弱酸および弱塩基性イオン交換膜におけるアミノ酸の透過性

(昭和 38 年 12 月 4 日 受理)

高井 信治・妹尾 学・山辺 武郎*

弱酸および弱塩基性イオン交換膜を用いて、グルタミン酸、グリシンおよびリジンについてその透過性を pH および電流密度の影響について調べた。五室法を用いて透過したアミノ酸の量を定量した。実験の結果、各アミノ酸はその等電点で透過性が最少となった。また低電流密度ではその透過性は極端に小さくなった。

これらの結果より脱塩および濃縮に都合の良い条件を見出した。

1 緒 言

イオン交換膜を使用してアミノ酸の精製、脱塩等¹⁻⁷⁾を目的とした実験はすでに試みられた事柄であるが、これらの実験に使用され一般に入手できるイオン交換膜は主として海水の濃縮および脱塩等を目的としてつくられたもので、強酸性陽イオン交換膜に限られている。これに対し弱酸性陽イオン交換膜および弱塩基性陰イオン交換膜の使用例は⁸⁾わずかであり、アミノ酸についてはほとんど知られていない。

そこで今回は弱酸性陽イオン交換樹脂および弱塩基性陰イオン交換樹脂を主体としたイオン交換膜を試作し、これらの交換膜についてアミノ酸の挙動を検討した。電解透析は五室法を用い電流密度および pH を変化させアミノ酸としては、酸性、中性および塩基性の各アミノ酸よりグルタミン酸、グリシン、リジンを選んだ。

2 実 験

2.1 透析装置および試料の調製

電解透析装置は図 1 に示すとおりで、電極は両極とも炭素電極

図 1 アミノ酸の電解透析装置

I, V: 電極室 II, IV: 試料室 III: 原液室

KM: 弱酸性陽イオン交換膜 AM: 弱塩基性陰イオン交換膜

K'M: 強酸性陽イオン交換膜 A'M: 強塩基性陰イオン交換膜

を用い、電源はセレン整流器を使用した。電解槽は硬質塩化ビニルを加工してつくった。

両電極間には陽イオン交換膜 (KM, K'M), 陰イオン交換膜 (AM, A'M) を並べ、電極室および原液室は 0.5 cm, 試料室は 1.0 cm の間隔で膜面積は 60 cm² とした。原液はアミノ酸 0.05 mol/l, 食塩 0.1 N を含む溶液をつくり、この液を 1 N 塩酸および 1 N カセイソーダで pH を調節した。試料室 (II, IV 室) および電極室には 0.1 N の食塩水を満しておいた。

2.2 イオン交換膜の製法

実験に使用したイオン交換膜⁹⁾は、塩化ビニル樹脂と DOP より塩化ビニルペーストをつくり、200 メッシュ以上に粉碎したイオン交換樹脂を加え良く混和後加熱ローラーで製膜したものである。

交換膜に使用した弱酸性、および弱塩基性イオン交換樹脂は、Amberlite IRC-50 および Amberlite RI-4B である。なお試料室と電極室間の膜は普通の強酸性イオン交換樹脂および強塩基性イオン交換樹脂から試作した膜を用いている。

2.3 操 作

図 1 において第 III 室に原液 (アミノ酸 0.05 mol/l, 0.1 N NaCl のあらかじめ pH を調整された溶液) を 500 ml/hr の速度で下方より上方に流し、II, IV 室にはあらかじめ濃度のわかった 0.1 N NaCl を 30 ml 満して固定し、電極室 (I 室および V 室) には 0.1 N NaCl をおのおの 1 l/hr の速度で下方より上方に流し電流密度を一定に保ち、1 時間通電後 II 室および IV 室より試料を取出しアミノ酸は前報¹⁾ 同様ニンヒドリン比色法、他のイオンはすべて常法に従って定量した。

