

9403 イオン交換膜による無機イオンの能動的な輸送による濃縮

助成研究者：浦上 忠 (関西大学 工学部)

共同研究者：宮田 隆志 (関西大学 工学部)

イオン交換膜によるイオンの濃度勾配に逆らった能動的輸送によるイオンの濃縮を目的として、本報では陽イオン交換膜によるアルカリ金属イオンの能動的輸送特性を検討し、能動的輸送の機構に考察を加え、さらにアルカリ金属イオンの選択的能動輸送についても検討した結果について報告する。

ポリスチレンスルホン酸 (P S A) とポリビニルアルコール (P V A) とから調製した P S A / P V A 陽イオン交換膜を用い、ダイヤフラム型セルの一方に K O H 水溶液を、他方に K C l と H C l の水溶液を仕込むと、K⁺イオンは塩基性側から酸性側にK⁺イオンの濃度勾配に逆らって能動的に輸送された。このK⁺イオンの能動的な輸送の輸送率はP S A / P V A 膜の熱処理時間に依存し、熱処理時間が短い時には膜が十分に緻密になっていないため、能動的に輸送されたK⁺イオンが濃度勾配に基づき逆拡散される結果、高い輸送率を示さなかった。また、塩基性側の初期p Hを一定とし、酸性側の初期p Hを変化させると初期p Hが1以下ではK⁺イオンの輸送率は90%でほぼ一定であったが、p H 1以上では輸送率の低下が認められ、膜を隔てての左右両液間のp H差がK⁺イオンの輸送に重要に関与していることが明らかとなった。一方、左右両液間のp H差を同様に電位差がK⁺イオンの能動輸送に影響していた。

陽イオン交換膜によるアルカリ金属イオンの能動輸送機構が、(1) 塩基性側での金属イオンの取り込み、(2) 酸性側からのH⁺イオンのプロトンジャンプ機構に基づく膜内でのイオン交換反応、(3) 酸性側のCl⁻イオンのドナン排除、(4) 酸性側での金属イオンの放出などの観点から考察された。

一方、K⁺-Na⁺、Li⁺-Na⁺、K⁺-Li⁺の二成分系水溶液においても各アルカリ金属イオンはそれぞれのイオンの濃度勾配に逆らって能動的に輸送された。すべての二成分系のアルカリ金属イオンの透過率は、酸性側の初期H⁺イオンの濃度の増加と共に増し、p H 1.0以下ではほぼ一定の値を示した。これらのイオンの透過率の傾向は、初期H⁺イオン濃度変化に伴うK⁺イオンの輸送率の変化の傾向に類似しており、H⁺イオン濃度の高い条件下で両アルカリ金属イオンが能動的に輸送されることが示唆された。これらアルカリ金属イオンの能動的輸送における透過性はK⁺/Na⁺>1、K⁺/Li⁺>1となり、K⁺イオンの選択輸送性が高く、またLi⁺/Na⁺<1となりNa⁺の選択輸送性の高いことがわかった。そしてP S A / P V A 膜によるアルカリ金属イオンの能動的輸送における選択性は、K⁺>Na⁺>Li⁺の順であり、膜とイオンの親和性に著しく影響されていた。

9403 イオン交換膜による無機イオンの能動的な輸送による濃縮

助成研究者：浦上 忠 (関西大学 工学部)

共同研究者：宮田 隆志 (関西大学 工学部)

1. 研究の目的

イオン交換膜は電気透析膜や電解膜として利用され、塩化ナトリウムや水酸化ナトリウムが製造されているのは衆知の通りである。イオン交換膜のイオン交換基は、多くの機能を有しているが、イオンを輸送するキャリアーとしての役割に注目される。すなわち、キャリアー固定化膜によるイオンの促進輸送や能動的輸送である。これらの輸送による物質の分離や濃縮は、流動キャリアーを含有する液膜で多くの研究がなされてきた^{1,2)}。液膜には膜からのキャリアーの脱落などの膜の安定性に問題がある。そこで、本報では膜の安定性に優れるキャリアー固定化膜として陽イオン交換膜に着目し、アルカリ金属イオンの濃度勾配に逆らった能動的輸送による濃縮を検討し、さらに能動的輸送の機構にも考察を加えることを目的とする。

