

9702 陽イオン交換膜によるナトリウムイオンの上り坂輸送の促進

助成研究者：浦上 忠 (関西大学 工学部)

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上り坂輸送の特性と機構については、平成6年度の本財団の研究報告集に詳しく報告した。本報では、イオン交換膜による物質の濃縮、分離を効率よく行うことを目的とするその一つとして、陽イオン交換膜によるナトリウムイオンの上り坂輸送の促進を種々の条件下で検討すると同時に、陽イオン交換膜による金属イオンの上り坂輸送機構の再確認を行った結果について報告する。

陽イオン交換膜はポリスチレンスルホン酸(PSA)とポリビニルアルコール(PVA)からのPSA/PVA膜とイソブチレン-無水マレイン酸交互共重合体(ISBN)とPVAからのISBN/PVA膜を用いた。

陽イオン交換膜を隔てた左右両液の一方が塩基性に、他方が酸性に設定されるとき、左右両液の濃度勾配に逆らって上り坂輸送される金属イオンの輸送は、1)固定キャリアとなる陽イオン交換基の容量、2)陽イオン交換膜の緻密性、3)共役エネルギー源となる H^+ イオンの濃度、さらに4)酸性側pH調整試薬のアニオン種の挙動、などがたいへん重要に関与してくる。1)の固定キャリア濃度の増加は Na^+ イオンの輸送率を向上させる傾向にあるが、キャリア濃度が高くなりすぎると膜の膨潤が顕著となり、 Na^+ イオンの逆拡散により輸送率は減少した。2)の膜の緻密さを熱処理により制御すると、上り坂輸送された Na^+ イオンの逆拡散が抑えられ、輸送率が高められた。3)の H^+ イオン濃度の増加は左右両液間のpH差を長時間保持し、 Na^+ イオンの輸送率を高めた。4)のpH調整試薬として3種のハロゲン化水素を用いたとき Na^+ イオンの輸送率は $Cl^- > I^- > Br^-$ の順となり、ハロゲン化物イオンの水和半径の大きさが関係していた。この結果に基づきベンゼンスルホン酸やポリスチレンスルホン酸をpH調整試薬に用いると、 Na^+ イオンの上り坂輸送率は明らかに向上し、また輸送速度の大きな促進と上り坂輸送の時間の延長がみられた。上記の1)~4)の要因に基づく、 Na^+ イオンの上り坂輸送の促進、向上を電気化学的ポテンシャル勾配を含めた輸送機構の観点から考察を加えた。

9702 陽イオン交換膜によるナトリウムイオンの上り坂輸送の促進

助成研究者：浦上 忠 (関西大学 工学部)

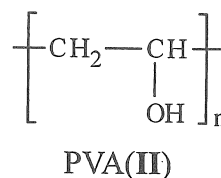
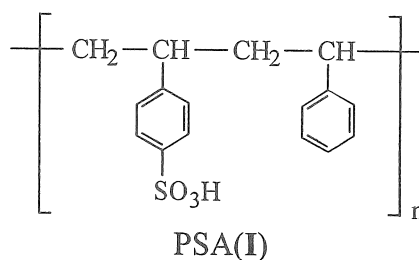
1. 研究目的

陽イオン交換膜のイオン交換基を固定キャリアーとしたアルカリ金属イオン、アミノ酸、核酸塩基の濃度勾配に逆らった上り坂輸送や、陰イオン交換膜によるハロゲン化物イオンの上り坂輸送の輸送特性や選択的上り坂輸送特性、さらにこれらの上り坂輸送の機構については、平成6,7年度の報告書に詳細に報告した^{1,2)}。本年度は、このような上り坂輸送による物質の濃縮、分離をさらに高効率におこなうことを目的として、陽イオン交換膜によるナトリウムイオンの上り坂輸送を一例に取り上げ、輸送条件を種々変化させ、上り坂輸送におけるナトリウムイオンの輸送の促進について検討した結果を報告する。

