9413　海水中の微量重金属イオンを濃縮分離する機能性荷電膜の開発

助成研究者：早下　隆士（佐賀大学 理工学部）
共同研究者：田端　正明（佐賀大学 理工学部）
西本　潤（佐賀大学 理工学部）

1．いくつかの重金属塩化物錯体は、四級アミンなどのアニオン交換体と選択的にイオン対を形成する。この反応を利用することにより、三酢酸セルロース、塩化トリオクチルメチルアンモニウム及びo-ニトロフェニルオクチルエーテルからなる高分子溶媒膜は重金属イオンに対し優れた分離輸送機能を示す。本研究ではこれら高分子溶媒膜の特性について詳細な検討を行ったので結果を報告する。

2．透過実験は、三室型透析セル(有効膜面積15cm²)を用い、原相に0.1mMのCd(II),Pb(II)を含む0.25M $MgCl_2$水溶液250mL、受相に錯化剤溶液または純水(10mL)を用い、膜を介した両相の金属イオン濃度の経時変化を調べる方法で行った。

3．得られた高分子溶媒膜は小さな膜面積のセルにおいてCd(II)透過選択性を示すが、膜面積を増加させるとPb(II)選択性を示すようになる。これは、膜面積の増加とともに、Cd(II)の膜内保持濃度が減少し、Cd(II)が受相側に放出されにくくなるためである。この問題を解決するために、受相錯化剤の添加効果について検討した。Fig.1は膜を介した重金属塩化物錯体の濃縮度(受相濃度/初期の原相濃度)の経時変化を示した図である。Fig.1(a)に示すように受相に純水を用いた場合は、膜面積15cm²のセルではPb(II)選択性である。一方、受相にEDTAを添加すると、Cd(II)の透過が促進されるばかりでなく、Pb(II)の透過が著しく抑制され、高いCd(II)選択性となることがわかった(Fig.1(b))。この反応を明らかにするために、受相に種々の添加塩を加え、Cd(II)及びPb(II)の透過選択性に与える影響を調べた(Table.1)。表からPb(II)の5時間後の濃縮度は硫酸イオンなどPb(II)と不溶物を形成しやすい塩の添加により減少している。従って、透過側の膜界面でこれらの不溶物塩の生成がPb(II)の透過を抑制したものと考えられる。一方Cd(II)の濃縮度は錯生成能の高いEDTAの添加系でのみ高くなっており、錯形成に基づく受相側への逆抽出が促進されることを示している。以上の結果より、受相添加塩の選択により、Pb(II)とCd(II)の透過を完全制御できることが明らかとなった。

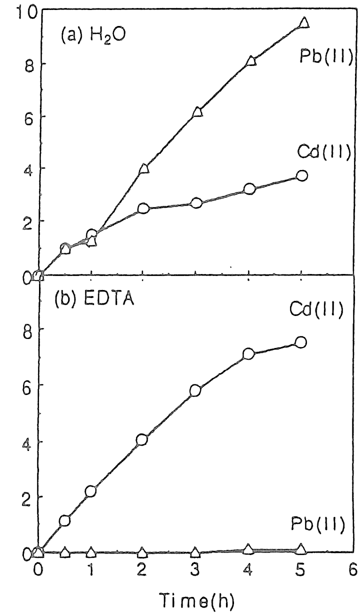


Fig.1. Permeation behavior of Cd(II) and Pb(II) chloride complexes.

Table.1 Effect of additive salts in receiving solution on permeation of Cd(II) and Pb(II) chloride complexes.[a]

Additive	EF after 5h		
	Cd(II)	Pb(II)	Cd(II)/Pb(II)
0.04M Acetate	0.8	3.7	0.22
0.02M Succinate	0.5	3.4	0.15
0.02M Sulfate	0.3	1.4	0.21
0.02M Thiosulfate	0.3	0.1	3
0.01M EDTA	7.5	0.1	75
None	3.7	9.5	0.39

[a] Source soln.: 0.25M $MgCl_2$ containing 0.1mM Pb(II) and Cd(II) (250mL).
Receiving soln.: Additive salt solution (10mL).
Membrane area, 15cm².

