

## 9211 モザイク膜システムによる新しい分離法に関する研究

助成研究者:井川 学(神奈川大学工学部)

共同研究者:大河内 博(神奈川大学)

イオン交換膜は、海水から食塩を製造するプロセスと食塩電解プロセス以外で使われることはあまりないが、イオン交換膜の持つ高いイオン交換特性はこの他にも多様な用途に利用し得る。イオン交換膜の用途が広がるなら膜の低廉化や改良も容易となるであろう。本研究では、イオン交換膜を用いる3つの新しい分離法について研究した。すなわち、1) ドナン透析の原理を応用し、濃度差のみを駆動力する新しい脱塩法である中和透析法と、2) 圧透析の膜として有名なモザイク膜の原理をシステムとして新たに提案するマクロモザイクセルと、3) 電解質との特異的な反応を用いて非電解質を促進輸送させる、というものである。研究の結果明らかになったことは次の通りである。

- 1) 中和透析法で得られる純水の比抵抗値は、共イオンによる漏れが大きく影響を及ぼしている。この漏れによって生じた共イオンは、酸、アルカリ室にイオン交換水を流し、イオン交換膜に吸着、除去することができるので、これによって比抵抗値を上げることができ、現在、約 $10\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ の純水が容易に得られている。水の比抵抗値が $10\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ 以上になると、二酸化炭素の混入を防ぐことが重要である。水道水より超純水を製造した場合、TOC、シリカ濃度ともに低い良質の純水が得られる。さらに、分子量の小さい親水性有機物、コロイド状シリカは中和透析法において除去可能であり、このことは本法の大きな特長と言える。
- 2) 陽イオン交換膜と陰イオン交換膜を交互に並べたモザイク膜セル内の一部を電子選択透過性膜に置き換えると電子輸送とイオン輸送がカップリングされる。系の効率を下げる要因である白金板界面の抵抗は、物質移動過程と電子移動過程とからなり、溶液濃度の増大に伴って物質移動過程に基づく界面抵抗が大きく減少する。また、多段階の酸化還元反応とすることによって効率の上昇がみられた。光酸化還元反応を組み込むことによって光エネルギーによる輸送も実現できる。
- 3) 糖類とホウ酸イオンとの錯形成反応を利用してイオン交換膜により選択的に輸送することを試みた結果、アニオン交換膜をホウ酸イオン型にすることで糖は促進輸送された。糖濃度が高くなると流束と平衡吸着量はともに増加するが、膜内のホウ酸イオンが糖により飽和されると一定の値となった。膜がホウ酸イオン型の場合、ホウ酸イオンとの反応性が強く膜に吸着し易い糖ほど膜から脱着しにくくなるため拡散速度は減少し、このために糖の種類により選択透過性が生じることが明らかになった。



## 9211 モザイク膜システムによる新しい分離法に関する研究

助成研究者：井川 学(神奈川大学 工学部)

共同研究者：大河内 博(神奈川大学)

## 1. 研究目的

イオン交換膜は、海水から食塩を製造するプロセスと食塩電解プロセス以外で使われることはあまりないが、イオン交換膜の持つ高いイオン交換特性はこの他にも多様な用途に利用し得る。イオン交換膜の用途が広がるなら膜の低廉化や改良も容易となるであろう。本研究では、イオン交換膜を用いる3つの新しい分離法について研究する。すなわち、1) ドナン透析の原理を応用し、濃度差のみを駆動力とする新しい脱塩法である中和透析法と、2) 圧透析の膜として有名なモザイク膜の原理をシステムとして新たに提案するマクロモザイクセルと、3) 電解質との特異的な反応を用いて非電解質を促進輸送させる、というものである。これらの方法はかん水の脱塩、濃縮にも有効なので、海水脱塩濃縮技術に対して貢献するところ大であろう。さらに、本法は濃度勾配のみを駆動力としているために海水の持つ高い塩濃度自体が大きなエネルギー源となり、海水の新しい利用法となる可能性を有している。

本研究は平成2年度および平成3年度の研究に引続き、陽イオン交換膜と陰イオン交換膜を交互に並べたマクロな意味でモザイクな新しい膜分離システムの検討を行なうとともに、第3年度の研究として、これまでの研究のまとめを行なった。

## 2. 1 緒言

電解質の除去、脱塩は工業的に重要なプロセスであり様々な方法があるが、イオン交換樹脂法は残存する電解質濃度が極めて小さくなるために、純水製造プロセスの最終脱塩プロセスとして重要である。しかし、イオン交換樹脂法は間欠的な再生を必要とし、再生操作に起因した樹脂による汚染も避けられない。これに対して中和透析法は、イオン交換膜を用いて中和と脱塩を同時に進行させる方法であり、非常に効率の良い脱塩システムである<sup>1,2)</sup>。すなわち、塩溶液室と酸溶液室とアルカリ溶液室とからなるセルを用い、塩溶液と酸溶液を陽イオン交換膜、塩溶液室とアルカリ溶液を陰イオン交換膜で隔て、塩溶液中の陽イオンは水素イオンと交換し、陰イオンは水酸化物イオンと交換する。

本研究においては、得られる脱塩水の純度の向上を目的とした検討を行なうとともに、水道水等の用水において多量成分でありながら従来の脱塩技術でも除去が困難なシリカ、フミン酸の膜透過挙動について検討した。またこれまでに、分子量の小さい親水性有機物