2. 研究方法

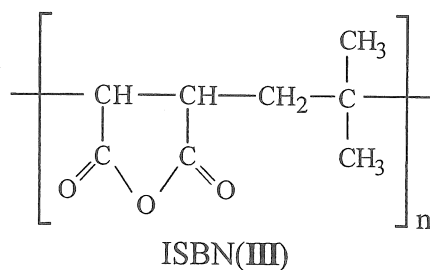
2.1 イオン交換膜の調製

ポリスチレンスルホン酸(PSA)(I)の5wt%水溶液とポリビニルアルコール(PVA)(II)の5wt%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°Cで3時間静置、乾燥することにより陽イオン交換膜としてPSA/PVA膜が調製された。また、イソブチレン-無水マレイン酸(ISBN)(III)とPVAからの陽イオン交換膜の場合には、ISBNをNaOH水溶液に溶解し、PVA水溶液と混合し、H₂SO₄水溶液の所定量を添加後、80°Cの乾燥器中のシリコンゴム板上に流延、成膜し、HCl水溶液に浸漬した後、純水で洗浄し、ISBN/PVA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(有効膜面積4.0cm²)を用いて25°Cで行った。また、左右両液のpHはpHメーターで、両液間の電位差は電位差測定装置を用いて測定した。



3. 結果および考察

3.1 上り坂輸送の促進の要因

Fig.1にはPSA/PVA膜によるNa⁺イオンの濃度勾配に逆らった上り坂輸送の一例を示した。Fig.1にみられるような上り坂輸送は、Fig.2に示すような機構で説明される。すなわち、塩基性側(B側)のM⁺イオンは、固定キャリアーである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、さらに膜中のスルホン酸基上を転送され、酸性側(A側)でH⁺イオンとの交換によりA側に放出されることによる。このM⁺イオンの上り坂輸送において、M⁺イオンの輸送を促進させる要因として、(1)M⁺イオンの上り坂輸送にあづかる固定キャリアー濃度の増大、(2)上り坂輸送によってA側に輸送されたM⁺イオンの濃度勾配に従った逆拡散を阻止するための膜構造設計、(3)M⁺イオンの上り坂輸送率に関与する左右両液間に生じる静電化学的ポテンシャル勾配の付与などが考えられる。そこで、これらの要因を変え陽イオン交換膜を用いてNa⁺イオンの上り坂輸送特性を検討した結果を以下に記述する。

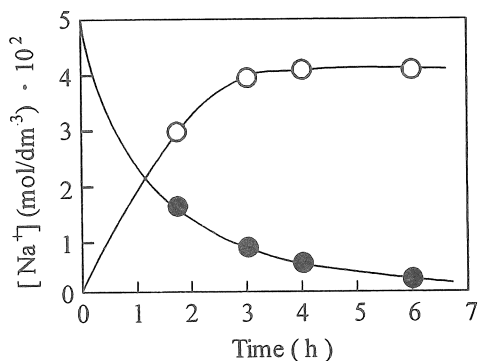


Fig.1 Up-hill transport of Na⁺ ion through a PSA/PVA membrane. B side : $5 \times 10^{-2} M$ NaOH, A side : $1 \times 10^{-1} M$ HCl

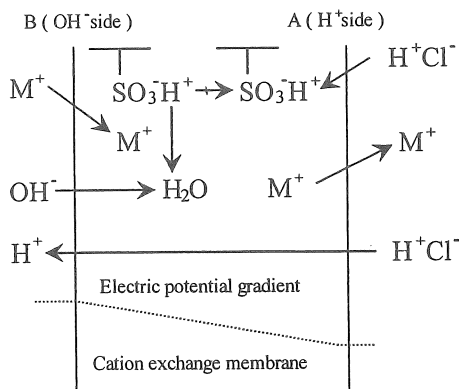


Fig.2 Mechanism of the up-hill transport of metal ion through the cation exchange membrane.