9413　海水中の微量重金属イオンを濃縮分離する機能性荷電膜の開発

助成研究者：早下　隆士（佐賀大学 理工学部）
共同研究者：田端　正明（佐賀大学 理工学部）
西本　　潤（佐賀大学 理工学部）

1. 研究の目的

我々は、いくつかの有害重金属イオンが、海水中など過剰の塩化物イオン存在下で選択的に塩化物錯体を形成し、膜中の四級アミンやポリエーテル官能基と特異的な相互作用を行うことを見いだしている[1-3)]。これを膜系で誘起されるドナン平衡と組み合わせることによって、透過側で目的金属イオンのみを濃縮する高選択的な膜分離システムの開発が可能である。これまでに疎水性四級アミンをキャリヤーとする液体膜および市販の高分子アニオン交換膜を用いて、重金属塩化物錯体を選択特異的に透過側で濃縮回収することに成功している[4,5)]。しかしながら、(1) 液体膜では系が不安定である、(2) 市販の高分子膜では高い流速が得られない、という問題点が残った。

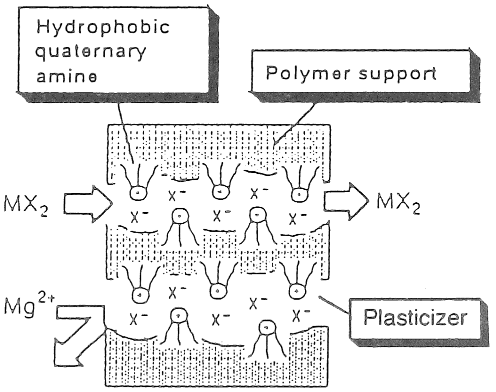


Fig. 1 Structure of polymeric plasticizer membrane

我々は昨年度より、これらの問題を解決できる全く新しい機能性荷電膜の開発を行っている[6)]。膜の基本概念をFig. 1に示すが、三酢酸セルロースを高分子支持体として用い、これに高分子可塑剤および疎水性四級アミンキャリヤーを含浸させた高分子溶媒膜である。膜組成を調整することにより安定な膜が得られ、しかも液体膜の性能を上回る重金属イオンの選択透過が見られることがわかった。本助成では、この高分子溶媒膜の基本性能と、透過選択性に影響を与える種々の要因を明らかにすることを目的として研究を行った。

2. 研究方法

本研究では、まず透過機構を明確にするために輸送式の導出を行い、市販のアニオン交換膜を用いて、重金属塩化物錯体透過の実測値と計算値の比較を行った。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、膜素材として三酢酸セルロース（CTA）、膜の可塑剤としてo-ニトロフェニルオクチルエーテル（NPOE）、およびキャリヤーとして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

高分子溶媒膜を調製し、その重金属塩化物錯体の膜分離に影響を及ぼす諸因子について調べた。

2.1　透過実験

透過実験は、小さな膜面積のセルとして、シリンジ型透析セル（有効膜面積：0.8 cm^2）および大きな膜面積のセルとして二室型もしくは三室型透析セル（有効膜面積：～32.0 cm^2）を用いて行った。原相側に0.1 mM重金属イオンを含む塩化マグネシウム溶液（250 mL）、受相に純水（5 mLもしくは10 mL）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撹拌し、原相および受相の重金属イオン濃度の経時変化を原子吸光光度法（日立 170-30）を用いて測定した。これらの実験は、30℃の恒温槽で行い、透過挙動は、初期流速（Js, mol/h cm^2）および(1)式に示す濃縮度を用いて評価した。

濃縮度（EF）＝（受相金属イオン濃度）／（初期原相金属イオン濃度）　　(1)

2.2　四級アミンキャリヤー含有高分子溶媒膜の調製

四級アミンキャリヤー含有高分子溶媒膜は、特に断らない限り、CTA 0.2 g、NPOE 0.4 gおよびTOMAC 0.4 gをクロロホルム 10 mLに溶解し、この溶液 3.0 mLをシャーレ（内径 8.4 cm）に流し込み、1日間乾燥させた後、冷水に1時間浸漬することにより調製した。得られた膜の膜厚は、45～55 μmであった。

3.　研究結果および考察

3.1　透過原理と輸送式

いくつかの重金属イオンは、式(2)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形成する[7]。

$$M^{2+} + Cl^- \underset{}{\overset{K_1}{\rightleftharpoons}} MCl^+ + Cl^- \overset{K_2}{\rightleftharpoons} \cdots$$
$$\cdots \overset{K_{m-1}}{\rightleftharpoons} MCl_{m-1}^{-(m-3)} + Cl^- \overset{K_m}{\rightleftharpoons} MCl_m^{-(m-2)} \qquad (2)$$