の除去が可能であることが明らかにされたことから、有機物のpKa値と除去率との関係についての検討を行なった。

## 2. 2 実験

中和透析法に用いた装置の接液部は全てテフロンであり、イオン交換膜は、炭化水素系膜では旭硝子社製セレミオンCMV(陽イオン交換膜)とAMV(陰イオン交換膜)、フッ素系膜では東ソー社製TOSFLEX IE-SF34-5(陰イオン交換膜)とDu Pont社製Nafion 117(陽イオン交換膜)を用いた。実験の前に、陰イオン交換膜は1N水酸化ナトリウム溶液に、陽イオン交換膜は1N塩酸溶液に浸漬し、それぞれOH型、H型として用いた。脱塩室の溶液はイワキ電磁定量ポンプEXにより、酸、アルカリ室の溶液はMASTERFLEXポンプにより、いずれも110~120 mL/minで循環させ、セル内の各室の厚みは0.1cm、膜面積は陽イオン交換膜、陰イオン交換膜いずれも60cm<sup>2</sup>とした。また、脱塩室溶液流路内に伝導度比抵抗計（東亜電波工業(株)製）を設置し、全ての溶液相内に純窒素のバブリングを行ないながら、脱塩室溶液の比抵抗を測定した。実験によっては一定時間おきに溶液を採取し、全有機炭素計（島津製作所(株)製TOC-5000）による有機物の測定と、誘導結合プラズマ発光分光分析装置（セイコー電子工業(株)製SPS1500）によるシリカ濃度の測定を行なった。

## 2. 3 結果と考察

超純水の理論比抵抗値は18.3MΩ・cmと言われているが、本法ではこれまで約7MΩ・cm以上の比抵抗値を持つ純水の製造は困難であった。比抵抗値は水中の電解質濃度の指標であり、純水・超純水の水質を示す指標のなかでも最も広く用いられていることから、本研究においても比抵抗値の向上は大きな課題である。

そこでまず、共イオンのもれの影響について検討した。実験は、酸、アルカリ溶液を流して比抵抗値が一定になった後にイオン交換水を流し、再び比抵抗値が頭打ちしたところで酸、アルカリ溶液ともに1、5、10mMの濃度の溶液を順に流し比抵抗値を測定した。その結果、酸、アルカリ溶液濃度を上げるほど、比抵抗値の低下が見られた。従って、共イオンの漏れにより、比抵抗値は低下するものと思われる。

用水、廃水への本法の適用を考えたとき、膜への不可逆的な吸着を起こすコロイド物質の存在は重要である。コロイド物質はイオン交換樹脂にとっても除去効率を下げる有害な物質であり、加えてイオン交換樹脂内で重合する等により、一旦吸着するとなかなか溶離されない。このため、水の精製法においてはコロイド状物質を取り除くための前処理を必要としている。そこで、シリカとフミン酸の脱塩実験を行なった。本実験で使用したシリカ溶液は、ケイ酸ナトリウム（和光純薬工業製）0.50gを水300mLに溶かし、1N HCl溶液を加えpH7に調製し、この溶液を希釈したものである。シリカは水中で陰イオンとして存在するため陰イオン交換膜を透過しアルカリ室へ移動したが、酸室への透過量は極めて少量で

あった。シリカは重合体として安定に存在するが、アルカリ性が増すと単量体の溶解度が増し、結果として重合体のシリカは解離する。本法では各イオン交換膜界面がそれぞれ酸、アルカリ側に偏っているため、酸、アルカリ溶液濃度を高めることにより重合体のシリカは陰イオン交換膜界面で解離し輸送が促進されると予測できる。そこで、酸、アルカリ溶液濃度、体積を高め、脱塩効率の高いフッ素系膜を用いて透過実験を行なった。結果を Fig. 1 に示すが、酸、アルカリ溶液濃度を高めることによりシリカの除去率が向上することが確認された。従って、イオン交換樹脂法で除去できないコロイド状シリカも本法によるなら、酸、アルカリ溶液濃度を高めることにより除去可能となった。

一方、フミン酸については、フミン酸（和光純薬工業製）0.50gを水500mLに溶かし、分画分子量1000の膜で限外ろ過したものを希釈して使用した。脱塩室中のフミン酸は酸、アルカリ両室へ透過していることが確認された。フミン酸は基本構造として芳香族環を持っている高分子有機酸（分子量600~3000）であり、カルボキシル基、カルボニル基、アミノ基などを有する。これらの官能基を持つため酸、アルカリ室に透過したものと考えられる。さらに、酸、アルカリ溶液濃度を高め、透過実験を行なったところ、フミン酸はシリカの場合とは異なって除去効率に変化は見られなかった。これはフミン酸が巨大分子であり膜内を拡散することができないことに加え、膜に対して強く吸着し、除去速度の低下をもたらしているものと考えられる。

本法を実際の系に適用するため、水道水の脱塩実験を試みた。この実験において、シリカの除去実験より酸、アルカリ溶液濃度を高めることでシリカなどの物質を除くことができること、また、酸、アルカリ溶液濃度が高い段階では共イオンの漏れにより比抵抗値の増大が得られないことから酸、アルカリ溶液ともに1、0.1、0.01Mの順で流した。この際、