3.2 固定キャリアー濃度の影響

Fig.3には、ISBNとPVAの割合を変え、固定キャリアーであるカルボキシル基量の変化に伴うイオン交換容量の異なるISBN/PVA膜のNa⁺イオンの上り坂輸送における輸送率とその輸送率を示すときのA側のH⁺イオンとNa⁺イオンの比A_{H⁺}/A_{Na⁺}}とを示した。}

Fig.3のNa⁺イオンの輸送率は式(1)に従って求めた。

$$\text{Na}^+ \text{輸送率} (\%) = ([\text{Na}^+]_{\text{max}} - [\text{Na}^+]_0) \times 100 / [\text{Na}^+]_0 \quad (1)$$

ここで、[Na⁺]₀、[Na⁺]_{max}はそれぞれ酸性側(A側)のNa⁺イオンの初期および上り坂輸送における最大濃度である。

図から明らかなように、Na⁺イオンの輸送率はISBN/PVAが2/3で最大を示す。この最大値までのNa⁺イオンの輸送率の増加は、膜の固定キャリアーであるカルボキシル基の増加に伴いNa⁺イオンの輸送が促進されたことによる。一方、最大値からの減少は、膜中のカルボキシル基の増加により膜の親水性が増し、膜の膨潤が著しくなる結果、B側からA側に上り坂輸送されたNa⁺イオンが逆拡散輸送されることによると考えられる。そして、A_{H⁺}/A_{K⁺}}比はイオン交換容量に関係なくほぼ一定となっている。このことはISBN/PVA膜を通してのNa⁺イオンの上り坂輸送が単にイオン交換反応のみによっているのではないことを暗示している。}

3.3 膜の緻密化の影響

Fig.3におけるイオン交換容量が高く、膜の膨潤が著しくなると、上り坂輸送されたNa⁺イオンが逆拡散輸送される結果、輸送率を上げることが難しいことが明らかとなった。そこで、膜の物理的構造を制御すると、この逆拡散輸送を阻止できることが予測される。Fig.4には、膜の物理的構造制御の一方法として膜を熱処理したときの結果を示した。すなわち、PSA/PVAが2/3の膜を100°Cで熱処理したときの熱処理時間を変え、膜の物理的構造を制御した。図から明らかなように、Na⁺イオンの上り坂輸送における輸送率は熱処理時間の増大と共に著しく向上していることがわかる。PSA/PVAが2/3と一定であるので熱処理時間が長くなると、固定キャリアーであるスルホン酸基の減少が考えられ、Na⁺イオンの輸送率の向上にはマイナス効果を及ぼすと考えられるが、Na⁺イオンの輸送率は著しく向上している。このことは、固定キャリアー濃度に依存するNa⁺イオンの上り坂輸送率の向上よりも、Na⁺イオンの逆拡散輸送を阻止することの方が、Na⁺イオンの上り坂輸送効率に効果的であることを暗示している。

3.4 電気化学的ポテンシャル勾配の影響

Fig.2に示した陽イオン交換膜による金属イオンの上り坂輸送は、A側のCl⁻イオンが固定キャリアーのスルホン酸基が解離した-SO₃⁻の状態となり、静電的反撥により膜内に入りやすく、また膜中を拡散しにくいことにより生起する電気化学的不均衡に伴う静電化学的ポテンシャル勾配が大きく関与していると考えられる。したがって、A

