

## 重金属イオンに選択的な分離機能を有する高分子ハイブリッド型荷電膜の設計

### Design of Polymer Hybridized Ionic Membrane for Use in Specific Separation of Heavy Metal Ions

代表研究者 佐賀大学理工学部助教授

早下隆士

Assoc. Prof., Faculty of Science and Engineering, Saga Univ.

Takashi Hayashita

Certain heavy metal cations such as Pb(II) and Cd(II) are extracted into organic solvents as anionic metal halide complexes by liquid-anion exchangers. The potential of these phenomena for application in heavy metal ion separation by functional charged membrane, which is composed of cellulose triacetate as a membrane support, *o*-nitrophenyl octyl ether as a membrane plasticizer, and trioctylmethylammonium chloride as an anion-exchange carrier, has been developed. Donnan equilibrium of the system allows Pb(II) and Cd(II) chloride complexes to be concentrated in the aqueous receiving phase. Although the permeation selectivity of Pb(II) and Cd(II) were influenced by the experimental conditions due to a difference in the Cd(II) retention in the membrane phase, high permeation selectivity and efficiency for separation of Pb(II) and Cd(II) over other heavy metal ions were successfully performed in the present membrane separation system.

#### 1. 研究目的

水溶液中で種々の荷電形態をとる重金属ハロゲン化物錯体は、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とが知られている。この反応を利用すれば、有害重金属イオンをターゲットにした新しい膜分離システムを作り出すことができる。これまでに疎水性四級アミンを含む液体膜および市販の高分子アニオン交換膜を用いて、これら重金属イオンを選択的に透過側で濃縮回収することに成功している<sup>1)3)</sup>。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。

最近我々は、これらの問題を解決できる全く新しい機能膜が得られることを見いだしている。膜の基本概念をFig. 1に示すが、製膜性に優れた三酢酸セルロース (CTA) を膜素材に用い、これに*o*-ニトロフェニルオクチルエー

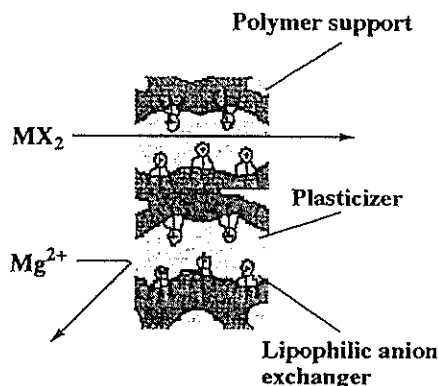


Fig. 1 Polymeric Plasticizer Membrane

テル (NPOE) を高分子可塑剤として加え、また塩化トリオクチルメチルアンモニウム (TOMAC) を疎水性アニオン交換体として導入した全く新しい型の「高分子ハイブリッド型荷電膜」である。この膜は、安定性に優れ、しかも液体膜を上回る重金属イオン選択透過

性を示すことがわかった。本研究では、この高分子ハイブリッド型荷電膜の重金属ハロゲン化物錯体に対する分離機能を明らかにし、次世代型の膜として位置づけることを目的としている。

## 2. 研究経過

### 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<sup>2</sup>）および大きな膜面積のセルとして三室型透析セル（有効膜面積：15.0 cm<sup>2</sup>）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攪拌し、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17030）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、濃縮率|EF、(受相金属イオン濃度) / (初期原相金属イオン濃度)|を用いて評価した。

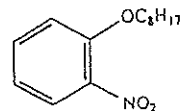
### 2.2 高分子ハイブリッド型荷電膜の調製

高分子ハイブリッド型荷電膜は、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。

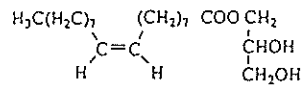
### 2.3 透析温度の効果

これまでの研究から、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ている。この膜は0.8 cm<sup>2</sup>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 2）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 3に示す。可塑剤NPOEの膜で、20℃から30℃の間で大きな選択



(a) *o*-Nitrophenyl octyl ether (NPOE)



(b) Monoolcin (MO)

Fig. 2 Structure of Plasticizer

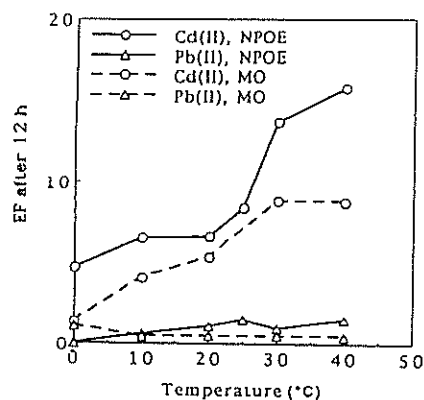


Fig. 3 Effect of temperature on permeation behavior of Cd(II) and Pb(II) chloride complexes. Source soln: 0.25 M MgCl<sub>2</sub> soln. containing 0.1 mM Cd(II) and Pb(II) (250 mL). Receiving soln: pure water (5 mL). Membrane area: 0.8 cm<sup>2</sup>. Membrane (a) CTA:TOMAC:NPOE (1:2:2 wt%), (b) CTA:TOMAC:MO (1:2:2 wt%).

