— 論 文 —

(日本化学会誌, 1988, (5), p. 807~813)

© 1988 The Chemical Society of Japan

陰イオン交換膜に対するカルボン酸イオンの透過挙動と膜汚染

(1987年9月14日受理)

堂野 礼三*・橋本 彰・白子 忠男

カルボン酸ナトリウム(ギ酸, 酢酸, 安息香酸, サリチル酸, *p*-ヒドロキシ安息香酸ナトリウム)と NaCl との混合溶液の電気透析および各塩の単独溶液について, Donnan 吸着量, 含水率, 比電気伝導度, 水分解による pH 変化, 電流-電圧曲線を測定し, 陰イオン交換膜に対するカルボン酸イオンの膜透過挙動ならびに膜汚染について検討した。

サリチル酸イオン以外のカルボン酸イオンは Cl^- よりもかなり透過性が小さく, 混合溶液における濃縮電流効率も良好 (83% $\leq$) であった。しかし, サリチル酸イオンの透過性は Cl^- と差がなく, また芳香族カルボン酸塩と NaCl との混合系においては濃縮電流効率が異常に低いことを認めた。一方, 芳香族カルボン酸塩はギ酸塩や酢酸塩にくらべて Donnan 吸着量が非常に大きいにもかかわらず含水率, 比電気伝導度, が小さくさらに, これらのカルボン酸塩では高電流密度においても水分解を起こさないことが明らかとなった。このような結果は芳香族カルボン酸イオンが膜中の固定電荷と強いイオン対を形成して移動度が極度に抑制され, 陰イオン交換膜が見かけ上非荷電膜として機能していることを示唆している。

1 緒 言

イオン交換膜は化学工業における電解質の分離, 濃縮プロセスとして多方面で実用化されつつあるが, その大部分は無機イオンを対象としており有機イオンの輸送例は少ない。西村ら¹⁾および Lightfoot ら²⁾は脂肪族カルボン酸ナトリウム溶液中での陰イオン交換膜の膜電位からカルボン酸イオンの輸率が分子量の増大にともなって非常に低下することを報告しているが, その透過挙動については明らかでない。著者ら³⁾も脂肪族および芳香族カルボン酸ナトリウム溶液の電気透析においてはほぼ同様の結果を得たが, とくに芳香族カルボン酸イオンや長鎖カルボン酸イオンでは陰イオン交換膜に対する輸率の低下が顕著で, 異符号イオン間の選択性が消失している可能性が見られた。

一方, 比較的分子量の大きいイオン性および非イオン性物質は膜に不可逆的に吸着し膜汚染の原因とされている⁴⁾。このような膜汚染は膜面での濃度分極により水分解を生じ, 輸送対象物の電流効率を低下させるのみならず膜性能の低下をもたすため実用化にさいして考慮すべき重要な課題である。楠本ら⁵⁾はドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム, Kobus ら⁶⁾は硫酸ドデシルナト

リウムによる膜汚染を報告している。また, 久保ら⁷⁾は比較的分子量の大きな有機の強酸性および強塩基性の塩はそれぞれ陰および陽イオン交換膜を汚染するが, 弱酸, 弱塩基性の塩ではほとんど汚染しないとしている。

本報では各種のカルボン酸ナトリウムと NaCl の混合溶液の電気透析を行ない, 陰イオン交換膜に対するカルボン酸イオンの透過挙動を調べ, さらにこれらのカルボン酸イオンが膜性能に与える影響を明らかにした。