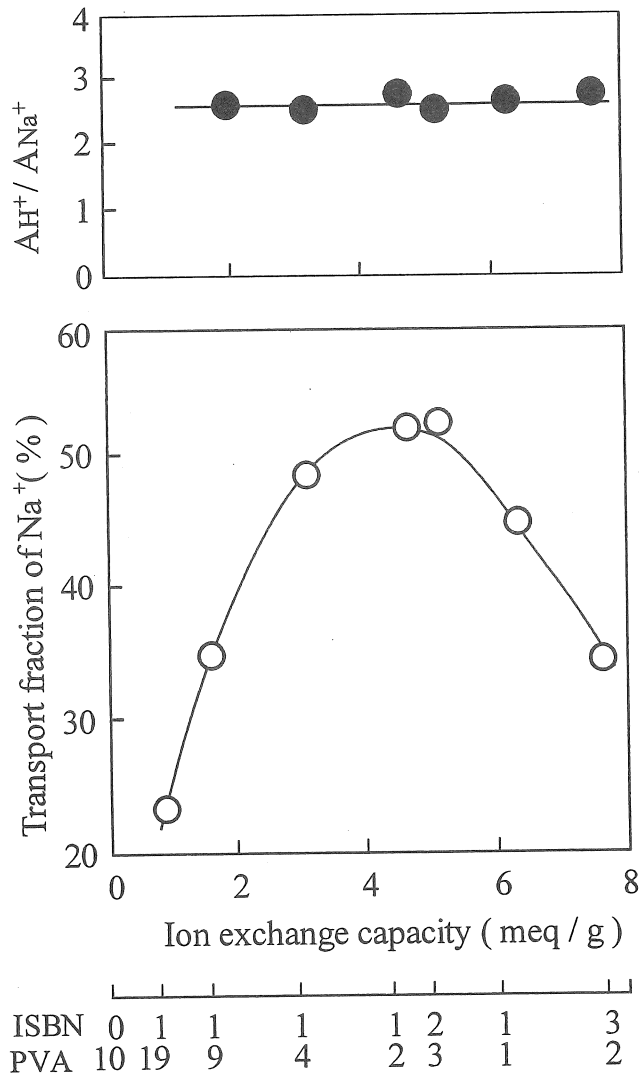


Fig.3 Effect of the ion exchange capacity of the ISBN/PVA membranes on the transport fraction of Na^+ ion in the up-hill transport and ratio A_{H^+}/A_{K^+} . B side: $1 \times 10^{-1} M NaOH$, A side: $1 \times 10^{-1} M NaCl$, $1 \times 10^{-1} M HCl$.

側の陰イオンの拡散輸送によるB側への移動を阻止できれば、より高い静電化学的ポテンシャル勾配が付与でき、 M^+ イオンの上り坂輸送を大きく促進、向上できることが予測される。

上述の予測を明確にするため、A側に用いるハロゲン化水素の種類を変えた場合の Na^+ イオンの上り坂輸送を検討した結果をFig.5に示した。A側に用いたいずれのハロゲン化水素の場合にも Na^+ イオンは濃度勾配に逆らってB側からA側に上り坂輸送されたが、ハロゲン化水素のハロゲン化物イオンにより上り坂輸送の程度が異なることが明らかである。すなわち、 Na^+ イオンの輸送率は $Cl^- > I^- > Br^-$ の順に大きくなり、A側に用いたハロゲン化水素のハロゲン化物イオンの水和半径の大きい順に依存していた。この結果は、上で予測したA側のアニオン種がB側に拡散輸送しにくくなり、電気化学的ポテンシャル勾配を大きくすることにより Na^+ イオンの上り坂輸送の構造に関係していることを示唆している。

そこで、電気化学的ポテンシャル勾配の Na^+ イオンの上り坂輸送に及ぼす影響をさらに明らかにするため、A側に用いるアニオン種に有機低分子アニオン種を用いて検討した結果をFig.6に示した。すなわち、ここではA側のpH調整試薬としてHClに代えてベンゼンスルホン酸を用いたときの Na^+ イオンの輸送率を比較した。図から明らかかなように、A側にベンゼンスルホン酸を用いたときにはHClをpH調整試薬にした場合に比べて Na^+ イオンの上り坂輸送率はかなり高くなっていることがわかる。すなわち、ベンゼンスルホン酸アニオンが塩化物イオンに比べてアニオン種としての大きさははるかに大きくなり、A側からB側への輸送が極端に抑えられ、電気化学的ポテンシャル勾配が大きく生じたため Na^+ イオンの輸送率の向上がみられたと考えられる。

