

9317 海水中の微量重金属イオンを選択的に濃縮回収するアニオン交換型荷電膜の開発

助成研究者:早下 隆士(佐賀大学 理工学部)

1. 本研究では、海水中で種々の荷電形態を取る重金属塩化物錯体系に着目し、これと選択的な相互作用を示すアニオン交換型荷電膜を用いる透析法により、重金属イオンの高選択的な膜分離濃縮法の開発を目的としている。

2. まず市販のアニオン交換樹脂およびアニオン交換膜を用いて重金属塩化物錯体の吸着挙動および膜透過挙動の評価を行った。次により性能の優れたアニオン交換型荷電膜を得るために、製膜性の高い高分子材料としてポリ塩化ビニル(PVC)、酢酸セルロース(CA)、およびトリ酢酸セルロース(CTA)を選び、これに疎水性四級アミンである塩化トリオクチルアンモニウム(TOMAC)および高分子可塑剤である*o*-ニトロフェニルオクチルエーテル(NPOE)を種々の割合で混合した高分子・四級アミンハイブリッド型荷電膜を調製し、その重金属塩化物錯体に対する分離性能について調べた。

3. 本法では、重金属塩化物錯体は膜内のアニオン交換基と選択的なイオン対を形成し、膜内に取り込まれる。塩化物錯体を生成しない重金属イオンは、アニオン交換基の静電的反発によって膜内に入ることができないため、重金属イオンに対する優れた分離選択性を高分子膜に与えることができる。輸送の駆動力は、膜を介した塩化物イオンの濃度勾配である。吸着実験では、アニオン交換樹脂(Amberlite CG-400)に対してCd(II)塩化物錯体が、塩化物イオン濃度に依存して選択的イオン対吸着を示すことを確認した。市販のアニオン交換膜(Selenion AMV)を用いた重金属塩化物錯体の透析実験では、高い吸着性を示したCd(II)の選択透過が起こることを見いだした。Cd(II)は塩化物イオンの濃度勾配に基づいて透過側に濃縮されるが、同条件でCu(II)、Co(II)、Fe(III)、Ni(II)、Ga(III)、In(III)の膜透過は全く認められなかった。

より性能の優れた荷電膜を得るために、高分子・四級アミンハイブリッド型荷電膜を新たに調製した。CA、CTA、PVCとTOMACの組成を変化させ、Cd(II)塩化物錯体の透過挙動を調べた結果、どの膜も一定組成比以上でTOMAC含率の増加と共にCd(II)錯体の透過性が増加した。中でもCTAを支持体とした場合は、Cd(II)の濃縮度が透過側で17倍にも達することがわかった。CTA-TOMACのみでは安定な膜とはならないが、高分子可塑剤であるNPOEの添加により膜安定性は向上し、CTA-TOMAC-NPOE(1:2:2 wt%)膜が最も安定で、Cd(II)塩化物錯体の膜透過に対して、市販の荷電膜では見られない優れた分離濃縮性能を示すことがわかった。

9317 海水中の微量重金属イオンを選択的に濃縮回収するアニオン交換型荷電膜の開発

助成研究者: 早下 隆士(佐賀大学 理工学部)

1. 研究の目的

我々は、海水中で種々の荷電形態を取る重金属塩化物錯体系に着目し、これと選択的な相互作用を示すアニオン交換型荷電膜を用いる透析法により、海水から重金属イオンの高選択的な分離濃縮法の開発を行っている^{1,2)}。本法の分離原理をFig. 1に示すが、重金属塩化物錯体は膜内のアニオン交換基と選択的なイオン対形成反応を行い、膜内に取り込まれる。塩化物錯体を生成しない重金属イオンは、アニオン交換

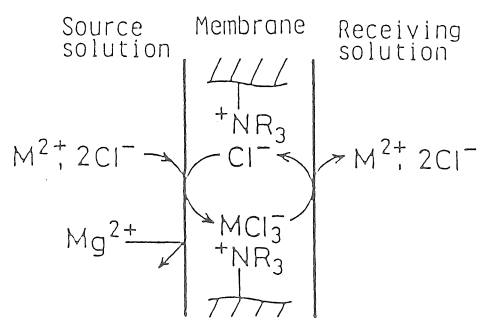


Fig. 1. Permeation Mechanism of Metal Chloride Complexes through Anion-exchange Membrane.