特にCd(II)、Pb(II)などの有害重金属イオンが他金属に比べ高い錯生成能を有するため、これらの重金属塩化物錯体は、四級アミンを含む誘起溶媒中に選択的に抽出されることが知られている。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選択的にイオン対吸着する

ことが知られている[8]。

重金属塩化物錯体のアニオン交換膜への選択吸着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. 2に示す。この系では、重金属イオンが2分子の塩化物イオンを伴って選択的に膜中に取り込まれ、受相側へ放出される。昨年度報告したように、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、(3)式に示すドナン平衡が成立するまで金属イオンの透過が起こる[9]。ここで、添字sとrは、それぞれ原相および受相を示す。

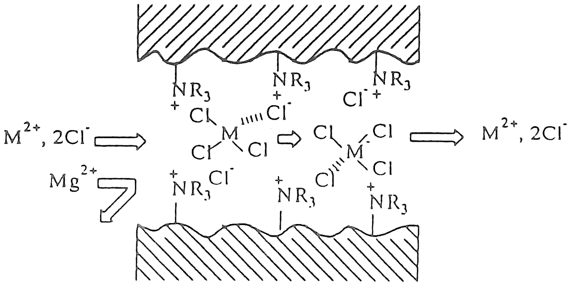


Fig. 2 Permeation mechanism of metal chloride complexes through anion-exchange membrane.

$$[M^{2+}]_s[Cl^-]_s^2 = [M^{2+}]_r[Cl^-]_r^2 \qquad (3)$$

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。

輸送速度が膜中の錯体の拡散速度で規定される場合、膜中で中性種Sが配位子と1：1錯体を形成する時の膜透過式は次式で示される。

$$Js = \frac{D_S}{d}([S]_s - [S]_r) + \frac{D_{SL}K[L_t]_m([S]_s - [S]_r)}{d(1 + K[S]_s)(1 + K[S]_r)} \qquad (4)$$

この式の第一項は、中性種Sの非担体輸送、第二項は配位子LによるSの担体輸送を示している。添字mは、膜内を示す。Dは拡散係数、dは膜厚、$[L_t]$は配位子全濃度、Kは膜へのSの抽出定数である。一般に第一項は、第二項に比べ非常に小さく、また初期流速では、$[S]_s \gg [S]_r$, $1 \gg K[S]_r$であるので、(4)式は次式に近似できる。

$$Js = \frac{D_{SL}K[L_t]_m[S]_s}{d(1 + K[S]_s)} \qquad (5)$$

本実験系では、配位子濃度は膜のイオン交換容量（$[RCl]_m$）に相当し、原相中の中性種濃度（$[MCl_2]_s$）は、重金属塩化物錯体の中性種濃度に置き換えられるので、(5)式は(6)式で示される。

$$Js = \frac{DK[RCl]_m[MCl_2]_s}{d(1 + K[MCl_2]_s)} \qquad (6)$$

抽出定数Kは、

$$K = \frac{[RMCl_3]_m}{[M^{2+}]_s[Cl^-]_s{}^2[RCl]_m} \qquad (7)$$

(2)式で示される溶液中での錯生成平衡を考慮すると、原相中のフリーの重金属イオン濃度（$[M^{2+}]_s$)は、全重金属イオン濃度（$[M_t]_s$）を用いて次式で示される。

$$[M_t]_s = [M^{2+}]_s\beta, \quad \beta = 1 + K_1[Cl^-]_s + K_1K_2[Cl^-]_s{}^2 + \cdots + K_n![Cl^-]_s{}^n \qquad (8)$$

(6)式～(8)式より、膜中のRClとMCl_2が1：1錯体を形成する場合はの重金属イオンの流速は、

$$Js = \frac{DK[RCl]_m[M_t]_s[Cl^-]_s{}^2}{d(\beta + K[M_t]_s[Cl^-]_s{}^2)} \qquad (9)$$

同様に膜中のRClとMCl_2が2：1錯体を形成する場合はの重金属イオンの流速は、次式で示される。

$$Js = \frac{DK'[RCl]_m{}^2[M_t]_s[Cl^-]_s{}^2}{d\beta\left(1 + \frac{2K'[RCl]_m[M_t]_s[Cl^-]_s{}^2}{\beta}\right)^2} \qquad (10)$$