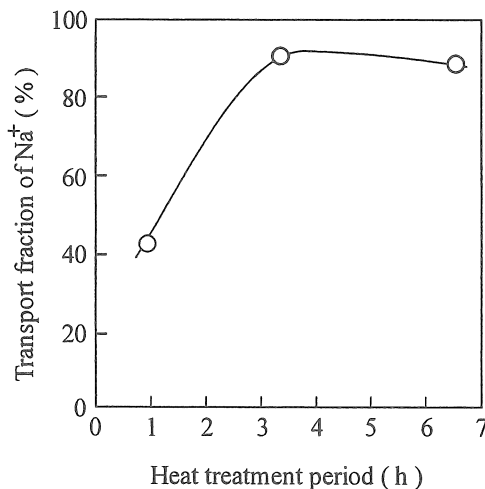


Fig.4 Effect of the heat treatment period on the transport fraction of Na^+ ion in the up-hill transport through the PSA/PVA membranes. Membrane, PSA/PVA = 2/3; temperature of heat treatment, 100°C.

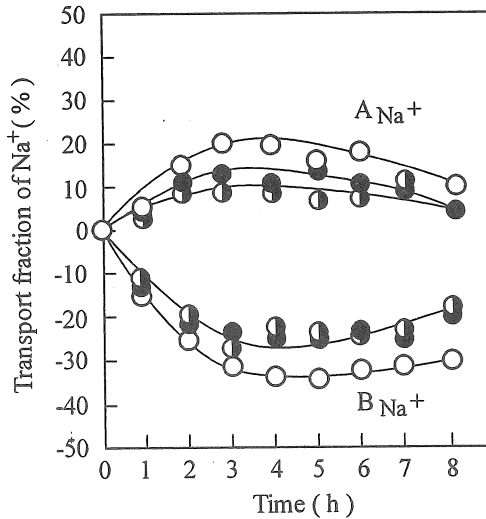


Fig.5 Change of the transport fraction of Na⁺ ion on two sides of an ISBN/PVA membrane with time. B side : 1 x 10⁻¹ M NaOH, A side : (○) 1 x 10⁻¹ M NaCl, 1 x 10⁻¹ M HCl, (●) 1 x 10⁻¹ M NaI, 1 x 10⁻¹ M NaI, 1 x 10⁻¹ M HI, (◐) 1 x 10⁻¹ M NaBr, 1 x 10⁻¹ M HBr.

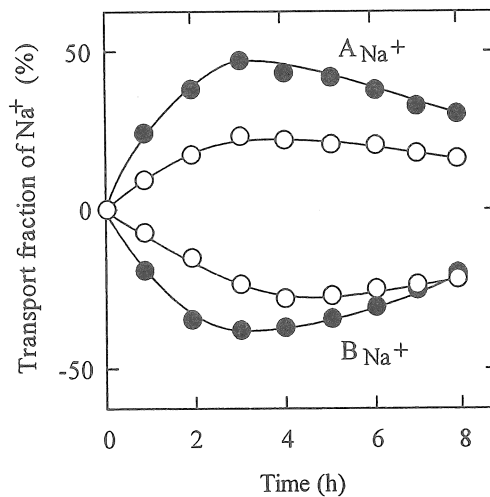


Fig.6 Effect of the pH reagent in the A side on the transport fraction of Na⁺ ion in the up-hill transport through an ISBN/PVA membrane with time. B side: 1x10⁻¹ M NaOH, A side: (○) 1x10⁻¹ M NaCl, 1x10⁻¹ M HCl; (●) 1x10⁻¹ M c1ccc(cc1)S(=O)(=O)[Na], 1x10⁻¹ M c1ccc(cc1)S(=O)(=O)H.