基の静電的反発によって膜内に入ることができないため、重金属イオンに対する優れた分離選択性を高分子膜に与えることができる。輸送の駆動力は、膜を介した塩化物イオンの濃度勾配である。従って本法は、海水中に多量に存在する塩化物イオン（海水中には、通常0.5M程度の塩化物イオンが存在している）を利用することにより、海水中より微量重金属イオンを連続的に濃縮回収できる膜プロセスとして期待できる。

本法ではFig. 1に示した輸送サイクルで金属イオンの分離を行うので、(1)金属イオンに対して膜が有するイオン交換容量以上の回収を連続的に行える、(2)塩化物イオンの濃度勾配を金属イオン輸送の駆動力とすることができるという特色を持つ。この点において、溶媒抽出法やイオン交換樹脂法などの従来型の分離法よりも優れている。同様な膜分離法に、溶媒抽出法の原理を利用した液体膜法があるが、液体膜の不安定性および毒性が実用化の大きな問題となっている。これに対して本法は非常に安定な分離システムであるので、実用化の可能性が極めて高い。カチオン交換型荷電膜による金属イオンの濃縮分離法にドナン透析法があるが、金属イオン間の分離選択性は非常に小さい³⁾。本法は、重金属塩化物錯体とアニオン交換基の選択的なイオン対形成反応を利用することにより液体膜に匹敵する分離選択性を実現している²⁾。これは、高分子膜が金属イオンに対して実用レベルで

の分離選択性を示した初めての例と言える。

2. 研究方法

本研究では、まず市販のアニオン交換樹脂およびアニオン交換膜を用いて重金属塩化物錯体の吸着挙動および膜透過挙動の評価を行った。次により性能の優れたアニオン交換型荷電膜を得るために、製膜性の高い高分子材料としてポリ塩化ビニル(PVC)、酢酸セルロース(CA)、およびトリ酢酸セルロース(CTA)を選び、これに疎水性四級アミンである塩化トリオクチルアンモニウム(TOMAC)を種々の割合で混合した高分子・四級アミンハイブリッド型荷電膜を調製し、その重金属塩化物錯体に対する分離機能について調べた。

2.1 吸着実験

吸着実験は、共栓付き試験管に1.0mM重金属イオンを含むMgCl₂溶液10mL(pH 1.7)およびCl⁻型アニオン交換樹脂(Amberlite CG-400)0.1gを加え、12時間振とうし、振とう前後の水相中の重金属イオンの濃度変化から式(1)を用いて吸着率(S)、式(2)を用いて分配比(D)を求める方法で行った。なお金属イオン濃度は、原子吸光光度計(島津AA-630-02)を用いて測定した。

$$S(\%) = 100([M^{2+}]_i - [M^{2+}]_f) / [M^{2+}]_i \quad (1)$$

$$D(\text{cm}^3/\text{g}) = ([M^{2+}]_i - [M^{2+}]_f)V_w / [M^{2+}]_f V_m \quad (2)$$

$[M^{2+}]_i$:初期金属イオン濃度, $[M^{2+}]_f$:平衡後金属イオン濃度, V_w :水相体積(cm^3)

V_m :樹脂重量(g)

2.2 透過実験

拡散透析実験は、シリンジ型の透析セル(有効膜面積 0.79 cm^2)を用い、原相側に0.1mM重金属イオンを含む塩化マグネシウム溶液(100mLもしくは250mL)、受相に純水5mLを加え、両相をマグネチックスターラーおよびマイクロチューブポンプで攪拌し、原相および受相の重金属イオン濃度の経時変化および濃縮度(EF)を測定する手法で行った。濃縮度の定義を式(3)に示す。これらの実験は、30°Cの恒温槽中で行った。

$$\text{濃縮度(EF)} = (\text{受相金属イオン濃度}) / (\text{初期原相金属イオン濃度}) \quad (3)$$

2.3 高分子・四級アミンハイブリッド型荷電膜の調製

高分子・四級アミンハイブリッド型荷電膜は、高分子支持体0.2gと、塩化トリオクチルメチルアンモニウム(TOMAC)0.0~1.0gをクロロホルムもしくはTHFに溶解させた後、こ