(9), (10)式において、膜への抽出定数はバッチ試験で独立に決定できる。膜厚やイオン交換容量、金属イオン濃度、塩化物イオン濃度およびβの値は既知であるので、膜内の錯体の拡散係数が求まれば、流速を予測することができる。本研究では、膜面積32 cm^2の二室型透析セルを用い、それぞれの重金属塩化物錯体の膜透過に対する遅れ時間τを測定することによって、(11)式から膜中の拡散係数を算出した。

$$D = d^2/6\tau \qquad (11)$$

市販のアニオン交換膜（旭ガラス社製セレミオンAMV）を用いて、得られた遅れ時間、初期流速の実測値および(9)、(10)式に基づく計算値をTable 1 に示す。

塩化テトラヘプチルアンモニウム（THAC）を抽出剤とする重金属塩化物錯体の抽出実験においては、Pb(II)は、THACと1:1型の錯体、Cd(II)およびZn(II)は2:1型の錯体を形成し、クロロホルム相にイオン対抽出されることを明らかにしている[5]。Table 1において、Pb(II)塩化物錯体の膜透過では、1:1型および2:1型で算出した理論初期流速が同じ値となり、実測値との比較による透過機構の推定はできなかったが、Cd(II)およびZn(II)塩化物錯体の膜透過では、実測値は明らかに2:1型で算出した理論初期流速に近いことがわかった。これは、抽出実験から得られた機構とも一致する結果である。ただし本実験での解析は、初期流速のみに対

Table 1. Lag time and flux of metal chloride complexes through anion-exchange membrane.[a]

Metals	τ (h)	Js (mol/cm^2 h) Observed	Calcd for 1:1 complex	Calcd for 2:1 complex
Pb(II)	1.0	7.4 x10^{-8}	6.9 x10^{-8}	6.9 x10^{-8}
Cd(II)	3.8	1.0 x10^{-7}	2.4 x10^{-7}	1.2 x10^{-7}
Zn(II)	2.8	6.0 x10^{-8}	7.5 x10^{-8}	7.0 x10^{-8}

[a]Source soln.: 1.0 mM MCl_2 + 0.3 mM HCl + 0.5 M KCl (250 mL).
Receiving soln.: Pure water (25 mL). Membrane: Selemion AMV.

応できるものであり、実際の輸送系では、原相、受相、膜相でのそれぞれのイオンの濃度変化、原相から受相への添加物塩の漏れなどを考慮したより複雑な輸送式が必要となるであろう。

3.2 疎水性四級アミンをキャリヤーとする高分子溶媒膜による重金属塩化物錯体の高選択的分離濃縮

3.2.1 疎水性四級アミンをキャリヤーとする高分子溶媒膜

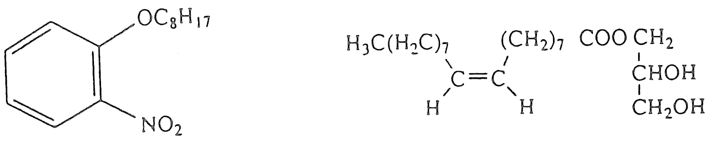
有機溶媒中に疎水性の四級アミンを加えた液体膜では、重金属塩化物錯体に対し高い選択性を持ち、また添加塩の漏出の少ない膜を得ることができるが、根本的に系が不安定であるという問題がある。一方、高分子膜は極めて安定であるが、高い流速を得にくい欠点があった。そこで本研究では、液体膜と高分子膜の両方の機能を併せ持つ全く新しい機能性荷電膜の開発を行った。Fig. 1 に示すように、製膜性の高い高分子マトリックス中に、溶媒として機能する可塑剤および重金属塩化物錯体のキャリヤーとして疎水性の四級アミンを分散させた機能性荷電膜である。前年度は、疎水性四級アミンとして塩化トリオクチルメチルアンモニウム、高分子膜マトリックスとして、ポリ塩化ビニル（PVC）、三酢酸セルロース（CTA）および酢酸セルロース（CA）、可塑剤として*o*-ニトロフェニルオクチルエーテル（NPOE）について検討したが、CTA-NPOE-TOMACを用いる系において最も優れた膜安定性と金属輸送能が現れることを示した[9]。本年度は、特に分離選択性に影響を及ぼす(1) 透析温度の効果、(2) 膜面積の効果、および (3) 受相錯化剤の効果を中心に検討を行った。