2 実 験

2.1 電気透析

本実験に使用したイオン交換膜は強酸および強塩基型の市販の膜である。電気透析槽および液の流路を図1に示した⁸⁾。

濃縮室のうち第6室を試料室とした。電極室には Na_2SO_4 ($0.6 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) 溶液を循環し, 脱塩室には原液としてカルボン酸ナトリウム ($0.66 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) と NaCl ($0.33 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) との混合溶液 (10 l) を循環 ($480 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$) した。また, 濃縮室にはあらかじめ原液と同一の溶液を入れて静置した。そして, 所定の電流密度で透析を行ない, 第6室の濃縮液が濃度の増加にともなって溢流した溶液を一定時間ごとに採取して Na^+ と Cl^- 濃度を測定し, その濃度変化が見られなくなるまで通電した。そして, この平衡濃度 C' と原液濃度 C より Cl^- に対するカルボン酸イオンの選択透過係数, T_{Cl}^{R} を(1)式から計算した。

$$T_{\text{Cl}}^{\text{R}} = (C'_{\text{R}}/C'_{\text{Cl}})/(C_{\text{R}}/C_{\text{Cl}}) \quad (1)$$

ただし, R はカルボン酸イオンを示す。

なお, Cl^- は Mohr 法, Na^+ は炎光分析法により定量し, こ

7) 久保光康, 出口和夫, 村上 透, 金属表面技術, 28, 468 (1977)。

姫路工業大学応用化学教室, 671-22 姫路市書写

- 1) 西村正人, 杉原瑞穂, 森岡昌弘, 沖田正勝, 工化, 70, 1040 (1967)。
- 2) E. N. Lightfoot, I. J. Friedman, *Ind. Eng. Chem.*, 46, 1579(1954)。
- 3) R. Dohno, T. Azumi, S. Takashima, *Desalination*, 16, 55(1975)。
- 4) 楠本紘士, 海水誌, 33, 143(1979)。
- 5) K. Kusumoto, H. Ihara, Y. Mizutani, *J. Appl. Polym. Sci.*, 20, 3207(1976)。
- 6) E. J. M. Kobus, P. M. Heertjes, *Desalination*, 10, 383 (1972)。

Fig. 1 Schematic diagram of electro-dialytic cell

C : Cation-exchange membrane (58 cm²)A : Anion-exchange membrane (58 cm²)

の両者の差をカルボン酸イオンの濃度とした。

2.2 分離係数, Donnan 吸着量, 含水率の測定

これらの測定はほぼ常法⁹⁾により行なった。膜は測定前に NaOH (1 mol·dm⁻³) と HCl (1 mol·dm⁻³) の溶液に交互に約 2 時間ずつ 2 回くり返し浸漬して前処理を行なったのち測定に用いた。

分離係数の測定は電気透析の場合の原液と同一組成の混合溶液 500 ml に陰イオン交換膜を 50 時間、室温で浸漬して平衡にしたのち、膜表面の付着水をろ紙で手早く拭い、そののち、純水 (500 ml) に 24 時間浸漬してカルボン酸ナトリウムと NaCl の Donnan 吸着塩を溶出した。つぎに、この膜を 0.5 mol·dm⁻³ の NaNO₃ 溶液 (500 ml) に 24 時間浸漬して膜に交換吸着していたカルボン酸イオンと Cl⁻ を溶出し、この液中の Cl⁻ を定量した。また、R⁻ の量は同一の膜について前もって NaCl 溶液で測定した膜の交換容量との差で示した。分離係数 S_{Cl}^R は (2) 式から計算した。

$$S_{Cl}^R = (E_R/E_{Cl})(C_R/C_{Cl}) \quad (2)$$

ただし、 E は各イオンの交換吸着量を示す。

Donnan 吸着量は各塩の単独溶液に膜を 50 時間浸漬したのち、膜表面の付着水をろ紙で手早く拭い、湿潤重量 W_1 を測定した。そののち、この膜を純水に 24 時間浸漬して Donnan 吸着塩を溶出し、Na⁺ を蛍光分析により定量してこれを Donnan 吸着量とした。つぎに、この膜を 80°C で恒温乾燥して乾燥重量 W を測定し、カルボン酸イオン型膜の含水率 Q を (3) 式から計算した⁹⁾。

$$Q = 100(W_1 - W)/W \quad (3)$$

なお、これらの測定は 2~3 回くり返し行ない、その平均値を示した。

2.3 比電気伝導度の測定⁹⁾

前処理した陰イオン交換膜を電気伝導度測定溶液と同一濃度の

Fig. 2 Equipment used in measurement of current-voltage curve

A₁ : Anion-exchange membrane (2 cm²)A₂ : Anion-exchange membrane (8 cm²)C : Cation-exchange membrane (8 cm²)