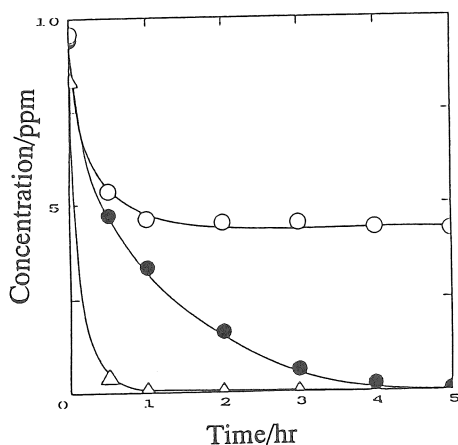


Fig. 1  $\text{SiO}_2$  concentration change with time; ○, acid and base concn. is 0.01 M; ●, acid and base concn. is 0.1 M; △, acid and base concn. is 1 M.

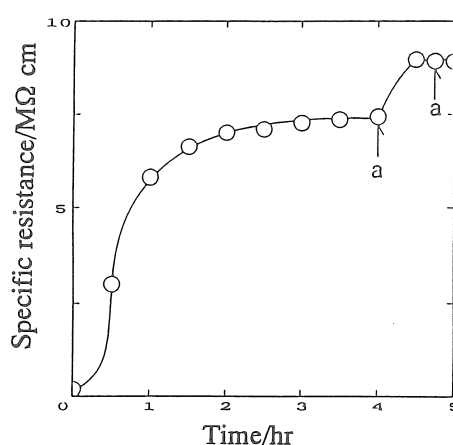


Fig. 2 Deionization of tap water; acid solution, 0.01 M HCl; base solution, 0.01 M NaOH; a, pure water was pumped to acid and base solution compartments.

使用した膜はフッ素系膜であり、水道水は0.22 $\mu$ mのメンブランフィルターによりろ過したものを用いた。また、脱塩溶液体積は、酸、アルカリ溶液濃度が1、0.1Mの段階では200mL、0.01Mの段階では100mLで行ない、酸、アルカリ溶液体積はともに全ての段階において1Lで行なった。但し、酸、アルカリ溶液濃度0.01Mの段階でのみ全系に窒素ガスバブリングを行なった。Fig. 2には、酸、アルカリ溶液濃度が0.01Mの段階における比抵抗値の経時変化を示した。0.22 $\mu$ mのメンブランフィルターでろ過した水道水の比抵抗値は8.7k $\Omega$ ·cm、TOCが7.0ppmC、シリカ濃度は23ppmであったものが、最終的には比抵抗値9.0M $\Omega$ ·cm、TOCが1.3ppmC、シリカ濃度は10ppb以下となった。このことから、本法と限外ろ過法、逆浸透法などを組み合わせることによりさらに高純度の純水が得られることが予想される。

純水や超純水には微量ではあるが様々な有機物が含まれ、その発生源は原水中に溶解している不純物のほか、純水製造装置の各種部材や配管材料などからの溶出物、増殖した細菌などであり、それぞれは微量ながら種類は多岐にわたっている。昨年度までに、分子量の小さい親水性有機物の除去が可能でありpKa値と分子量が大きくなるに従って除去速度が小さくなる傾向があることが確認されている。そこでpKaの異なるアルコール類について、分子量が比較的小さいものを選んでその除去速度を測定した。用いた有機物は、フェノール(pKa 10.0)、2,2,2-トリフルオロエタノール(pKa 12.4)、2-クロロエタノール(pKa 14.3)、エタノール(pKa 15.9)、2-プロピルアルコール(pKa 18.0)である。実験開始から1時間間の濃度変化量をpKaに対してプロットすると、Fig. 3に示すような関係が得られ、解離度の大きいものほど高い除去能を示した。なお、いずれの物質も膜への吸着を示したが、特にフェノールで顕著であった。

## 2. 4 結論

- 1) 本法における純水の比抵抗値は、共イオンによる漏れが大きく影響を及ぼしている。この漏れによって生じた共イオンは、酸、アルカリ室にイオン交換水を流し、イオン交換膜に吸着、除去することができるので、これによって比抵抗値を上げることができる。
- 2) 現在、約10M $\Omega$ ·cmの純水が容易に得られる。水の比抵抗値が10M $\Omega$ ·cm以上になると、わずかに数ppbの炭酸水素イオンにより大きな影響を受けることから、二酸化炭素の混入を防

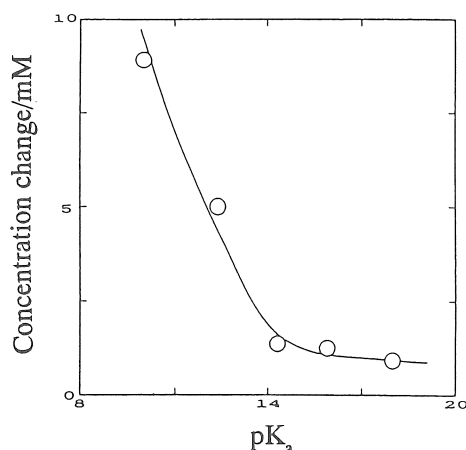


Fig. 3 Removal of organic solutes with various pK<sub>a</sub> values by neutralization dialysis; concentration change is in 1 hour after the beginning of the dialysis.