3.2.2 透析温度の効果

前年度の研究から、高分子溶媒膜組成は、CTA-NPOE-TOMACの重量比1:2:2のものが最も

優れた膜安定性を示すことを確認した。この膜は0.8 cm^2 の透析セルを用いた場合に、重金属塩化物錯体の透過に対して高いCd(II)選択性を示す。このような分離選択性は透析温度によっても影響を受けることが予想される。また、膜溶剤となる可塑剤の種類によっても、その挙動は異なってくると思われる。そこで、可塑剤としてNPOEの他に、その融点が25℃～35度にあることが知られているモノオレイン（Fig. 3）を加えた膜についても検討を行った。

透析温度を0℃から40℃まで変化させ、Cd(II)およびPb(II)の競争輸送を行った結果をFig. 4に示す。可塑剤NPOEの膜で、20℃から30℃の間で大きな選択性の向上が見られた。この温度で膜の流動性が増加し、Cd(II)錯体の輸送が促進されたものと思われる。一方可塑剤モノオレインの膜は、20℃以下で膜が無色から白色に変化したが、モノオレインの融点付近での透過挙動の変化は認められなかった。おそらくキャリヤーであるTOMAC自身が膜溶媒と



(a) *o*-Nitrophenyl octyl ether (NPOE)　　(b) Monoolein (MO)

Fig. 3 Structure of plasticizer

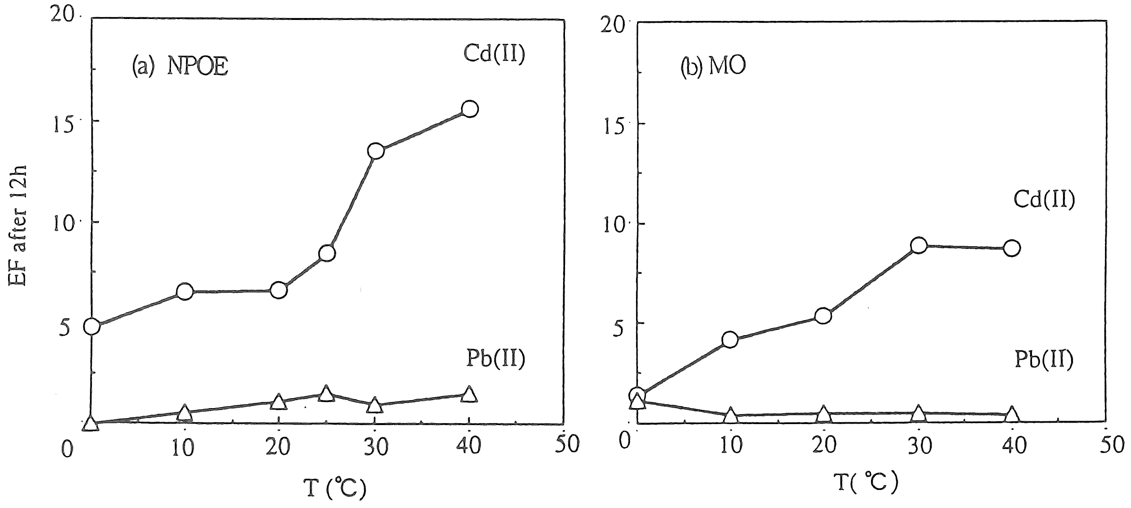


Fig. 4 Effect of temperature on permeation behavior of Cd(II) and Pb(II) chloride complexes. Source soln.: 0.25 M $MgCl_2$ soln. containing 0.1 mM Cd(II) and Pb(II) (250 mL). Receiving soln: pure water (5 mL). Membrane area: 0.8 cm^2. Membrane: (a) CTA-TOMAC-NPOE (1:2:2 wt%), (b) CTA-TOMAC-MO (1:2:2 wt%).