E : Carbon electrode

Ag : Ag-AgCl electrode

R : Standard resistance

カルボン酸ナトリウム溶液で十分平衡にしたのち、この膜を二室型セル (白金黒白金電極) の中央に装着し、両室には所定濃度のカルボン酸ナトリウム溶液を入れ、1000 サイクル交流ブリッジ (横河電機製, BV-Z-13 B) により 18±0.5°C で測定した。つぎに、セルから膜を取りはずして溶液のみの抵抗を測定し、その両者の差から膜の比電気伝導度を計算した。

2.4 電流-電圧曲線と pH 変化の測定

電流-電圧曲線の測定は図 2 により行なった¹⁰⁾。第 1 室と第 4 室には Na₂SO₄ 溶液 (0.5 mol·dm⁻³) を循環した。第 2 室にはカルボン酸ナトリウム溶液 (0.1 mol·dm⁻³) を、第 3 室には KCl 溶液 (0.5 mol·dm⁻³) をそれぞれ 2.5 cm·s⁻¹ の流速で循環しながら室温で測定した。

水分解による pH 変化の測定には図 2 に示した装置で Ag-AgCl 電極を取りのぞき、同一のセルを使用した。

第 2 室にはカルボン酸ナトリウム溶液 (0.1 mol·dm⁻³) を、第 3 室には KCl 溶液 (0.5 mol·dm⁻³) をそれぞれ 15 ml 入れて静置し、一定の電流密度で 30 分間通電したのち、両室の液を全部取り出して pH を測定した。そして、通電前の pH との差を水分解による pH の変化とした。第 1 室、第 4 室には電流-電圧曲線の測定と同様に Na₂SO₄ 溶液を循環し、測定は室温で行なった。

3 結果と考察

3.1 電気透析の電流効率と選択透過性

各種カルボン酸ナトリウムと NaCl との混合溶液の電気透析において、濃縮室液 (第 6 室) の濃度が平衡に達したときの Na⁺ の濃縮電流効率 (以下 η_{Na} と略記する) を図 3 に示した。

ギ酸ナトリウムと NaCl および酢酸ナトリウムと NaCl の混合系における η_{Na} は NaCl 単独系の場合にくらべて若干低下し

8) 山辺武郎, 妹尾 学, “イオン交換樹脂膜”, 技報堂 (1964) p. 215.

9) 中垣正幸編, “膜学実験法”, 喜多見書房 (1984) p. 194.

10) T. Sata, R. Yamane, Y. Mizutani, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 42, 297 (1969).

Fig. 3 Current efficiency of Na^+ in the electrodialysis for mixed solution of RCO_2Na ($0.66 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) and NaCl ($0.33 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)

$\triangle$: NaCl (1 M) only, $\bullet$: $\text{HCO}_2\text{Na} + \text{NaCl}$,
 $\blacktriangle$: $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na} + \text{NaCl}$, $\ominus$: $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{CO}_2\text{Na} + \text{NaCl}$,
 $\diamond$: $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{Na} + \text{NaCl}$, $\blacklozenge$: $o\text{-HOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{Na} + \text{NaCl}$,
 $\circ$: $p\text{-HOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{Na} + \text{NaCl}$