3 結 果

電解透析 1 時間後における試料液を分析してアミノ酸および無機イオンの値を求め、またこの値より選択透過係数を次式によって求め、表 1 に示した。

$$T_{\text{Na}^+}^{\text{A}} = \frac{[\text{Cl}^-]}{[\text{Cl}^-]}$$

$$\frac{[\text{試料中のアミノ酸の濃度 (mol/l)}] \cdot [\text{原液中の Na(Cl) イオンの濃度 (N)}]}{[\text{原液中のアミノ酸の濃度 (mol/l)}] \cdot [\text{試料中の Na(Cl) イオンの濃度 (N)}] - \frac{[\text{最初の Na(Cl) イオンの濃度 (N)}]}{[\text{最初の Na(Cl) イオンの濃度 (N)}]}}$$

電流密度の影響については酸性、中性および塩基性アミノ酸について pH 1~12 の条件の下に電流密度を 0~3 A/dm² に変えて検討した。その結果たとえばリジンについて図 3 に示すように 0~0.2 A/dm² では各アミノ酸はいかなる pH の状態でもイオン交換膜を透過せず、電流密度が 0.5 A/dm² から大となるに従いアミノ酸の透過量 (濃縮室の濃度 mol/l) は増大した。Cl⁻ および Na⁺

9) 山辺, 生産研究 12, 40 (1960).

* 東京大学生産技術研究所：東京都港区麻布新龜土町。

1) 山辺, 妹尾, 高井, 工化 64, 556 (1961).

2) A. M. Peers. *J. Appl. Chem.* 8, 49, 59 (1958).

3) E. N. Lightfoot, I. J. Friedman. *Ing. Eng. Chem.* 46, 1579 (1954).

4) 陳, 黄, 醸酵工学雑誌, 324 (1959).

5) 川村, 赤羽, 農化 33, 922 (1959).

6) 桑田, 吉川, 原, 日特, 昭 35-7666.

7) 桑田, 吉川, 原, 日特, 昭 35-7667.

8) M. Seno, T. Saito, T. Yamabe, *Bull. Chem. Soc. Japan* 33, 563 (1960).

表 1 アミノ酸の選択透過係数

		T_{Na}^A [II]					T_{Cl}^A [IV]				
(A/dm ²)		0	0.2	0.5	1.0	2.0	0	0.2	0.5	1.0	2.0
Glutamic acid											
pH	1.0	0	0	0.02	0.03	0.78	0	0	0	0	0
	3.2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	6.0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.20	0.38
	10	0	0	0	0	0	0	0	0.25	0.38	0.89
	12	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.06
Glycine											
pH	1	0	0	0	0.09	0.19	0	0	0	0	0
	3.0	0	0	0.20	0.9	1.3	0	0	0	0	0
	5.9	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	10	0	0	0	0	0	0	0	0	0.07	0.2
	12	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Lysine											
pH	3.0	0	0	0.23	0.47	0.72	0	0	0	0	0
	9.7	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	12	0	0	0	0	0	0	0	0.06	0.26	0.53

図 2 グルタミン酸の透過に対する pH の影響
○: II 室 ●: IV 室 図 3 グリシンの透過に対する pH の影響
○: II 室 ●: IV 室

は、電流密度の増加とともに比例して増加し、かつ選択透過係数 T_{Na}^A , T_{Cl}^A の値は表 1 に示すように、一般に 1 をこえることがなく、無機イオンの透過性の方が、常にアミノ酸に比べて大であった。

pH の影響については図 2, 図 3 に示すように、酸性、中性および塩基性の各アミノ酸はその等電点を境にして透過性が異なった。しかし弱酸性陽イオン交換膜および弱塩基性陰イオン交換膜の場合には、前報¹⁾に示したような逆の移行^{※1}はみとめられなかつた。

※1 pH 小のときアミノ酸は陽イオンとなっているが前報¹⁾ではこのアミノ酸の一部が陰イオン交換膜を透過して陽極に移行することが認められた。これを仮に逆の移行とよぶ。