しても機能するためであろう。膜との相溶性に優れるNPOE膜が、明らかに高い濃縮効率および分離選択性を示すことがわかる。

3.2.3　膜面積の効果

本実験系では、セルの膜面積に依存して重金属塩化物錯体の透過選択性が著しく変化することがわかった。これは、高分子溶媒膜だけでなく、液体膜および市販のアニオン交換型高分子膜でも見られる現象である。Fig. 5aは、膜面積0.8 cm^2のシリンジ型セルを用いた場合のCd(II)およびPb(II)塩化物錯体の透過挙動を、濃縮度と透析時間の関係で示したものである。一方Fig. 5bは、三室型セルを使って、二枚の膜を挟んだ膜の両側の部屋に原相、内側の部屋に受相である純水を流し、膜面積を15 cm^2と大きくした場合の透過挙動である。膜面積の小さなセルでは、非常に高いCd(II)選択透過性を示すが、膜面積を大きくしていくと、選択透過性は、Cd(II)からPb(II)に逆転する。この現象は、次のように理解される。

いずれの系でも原相のイオン濃度および体積は同じであるので、膜面積の小さなセルでは、膜への分配性の高いCd(II)錯体の膜内濃度が非常に高くなっている。このような系では、Cd(II)錯体に配位するキャリヤーアミンの相対量が減少しており、その結果膜へのCd(II)錯体の保持力が低下し、Cd(II)錯体の受相側への脱着（膜輸送）がスムーズに起こる。一方、膜面積の大きなセルでは、Cd(II)錯体の膜内濃度は低く、Cd(II)錯体に配位するキャリヤーアミンの相対量も増加している（より安定な2:1錯体を形成する）。このような条件下では、Cd(II)錯体は膜内に強く保持されるために受相側への脱着がスムーズに起こらず、Cd(II)の膜

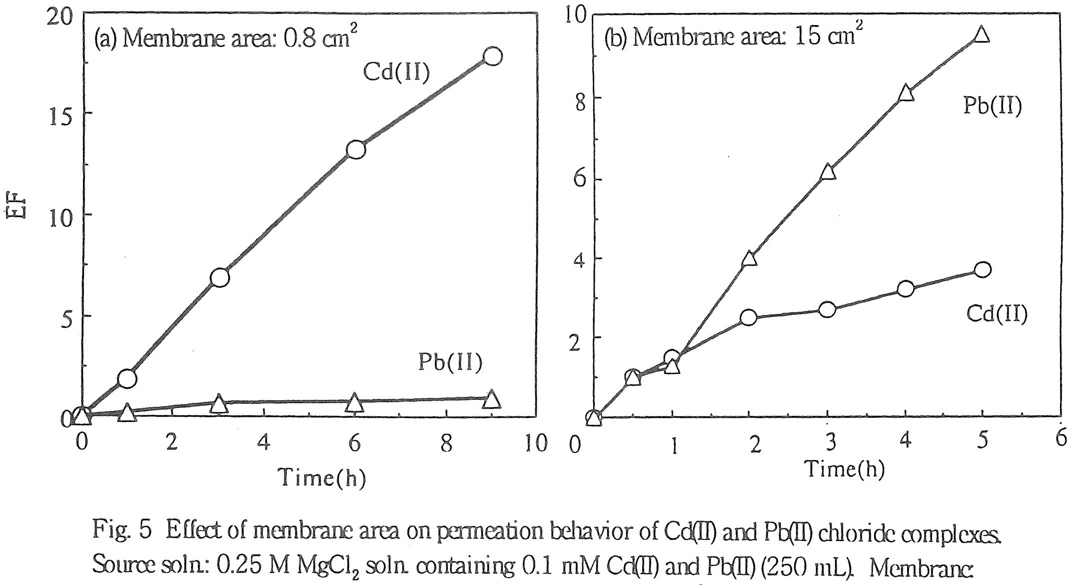


Fig. 5 Effect of membrane area on permeation behavior of Cd(II) and Pb(II) chloride complexes. Source soln.: 0.25 M $MgCl_2$ soln. containing 0.1 mM Cd(II) and Pb(II) (250 mL). Membrane: CTA-TOMAC-NPOE (1:2:2 wt%). (a) Membrane area: 0.8 cm^2, Receiving soln: pure water (5 mL). (b) Membrane area: 15 cm^2. Receiving soln: pure water (10 mL).

