

荷電PVA膜の2価イオンを含む塩に対する選択透過性 Permselectivity of Charged PVA Membranes for the Salts Containing Divalent Ions

9530127 三好梨沙

【目的】

固定電荷を持つ膜は、イオン、非電解質、または水を透過させるが、その透過は必ずしも自由ではなく、膜の性質や状態に応じて多分に選択的である。高機能の分離テクノロジーとして注目されている荷電膜によるイオン透過では、固定電荷と透過イオンの静電的相互作用や高分子や透過イオンの水和による水の構造変化などが関与する。よって、荷電膜の選択透過性の発現機構は一般に複雑であり、応用するにあたって、膜への溶質透過挙動についての理解が必要である。

昨年までに、TMS固定電荷膜理論を用いて、荷電PVA（ポリビニルアルコール）膜に対する塩の選択透過について研究が行われてきた。その結果、1-1型塩では膜中でのカチオンとアニオンの移動度比がほぼ1となり、水中とほぼ同じであったのに対して、2-2型塩である MgSO_4 では膜中のカチオンの移動度がアニオンの移動度に比べて非常に大きいことが明らかになった。本研究では、このような特異的な選択透過挙動を説明するために、 Mg^{2+} や SO_4^{2-} を含む塩、また他の2価イオンを含む塩について、膜電位を測定し、検討することにした。

【実験方法】

重合度約2000、鹸化度99%以上のPVAを精製した後、12wt%の水溶液を調製した。25×25cmの平滑なガラス板の三方にプラスチックテープを貼ったものに、PVA溶液を流し入れてガラス棒で均一に流延し、室温で5日間乾燥させベース膜とした。得られたベース膜を200℃で2.0min熱処理をし、続いてグルタルアルデヒド水溶液中で室温で2.0h橋かけし、PVAに荷電を持たせるために、NaClで飽和した15.5wt%過酸化水素水溶液中で、40℃、24h処理した。

膜への塩の収着量と膜電位測定には、Table 1

に示した12種類の塩を用いた。塩収着量は脱着法により決定した。塩濃度が0.05, 0.10, 0.15, 0.20 Mの溶液中に膜を入れ、25℃の恒温槽中で6.0h塩を吸着させ、その後蒸留水中で16h以上脱着した。脱着浴の電気伝導度により決定した。

膜電位はFig.1に示す装置で測定した。二室型ガラスセルの間に膜をはさみ、各室に濃度比が1:5となるように塩溶液を入れた。低濃度側の濃度は $1 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-1} \text{ M}$ とし、塩橋を含む比較電極の電位をpHメーターで測定した。測定は25℃の恒温槽中で行った。

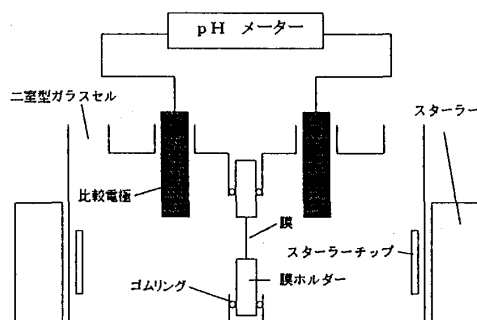


Fig. 1 膜電位測定装置

1-1型	1-2型	2-1型	2-2型
LiCl LiNO ₃ KCl KNO ₃	Li ₂ SO ₄ Na ₂ SO ₄ K ₂ SO ₄	MgCl ₂ Mg(NO ₃) ₂ CaCl ₂ Ca(NO ₃) ₂	MgSO ₄

Table 1 測定に用いた塩の種類

【結果と考察】

Fig.2 に高濃度側溶液を基準として表した膜電位を低濃度側塩濃度に対してプロットしたものを示す。塩濃度が増加するにつれて、膜電位は負側に变化した。膜電位曲線は、塩の型によっておよそ分類できたが、1-1型塩ではLi塩とK塩の2つのグループに分けられた。膜内のリチウムイオンの水和半径が大きいことによる移動度の低下と考える。膜電位曲線に0.10Mあたりから、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 LiNO_3 などの塩に対して、正側に電位が増加した。いずれも今回実験を行った塩の中では、結晶学的半径が小さいか、または2価であるなど強い水和をするカチオンと弱い水和をするアニオンの組み合わせの塩であるから、膜中でのカチオンの脱水和による移動度