図 4 リジンの透過に対する電流密度の影響
○: II 室 ●: IV 室

った。等電点ををはなれるに従ってアミノ酸の透過量は増大するが更にはなれると逆に減少する傾向にある。したがって各アミノ酸はそれぞれ適当な pH の値においてその透過量を極大とする点を有することがわかった。また原液が等電点より非常に酸性側およびアルカリ性側において、電解透析を行なう時には膜中および膜表面に、アミノ酸が遊離して結晶の析出が観察され、このために電解透析時において全抵抗が増大し電解透析の際高電圧が要求された。

4 考 察

アミノ酸は溶液中では、

のように解離していると考えられるので、等電点より酸性側においては正に、アルカリ性側では負に荷電する。そして大部分のアミノ酸は等電点においては見かけ上の荷電はない。したがって等電点においては酸性、中性および塩基性のアミノ酸はどのような電流密度においてもその透過性はほとんど 0 である。

また等電点ををはなれるに従って、正および負に荷電したアミノ酸の透過は次第に増大するが、さらにはなれると逆にアミノ酸の透過は減少する。これは pH 7 付近ではアミノ酸に対応するイオンは Cl^- または Na^+ にかぎられるが、酸性側およびアルカリ性側では H^+ および OH^- の影響が現われて、陽イオン交換膜は、 Na^+ , H^+ および $R-CH(NH_3^+)COOH$, また陰イオン交換膜では Cl^- , OH^- および $R-CH(NH_2)COO^-$ の各イオンの競争透過という形をとる。そして透過性の順序はすでに $Cl^- > R-CH(NH_2)COO^-$ および $Na^+ > R-CH(NH_3^+)COOH$ はわかっており、また $Cl^- < OH^-$ および $Na^+ \ll H^{+10}$ も明らかであるので

となり H^+ および OH^- の比較的少ないところでは、等電点ををはなれるに従ってアミノ酸の正および負の各解離が増大して、アミノ酸の透過は増大するが H^+ および OH^- の増大に伴ってアミノ酸の透過量は減少する。従ってイオン交換膜を使用してアミノ酸を透過させる時には適当な pH を各アミノ酸について見出す必要がある。これについてはアミノ酸の解離定数よりある程度まで算

出して求めることができる¹¹⁾。また電流密度の比較的小さいところにおいては、いかなる pH においてもアミノ酸の透過がほとんどないことによって、このようなところにおいてはアミノ酸の損失が少なく脱塩をすることができる。

この方法による脱塩は今までのどの方法よりもアミノ酸の損失の少ない方法であると思われる。

次に選択透過係数 (T) の値については、強酸性陽イオン交換膜、強塩基性陰イオン交換膜の場合に比較して、低電流密度の時には非常に異なった値をとるが、 2 A/dm^2 位のところでは、差が少なくなっている。このことにより、電流密度の小さいところで

11) 妹尾, 山辺, 生産研究 13, 433 (1961)。

は、イオン交換膜は交換基の種類およびその他の性質によりそれぞれの選択性を示すが、電流密度の増加に伴ってその選択性は次第に薄れ、最後には多孔性の高分子隔膜に近い性質を有して来る。この一つの原因は膜-液界面にできる拡散層の組成が溶液内部のそれと著しく異なってくるためであろう。

交換膜を境にして双方の pH が非常に差がある時には膜中および膜の表面においてアミノ酸の結晶の析出が見られる。そしてこの現象により電解槽全体の全抵抗が著るしく増大する。ただしこの現象については、両方の pH を調節することにより十分防ぐことができる。

(昭和 37 年 4 月, 日本化学会第 14 年会講演)

低濃度用シリカ分析計の試作†

(昭和 38 年 9 月 30 日 受理)

丹 野 和 夫*

ボイラーの給水あるいは蒸気中の 20 ppb 程度以下の微量シリカを計測管理するために、モリブデン青法に基づいて自動分析計を試作した。試作にさいして、まずモリブデン青法の発色条件について検討して発色試薬の添加量、温度および放置時間の最適値を求め、従来の検討結果が微量シリカに対してもほぼ適用できることを確認した。また、ボイラー用水中に共存するか、あるいはその可能性のあるイオンは測定に影響しないことを知った。