の溶液をガラス板上にキャストし、室温で2時間風乾した後、冷水に一昼夜浸漬することにより得た。

3. 研究結果および考察

いくつかの重金属イオンは、式(4)で示されるように、過剰の塩化物イオン(Cl⁻)存在下で、様々な形態の塩化物錯体を生成する⁴⁾。

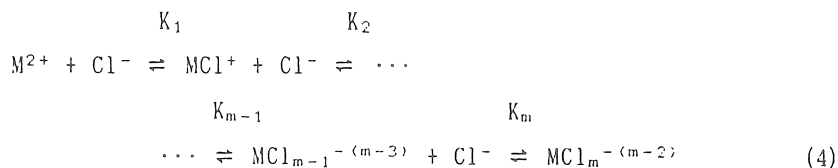


Table 1に重金属イオンと塩化物イオンの逐次安定度定数(K_m)を示す。Cd(II), Pb(II), Hg(II)などの有害金属イオンが、他金属に比べ高い錯形成能を有することがわかる。これらの錯体は、例えば四級アンモニウム塩を含む有機溶媒中に選択的に抽出される⁵⁾。これはアニオン性の重金属塩化物錯体が、四級アンモニウムカチオンと疎水性の高いイオン対を作ることによって、有機溶媒中に可溶化するためである。同様に、重金属塩化物錯体は、四級アミンを官能基とするアニオン交換樹脂にもイオン対吸着することが知られている。本研究では、この選択吸着挙動を、膜分離の認識手段に利用するものである。

Table 1 Successive Stability Constants of Metal Chloride Complexes

Metal Ion	Successive Stability Constants					(Media)
	log K ₁	log K ₂	log K ₃	log K ₄	log K ₅	
Ag(I)	3.04	2.00	0.00	0.26		
Cd(II)	1.58	0.65	0.12			(3M NaClO ₄)
Cr(III)	0.60	-0.71				
Cu(II)	0.08					
Fe(III)	0.66					(1M HClO ₄)
Hg(II)	6.74	6.48	0.95	1.05		(0.5M NaClO ₄)
Ni(II)	-0.25	0.20				(3M NaClO ₄)
Pb(II)	1.23	0.53	0.39	-0.57	-0.28	(4M NaClO ₄)
Zn(II)	-0.49	0.59	0.09			(2M NaClO ₄)

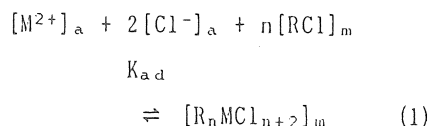
3. 1 高分子アニオン交換膜の重金属塩化物錯体分離機能

3. 1. 2 吸着挙動

アニオン交換樹脂に対する重金属イオンの吸着量に及ぼす水相中の塩化物イオン濃度の

影響をFig. 2に示す. いずれの重金属イオンも塩化物イオン濃度の増加と共に吸着量が増加することがわかる. これは塩化物イオン濃度の増加に伴い, 重金属イオンが高次の塩化物錯体を形成し, 樹脂内にアニオン交換型の吸着で取り込まれることを示している.

水相中の重金属イオンと塩化物イオンが膜中のアニオン交換基 (R^+) とイオン対を形成してアニオン交換樹脂と同じ環境の膜内に取り込まれる機構を考えると, 平衡は式(1)のように示される.



式(1)より式(2)が導かれる.

$$\log \beta D = 2 \log [Cl^-]_a + n \log [RCl]_m + \log K_{ad} \quad (2)$$

ここで添え字aは水相, mは膜相を示す. Dは重金属イオンの分配比, β は塩化物イオン濃度に依存する係数であり, それぞれ式(3), (4)で示される. β_1 は重金属塩化物錯体の全生成定数である.

$$D = [R_nMCl_{n+2}]_m / \sum [MCl_i]_a \quad (3)$$

$$\beta = 1 + \sum \beta_i [Cl^-]_a^i \quad (4)$$

式(2)に基づいて $\log \beta D$ と $\log [Cl^-]_a$ を

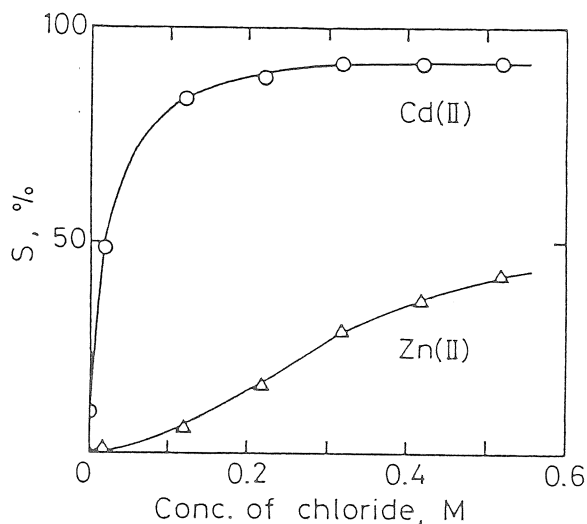


Fig. 2. Effect of Chloride Concentration on Metal Sorption.