2. 研究方法

2.1 陽イオン交換膜の調製

ポリスチレンスルホン酸 (P S A) の 5 w t % 水溶液とポリビニルアルコール (P V A) の 5 w t % 水溶液の所定量を混合し、この混合液をガラス板上に流延し、25℃で3時間静置、乾燥することによりP S A/P V A膜を調製した。また、イソブチレン-無水マレイン酸 (I S B N) とP V Aからの膜の場合には、I S B NをN a O H水溶液に溶解し、P V A水溶液と混合し、H₂SO₄水溶液の所定量を添加後、80℃の乾燥器中のシリコーンゴム板上に流延、成膜し、H C l水溶液に浸漬したのち、純水で洗浄し、I S B N/P V A膜を得た。

2.2 輸送実験とイオン濃度の測定

輸送実験は、攪拌機付きのダイヤフラム型のセルを用いて25℃で行った。このセルの有効膜面積は4.0cm²であった。

膜を隔てたセル内のアルカリ金属イオンの濃度は、原子吸光光度計で測定した。また、左右両セル内のCl⁻の濃度は既報³⁾の方法で測定した。左右両液間の電位差は、電位差測定装置を用いて測定した。

3. 研究結果と考察

3.1 アルカリ金属イオンの能動的輸送

Fig. 1には、PSA/PVA膜を100℃で3時間熱処理した膜を用いダイヤフラムセルの左(L)側に0.1MKOH, 右(R)側に0.1MKClと0.1MのHClを仕込んだ時の左右両側のK⁺イオン濃度の経時変化を示した。酸性のR側ではK⁺イオン濃度は増加し、塩基性のL側ではK⁺イオン濃度は減少した。

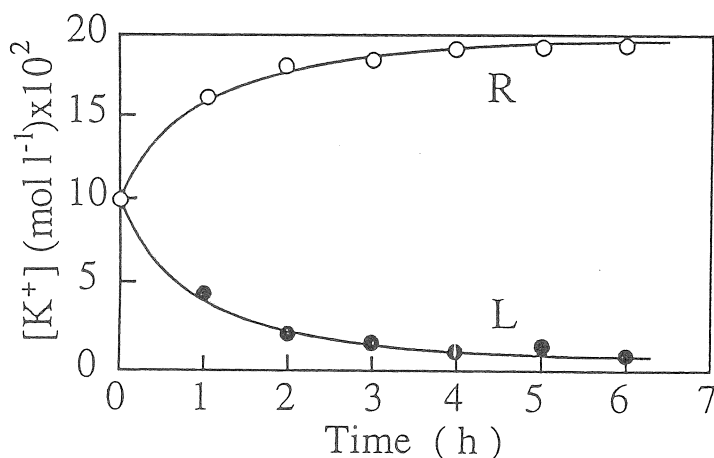


Fig.1. Change of the K⁺ ion concentration on both sides of the membrane with time.

Membrane, PSA/PVA=2/3; temperature of heat treatment, 100°C, 3h.

この結果は、L側とR側のK⁺イオンの初期濃度は同一であるので塩基性側から酸性側にK⁺イオンが濃度勾配に逆らって能動的に輸送されていることを暗示している。同じような結果は、カルボキシル基を固定キャリアーとしたISBN/PVA膜でも観察されている³⁾。