ているが大きな差は見られない。しかし、芳香族カルボン酸ナトリウムやオクタン酸ナトリウム¹¹⁾と NaCl の混合系では η_{Na} が非常に小さい、とくにサルチル酸ナトリウムと p -ヒドロキ安息香酸ナトリウムの場合の η_{Na} は 28% と 25% で極端に減少している。そして、これらの η_{Na} は電流密度が 3~5 $\text{A} \cdot \text{dm}^{-2}$ においてはほぼ一定しており、また電気透析による濃縮液の pH 変化も認められなかった。このような結果は η_{Na} の異常な低下が水分解によるものでないことを示しており、陽イオン交換膜の陽イオン輸率、あるいは陰イオン交換膜の陰イオン輸率のいずれかが異常に低下していることを示唆している。この点に関しては 3.3 で議論する。

つぎに、 Cl^- に対するカルボン酸イオンの選択透過係数と分離係数をそれぞれ (1) 式および (2) 式から計算し表 1 に示した。

表 1 で明らかなようにサルチル酸イオン以外のカルボン酸イオンの透過性は Cl^- よりも小さく、両者の分離が可能であることを示している。しかし、芳香族カルボン酸塩の場合には η_{Na} が非常に小さく、濃縮の電流効率が悪い。一方、分離係数はギ酸イオン

や酢酸イオンにくらべて芳香族カルボン酸イオンの方が大きく、とくにサルチル酸イオンと p -ヒドロキ安息香酸イオンは Cl^- よりも交換吸着されやすいことを示している。したがってサルチル酸イオンがほかのカルボン酸イオンよりも大きな透過性を示しているのは膜中濃度が高いためと考えられる。

(2) 式で定義した分離係数の熱力学的取り扱いはいオン価が等しい場合、(4) 式のように活量係数比と水和イオンの分子容の差で表わすことができる。そして、膜中および溶液中においてイオン間の活量係数に大きな差がない場合には分子容の差によって分離係数が決まることになる¹²⁾。

$$\ln S_{\text{Cl}}^R = \ln(\bar{r}_{\text{Cl}}\bar{r}_R)/(\bar{r}_R\bar{r}_{\text{Cl}}) + \pi(\bar{v}_{\text{Cl}} - \bar{v}_R)/RT \quad (4)$$

ただし、 $\bar{r}$, γ は膜中および外部溶液中での活量係数、 $\bar{v}$, π は水和イオンの分子容および膜の膨潤圧、 R , T はガス定数および絶対温度である。

本実験で対象としたカルボン酸イオンについては $\bar{v}_{\text{Cl}} < \bar{v}_R$ の関係にあると考えてよいであろう。これは分子容について見るかぎり、 Cl^- がカルボン酸イオンよりも交換吸着されやすくなることになり、表 1 の結果もギ酸イオン、酢酸イオン、安息香酸イオンについては、 $S_{\text{Cl}}^R < 1$ の関係にあるが、サルチル酸イオンと p -ヒドロキ安息香酸イオンは Cl^- よりも交換吸着されやすいことを示している。しかし、官能基と錯形成するようなイオンでは膜中の活量係数が低下し、(4) 式の第 1 項の影響が支配的となって分離係数は大きくなると考えられることから、サルチル酸イオンと p -ヒドロキ安息香酸イオンでは大きな疎水性基を有し、さらにヒドロキシル基と官能基の相互作用が加わってイオン対の形成が促進され、活量が低下しているものと考えられる。

3.2 Donnan 吸着量, 含水率, 比電気伝導度

つぎに、各種カルボン酸ナトリウムならびに NaCl 単独溶液について測定した陰イオン交換膜の Donnan 吸着量、含水率および比電気伝導度を図 4~6 に示した。

図 4 で明らかなように、Donnan 吸着量はカルボン酸ナトリウムの分子量とともに増大し、とくに η_{Na} の低いサルチル酸ナトリウムと p -ヒドロキ安息香酸ナトリウムはほかのカルボン酸ナトリウムにくらべて非常に大きな吸着量を示している。一方、含水率と比電気伝導度は Donnan 吸着量とはほぼ逆の傾向が見られる。すなわち、芳香族カルボン酸塩ではギ酸ナトリウム、酢酸ナトリウムおよび NaCl にくらべてかなり小さい。また、ギ酸ナトリウム、酢酸ナトリウム、 NaCl については溶液濃度が高くなると比電気伝導度の大きくなる傾向が見られるが、これは Donnan 吸着量の増加にともなうもので一般的な傾向である¹³⁾。しかし、芳香族カルボン酸塩では溶液濃度の増加にともなって Donnan