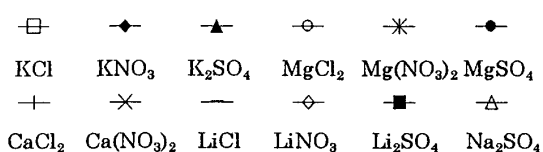
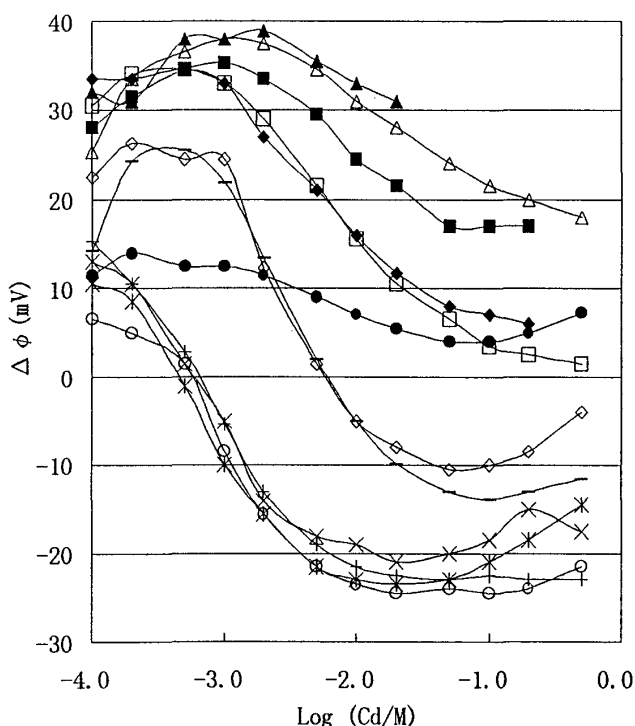


Fig.2 膜電位測定結果

の相対的な増加も考えられる。

また、収着量測定の結果、 KNO_3 、 MgCl_2 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ は、塩濃度が増加するにつれて膜中塩濃度も増加したのに対して、他の塩では0.20Mで減少傾向にあった。このことから、高塩濃度範囲で、膜は収縮していると考えられる。膜収縮により固定電荷密度が高くなるとすると、前述した膜電位の異常の移動度による説明は難しくなる。

収着実験により求められる分配係数と膜電位を、下に示したTMS固定電荷膜理論により解析し、膜の有効荷電密度と膜中でのカチオンとアニオンの移動度を見積もり、それに基づき前述の点を定量的に議論する。

【式】 TMS 固定電荷膜理論式による

膜電位式～1-1型塩～

Donnan 電位：

$$\Delta\phi_{Don} = -\frac{RT}{F} \ln \frac{\xi_d \sqrt{1 + (2\xi_0)^2} + 1}{\xi_0 \sqrt{1 + (2\xi_d)^2} + 1}$$

拡散電位：

$$\Delta\phi_m = -\frac{RT}{F} \frac{\omega_+ - \omega_-}{\omega_+ + \omega_-} \ln \frac{\frac{2}{X} B_m(d) - \frac{2\omega_-}{\omega_+ + \omega_-}}{\frac{2}{X} B_m(d) - \frac{2\omega_+}{\omega_+ + \omega_-}}$$

膜電位：

$$\begin{aligned} \Delta\phi &= \Delta\phi_{Don} + \Delta\phi_m \\ &= -\frac{RT}{F} \ln \frac{\xi_d \sqrt{1 + (2\xi_0)^2} + 1}{\xi_0 \sqrt{1 + (2\xi_d)^2} + 1} \\ &\quad - \frac{RT}{F} W \ln \frac{\sqrt{1 + (2\xi_d)^2} + W}{\sqrt{1 + (2\xi_0)^2} + W} \end{aligned}$$

ω ：移動度， X ：固定電荷密度，

ξ ：還元濃度 ($= \frac{CK}{X}$)， B_m ：膜中对イオン濃度，

C ：外部濃度， K ：分配係数， $W = \frac{\omega_+ - \omega_-}{\omega_+ + \omega_-}$

(指導教官 仲西 正)