金属イオンの輸送の程度を評価するために輸送率として、式(1)が定められた。

$$\text{輸送率(\%)} = (C_{\max} - C_0) \times 100 / C_0 \quad (1)$$

ここで、C₀(mol/l)とC_{max}(mol/l)は、それぞれR側の金属イオンの初期濃度と最大濃度である。

3.2 熱処理の影響

Fig. 2には、K⁺イオンの輸送率とPSA/PVA膜の100℃での熱処理時間と

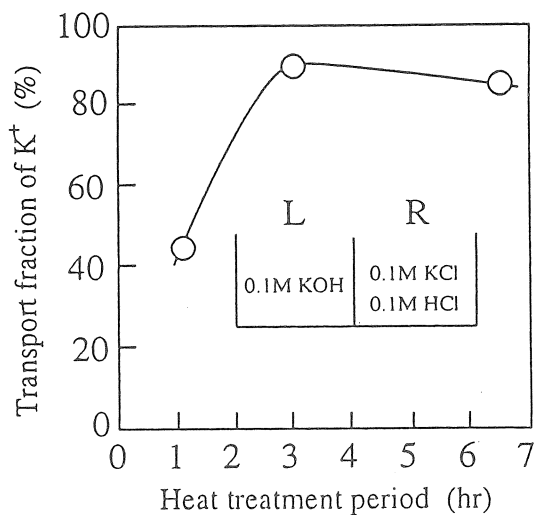


Fig.2. Effect of heat treatment period on the transport fraction of K^+ ion.
 Membrane, PSA/PVA=2/3; temperature of heat treatment, 100°C.

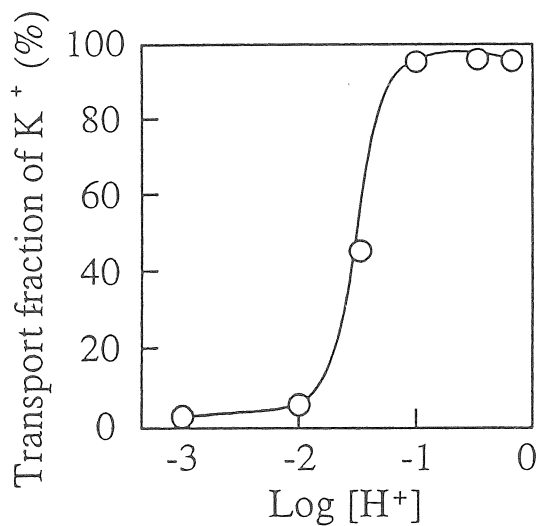


Fig.3. Transport fraction of K^+ ion plotted against the initial H^+ ion concentration on the R side.
 Membrane, PSA/PVA=2/3; conditions of heat treatment, 100°C, 3h.

関係を示した。K⁺イオンの輸送率は、熱処理時間が3時間以上では大きな変化が見られないが、1時間の熱処理に比べて高い輸送率を示している。これは、熱処理時間の短い膜では膜が十分に緻密でないため、L側からR側に能動的に輸送されたK⁺イオンが濃度勾配に基づく拡散輸送によりR側からL側に逆輸送されることに基づくと考えられる。

3.3 初期pHの影響

L側を0.1MKOH（pH1.3）とし、R側に0.1MKClをいれ、初期pHを変えた場合のK⁺イオンの輸送率をFig. 3に示した。K⁺イオンの輸送率はpH1以下では、約90%で一定であるが、pH1以上では低い輸送率となる。これらの系における左右両液のpH変化を観察すると、R側の初期pHが1以下の場合には両側共に酸性に、pH1以上では塩基性になり、これらはL側のH⁺イオンやR側のOH⁻イオンの濃度勾配による拡散により影響されていた。そして左右両液のpH差がK⁺イオンの輸送率に起因していると考えられる。

Table 1には、R側の初期pHとR側のH⁺イオンの減少量、 $\Delta[H^+]$ 、L側からR側に輸送されたK⁺イオンの量、 $\Delta[K^+]$ および $\Delta[H^+]/\Delta[K^+]$ との関係をかかげた。 $\Delta[H^+]$ および $\Delta[K^+]$ の値はR側のH⁺イオン濃度の増加と共に大きくなり、 $\Delta[H^+]/\Delta[K^+]$ の値はpH2.0以外は等しい値を示した。

Table 1 Effect of H⁺ ion concentration on $\Delta[K^+]$, $\Delta[H^+]$ and $\Delta[H^+]/\Delta[K^+]$

Log[H ⁺]	$\Delta[K^+]$ (mol l ⁻¹)x10 ³	$\Delta[H^+]$ (mol l ⁻¹)x10 ³	$\Delta[H^+]/\Delta[K^+]$
-0.2	1.70	2.90	1.7
-0.5	1.75	1.75	1.0
-1.0	1.65	1.63	1.0
-1.5	0.55	0.56	1.0
-2.0	0.15	0.16	1.1

R側からL側へのH⁺イオンが輸送される時、対イオンのCl⁻イオンのR側からL側への輸送が当然考えられる。しかしながら、このCl⁻イオンの拡散輸送量はたいへん少ない。これはドナンの膜関係に原因し、H⁺イオンはプロトンジャンプ⁴⁾機構で容易に転送されることに基づく。