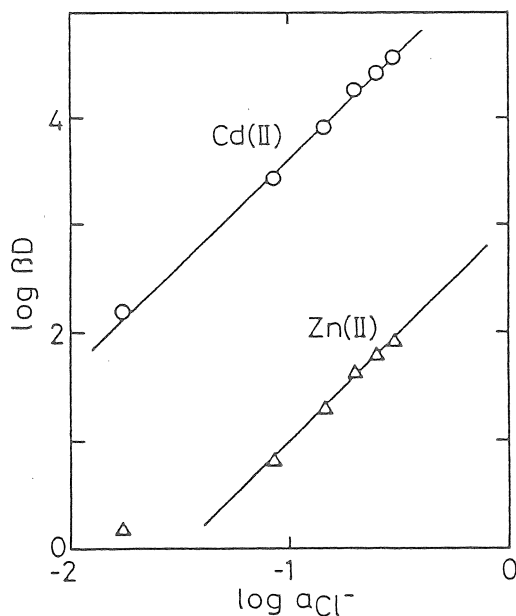


Fig. 3. Sorption of Metal Chloride Complexes as a Function of Chloride Activities in Solution.

プロットすると、いずれの重金属イオンの吸着においても傾き2の直線関係が得られた (Fig. 3)。従って式 (1) に示す平衡で吸着が実際に起きていることが推定できる。

3. 1. 2 膜透過挙動

重金属塩化物錯体のアニオン交換樹脂膜への特異的吸着挙動を利用した膜分離について考えてみる。重金属塩化物錯体と膜中のアニオン交換サイトで1:1のイオン対が形成されると考えた場合の透過機構をFig. 1に示した。重金属イオンが塩化物錯体の形で選択的に膜中に取り込まれ、受相側へ放出される。膜は重金属イオンと塩化物イオンに対してのみ透過性を示すので、 dn モルの M^{2+} と $2dn$ モルの Cl^- が原相から受相に移動したとすると、系の自由エネルギー変化 dG は、式 (5) で示される。平衡条件では、 $(dG)_{P,T}=0$ であるから、式 (6) で示されるドナン平衡が成立する。ここで添え字 s と r は、それぞれ原相および受相を示す。

$$dG = RT\{dn \ln([M^{2+}]_s/[M^{2+}]_r) + 2dn \ln([Cl^-]_s/[Cl^-]_r)\} \quad (5)$$

$$[M^{2+}]_s [Cl^-]_s^2 = [M^{2+}]_r [Cl^-]_r^2 \quad (6)$$

この式は、塩化物イオンの大きな濃度勾配を利用すれば、重金属イオンをほぼ完全に透過側に輸送できることを示している。原相と受相の体積比を大きくすれば、重金属イオンを選択的に受相側に濃縮することが可能である。

原相に添加した塩化物イオン濃度と受相中の40時間後の重金属イオンの濃縮度との関係をFig. 4に示す。濃縮度が1よりも大きい場合に、金属イオンは受相側で濃縮されたことになる。期待通り、0.2M以上の塩化物イオンを原相側に添加することにより、樹脂に高い吸着性を示したCd(II)塩化物錯体を、効率よ

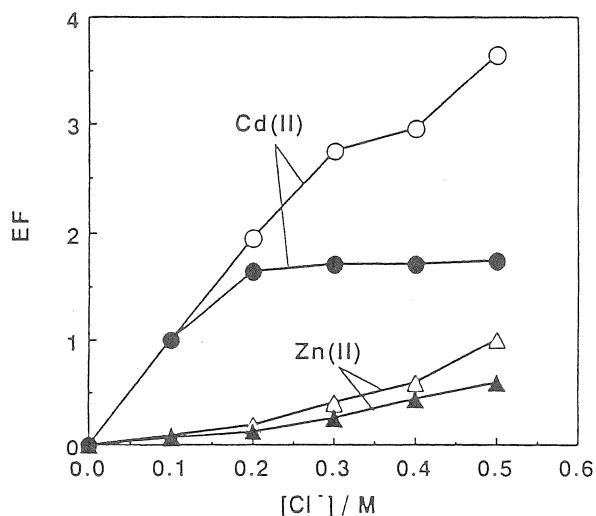


Fig. 4. Permeation Behavior of Metal Chloride Complexes through Anion-exchange Membrane: Source phase, 97 mL of $MgCl_2$ or KCl solution (pH 2.7) containing 0.1 mM Cd(II) and Zn(II); Receiving phase, 5 mL of pure water; (○, △) $MgCl_2$, (●, ▲) KCl .