ることが重要である。

3) 水道水より超純水を製造した場合、TOC、シリカ濃度ともに低い良質の純水が得られる。

4) 分子量の小さい親水性有機物、コロイド状シリカはイオン交換樹脂法で除去が困難であるが、中和透析法においては除去が可能であり、このことは本法の大きな特長と言える。

### 3. マクロモザイクセルによるイオン輸送と電子輸送のカップリング

#### 3. 1 緒言

陽イオン交換膜あるいは陰イオン交換膜を介して塩溶液と純水を隔てると、イオン交換によって陽イオンあるいは陰イオンが膜内を拡散するが、膜の両側では電気的中性条件が崩れるために、逆向きのイオンの流れを引き起こす電位を生じてイオンの流れは停止する。

しかしSollnerによって提案されたモザイク膜<sup>3)</sup>は、一枚の膜内に多数の陽イオン交換領域と陰イオン交換領域を持っているため、陽イオン交換領域を陽イオンが透過し、陰イオン交換領域を陰イオンが透過することによって電気的中性条件が満たされ、膜を介して生じる循環電流のために塩の輸送が大きく促進される。このため、濃厚溶液と希薄溶液を隔てると一般には希薄溶液から濃厚溶液側に水が透過する浸透現象がみられるが、モザイク膜では逆に大きな塩の拡散流束とカップリングしてそれと同方向の水の輸送がみられる。また加圧下で塩溶液を透過させると、逆浸透法とは対照的に塩が透過側に濃縮透過される圧透析現象が観察される。このようにモザイク膜は、大変興味深い透過特性を有しているが、反対電荷を近接して持つため調製が困難である。そこでモザイク膜のかわりに数枚のイオン交換膜を組み合わせ、いわばマクロな意味でのモザイクな膜システムを用いて透過実験を行った<sup>4)</sup>。このシステムは、一枚の膜内で横に並んでいた陽イオン交換部と陰イオン交換部を、縦に陽イオン交換膜と陰イオン交換膜として並べ、両端を濃厚塩溶液で電気的に短絡させ循環電流を二つの膜を直角によぎる流れとして生じさせるものである。

さらに、このシステム内の陰イオン交換膜の一枚を電子選択透過性膜に置き換えると、システム内に流れる循環電流のために電子選択透過性膜の両側で酸化還元反応が生起される<sup>5)</sup>。この場合、電子選択透過性膜として白金板を用いているが、この膜の両側に酸化還元電位差があると、これを駆動力としたイオンが輸送され、イオン交換膜の両側に濃度差があると、膜電位を駆動力として電子が輸送される。さらに、一枚の膜でイオン交換領域の一部を電子選択透過性領域に変えると、生体膜と類似した新しいタイプのモザイク膜となる。このような電子輸送とイオン輸送は生体膜においても重要であり、酸化還元反応とイオン輸送がカップリングした輸送を、生体膜と同様に人工膜系において行うことは、非常に興味深いことである。

そこで本研究では、生体膜系における効率のよい電子輸送とイオン輸送を人工膜系でも

起こすために、電子輸送効率を支配している諸要因の検討を行うとともに、生体膜系と同様な多段階酸化還元反応とし、その輸送に及ぼす影響について検討した。さらにこのモザイク膜システムの応用として光エネルギーを駆動力とした電子輸送を試み、その輸送メカニズムの検討を行った。

### 3. 2 実験方法

実験で使用したセルは、厚さ3mmのシリコンゴムシートに長方形の穴を設けてこれを各室とし、各室間を膜で隔てる形でシートを重ね、それぞれの溶液をチューブポンプを用いて各室に循環させ、塩溶液で短絡させることにより系内に循環電流を発生させるというものである。用いたイオン交換膜はフッ素系陽イオン交換膜Nafion 117および東ソー社製フッ素系陰イオン交換膜IE-SF 34-5であり、電子選択透過性膜としては白金板を用いた。系を流れる循環電流値は、白金板1枚の代わりに白金板2枚を離して置いて、この間に流れる電流の測定とイオン輸送とによって確認した。なお、光エネルギーによる輸送実験では3室型セルを用い、光源として250Wキセノンランプを用いた。

### 3. 3 結果と考察

まず、カチオン交換膜と電子選択透過性膜により2室を隔てた2室型セルにおける輸送について検討したところ、I、II室のヘキサシアノ鉄(II)塩および(III)塩の混合溶液の濃度比を変えることによって生じた酸化還元電位差により電子選択透過性膜から電子が輸送され、カチオン交換膜からはカリウムイオンが電気的中性条件を満たすように輸送された。しかし、酸化還元電位差と溶液抵抗から予想される電流値に比して、観測された循環電流値はかなり小さいものであった。この低い効率は白金板界面の抵抗によると思われる、この界面抵抗を支配している要因についてこのセルを用いて検討した。I、II室のヘキサシアノ鉄(II)塩および(III)塩の混合比を1:10と10:1で一定とし、全体の塩濃度を変えて系の特性を検討した結果をFig. 4に示す。系全体のカリウム濃度の増大に伴って循環電流は直線的に増加し、溶液抵抗と界面抵抗ともに濃度の逆数におおよそ比例して減少した。しかし