本報で用いた陽イオン交換膜は、固定荷電を有しているため、膜と両液間にドナン平衡が成立する。それ故に、両液間に電位差が生じ、この電位差が金属イオンの輸送に関係すると考えられる。Fig. 4には、Fig. 3に対応する電位差の経時変化を示した。こ

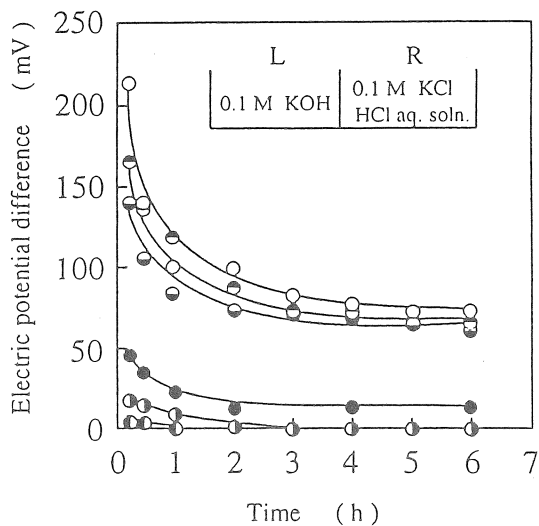


Fig.4. Changes of electric potential difference between the two sides with time initial pH on R side: ○,0.2; ◐,0.5; ◑,1.0; ◒,1.5; ◓,2.0; ◔,3.0.

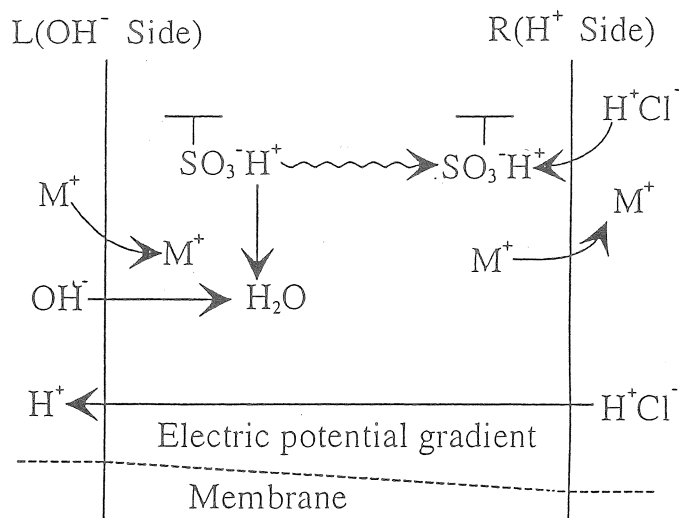


Fig.5. Tentative mechanism of transport of metal ions through a cation exchange membrane containing sulfonic acid groups.

の図から明らかなように、F i g. 3でK⁺イオンの輸送が観察されなかった初期p H 3以外の条件では電位差のあることが認められる。そして、電位差が大きい程K⁺イオンの輸送率が高いことがわかる。これらの結果は、K⁺イオンの輸送が左右両液間の電位差に著しく影響されていることを暗示している。

3.4 能動的輸送の機構

上記の結果から、スルホン酸型陽イオン交換膜によるアルカリ金属イオンの濃度勾配に逆らった能動的な輸送はF i g. 5のような機構によると考えられる。すなわち、金属イオンは塩基性側でスルホン酸基とのイオン交換反応により膜内に取り込まれる。その後、金属イオンは固定キャリアであるスルホン酸基上を転送される。一方、酸性側でのスルホン酸基の解離は塩基性側に比べたいへん低いので、酸性側での膜表面は緻密になっている。それ故に、酸性側のCl⁻イオンは膜を通して輸送され難い。しかし、H⁺イオンは上述のようにプロトンジャンプ機構により酸性側から塩基性側に容易に転送される。このH⁺イオンが膜内で-SO₃⁻M⁺を形成している領域に達すると、金属イオンM⁺はイオン交換反応により放出される。この放出された金属イオンは膜内に生起する電位勾配により酸性側に転送され、最終的には酸性側界面での金属イオンとH⁺イオンとのイオン交換反応に基づき金属イ