Table 1 Permselectivity coefficient and separation factor of carboxylate ions to chloride ion

	Cl^-	HCO_2^-	CH_3CO_2^-	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-$	$o\text{-HOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2^-$	$p\text{-HOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2^-$
T_{Cl}^R ^{a)}	1	0.21	0.23	0.36	1.07	0.24
S_{Cl}^R ^{b)}	1	0.20	0.24	0.74	8.78	2.02

a) Mean value between 3 and 5 $\text{A} \cdot \text{dm}^{-2}$.

b) Measured with mixed solution of RCO_2Na ($0.66 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) and NaCl ($0.33 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) at room temperature.

11) オクタン酸ナトリウム溶液はかきまぜによって起泡したので電気透析以外の測定は行なわなかった。

12) 垣花秀武, 成田耕造, “最新イオン交換”, 広川書店(1961) p. 115.

Fig. 4 Donnan adsorption amount of RCO₂Na or NaCl in the anion-exchange membrane at room temperature

△ : NaCl, ● : HCO₂Na,
▲ : CH₃CO₂Na, ◇ : C₆H₅CO₂Na,
◆ : *o*-HOC₆H₄CO₂Na, ○ : *p*-HOC₆H₄CO₂Na

Fig. 5 Water content of the anion-exchange membrane in single solution of RCO₂Na or NaCl at room temperature

Symbols are the same as in Fig. 4

吸着量がいちじるしく増大しているにもかかわらず含水率、比電気伝導度ともに低下している。

3.3 水分解現象

イオン交換膜電気透析における限界電流密度は(5)式で示され、この限界電流密度以上の電流で透析を行なうと水分解が起こり pH 変化を生じる。

$$I = FDC_0/\delta(\tau - t) \quad (5)$$

ただし、 F は Faraday 定数、 D および C_0 は溶液中の拡散係数

Fig. 6 Conductivity of the anion-exchange membrane in single solution of RCO₂Na or NaCl at 18 ± 0.5°C

Symbols are the same as in Fig. 4

と濃度、 δ は境界層の厚さ、 τ および t は膜中と溶液中の陰イオン輸率を示す。

さらに、(5) 式は膜の対立イオン種のみが異なり、他の条件が一定であれば対立イオンの膜中と溶液中の輸率差が大きいほど限界電流密度が低下し、理想的なイオン交換膜 ($\tau \approx 1$) は低い電流密度で水分解を起こすことになる。一方、巨大イオンの吸着は膜を汚染し、これによって膜抵抗が増大し水分解の原因となるが、芳香族カルボン酸ナトリウム溶液においても膜抵抗が非常に大きいことから膜汚染と同様の現象が予期される。

そこで、各種カルボン酸ナトリウムの単独溶液について水分解による pH 変化と $i-v$ 曲線を測定し、陰イオン交換膜に対するカルボン酸イオンの挙動について検討した。

Fig. 7 Change of pH in 2nd and 3rd compartments with current density for CH₃CO₂Na solution (0.1 mol·dm⁻³)

○ : 2nd compartment (see Fig. 2)
● : 3rd compartment (see Fig. 2)

Table 2 Characteristic values of the anion-exchange membrane in RCO_2Na or NaCl solutions