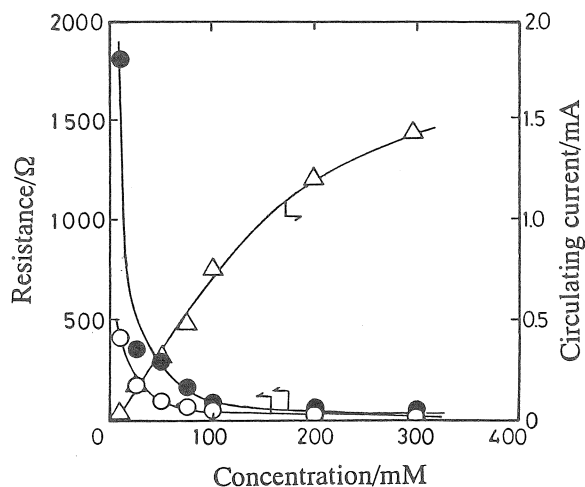


Fig. 4 Resistance and circulating current vs. potassium ion concentration; ●, surface resistance; ○, solution resistance; Δ, circulating current.



ある濃度以上になると電流値の増加の割合が減少し、界面抵抗の変化の割合が小さくなった。これは、界面抵抗が拡散過程と、溶液中の酸化還元種と白金板間の電子移動過程とからなるためであり、拡散律速の範囲では溶液濃度を上げていくと界面抵抗が大きく減少するものの、ある濃度以上では電子移動過程が律速になって濃度依存性が小さくなることによると思われる。

さらに、酸化還元反応を多段階にすることにより効率の向上が見られることから、この影響について詳細な検討を行なった。実験は3室型セルと4室型セルで比較したが、3室型セルでは、I室に硫酸セリウム(IV)、II室に硫酸カリウム、III室にチオ硫酸カリウムを加え、I、III室間の酸化還元電位差によりI、III室間で電子選択透過膜を介して電子が輸送され、それを電氣的に中和する形でI、III室からII室へイオンが輸送される。4室型セルでは、IV室にこのI、III室の中間の電位を持つヘキサシアノ鉄塩混合溶液を用いており、IV室のイオンが電子キャリアーとして働いている他は3室型セルと同様のメカニズムでイオン輸送と電子輸送が行われる。この2つのセルを用いて、I室の硫酸セリウム(IV)及び、IV室のヘキサシアノ鉄(II、III)塩混合溶液濃度の効率に及ぼす影響について検討した結果をFig. 5に示す。ここで効率とは、電位差と溶液抵抗から予想される電流値に対する実測電流の割合である。3室型では効率が低いが、これはI室の硫酸セリウム(IV)とIII室のチオ硫酸カリウムとの電位差が大きいことによると考えられ

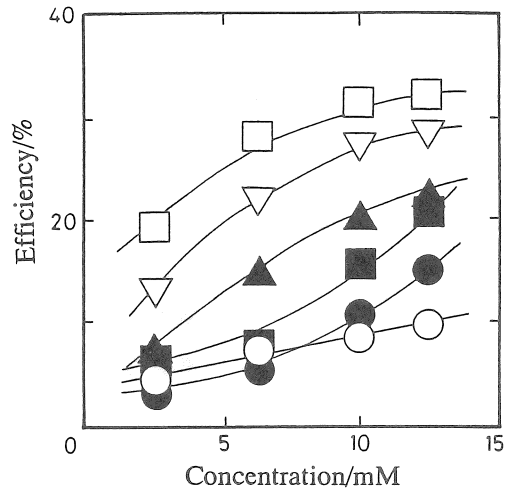


Fig. 5 Efficiency vs. cerium sulfate concentration in compartment I; ○, 3-compartment cell; concentrations in compartment IV in 4-compartment cell are 125 mM (●), 250 mM (■), 500 mM (▲), 750 mM (▽), and 1000 mM (□).

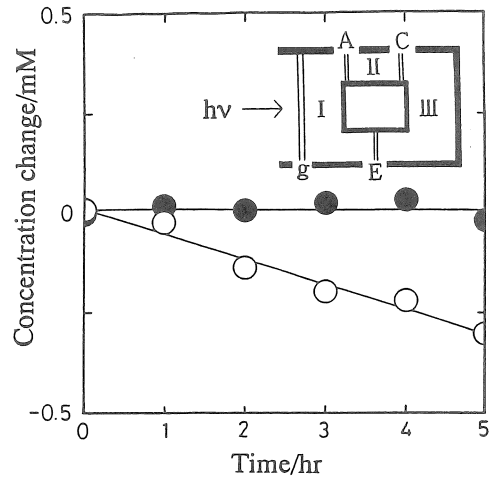


Fig. 6 Potassium ion concentration change with time; ●, under irradiation; ○, in the dark; A, anion-exchange membrane; C, cation-exchange membrane; g, quartz glass; compartment I, 10 mM EDTA + 50  $\mu$ M poflavine + 5 mM methyl viologen in 0.1 M phosphate buffer; compartment II, 5 mM potassium chloride; compartment III, 5 mM potassium hexacyanoferrate (III).