透過性は著しく減少する。Pb(II)の透過では、Pb(II)錯体の膜への分配性は低いために、膜面積の増加と共に膜透過性が単純に増加する。この結果、透過選択性の逆転が生ずる。事実、液体膜では、膜溶媒量が多いために、Cd(II)錯体の膜内への強い保持が見られ、Pb(II)透過選択性が得られている。必然的に、透過選択性は膜内のキャリヤーアミンの量にも大きく依存することも確認している。

3.2.4　受相錯化剤の効果

受相側界面でのCd(II)塩化物錯体の受相側への放出を促進してやれば、高いCd(II)透過選択性が期待できる。そこで、受相内へ水溶性の錯化剤であるEDTA二ナトリウム塩の添加を行い、その重金属塩化物錯体の輸送に及ぼす影響について調べた。実験は、Cd(II)塩化物錯体の強い保持が見られる膜面積15 cm^2 の三室型セルを用いて行った。受相に0.01 M EDTAを添加した場合の結果をFig. 6に示す。同じセルを用いたFig. 5bの結果に比べ、明らかにCad(II)錯体の膜透過が促進され、さらにPb(II)錯体の透過が抑制されるために、小さな膜面積のセルを用いた場合と同様な高いCd(II)選択性が得られることがわかった。この機構を明らかにするために、受相に種々の添加塩を加え、Cd(II)およびPb(II)の透過選択性に与える影響を調べた（Table 2）。表からPb(II)の5時間後の濃縮度は、硫酸イオンなどPb(II)と不溶物を形成しやすい塩の添加により減少している。従って、透過側の膜界面でこれらの不溶物塩の生成がPb(II)の透過を抑制している可能性がある。一方Cd(II)の濃縮度は、錯生成能の高いEDTAの添加系でのみ高くなっており、錯形成に基づく受相側への逆抽出が促進されていることを示している。これら受相錯化剤の効果は、まだ明確には解析できていないが、EDTAの添加によりPb(II)とCd(II)錯体の膜透過選択性を完全に制御できる点は、極めて興味深い。

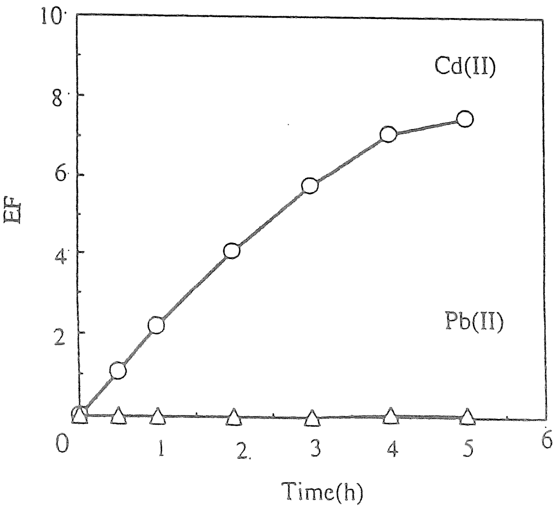


Fig. 6 Permeation behavior of Cd(II) and Pb(II) chloride complexes. Source soln.: 0.25 M $MgCl_2$ soln. containing 0.1 mM Cd(II) and Pb(II) (250 mL). Receiving soln: 0.01 M EDTA soln. (10 mL). Membrane area: 15 cm^2.

Table 2. Effect of additive salts in receiving solution on permeation of Cd(II) and Pb(II) chloride complexes.[a]

Additive salts	EF after 5 h Cd(II)	EF after 5 h Pb(II)	Cd(II)/Pb(II)
None	3.7	9.5	0.39
0.04 M Acetate	0.8	3.7	0.22
0.02 M Succinate	0.5	3.4	0.15
0.02 M Sulfate	0.3	1.4	0.21
0.02 M Thiosulfate	0.3	0.1	3
0.01 M EDTA	7.5	0.1	75

[a]Source soln.: 0.25 M $MgCl_2$ containing 0.1 mM Pb(II) and Cd(II) (250 mL). Receiving soln.: Additive salt solution (10 mL). Membrane area, 15 cm^2.