	NaCl	HCO_2Na	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{Na}$	$o\text{-HOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{Na}$	$p\text{-HOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{Na}$
I_p (mA/cm^2) ^{a)}	2.24	2.07	1.97	1.71	1.56	1.36
I_h (mA/cm^2) ^{a)}	9	7	7	10<	10<	10<
Exchange capacity ^{b)} E (meq/g)	1.76	1.66	1.69	1.63	1.71	1.68
Water content ^{b)} Q (%)	30.7	30.5	32.3	18.4	10.7	13.1
Fixed ion concn. ^{c)} $\bar{C}_F$ (M)	5.73	5.44	5.23	8.86	15.69	12.82
Donnan concn. ^{d)} $\bar{C}_{\text{Na}}$ (M)	0.045	0.045	0.045	0.030	0.015	0.020
Donnan concn. ^{e)} $\bar{C}'_{\text{Na}}$ (M)	0.049	0.049	0.048	0.13	0.75	0.38
Fixed ion concn. ^{f)} $\bar{C}'_F$ (M)	5.05	5.05	5.16	1.79	-0.42	0.27

a) Measured with 0.1 M solution.

b) Measured with 0.5 M solution.

c) Calculated from the observed values of E and Q in 0.5 M solution.

d) Calculated from Eq. 6 by using the value of $\bar{C}_F$.

e) Calculated from the observed values of Donnan adsorbed amount and Q in 0.5 M solution.

f) Calculated from Eq. 6 by using the value of $\bar{C}'_{\text{Na}}$.

M = $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$.

Fig. 8 Change of pH in 3rd compartment with current density for RCO_2Na or NaCl solutions ($0.1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) at room temperature. Symbols are the same as in Fig. 4.

図7には酢酸ナトリウム溶液 ($0.1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) を所定の電流密度で30分間通電したときの第2室と第3室 (図2参照) のpH変化を示した。

図7から、電流密度が $6\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 以下では両室ともpH変化は見られないが、約 $7\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 以上になるとpHにいちじるしい変化が認められ、第2室は酸性、第3室はアルカリ性になる。これは A_1 膜の陰極側界面で水分解が生じていることを示している。ほかのカルボン酸ナトリウム溶液 ($0.1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) についても、同様にして測定した第3室のpH変化を図8に示した。また、図8からpH変化の始まる電流密度の概略値を求め、この値を各カルボン酸ナトリウム溶液における水分解の始まる電流密度、 I_h として表2に示した。

その結果、酢酸ナトリウム、ギ酸ナトリウムは NaCl よりも低い電流密度でpH変化が見られ水分解を起こしているが、これ

はカルボン酸イオンの水溶液中の移動度¹⁴⁾が $\text{Cl}^- > \text{HCO}_2^- > \text{CH}_3\text{CO}_2^- > \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^- \geq o\text{-HOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2^-$, $p\text{-HOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2^-$ であることから、(5)式で予期される結果である。しかし、これらのイオンよりもさらに移動度の小さいと考えられる芳香族カルボン酸イオンについてはpH変化が見られず、酢酸イオン、ギ酸イオンおよび NaCl よりも高い電流密度でも水分解が生じていないことを示している。

一方、 $i\sim v$ 曲線において Ohm 則からずれる変曲点の電流密度、 I_p を表2に示したが、この値はさきの水分解の始まる電流密度、 I_h とは逆の傾向、すなわち芳香族カルボン酸ナトリウム溶液の方が低電流密度で分極している。この結果はこれらのカルボン酸ナトリウム溶液中の膜電気伝導度の順序とよく一致している。

Gustafson ら¹⁵⁾は強塩基性の陰イオン交換樹脂に対する芳香族スルホン酸イオンの吸着性について、大きな疎水性基を有するイオンほど選択的に交換吸着され、これが単にイオンと固定官能基との静電的な相互作用のみならず疎水結合によるイオン対の生成によることを報告している。また、Komiyama ら¹⁶⁾はポリメタクリル酸とアルカリ金属イオンはイオン会合しないが、大きなアルキル基を有するテトラアルキルアンモニウムイオンとはイオン対を形成して体積収縮が起こり、これが疎水性相互作用によることを指摘している。

本実験においてもギ酸イオンや酢酸イオンにくらべて大きな疎水性基を有して芳香族カルボン酸イオンが膜中の固定官能基とイオン対を形成していると考え、これらの溶液中での膜の含水率や電気伝導度が異常に低いことも理解できる。Kobus ら⁹⁾も硫

14) 日本化学会編, “化学便覧 (基礎編)”, 改定2版, 丸善 (1975) p.1191.