る。4室型とするとその中間の電位を持つヘキサシアノ鉄塩溶液によってI、IV室及びⅢIV室間の電位差が減少するため効率の増大が見られ、さらにIV室のヘキサシアノ鉄塩溶液濃度の上昇および硫酸セリウム(IV)濃度の上昇により効率は増大した。これはこれらの塩濃度を高くすることによって界面抵抗が減少し、反応速度が増大したことによると考えられる。

さらに光エネルギーを駆動力とした電子輸送を試みた。すでにEDTA、硫酸プロフラビン共存下で感光体のメチルピオローゲンを含む溶液に光を照射すると酸化還元反応が生起されることが知られている<sup>6)</sup>。そこでマクロモザイク膜システムにこの酸化還元反応を組み込み、光エネルギーを駆動力として透過実験を行いFig. 6に示した。このように光照射によってカリウムイオンが連続的に減少する傾向が得られ光エネルギーを駆動力として系内に循環電流を発生することが明かとなった。

### 3. 4 結論

- 1) 陽イオン交換膜と陰イオン交換膜を交互に並べたモザイク膜セル内の一部を電子選択透過性膜に置き換えると電子輸送とイオン輸送がカップリングされる。
- 2) 系の効率を下げる要因である白金板付近の界面抵抗は、物質移動過程と電子移動過程とからなり、溶液濃度の増大に伴って物質移動過程に基づく界面抵抗が大きく減少した。
- 3) 多段階の酸化還元反応とすることによって効率の上昇がみられた。
- 4) 光酸化還元反応を組み込むことによって光エネルギーによる輸送が実現できる。

## 4. 陰イオン交換膜による糖の選択的輸送

### 4. 1 緒言

人工膜による輸送の研究はこれまで、生体膜を模倣しながら発展してきたが、有機非電解質の膜輸送に関する報告はほとんどなされていない。われわれは既に、非電解質であるアルデヒドが亜硫酸水素イオンや亜硫酸イオンと反応して強酸の共役塩基であるヒドロキシアルカンスルホン酸イオン(HASA)となり、また高pH域においてはイオン化することを利用して、アルデヒドをアニオン交換膜により選択的に輸送させることができることを報告して来た<sup>7)</sup>。さらに糖も亜硫酸水素イオンと反応し、高pH域において陰イオンとなることからアルデヒドと同様にイオン交換膜を介して促進輸送される。このように、非電解質と無機イオンとの特異的な反応を利用した膜システムによって、有機物質の選択的な透過、濃縮が可能となっている。

糖類のような複数のOH基を有する有機化合物はさらに、ホウ酸、ホウ酸塩と反応して負の電荷をもつ錯体を形成することが知られている<sup>8)</sup>。そこで本研究では有機非電解質とし

て糖類を選び、糖類とホウ酸イオンとの錯形成反応を利用してイオン交換膜により選択的に輸送させ、糖類の透過機構の検討を行なった。また本研究では、イオン交換膜にホウ酸イオンを担持させ、その膜を用いて糖類の拡散透過実験及び吸着実験を行ない、流束、平衡吸着量の糖濃度依存性と様々な糖類の透過性の差異を検討した。

#### 4. 2 実験

実験は、原相溶液と受相溶液をアニオン交換膜（旭硝子社製セレミオンAMV）で隔てた2室型セルを用いて拡散透過実験を行なった。原相、受相の溶液はシリコンゴム板をくり抜いた室（膜面積 $11\text{cm}^2$ 、厚さ $1.0\text{mm}$ ）に流し、溶液はマイクロチューブポンプ（東京理化学器械、MP-3型）を用いて流量 $30\text{mL}/\text{min}$ で循環させた。また、膜はホウ酸イオン型あるいは塩化物イオン型にして透過量を測定したが、各イオン型にするために、ホウ酸イオン型にするには $0.1\text{M}$  四ほう酸ナトリウム溶液を、塩化物イオン型にするには塩化ナトリウム溶液を1時間ポンプで循環させた。この後、純水を1時間循環させ洗浄を行なった。原相溶液（種々の糖類溶液）、受相溶液（純水）はともに $100\text{mL}$ とし、透過実験は実験開始前（0分）と実験開始後30分毎に原相、受相溶液を一定量ずつ採取し、糖類の濃度をCarboPac PA1カラムを装着したイオンクロマトグラフ（Dionex社製BIO LC）を用いて測定した。

また、ホウ酸イオン型のイオン交換膜に対する糖類の吸着量の測定を以下のように行なった。最初に $0.1\text{M}$ 四ほう酸ナトリウム溶液 $300\text{mL}$ に $2.56\text{cm}^2$ のイオン交換膜を8枚浸漬し、攪拌しつつ20分間放置したのち、ホウ酸溶液を新しいものに換え、この操作を合わせて3回繰り返した。その後、純水 $300\text{mL}$ に攪拌しつつ20分間浸漬し、新しい純水に換え浸漬するという操作を合わせて3回繰り返すことによって洗浄し、最後に表面の水分を濾紙でぬぐい取った。このようにしてホウ酸イオンを担持した陰イオン交換膜（面積 $2.56\text{cm}^2$ 、厚さ $0.013\text{cm}$ ）一枚を糖溶液 $10\text{mL}$ を入れた遠沈管に入れ、振とう機（大洋科学工業社製SR-II w）を使って振とうした。振とう時間は10、20、30、60、120、180、240、300分間とし、それぞれ振とうの前後の糖濃度をイオンクロマトグラフにより測定した。

#### 4. 3 結果と考察

ホウ酸イオン型と塩化物イオン型のイオン交換膜を用いて、糖の拡散透過実験を行なった。Fig. 7に、D-グルコースの

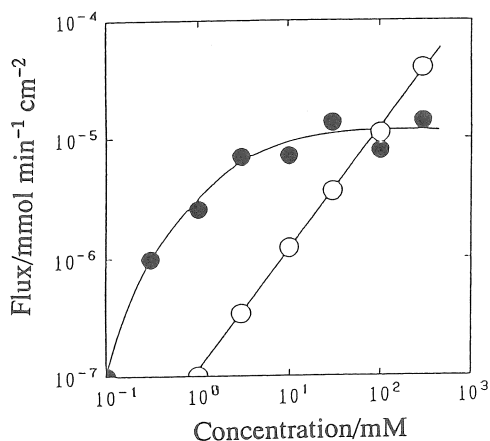


Fig. 7 Flux vs. concentration; ●, borate ion type membrane; ○, chloride ion type membrane; source phase, D-glucose solution; receiving phase, pure water.