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、有害重金属であるCd(II)やPb(II)に対して優れた分離機能を示す荷電膜が得られることを明らかにした。塩化物錯体を形成させる場としては、海水を利用することができる。例えば、有明海の海水を採取し、0.45μのミリポアフィルターで処理した後に、0.1 mMのCd(II)およびPb(II)を加え、TOMAC含有高分子溶媒膜を用いて透析を行ったところ、本研究で示した実験系と同じようにCd(II)を選択的に透過側に濃縮することができた。しかしながら、輸送機構の解明には、まだ様々な問題が残っている。初期流速については近似式を導出したが、実際の分離挙動をシミュレーションするには至っておらず、さらに実用性のある輸送式の導出が必要であろう。

後半に示した高分子溶媒膜は、全く新しい型の疑似液体膜である。本研究で示したように、疎水性の四級アミンをキャリヤーとして添加すれば、機能性荷電膜として安定に機能する。これに派生した研究として我々は既に、四級アミン以外のキャリヤーとして、ポリエーテル型ジカルボン酸化合物を用いることにより、Pb(II)の選択的上り坂輸送に成功している[10]。キャリヤーの代わりに、抽出比色試薬を用いれば、安定な膜センサーを作り出すこともできる[11]。高分子溶媒膜の有する様々な可能性について、今後も検討を続けて行く予定である。

5. 文献

1) 早下隆士, 塗装工学, 24 (4), 130 (1989).
2) T. Hayashita, H. Noguchi, H. Oka, M. Igawa, *Anal. Sci.*, 5, 101 (1989).
3) T. Hayashita, H. Noguchi, H. Oka, M. Igawa, M. Takagi, *J. Appl. Polym. Sci.*, 39, 561 (1990).

4) T. Hayashita, T. Kurosawa, S. Ohya, T. Komatsu, M. Igawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 63, 576 (1990).

5) T. Hayashita, R. A. Bartsch, T. Kurosawa, M. Igawa, *Anal. Chem.*, 63, 1023 (1991).

6) 早下隆士, 平成5年度助成研究報告集 I, p.253 (1995).

7) L. G. Sillen, A. E. Martell, "*Stability Constants of Metal-Ion Complexes*", Chemical Society, London (1964), Section I: Inorganic Ligands.

8) E. Hogfeldt, "*Ion-Exchange*", J. A. Marinsky, Ed., Dekker, New York, 1, 139 (1966).

9) 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).

10) T. Hayashita, T. Fujimoto, Y. Morita, R. A. Bartsch, *Chem. Lett.*, 1994, 2385.

11) T. Hayashita, M. Kumazawa, J. C. Lee, R. A. Bartsch, *Chem. Lett.* submitted.

Development of Functional Charged Membranes for Use in Separation and Concentration of Trace Heavy Metal Ions from Sea Water

Takashi Hayashita, Jun Nishimoto, and Masaaki Tabata
Faculty of Science and Engineering, Department of Chemistry
Saga University

Summary

Certain heavy metal cations such as Pb(II) and Cd(II) can be extracted into organic solvents as anionic metal halide complexes by liquid-anion exchangers. Similar ion-association sorption can be obtained by anion-exchange polymers. The potential of these phenomena for application in heavy metal ion separation by functional charged membranes has been explored. Selective separation of Pb(II) and Cd(II) chloride complexes was performed by both liquid membrane containing liquid anion-exchanger as a mobile carrier and solid polymeric membrane containing anion-exchange site as a fixed carrier. Donnan membrane equilibrium of the system allows Pb(II) and Cd(II) chloride complexes to be concentrated in the aqueous receiving phase. The initial flux equations for metal permeation through anion-exchange membrane were derived on the basis of 1:1 and 2:1 complex formation between the anion-exchange site and metal chloride complexes. A good correlation between the observed and the calculated fluxes was obtained.

To enhance permeation selectivity and efficiency, a novel polymeric plasticizer membrane, which is composed of cellulose triacetate polymer as a membrane support, o-nitrophenyl octyl ether as a membrane plasticizer and trioctylmethylammonium chloride as a mobile carrier, has been developed. This type of membrane exhibited a superior separation selectivity and efficiency to the conventional anion-exchange membranes.

The dialysis condition through the polymeric plasticizer membrane was investigated in detail. The permeation selectivity changed from Cd(II) selectivity in the dialysis cell of a small membrane area (0.8 cm^2) to Pb(II) selectivity in that of a large membrane area (15 cm^2), which is attributed to a difference in the retention of Cd(II) chloride complex in the membrane. To reduce the retention of Cd(II) in the membrane and enhance its permeability, the addition of EDTA in the receiving phase was found to be very effective. As a result, the permeation selectivity for Cd(II) and Pb(II) chloride complexes through the charged membrane was successfully controlled.