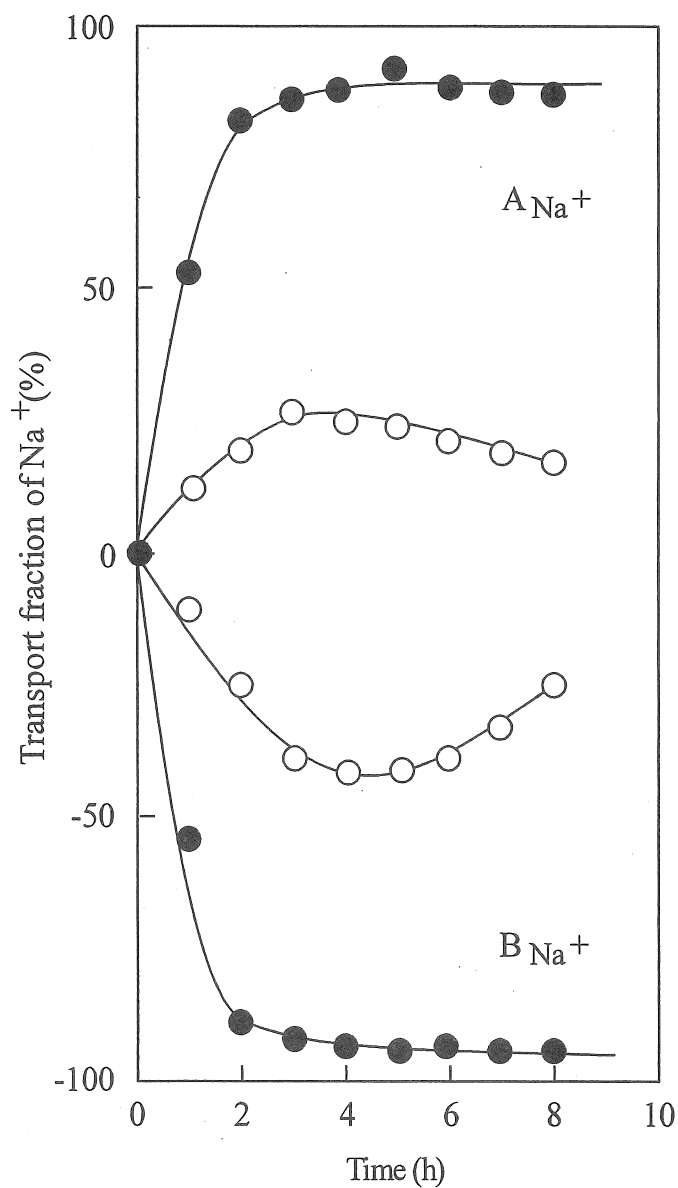


Fig.7 Effect of the anion species in the A side on the transport fraction of Na⁺ ion in the up-hill transport through an ISBN/PVA membrane. pH reagent in the A side: (○) 1×10⁻¹M HCl, (●) 4×10⁻¹M PSA, B side: 1×10⁻¹M NaOH.

Fig.5,6に示した無機および有機の低分子pH調整試薬を用いたNa⁺イオンの上り坂輸送でアニオン種の大きさがNa⁺イオンの輸送率に著しく影響していたことから、A側に用いるpH調整試薬を高分子にすれば、Na⁺イオンの輸送率がさらに大きく向上するであろうと推測される。そこでポリスチレンスルホン酸 (PSA) をA側のpH調整試薬としたときのISBN/PVA膜による上り坂輸送におけるNa⁺イオンの輸送率の経時変化をFig.7に示した。図からも明らかなように、Na⁺イオンの輸送率はHClでA側の初期pHを1にしたときに比べて、PSAを用いてA側の初期pHを1にすると、Na⁺イオンの輸送率は輸送の初期からはるかに高く、また輸送時間に伴う輸送率の減少がみられない。このことは、A側のアニオン種であるポリスチレンスルホン酸アニオン (PSA⁻) がISBN/PVA膜を全く通らないことに起因する。

Fig.8には、Figs.5-7におけるNa⁺イオンの上り坂輸送率に及ぼす左右両液間の電位差を測定した結果を示した。これらの電位差から明らかなように、大きな電位差が保持されている系はA側のアニオン種のサイズが大きいことに関係しており、Na⁺イオンの輸送率が高いことがわかる。