く受相側に濃縮できることがわかった。Zn(II)塩化物錯体の膜透過性が低いのは、膜へのZn(II)の吸着性が低いためである。また式(6)は、原相塩化物イオン濃度の増加と共に、濃縮度も増加することを示している。しかしながら原相添加塩濃度をあまり高くすると、膜荷電と共通荷電のイオンに対する反発が減少するため、添加塩の漏出も増大する。受相側の塩化物イオン濃度が増加すると錯体の膜内からの脱着が抑制されるため、逆に濃縮度が低くなることが予想される。実際にMgCl₂塩よりも漏出性が高いと考えられるKCl塩添加系での結果もFig. 4に示した。明らかにKCl添加系では、MgCl₂添加系に比べ錯体の輸送効率が悪く、塩化物イオン濃度の増加と共に、濃縮度も頭打ちとなることがわかった。これらの結果は、より添加塩の漏出を抑えることのできる膜の開発が必要であることを示している。また本実験系では、Cu(II)、Co(II)、Fe(III)、Ni(II)、Ga(III)、In(III)の膜透過は全く認められず、Cd(II)錯体に対し選択的な膜分離濃縮が可能であるが、輸送速度が極めて遅いという問題が残った。これを解決するには、膜厚や荷電密度、膜内極性環境などを変えて調べる必要があり、市販のアニオン交換樹脂膜に変わる新たな荷電膜の開発が必要となった。

3. 3 高分子ハイブリッド型荷電膜の開発と金属イオンの透過挙動

3. 3. 1 高分子・四級アミンハイブリッド型荷電膜

有機溶媒中に疎水性の四級アミンを加えた液体膜では、金属塩化物錯体に対し高い選択透過性を持ち、また添加塩の漏出の少ない膜を得ることができるが⁶⁾、根本的に系が不安定であるという問題がある。一方、高分子膜は極めて安定であるが、高い流束を得にくい欠点があった。そこで本研究では、液体膜と高分子膜の両方の機能を併せ持つ高分子・四級アミンハイブリッド型荷電膜の開発を行った。この膜は、Fig. 5に示すように製膜性の高い高分子マトリッ

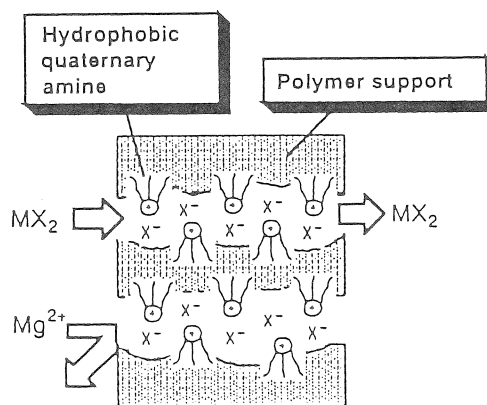


Fig. 5. Structure of Hybridized Cationic Polymer Membrane.

クス中に疎水性の四級アミンを固定化した荷電膜で、市販のアニオン交換型荷電膜と同等の機能発現が期待できる。市販のイオン交換膜では実験室レベルでのイオン交換容量や膜厚の制御が困難であるが、この膜では膜厚や荷電密度を容易にコントロールできるため、性能の優れた荷電膜の設計が可能である。疎水性四級アミンとして塩化トリオクチルメチ

ルアンモニウム (TOMAC), 高分子支持体にポリ塩化ビニル (PVC), 酢酸セルロース (CA) およびトリ酢酸セルロース (CTA), 膜安定化剤としてo-ニトロフェニルオクチルエーテル (NPOE) を選び, その組み合わせと性能について検討を行った.