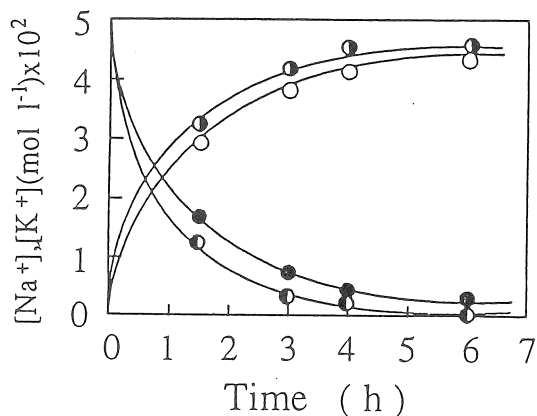


Fig.6. Changes of the Na⁺ and K⁺ ion concentrations on the two sides of the membrane with time.

Membrane, PSA/PVA ratio of 2/3 in the Na⁺-K⁺ binary system: ●, Na⁺ ion on L side; ○, Na⁺ ion on R side, ⊙, K⁺ ion on L side; ⊚, K⁺ ion on R side.

オンが酸性側に放出される。

3.5 アルカリ金属イオンの選択的能動輸送

Fig. 6にはPSA/PVA膜を用い、塩基性側の初期pH1.3, 酸性側の初期pH1でK⁺とNa⁺イオンの濃度の経時変化を示した。図より明らかなように輸送初期には、両イオン共に濃度勾配に基づく拡散輸送によりL側からR側に輸送されているが、左右の濃度が等しくなった後も両イオン共に濃度勾配に逆らって能動的に輸送されている。K⁺-Na⁺, Li⁺-Na⁺, K⁺-Li⁺の二成分系の選択輸送性を評価するために、t時間後の輸送における透過率と選択性を式(2)～(4)のように定めた。

$$\text{透過率(\%)} = ([M_1^+]_{R,t} / [M_1^+]_{L,0}) \times 100 \quad (2)$$

$$\text{透過率(\%)} = ([M_2^+]_{R,t} / [M_2^+]_{L,0}) \times 100 \quad (3)$$

$$\text{選択性} = ([M_1^+]_{R,t} / [M_1^+]_{L,0}) / ([M_2^+]_{R,t} / [M_2^+]_{L,0}) \quad (4)$$

ここで、M₁, M₂は二成分混合水溶液系での各金属イオン、R, tはt時間後のR側の濃度、L, 0はL側の初濃度である。

Table 2には、各二成分系の結果をまとめた。すべての二成分系のアルカリ金属イオンの透過率は、R側の初期H⁺イオン濃度の増加とともに増し、pH1.0以下の系ではほぼ一定である。これら透過率の傾向は、Fig. 3に示したK⁺イオンの輸送率のそれに類似している。それ故に、R側のH⁺イオンの高い条件下では二成分系の両アルカリ金属共に能動的に輸送されているといえる。

選択性K⁺/Na⁺とK⁺/Li⁺は常に1より大きい。このことは、Na⁺イオンよりK⁺イオンが、あるいはLi⁺イオンよりK⁺イオンが選択的、能動的に輸送されていることを意味する。Li⁺-Na⁺系ではLi⁺/Na⁺が1より小さく、Na⁺イオンがLi⁺イオンより優先的に能動輸送されている。上述のように、金属イオンの輸送が金属イオンの吸脱着反応に依存するならば、金属イオンの選択的輸送性はPSA/PVA膜と金属イオンとの親和性によって支配されると考えられる。そこで、Table 3に二成分混合系のPSA/PVA膜への金属イオンの吸着量をかかげた。金属イオンの吸着量の差は、二成分金属イオン系の選択性に相当していることが明らかである。すなわち、膜に選択的に吸着された金属イオンは選択的に輸送されていることがわかる。

Table 2でK⁺/Li⁺の選択性は、R側の初期H⁺イオン濃度が低いほど高くなっており、またK⁺-Na⁺やLi⁺-Na⁺の系よりも高い。これはアルカリ金属イオンの水和半径の大きさがK⁺<Na⁺<Li⁺の順であるので、K⁺イオンとLi⁺イオンの水和イオン半径の差が他の2つの二成分系の水和イオン半径差より大きいことに起因する。特に、R側初期H⁺イオン濃度が低い時には、金属イオンの輸送が濃度勾配に基づく拡散輸送に依存する程度が高くなり