15) R. L. Gustafson, J. A. Lirio, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **7**, 116 (1968).

16) J. Komiyama, Y. Takeda, M. Ando, T. Iijima, *Polymer*, **15**, 468 (1974).

酸ドデシルナトリウム溶液について同様な現象を報告している。このため芳香族カルボン酸イオンではこのような疎水性相互作用に加えて、さらにサルチル酸イオンおよび *p*-ヒドロキ安息香酸イオンではヒドロキシル基と膜中固定電荷（正電荷）との相互作用が加わり、より強いイオン対を形成するために膜中移動度が極度に抑制されたものと考えられる。したがって、膜中の固定官能基のうちイオン交換が可能な有効固定電荷が減少し、見かけ上陰イオン交換膜が非荷電膜として挙動しているものと考えられる。

そこで、各カルボン酸ナトリウムによる膜中の固定電荷濃度の変化を Donnan 膜平衡から検討した。

荷電膜中の非対立イオン濃度は（6）式で与えられるが、これは固定電荷濃度が高いほど非対立イオン濃度、すなわち Donnan 吸着塩の濃度が小さくなることを示している。

$$\bar{C}_{Na} = \frac{1}{2} [\sqrt{\bar{C}_F^2 + 4C_S^2} - \bar{C}_F] \quad (6)$$

ただし、 $\bar{C}_{Na}$ は膜中の非対立イオン濃度（Donnan 吸着塩の濃度）、 $\bar{C}_F$ は固定電荷濃度、 C_S は外部溶液の塩濃度を示す。

まず、各カルボン酸ナトリウムについて陰イオン交換膜に対するカルボン酸イオンの交換吸着量（交換容量）、 E を測定し表 2 に示した。これらの測定値は NaCl 溶液での値より若干小さいが、カルボン酸イオン種による大きな差は認められずは一定していることがわかる。また、この結果はサルチル酸イオンや *p*-ヒドロキ安息香酸イオンの場合にも膜内部まで浸透して交換吸着されていることを示している。

つぎに、この交換吸着量とそのときの含水率から固定電荷濃度、 $\bar{C}_F$ を計算した結果、NaCl、ギ酸ナトリウム、酢酸ナトリウムについての $\bar{C}_F$ 値はイオン交換膜の固定電荷濃度として妥当な値と考えられるが、芳香族カルボン酸ナトリウムについては大きな値となり、この値は一見異常に思える。さらに、これらの $\bar{C}_F$ 値から（6）式から Donnan 吸着塩の濃度、 $\bar{C}_{Na}$ を計算した結果、芳香族カルボン酸ナトリウムの $\bar{C}_{Na}$ はギ酸ナトリウム、酢酸ナトリウムよりも低い値となる。芳香族カルボン酸ナトリウムは Donnan 吸着量が大きく、含水率が小さいためギ酸ナトリウムや酢酸ナトリウムよりも $\bar{C}_{Na}$ は大きくなるはずであり、計算結果はこれと大きく異なっている。また、このような結果は電気透析において η_{Na} が非常に低い事実を説明することはできない。