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。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。おそらくキャリアーであるTOMAC自身が膜溶媒と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。

### 2.4 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

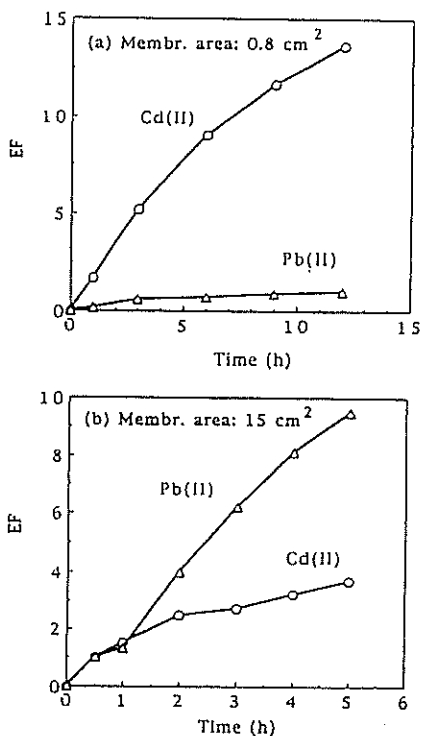


Fig. 4 Effect of membrane area on permeation behavior of Cd(II) and Pb(II) chloride complexes. Source soln: 0.25 M MgCl<sub>2</sub> soln. containing 0.1 mM Cd(II) and Pb(II) (250 mL). Membrane CTA/TOMAC/NPOE (1:2:2 wt%). (a) Membrane area: 0.8 cm<sup>2</sup>, receiving soln: pure water (5 mL); (b) Membrane area: 15 cm<sup>2</sup>, receiving soln: pure water (10 mL).

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 4aは、膜面積0.8 cm<sup>2</sup>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 4b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15cm<sup>2</sup>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 (4.7x10<sup>6</sup> mol/cm<sup>2</sup> membrane)。このような系では、Cd(II)錯体に配位するキャリア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 (0.5x10<sup>6</sup> mol/cm<sup>2</sup> membrane)、Cd(II)錯体に配位するキャリア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注する。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アアミンの量にも大きく依存することも確認した。

## 2.5 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<sup>2</sup>の三室型セルを用いて行った。重金属塩化物錯体の透過に及ぼす受相EDTA濃度の影響をFig 5に示す。3 mM以上のEDTAの添加でCd(II)錯体の膜透過が促進されるばかりでなく、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

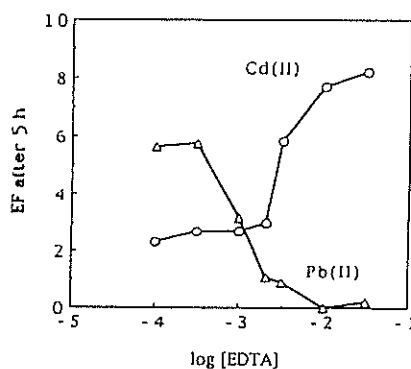


Fig. 5 Enrichment factor (EF) of metal ions as a function of EDTA concentration in the receiving solution. Source soln: 0.25 M MgCl<sub>2</sub> soln. containing 0.1 mM Cd(II) and Pb(II) (250 mL). Receiving soln: pure water containing EDTA disodium salt (10 mL). Membrane area, 15 cm<sup>2</sup>. Membrane CTA/TOMAC/NPOE (1:2:2 wt%).

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 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 (もしくは荷電膜に抽出されやすいアニオン錯体) 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。

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

Additive salts	EF after 5 h		Cd(II)/Pb(II)
	Cd(II)	Pb(II)	
Non	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

\*Source soln.: 0.25 M MgCl<sub>2</sub> containing 0.1 mM Pb(II) and Cd(II) (250 mL). Receiving soln.: Additive salt solution (1.0 mL). Membrane area, 15 cm<sup>2</sup>.

### 3. 研究成果

本研究で開発した高分子ハイブリッド型荷電膜は、全く新しい型の疑似液体膜である。研究経過で示したように、疎水性の四級アミンをキャリアーとして添加すれば、機能性荷電膜として極めて安定に機能し、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も可能である。例えば、有明海の海水を採取し、0.45 μm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含有高分子ハイブリッド型荷電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。これらの研究成果は、第209回アメリカ化学

会の液体膜分離のシンポジウム講演において発表し、アメリカ化学会の刊行本であるACSシンポジウムシリーズに掲載される予定である。

### 4. 今後の課題と発展

本法は有害重金属イオンであるCd(II)およびPb(II)の分離法としては、極めて有効な膜分離法である。しかしながら、輸送機構の解明には、まだ様々な課題が残っている。初期流速については近似式をすでに導出しているが、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。

本研究成果から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ア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<sup>9</sup>。キャリアーの代わりに、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<sup>9</sup>。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. 参考文献

- 1) 早下隆士, 塗装工学, 24 (4), 130 (1989).
- 2) T. Hayashita, T. Kurozawa, S. Ohya, T. Komatsu, M. Igawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 63, 576 (1990).
- 3) T. Hayashita, R. A. Bartsch, T. Kurozawa, M. Igawa, *Anal. Chem.*, 63, 1023 (1991).

### 6. 発表論文

- 4) T. Hayashita, In *Chemical Separations with Liquid Membranes* R. A. Bartsch, J. D. Way Eds, ACS Symp. Series, ACS Books Washington, DC, in press
- 5) T. Hayashita, M. Kunazawa, J. C. Lee, R. A. Bartsch, *Chem. Lett.* 1995 (8), in press
- 6) T. Hayashita, T. Fujimoto, Y. Morita, R. A. Bartsch, *Chem. Lett.* 1994, 2385.