3. 3. 2 膜組成の影響

Fig. 6は, Cd(II)塩化物錯体単一系の膜透過に及ぼす膜組成の影響を示した図である. 縦軸は48時間後の濃縮度, 横軸に高分子単位グラム当たりのTOMACのモル数でプロットしている. PVC, CAを膜マトリックスとした場合は, あまり安定な膜は得られず, $MgCl_2$ 塩の漏れが生じ, 高い濃縮度は得られない. 一方, CTA系では, TOMAC濃度7.5mmol/g (TOMAC含量 75wt%) の条件において, Cd(II)の透過性が著しく増加することがわかった. このような TOMAC含量に依存した膜透過性は, 一定組成比以上で膜内にTOMACの連続相が形成されるためと考えられる. TOMAC含量が高すぎると, 膜が不安定となりCd(II)の濃縮度も減少した.

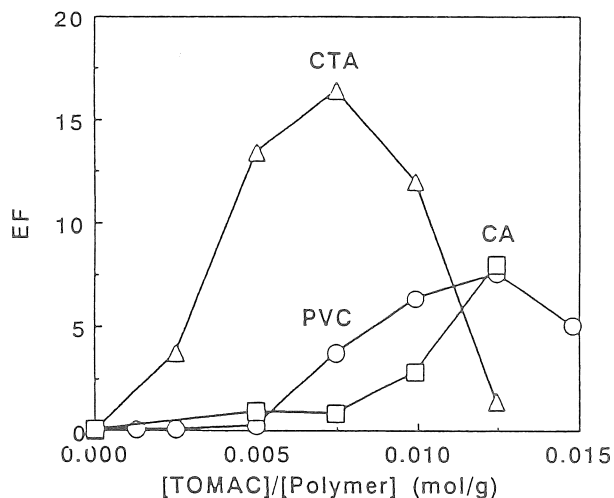


Fig. 6. Permeation of Cd(II) Chloride Complex through Polymer-TOMAC Hybridized Cationic Membrane: Source phase, 250 mL of $MgCl_2$ solution (pH 2.7) containing 0.1 mM Cd(II); Receiving phase, 5 mL of pure water.

3. 3. 3 膜性能と安定性

最も高い流速を示すCTA膜 (TOMAC含量 75wt%) に対する透過選択性を評価するために, Cd(II), Pb(II), Zn(II), Cu(II)の競争輸送実験を行った (Fig. 7a). 比較のためにFig. 7bには, 市販のアニオン交換樹脂膜セレミオンAMVを用いて同じ実験を行った結果を示す. いずれもCd(II)選択透過性を示すが, CTA膜は, 市販の膜に比べ初期

Table 2. Effect of Repeating Experiment on Membrane Stability

Run	EF after 48 h		Cd(II)/Pb(II) ^a
	Cd(II)	Pb(II)	
1	7.73	1.08	7.2
2	0.66	0.67	1.0
3	0.68	0.68	1.0

^aRatio of EF after 48 h.

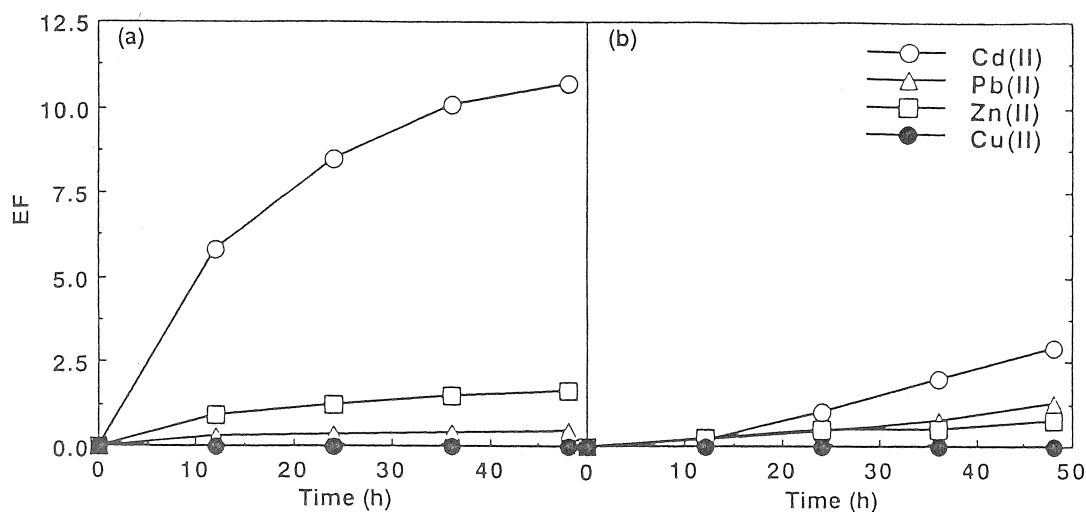


Fig. 7. Permeation of Cd(II), Pb(II), Zn(II) and Cu(II) Chloride Complexes through (a) CTA-TOMAC (1:3 wt%) membrane and (b) Selemion AMV membrane: Source phase, 250 mL of MgCl₂ solution (pH 2.7) containing 0.1 mM heavy metals ; Receiving phase, 5 mL of pure water.