そこで、Donnan 吸着量と含水率の実測値から Donnan 吸着塩の濃度、 $\bar{C}_{Na}$ を計算し、この $\bar{C}_{Na}$ 値から（6）式から固定電荷濃度、 $\bar{C}_F$ を求め表 2 に示した。その結果、NaCl、ギ酸ナトリウムおよび酢酸ナトリウムについては $\bar{C}_{Na}$ と $\bar{C}_{Na}$ および $\bar{C}_F$ と $\bar{C}_F$ がいずれもよく一致している。しかし、芳香族カルボン酸ナトリウムの場合にはいちじるしい差異が見られ、とくに $\bar{C}_F$ は $\bar{C}_F$ にくらべて非常に小さく、この結果は陰イオン交換膜が非荷電膜に近い状態になっていることを示唆している。これは陰イオン交換膜が芳香族カルボン酸イオンを交換吸着することで膜中の官能基が不活性化され、イオン交換の可能な有効固定電荷濃度の低い膜となるために Donnan 排除効果が低下し、非対立イオンである Na^+ の膜中濃度が増大し、対立イオンの輸率が異常に低下したのと考えられる。また、この現象は陰イオン交換膜がイオン選択性を消失したことを意味し、したがって、陰イオンの膜中と溶液中での輸率差（（5）式参照）が小さくなるので高電流密度においても水分解が起きにくく、pH 変化が見られなかったものと考えられる。

以上の結果は芳香族カルボン酸イオン、とくにヒドロキ安息香酸イオンによって陰イオン交換膜が汚染されることを示したが、一方では同符号イオン間の選択化処理剤として高分子電解質¹⁷⁾や界面活性剤¹⁸⁾のような大きな有機イオンの吸着層をイオン交換膜の片面に形成させることで二価イオン難透過性を付与できる。しかし、この場合には処理剤イオンが膜の細孔よりも大きいために膜の内部まで浸透できず、膜は複合膜と類似の構造になっているものと考えられている。そして、このような膜では電流密度の増大とともに処理剤の吸着層中で塩濃度が低下し、水分解を起こすことが指摘されている¹⁹⁾。しかし、本実験で明らかのように大きな疎水性基を有し、かつ膜の細孔内に浸透できる有機イオンでは膜の汚染が顕著になり膜性能の低下することが認められた。また、このような有機イオンは一般に選択吸着性が大きいため低濃度の溶液においても膜汚染の可能性が予期される。

- 17) T. Sata, Y. Mizutani, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **17**, 1199, 2071(1979); 堂野礼三, 白子忠男, 姫路工大研究報告, **38 A**, 70(1985).
- 18) T. Sata, R. Izuo, Y. Mizutani, R. Yamane, *J. Colloid. Interface Sci.*, **40**, 317(1972).
- 19) G. Grossman, A. A. Sonin, *Desalination*, **12**, 107 (1973).

Received for consideration, July 15, 1987

Permeation Behavior of Carboxylate Ion and Poisoning of an Anion-exchange Membrane

Reizo DOHNO*, Akira HASHIMOTO and Tadao HAKUSHI

Department of Applied Chemistry, Himeji Institute of Technology;
Shosha, Himeji-shi 671-22, Japan

The permeation behavior of various carboxylate ions through an anion-exchange membrane have been studied by means of the measurements of the electrodialysis in the mixed solution of sodium carboxylate and NaCl, the Donnan adsorption, the electric conductivity, the water content, the water-splitting phenomenon and the current-voltage curve.

The permeability of carboxylate ions was smaller than Cl^- except salicylate ion. The poor current efficiency (<50%) of the concentration was observed in the mixed solution systems of aromatic carboxylates and NaCl. The conductivity and the water content of these carboxylate ionic-form membrane were very small compared with those of Cl^- , HCO_2^- and CH_3CO_2^- in spite of the abnormally large Donnan adsorption. Whereas the anion-exchange membrane was subjected to water-splitting at a lower current density easily in HCO_2Na and $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$ solutions than in NaCl solution, the water-splitting of the membrane was not observed even at higher current density than in $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$, HCO_2Na and NaCl solutions in aromatic carboxylate solutions.

These results will be explained by considering poisoning of the anion-exchange membrane by the aromatic carboxylate ions. These ions were tightly exchange-adsorbed to the fixed ionic group in the anion-exchange membrane, and consequently the effective fixed charge concentration in the membrane decreases, and the membrane apparently become a non-charged membrane i.e., less-permselective membrane.