濃度と流束の関係を示した。膜が塩化物イオン型の場合、糖は膜に担持された塩化物イオンとは反応せずに漏れとして輸送され、流束は濃度に比例している。一方、ホウ酸イオン型の膜では、糖は膜内に担持されたホウ酸イオンと反応するので、低濃度範囲では塩化物イオン型の場合よりも流束が大きくなり、促進輸送される。その透過機構として、まず糖は膜内に担持されたホウ酸イオンと反応して錯体となり、隣接した膜内交換基に担持されているホウ酸イオンと反応しながら膜内を濃度勾配に従って拡散し、最後に膜界面で糖がホウ酸イオンからはずれて受相に放出されるということが考えられる。しかし、高濃度になると流束は一定となり、塩化物イオン型の流束よりも小さくなる。これは、このような系では膜の交換基が錯体で満たされると流束は一定になるが、糖とホウ酸イオンとの錯体の拡散係数が漏れの拡散係数より小さいためにこのような結果が生じたものと考えられる。

次に、吸着実験を行ない、ホウ酸イオン型のイオン交換膜への平衡吸着量を求め、さらにこの値を膜の体積と溶液濃度で割ることによって分配比を求めた。Fig. 8にはD-グルコース濃度に対する分配比と拡散係数の関係を示した。このときの拡散係数は流束と膜の両側の濃度差から透過係数を求め、この値、膜厚、分配係数から求めている。低濃度範囲から糖は膜に飽和吸着量に近く高分配しているが、分配係数が大きいほど強い膜と溶質との相互作用のために拡散係数は小さくなっている。

ついで、ホウ酸イオン型と塩化物イオン型のイオン交換膜を用いて、原相溶液の糖類(10mM)の種類を変化させ拡散透過実験を行ない、各糖類について二つのイオン型の場合の流束比を算出した。膜が塩化物イオン型の場合、糖類は漏れとして輸送されるためその流束は分子量に依存し、同一の分子量の糖では流束はほぼ近い値をとっている。これに対し、ホウ酸イオン型の膜では各糖類とも塩

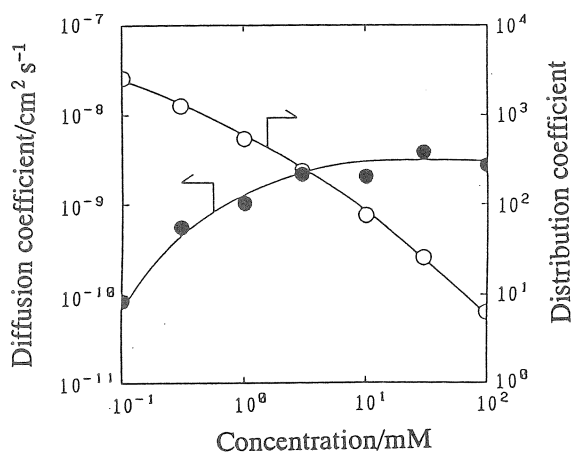


Fig. 8 Diffusion and distribution coefficients vs. concentration of D-glucose; membrane, borate ion type.

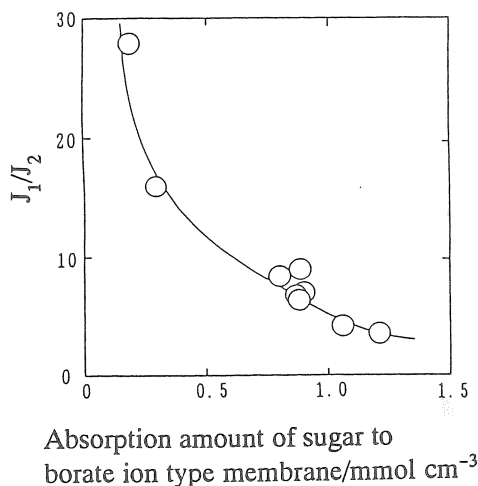


Fig. 9 Selective permeabilities of sugars;  $J_1$ , sugar flux across borate ion type membrane;  $J_2$ , sugar flux across chloride ion type membrane; source phase, 10 mM sugars; receiving phase, pure water.