流束で5倍の向上が見られ、また優れた選択透過性を有することがわかった。CTA膜の膜厚は60~70 μ mであり、AMV膜の膜厚(110~150 μ m)を考慮しても、輸送性能は明らかに向上している。

CTA-TOMACハイブリッド膜の安定性評価のために、繰り返し実験を行った。膜は、2日間の透析実験の後、純水で洗浄し1日間乾燥保存し、次の実験に供した。結果をTable 2に示すが、2回目の実験から、Cd(II)の濃縮度は著しく減少しその性能が失われていることがわかる。これは安定に保持されていると考えていたTOMACが、1回目の実験で水相に漏出したためと考えられる。

3. 3. 4 NPOEの添加効果と安定性

膜の安定化を目的として、高分子可塑剤として知られるNPOEを加えたCTA-TOMAC-NPOEの組み合わせからなる三成分系のハイブリッド膜について、これまでと同様の実験を行った。NPOEは、TOMACを安定に膜内に留める保持剤としての働きが期待できる。Table 3にTOMAC濃度一定条件下(5.0 mmol/g-CTA)でのNPOEの添加効果を示す。NPOEの添加による輸送性能の低下が心配されたが、CTAに対し重量比で2倍量まで加えても、輸送性能および透過選択性には大きな変化が見られないことがわかった。そこで、TOMACを含むCTA-NPOE(重量比1:2)膜を用いた繰り返し実験を行い、その安定性を調べた。実験結果をFig. 8に示す。繰り返し実験により性能の劣化は全く認められず、むしろ選択輸送性能が見かけ上増加した。これは各実験で膜内に残留するCd(II)の影響を受けたものであるが、その効果を差し

Table 3. Effect of NPOE Concentration on Performance of CTA-TOMAC Membrane.

No.	Composition (g)			EF after 48 h		
	CTA	TOMAC	NPOE	Cd(II)	Pb(II)	Cd(II)/Pb(II) ^a
1	1	2	0	7.45	0.68	11.0
2	1	2	1	8.30	0.78	10.6
3	1	2	2	7.50	1.02	7.4
4	1	2	3	5.10	1.14	4.5

^aRatio of EF after 48 h.

引いても（残留Cd(II)の影響を差し引いた結果を波線で示した）、安定な膜となっていることが確認できた。

4. 今後の課題

以上のように、本研究において重金属塩化物錯体と四級アミンの選択的なイオン対相互作用を利用することにより、重金属イオンの優れた膜分離システムを作り出せることが明らかとなった。特に後半で述べた高分子・四級アミンハイブリッド型の荷電膜は、液体膜に匹敵する分離選択性を示し、さらに製膜が容易であり、乾燥保存できるなど、液体膜には見られない機能も兼ね備えており、新しい機能膜として期待できる。

今後の課題は、用いる膜素材の最適化である。TOMACよりも疎水性の高い四級アミンの利用、NPOEに代わる高分子可塑剤の開発、CTA以外の高分子との組み合わせなどにより、より性能の優れた荷電膜が得られるものと思われる。このためには、金属錯体輸送におけるそれぞれの役割（膜内極性環境、イオン対形成能、膜の流動性）を詳しく調べる必要がある。四級アミンが膜内で固定キャリアとして働く場合（高分子膜）と移動性キャリアとして働く場合（液体膜）の輸送機構、輸送効率の違いも明確にしておく必要がある。