3.5 上り坂輸送の促進における初期 pH の影響

平成6,7年度の報告書において金属イオン、アミノ酸、核酸塩基、ハロゲン化物イオンなどのイオン交換膜を用いた上り坂輸送が、B側あるいはA側の初期pHを一定にし、A側あるいはB側の初期pHを変えると、それぞれの物質の上り坂輸送率が著しく変化することを報告した^{1,2)}。そこで、ISBN/PVA膜を用い、B側の初期pHを13.0一定とし、A側の初期pHをPSAを用いて変えた場合のNa⁺イオンの輸送率の経時変化をFig.9に、A側の初期pHと輸送率との関係をFig.10に示した。Fig.9から明らかなようにA側の初

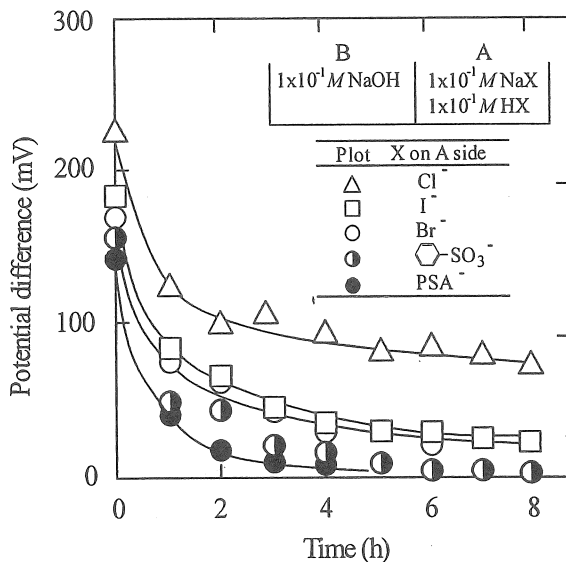


Fig.8 Changes of the electric potential difference between the two sides across an ISBN/PVA membrane with time.

期pHが低い程, Na⁺イオンの輸送速度ならびに輸送率が高いことがわかる。これらの結果は既報⁷⁾で報告したようにNa⁺イオンの上り坂輸送にあづかる共役エネルギー源であるH⁺イオン濃度が高いこと, また左右両液のpH差が長時間保持されていることに基づく。Fig.10の結果は輸送時間が24時間後のものであるが, A側の初期pHをPSAで1に調製するとNa⁺イオンを100% A側に濃縮できることを示している。

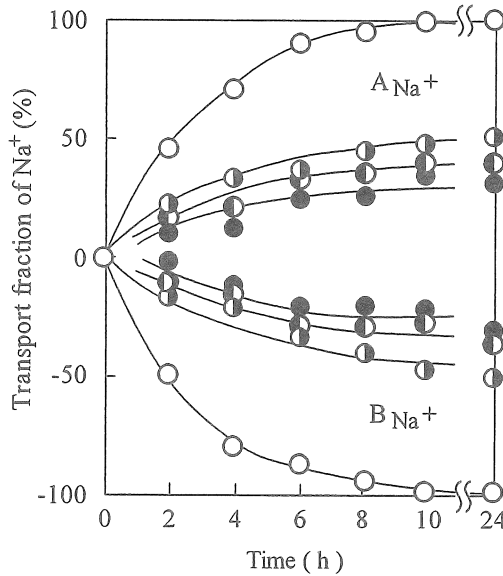


Fig.9 Changes of the transport fraction of Na⁺ ion in the up-hill transport through an ISBN/PVA membrane using PSA as a pH adjusting reagent in the A side with time. Initial pH on the B side: 13.0, initial pH on the A side: (○) 1.0, (◐) 2.0, (◑) 3.0, (●) 4.0.

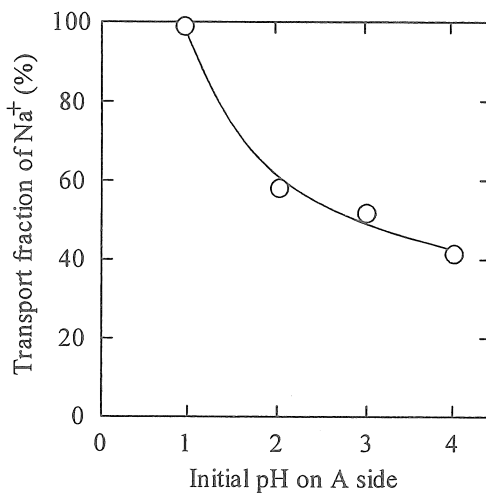


Fig.10 Transport fraction of Na⁺ ion in the up-hill transport through an ISBN/PVA membrane as a fraction of the initial pH on the A side using PSA as a pH adjusting reagent.