化物イオン型の場合よりも流束は大きい値をとり、促進輸送された。糖類とホウ酸イオンの反応性が輸送速度を支配していると考えられるので、これを調べるために各糖類について吸着実験を行ない平衡吸着量を求めた。Fig. 9に糖類の平衡吸着量と $J_2/J_1$ の関係を示しているが、 $J_1$ 、 $J_2$ はそれぞれ塩化物イオン型、ホウ酸イオン型の流束を表わし、この比を用いることにより分子量の違いによる膜内拡散速度の違いが補正される。Fig. 9より、平衡吸着量が少ない、つまり膜に保持されたホウ酸イオンとの相互作用が弱い糖ほど $J_1/J_2$ の比は大きく、促進輸送されやすいという傾向がみられた。さらに透過実験での流束を用いて拡散係数を算出し分配比との関係を調べたところ、分配比が小さい糖ほど拡散係数が大きくなっていることが明らかとなった。

#### 4. 4 結論

本研究では、糖類とホウ酸イオンとの錯形成反応を利用してイオン交換膜により選択的に輸送することを試みた。その結果、

- 1) アニオン交換膜をホウ酸イオン型にすることで糖は低濃度範囲で促進輸送された。
- 2) 糖濃度が高くなると流束と平衡吸着量はともに増加するが、膜内のホウ酸イオンが糖により飽和されると一定の値となった。
- 3) 膜がホウ酸イオン型の場合、ホウ酸イオンとの反応性が強く膜に吸着し易い糖ほど膜から脱着しにくくなるため拡散速度は減少し、このために糖の種類により選択透過性が生じることが明らかになった。

#### 5. 今後の課題

本研究は、イオン交換膜を用いる3つの新しい分離法について研究するものであった。すなわち、1) ドナン透析の原理を応用し、濃度差のみを駆動力とする新しい脱塩法である中和透析法と、2) 圧透析の膜として有名なモザイク膜の原理をシステムとして新たに提案するマクロモザイクセルと、3) 電解質との特異的な反応を用いて非電解質をドナン透析の原理によって分離する。これらの方法は、陽イオン交換膜と陰イオン交換膜を交互に並べたモザイク膜システムは簡単な装置であるにもかかわらず、従来のモザイク膜に優るとも劣らない様々な輸送特性をもっている。さらに、濃度勾配以外に外界からエネルギーを加えることのない省エネルギーの分離法であることから、今後の新しい展開が期待される。

今後の課題としては、1)については、このシステムをイオン交換樹脂法に代わる純水製造装置として実用化するために、物質輸送を支配している要因を正確に把握して脱塩効率の向上を計るとともに実用化のための指針を作らなければならない。2)については、生体膜系で起きているような高い効率での電子とイオンの輸送を、このモザイク膜システムでも起こせるように、この系で効率を低くしている要因を検討していく。3)については、有

機物と無機イオンとの特異的な反応と膜透過を組み合わせることにより、膜による有機物の識別輸送を行なうことが可能となったことから、膜内での反応機構とその輸送に影響する要因について引き続き検討を進める。さらに、その他の系についても検討し、様々な有機物の輸送への展開を計っていかなければならない。

#### 文献

- 1) M. Igawa, K. Echizenya, T. Hayashita, M. Seno: Chem. Lett. (1986) 237
- 2) M. Igawa, K. Echizenya, T. Hayashita, M. Seno: Bull. Chem. Soc. Jpn., **60**, 381 (1987).
- 3) K. Sollner: Biochem. Z. : **244**, 370 (1932).
- 4) M. Igawa, T. Tachibana, I. Ueki, M. Tanaka, M. Seno: I&EC Fundamentals, **29**, 485 (1985)
- 5) M. Igawa, Y. Takabayashi, T. Koizumi: Bull. Chem. Soc. Jpn., **65**, 1561 (1992)
- 6) J. J. Grimalde, S. Boileau, J. M. Lehn, Nature, **265**, 229 (1977).
- 7) M. Igawa, Y. Fukushi, T. Hayashita, M. R. Hoffmann: I&EC Research, **29**, 857 (1990)
- 8) J. X. Khym, L. P. Zill, J. Am. Chem. Soc., **73**, 2339 (1951).

Manabu IGAWA and Hiroshi OKOCHI  
Faculty of Engineering, Kanagawa University

### Summary

New separation methods using mosaic membrane systems, (1) neutralization dialysis, (2) coupling of electron transport with ion transport, and (3) selective transport of non-electrolyte, were investigated and reported in this paper.

(1) Neutralization dialysis is an effective deionization method, cations are exchanged with proton across a cation-exchange membrane, anions are exchanged with hydroxide ion across an anion-exchange membrane, and the deionization and neutralization occur simultaneously in the deionization compartment. Tap water was deionized to be a pure water with a specific resistance of ca.  $10 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$  and very little silica and humic acid. Very weak acids and bases were also removed by this method.

(2) Electron transport is readily coupled to ion transport in a mosaic membrane with electron-transport regions and ion-exchange regions. Electrons and ions are transported by the driving forces of the redox potential gradient or the concentration gradient and the coupling efficiency was improved by the increase of the salt concentration and the redox chain reaction. Electrons were also transported efficiently in this system by the visual light irradiation.

(3) Organic solutes are selectively transported by the combination of a membrane transport and a specific reaction of the organic solute with an inorganic ion. Sugars were selectively transported across an anion-exchange membrane via their complex-formation reaction with borate ion to be anion complexes. The transport was facilitated across the borate ion type membrane by the high distribution of sugars to the membrane and the diffusion rates decreased with increasing attractive interaction between sugars and the borate ion.

These new methods have simple transport mechanisms using simple mosaic membrane systems with conventional ion-exchange membranes and will be applied in many fields.