試作分析計のフルスケールは 30 ppb, 1 回の計測所要時間は 20 分で、電磁弁その他の動作はカム管制器により制御される。光度計部分には 200 mm 長光路セル, 815 m μ 干渉フィルター, シリコン光電池を使用し, また零合わせ操作で記録計の零点を調整する方式を用いた。試験の結果, 自動分析を開始してから数時間で測定値が安定し, 安定後の指示値は手分析値とよい一致を示した。分析計による測定の標準偏差は 0.2~0.4 ppb で, 手分析の 0.7 ppb よりもすぐれていた。

1 緒 言

新鋭火力発電プラントではタービン翼へのシリカの析出による効率の低下¹⁾を防止するため、通常給水あるいは蒸気中のシリカ濃度を 20 ppb 程度以下に制限しており、その監視のために自動分析計を必要としている。

しかしながら、在来のシリカ分析計^{2,3)}はおもに缶水を対象にしてつくられたもので、20 ppb 以下のシリカを計測するには精度ならびに感度が不十分である^{※1}。そのため、フルスケール 30 ppb の低濃度用分析計を試作した。

分析計に採用する分析法としては操作が簡便で微量シリカを測定できることから、モリブデン青法がもっとも好都合であるが、JIS⁴⁾によるモリブデン青法の定量範囲と精度はフィルター光電光度計で 0.1~3 ppm, ± 0.05 ppm, 分光光電光度計を用いても 0.05~2 ppm, ± 0.02 ppm とされ、また従来の報告^{5~8)}もほぼ

この濃度範囲を検討しており、20 ppb 以下のシリカの定量に採用するためには、さらに検討が必要である。したがって、分析計の試作にさいして、まずモリブデン青法について試薬濃度、温度、発色時間、共存イオンの影響などを調べた。

試作分析計の 1 回の計測所要時間は 20 分で、分析操作はカム管制器により制御される。光度計部分には 200 mm 長光路セル, シリコン光電池などを使用した。また測定の正確度を増すために零合わせ操作により記録計の零点を調整する方式をとった。以下これらの詳細について述べる。

2 分析法についての検討

2.1 試薬および装置

シリカ標準溶液 (SiO_2 100 mg/l), 5% モリブデン酸アンモニウム溶液, 10% 酒石酸溶液および還元剤溶液 (1-アミノ-2-ナフトール-4-スルホン酸溶液) を JIS⁴⁾に準じて調製し、このうちシリカ標準溶液は使用のつど水で 100 倍にうすめて使用した。水はイオン交換水を銅製蒸留器で 2 回蒸留したものを用いた。

溶液の吸光度の測定には日立 EPU-2 A 型分光光電光度計および 100 mm セルを、pH の測定には EHM-2 型ガラス電極 pH 計

† 本報を「火力発電所ボイラ用水自動分析計に関する研究 (第 1 報)」とする。

* 日立製作所日立研究所：日立市久慈町大甕。

1) K. C. Cotton, J. Angelo, ASME-paper 57-A-116.

2) 桜井, 黒羽, 谷島, 日立評論 41, 1301 (1959).

3) 酒井, “最新の電子計測” 電気通信学会 (1963).

※1 もっとも測定濃度範囲の低いものでもフルスケールは 0.2 ppm で, その精度は ± 0.01 ppm とされている²⁾。

4) JIS K 0101 “工業用水試験方法” (1960).

5) 酒井, 佐藤, 日立評論 43, 489 (1961).

6) 青木, 日化 71, 634 (1950); 72, 15 (1951).

7) 樽谷, 日化 77, 743 (1956); 岩崎, 樽谷, 工業用水 3, No. 2, 57 (1957).

8) W. E. Bunting, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* 16, 612 (1944).