4. 今後の課題

陽イオン交換膜を用いて膜の左右両液間にpH差を付与し、Na⁺イオンをその濃度勾配に逆らって上り坂輸送するとき、酸性側のpH調整試薬のアニオン種を大きくすると、Na⁺イオンの上り坂輸送における輸送速度および輸送率が著しく促進されることが明らかにされた。しかし、月単位、年単位で上り坂輸送によりNa⁺イオンなどを濃縮輸送するには左右両液のpHを常に初期pHと同じ状態に保つことが必要となり、このpH調整が今後の課題である。また、上り坂輸送における高い選択性付与を目指したイオン交換膜の構造設計も今後の重要な課題である。

5. 文献

- 1) 浦上 忠，平成6年度助成研究報告書，I 理工学・生物学編，P.87, ソルト・サイエンス財団(1994)
- 2) 浦上 忠，平成7年度助成研究報告書，I 理工系・生物系・農系，P.85, ソルト・サイエンス財団(1995)

Facilitation of Up-Hill Transport of Na⁺ Ion through Cation Exchange Membranes

Tadashi Uragami

Faculty of Engineering, Kansai University

Summary

Characteristics and mechanism of up-hill transport for alkaline metal ions against their concentration gradients have been reported in detail in the report¹⁾ of Salt Science Research Foundation in 1994. In this study, for one of purposes to effectively concentrate and separate materials with ion exchange membranes, facilitation of the up-hill transport of Na⁺ ion through the cation exchange membranes was investigated under various conditions, and the mechanism of up-hill transport for the metal ions through the cation exchange membranes was reconfirmed.

The cation exchange membranes of two types such as PSA/PVA membranes prepared from poly(styrene sulfonic acid) (PSA) and poly(vinyl alcohol)(PVA) and ISBN/PVA membranes prepared from poly(isobutylene altanative co-maleic anhydride)(ISBN) and PVA were employed for the up-hill transport experiments of Na⁺ ion.

When one solution is basic and another acidic across a cation exchange membrane, transports of the up-hill transported metal ions against their concentration gradients will be significantly governed by (1)capacity of the cation exchange group which plays a role of fixed carrier, (2)denseness of the cation exchange membrane, (3)H⁺ ion concentration as a conjugated energy, and (4)behavior of the anion species of a pH adjusting reagent in the acidic side(A side).

In the case of (1), the increase in the concentration of fixed carrier increased the transport fraction of Na⁺ ion, but if the carrier concentration was too high, the transport fraction of Na⁺ ion was decreased due to a reverse diffusion of Na⁺ ion from A side to the basic side(B side) based on a remarkable swelling of the membrane.

In the case of (2), when the denseness of membrane was given by the heat treatment, the reverse diffusion of the up-hill transported Na⁺ ions was disturbed and consequently the transport fraction of Na⁺ ion was increased.

In the case of (3), the increase in the H⁺ ion concentration could keep a pH difference between the both sides for a long period and increased the transport fraction of Na⁺ ion.

In the case of (4), when three kinds of halogenated hydrogen, HCl, HI, HBr were used as a pH adjusting reagent, the transport fraction of Na⁺ ion was the order Cl⁻>I⁻>Br⁻ and was dependent on the size of hydrated radius of halogen ions. Also when benzene sulfonic acid and poly(styrene sulfonic acid) were employed as a pH adjusting reagent, the transport fraction, transport rate and transport time of the up-hill transported Na⁺ ion were significantly improved. These results were discussed from the viewpoints of an electric chemical potential gradient and transport mechanism.