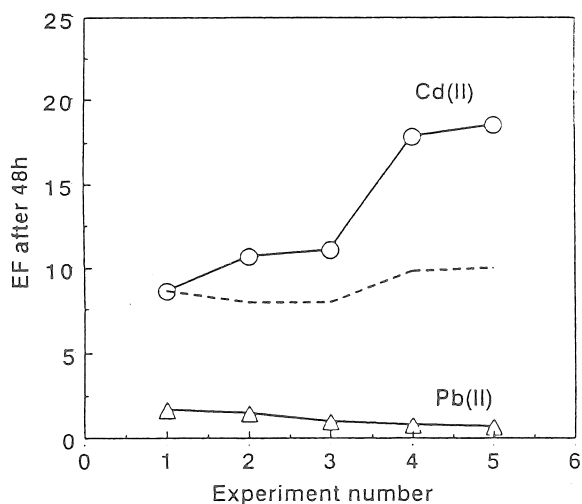


Fig. 8. Effect of Repeating Experiment on Membrane Stability: Source phase, 250 mL of $MgCl_2$ solution (pH 2.7) containing 0.1 mM Cd(II); Receiving phase, 5 mL of pure water; Membrane, CTA-TOMAC-NPOE (1:2:2 wt%).

重金属塩化物錯体に対し透過活性を示すキャリアーとして、疎水性四級アミンの他に、疎水性リン酸エステル⁷⁾やクラウンエーテル^{8,9)}の利用も考えられ、非荷電型の抽出透過膜として、これらについても研究を進める予定である。

5. 文献

- 1) 早下隆士, 塗装工学, 24(4), 130 (1989).
- 2) T. Hayashita, T. Kurosawa, S. Ohya, T. Komatsu, M. Igawa, Bull. Chem. Soc. Jpn., 63, 576 (1990).
- 3) L. G. Sillen, A. E. Martell, "Stability Constants of Metal-Ion Complexes", Chemical Society, London (1964), Section I: Inorganic Ligands.
- 4) 早下隆士, "分離・輸送機能材料", 高分子機能材料シリーズ第7巻, 高分子学会編, 共立出版, 第5章 (1992).
- 5) E. Hogteldt, "Ion-Exchange", J. A. Marinsky, Ed., Dekker, New York, 1, 139 (1966).
- 6) T. Hayashita, R. A. Bartsch, T. Kurosawa, M. Igawa, Anal. Chem., 63, 1023 (1991).
- 7) 杉浦正昭, 油化学, 41(9), 860 (1992).
- 8) T. Hayashita, H. Noguchi, H. Oka, M. Igawa, Anal. Sci., 5, 101 (1989).
- 9) T. Hayashita, H. Noguchi, H. Oka, M. Igawa, M. Takagi, J. Appl. Polym. Sci., 39, 561 (1990).

Development of Anionic Charged Membrane for Use in Selective Recovery of Trace Amounts of Heavy Metal Ions from Sea Water

Takashi Hayashita

Faculty of Science and Engineering, Department of Chemistry
Saga University

Summary

Certain heavy metal cations are known to form metal chloride complexes in the presence of a large excess of chloride ions such as sea water. These complexes can be selectively extracted into organic solvents containing liquid anion-exchangers. Similar ion-association sorption can be obtained by anion-exchange resins. In this study, the potential of these phenomena for application in membrane separation systems of toxic heavy metal ions from sea water was explored.

Sorption behavior of Cd(II) ion from chloride salt solutions into anion-exchange resin (Amberlite CG-400, Rohm&Hass Co., Ltd.) revealed that Cd(II) ion was sorbed in the form of anionic chloride complex such as CdCl_n^{2-n} . Selective sorption of Cd(II) over other heavy metal ions was observed. This system was utilized for extractive transport of metal chloride complexes through commercially available anion-exchange membrane (Selemion AMV, Asahi Glass Co. Ltd.). Under a large concentration gradient of chloride ions across a membrane, Cd(II) chloride complex was selectively enriched in the aqueous receiving phase in accordance with a preferential sorption of Cd(II) on the anion-exchange membrane. No permeation was recorded for Cu(II), Co(II), Fe(III), Ni(II), Ga(III), and In(III). Thus the present system was proved to be effective for selective recovery of Cd(II) from chloride salt solution despite of its low permeation flux.

To enhance permeation selectivity and efficiency, novel hybridized cationic polymer membranes containing trioctylmethylammonium chloride (TOMAC) as a carrier and *o*-nitrophenyloctylether (NPOE) as a plasticizer were developed. The membrane materials used were poly(vinylchloride) (PVC), cellulose acetate (CA), and cellulose triacetate (CTA). An influence of these polymers and membrane composition upon permeation selectivity and efficiency of metal chloride complexes was demonstrated. The stable and selective permeation of Cd(II) chloride complex was observed for the membrane composed of CTA/TOMAC/NPOE (1:2:2 wt%). This membrane was found to exhibit a superior separation selectivity and efficiency to the conventional anion-exchange membranes.