Table 2 Effect of H⁺ ion concentration on the permeation fractions of alkali metal ions and the selectivities, K⁺/Na⁺, Li⁺/Na⁺, K⁺/Li⁺

Log[H ⁺]	Permeation Fraction (%)		Selectivity, K ⁺ /Na ⁺	Permeation fraction (%)		Selectivity, Li ⁺ /Na ⁺	Permeation Fraction (%)		Selectivity, K ⁺ /Li ⁺
	K ⁺	Na ⁺		Li ⁺	Na ⁺		K ⁺	Li ⁺	
-0.2	80.8	71.5	1.13	78.9	80.5	0.98	78.2	69.8	1.12
-0.5	86.2	80.6	1.07	78.1	79.8	0.97	81.7	79.3	1.03
-1.0	90.2	83.5	1.08	76.8	81.7	0.94	86.9	80.5	1.08
-1.5	58.5	54.2	1.08	48.7	55.3	0.88	50.5	41.7	1.21
-2.0	9.0	8.1	1.11	18.4	21.4	0.86	11.7	8.2	1.43
-3.0	3.1	2.8	1.12	1.9	2.1	0.90	4.2	2.7	1.55

Table 3 Amount of metal ions adsorbed on the membrane

Solution composition*	Amount of metal ion adsorbed (mmol/g dry membrane)			
	K ⁺	Na ⁺	Li ⁺	Ca ⁺
KOH/NaOH	1.28	0.97	-	-
NaOH/LiOH	-	1.08	0.95	-
KOH/LiOH	1.08	-	0.81	-
NaCl/CaCl ₂	-	0.13	-	0.75

* 5.0×10^{-2} M aqueous solution

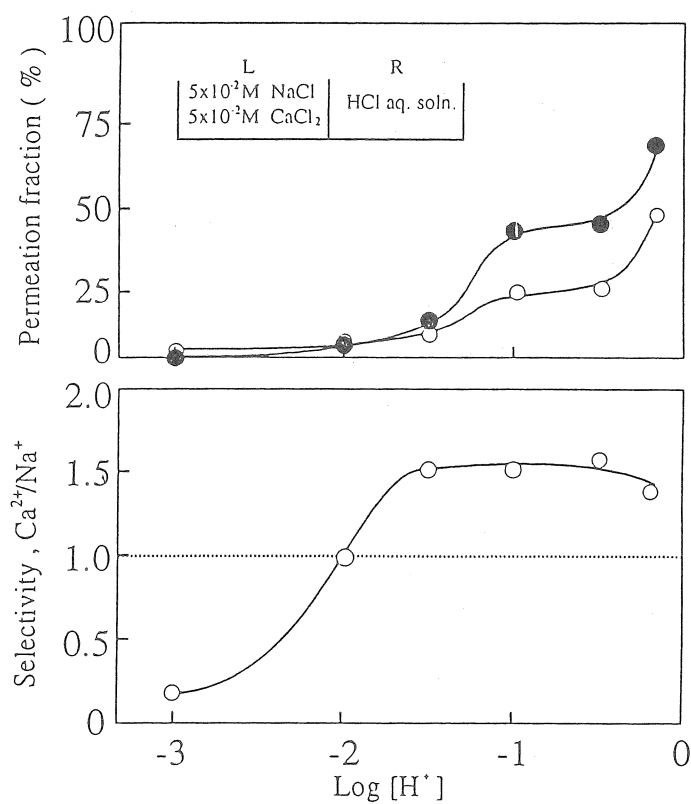


Fig.7. Effect of initial H⁺ ion concentration on R side on the permeation fraction and the selectivity, Ca²⁺/Na⁺.

