度におけるヒドロキシプロトン分率p、樹脂内部の水の化学シフト $\delta_{cor}^{H_2O}$ 、ヒドロキシプロトンモル分率化学シフト、 $\delta_{cor}^{H_2O}/p$ 、およびスルホン酸の解離度、 $\alpha$

DVD %	p/3x/(2-x)	$\delta_{cor}^{H_2O}$	$\delta_{cor}^{H_2O}/p$	$\alpha$
1	0.0197	0.227	11.52	1.000
2	0.0347	0.350	10.09	0.781
4	0.0744	0.597	8.02	0.696
8	0.127	1.114	8.77	0.761
12	0.160	1.319	8.24	0.716
16	0.205	2.102	10.51	0.732

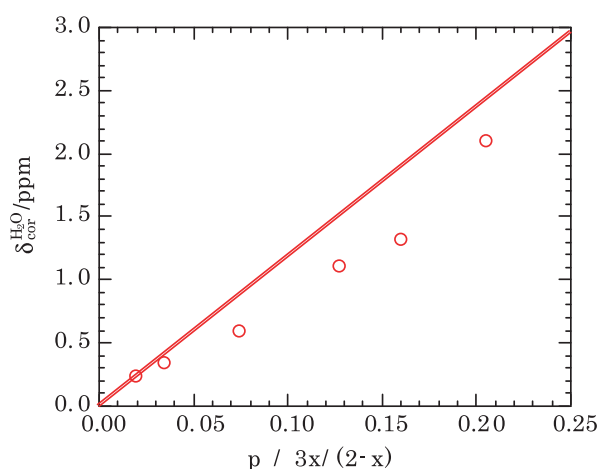


図4 各架橋度のイオン交換樹脂のプロトン分率pに対する樹脂内部の水の化学シフト

## 4 まとめ

1粒子から十数粒子のイオン交換樹脂-水系のプロトンNMRスペクトルの測定が得られた。イオン交換樹脂内部の水の線幅は架橋度12%以上で著しく広がる結果が得られた。H型の酸の強さは架橋度1%で塩酸と硝酸の間と考えられる。樹脂のスルホン酸基の解離度が得られた。

## 5 文献

- 1) Friedrich Helfferich; "Ion Exchange", McGraw-Hill, New York, chap.4 and chap.5 (1962).
- 2) J. E. Gordon; *J. Phys. Chem.*, **66**, 1150 (1962).
- 3) R. W. Creekmore and C. N. Reilly; *Ana. Chem.*, **46**, 570 (1970).
- 4) J. P. de Villiers and J. R. Parrish; *J. Pol. Sci.*, **2**, 1331 (1964).
- 5) L.S. Frankel; *Can. J. Chem.*, **48**, 2432 (1970).
- 6) R. H. Dinius, M. T. Emerson and G. R. Choppin; *J. Phys. Chem.*, **67**, 1178 (1962).

- 7) R. H. Dinius, and G. R. Choppin ; *J.Phys. Chem.*, **68**, 425 (1964).
- 8) D.Reichenberg and I.J.Lawrenson ; *Trans. Faraday Soc.*, **59**, 141 (1963).
- 9) L. S. Frankel; *Anal. Chem.*, **42**, 1638 (1970).
- 10) L. S. Frankel; *Anal. Chem.*, **43**, 1506 (1971).
- 11) L. S. Frankel; *J.Phys. Chem.*, **75**, 1211 (1971).
- 12) T. E. Gaugh, etal.; *Can. J. Chem.*, **48**, 917 (1970).
- 13) H. D. Charma and N. Subramanian ; *Can. J. Chem.*, **49**, 477 (1971).
- 14) Г.С.БЫСТРОВ, Г.А.ГРИОРЬЕВА И Н.И.НИКОЛЛЕВ ; *УСПЕХИ ХИМИИ*, **159 (9)**, 1622 (1976).
- 15) Harald Gunther; "NMR Spectroscopy 2nd ed.", JOHN WEILY & SONS, New York, p.57(1996).
- 16) K. Momoki and Y. Fukazawa ; *Anal.Chem.*, **62**, 1665 (1990).
- 17) K. Momoki and Y. Fukazawa ; *Anal. Sci.*, **10** ; 53 (1994).
- 18) A. ヴァイス, H. ヴィツテ (徂徠道夫 訳); "磁気化学", みすず書房, p.82 (1980).
- 19) C. E. Johnson and F. A. Bovey; *J. Chem. Phys.*, **29**, 1012 (1958).
- 20) J. F. Hinton and E. S. Aims; *Chem. Rev.*, **4**, 367 (1964).
- 21) G. C. Hood etal.; *J.Chem.Phys.*, **22**, 2067 (1954).
- 22) J. C. Hindman; *J. Chem. Phys.*, **36**, 1000 (1962).
- 23) 未発表データ.
- 24) K. Ochiai and K. Seto; *J. Nucl. Sci. and Technol.*, **8**, 377 (1971).

## Investigation of Ion Exchange Resin of One or More particles by Proton NMR

Yoshiyuki FUKAZAWA, Yoshihito KAMIMOTO, Ken YOSHIOKA,  
Hisashi FUJII and Tetsuya OKUDA

We investigated the water and H-type ion-exchange resin (IER) systems that had one or many IER particles by proton NMR. The accurate proton NMR spectrum of the inner water of one particle IER was observed. IER was 1mm in diameter having H-type Dowex50W and 16% DVB (Divinylbenzene) cross-linkage. In addition, we observed proton NMR spectra of the inner water of many IER particles from two to ten or more. Those spectra widths of 12% and 16% DVB were about two times broader than those of the lower content DVB IER. The chemical shifts of IER inner water were shifted to a lower magnetic field as the DVB contents increased. It is thought that the acid strength of the H-type IER (IER containing 1% DVB) is between hydrochloric acid and nitric acid from the mole proton chemical shift. The dissociation degree of sulfonic acid group of IER was determined from the chemical shift of the IER containing 1% DVB, which is thought to be the full dissociation reference.