、水和半径の大きいイオン程輸送されにくくなることに基づく。

P S A / P V A 膜によるアルカリ金属イオンの能動的な輸送における選択性は、 $K^+ > Na^+ > Li^+$ の順であり、この輸送の選択性は I S B N / P V A 膜のそれと同様であった。F i g. 7 には、 Ca^{2+} - Na^+ 二成分混合系での透過率と選択性を R 側の初期 H^+ イオン濃度に対してプロットした。透過率は H^+ イオン濃度の増加に伴い増加しているが、 Ca^{2+}/Na^+ の選択性は R 側の初期 pH 2.0 で逆転した。すなわち、 pH 2.0 より高い場合には Na^+ は Ca^{2+} より選択的に透過されているが、 pH 2.0 以下ではその選択性は反対となっている。T a b l e 2 に示したように吸着の選択性は $Ca^{2+} > Na^+$ となっている。しかし、初期 H^+ イオン濃度が低い条件下では金属イオンの透過は、濃度勾配による拡散に支配される。それは金属イオンの輸送の駆動力が H^+ イオンの減少と共に減少するからである。結局、 Ca^{2+} の水和イオン半径よりも小さく、P S A / P V A 膜とより弱く作用する Na^+ イオンが選択的に透過することになる上記の結果から、二成分系金属イオンの透過は、濃度勾配に基づく拡散輸送と膜の両側の pH 差による輸送に分類される。前者は金属イオンの水和半径に著しく反映、後者は輸送種と膜との親和性に主に影響されると結論づけられる。

5. 今後の課題

P S A / P V A 膜や I S B N / P V A 膜を隔てて左右両液間に pH 差を持たせたアルカリ金属イオンの濃度勾配に逆った輸送は、輸送時間の経過と共に能動輸送効率が低下し、長時間後には左右両液のアルカリ金属イオン濃度が等しくなった。このような現象を解消し、長時間にわたって能動的な輸送が高効率に行われ、また選択的能動輸送ができるような輸送条件の設定やシステムの改良が今後の課題である。

6. 文献

- 1) E. L. Cussler, *AIChE J.*, **17**, 1300 (1981).
- 2) E. M. Choy, D. F. Evans and E. L. Cussler, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 7085 (1974).
- 3) T. Uragami, S. Watanabe, R. Nakamura and M. Sugihara, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 1613 (1983).
- 4) J. D. Bernal and R. H. Fowler, *J. Chem. Phys.*, **1**, 515 (1933).

Concentration of Inorganic Ions through Ion Exchange Membranes by Active Transport

Tadashi Uragami and Takashi Miyata
Faculty of Engineering, Kansai University

Summary

For the purpose to concentrate ions by an active transport against concentration gradients of ions through ion exchange membranes, characteristics of active transport for alkaline metal ions through cation exchange membranes were studied under various conditions. Mechanism of the active transport for these ions was discussed, and a selective active transport for mixtures of alkaline metal ions also was investigated.

When one side of water-insoluble cation exchange membranes prepared by heat treating membranes (PSA/PVA) made of poly(styrenesulfonic acid) (PSA) and poly(vinyl alcohol) (PVA) was acidic and the other alkaline, alkaline metal ions were actively transported against their concentration gradients across the PSA/PVA membrane, this transport was significantly influenced by the initial H^+ ion concentration on the acidic side, and a transport fraction of alkaline metal ion in the active transport was increased with increasing H^+ ion concentration. The transport fraction also was dependent on the heat treatment period of the PSA/PVA membrane and a membrane with long heat treatment period showed high transport fraction.

The mechanism of the active transport for alkaline metal ions through the PSA/PVA membrane was discussed by viewpoints of an incorporation of ion into the cation exchange membrane on the alkaline side, ion exchange reaction in the membrane by the H^+ ion diffused due to a proton-jump mechanism from the acidic side, Donnan exclusion of Cl^- ion on the acidic side, and release of alkaline metal ion from the membrane on the acidic side.

On the other hand, in K^+-Na^+ , Li^+-Na^+ , K^+-Li^+ binary systems also, alkaline metal ions were actively transported. The selectivities in the transport of these ions were $K^+/Na^+ > 1$, $K^+/Li^+ > 1$, and $Li^+/Na^+ < 1$. The selectivity for these alkaline metal ions was explained by both a diffusive transport depended on the size of their hydrated ions and affinity between the alkaline metal ions and the carrier fixed to the PSA/PVA membrane, sulfonic acid group. Consequently, it was found the selectivity of active transport for alkaline metal ions through the PSA/PVA membrane was given by the following order: $K^+ > Na^+ > Li^+$.