(日本化学会誌, 1993, (11), p. 1295~1297)
© 1993 The Chemical Society of Japan

陰イオン交換膜に担持された亜硫酸水素イオンによる ホルムアルデヒドの促進輸送

(1993 年 7 月 7 日 受理)

井川 学*・摺沢雄治・大河内 博

1 緒 言

膜による有機非電解質の識別と選択的輸送は、人工膜の研究において大きな課題の一つであるが、報告は未だ少ない。識別の手段としては疎水性¹⁾、分子量¹⁾、酸解離定数²⁾などの差異を利用した分離例が報告されているが、このほかにも、有機物と特異的に反応する無機イオンを膜に担持させることによって可能である。Koval らは、陽イオン交換膜に銀イオンを担持させることによって、銀イオンと錯体を形成するオレフィンの輸送が促進されることを報告している³⁾。このような有機物と無機物との特異的な反応を利用するなら、有機物を識別し、促進輸送させる系を容易に設計できる。

著者らはこれまで、亜硫酸水素イオンが非電解質であるホルムアルデヒドと反応して強酸の共役塩基であるヒドロキシメタンスルホン酸イオン (HMSA) となる付加物生成反応を利用し、アルデヒドを選択的に輸送させることを試みてきた。その結果、ホルムアルデヒドと陰イオン交換膜に担持したイオンとの反応によってアルデヒドが識別され、その輸送速度は付加物生成定数に依存し、亜硫酸イオンよりも亜硫酸水素イオンを担持したときに流束は大きくなることが明らかとなった⁴⁾。

しかしさらに研究を進める中で、輸送速度の付加物生成定数への依存性は複雑であり、原相のホルムアルデヒド濃度が低いときは上に述べたとおりであるが、濃度を高くするとその大小関係が逆転することが明らかになった。そこで、この濃度依存性を実験的に明らかにし、これを定量的に解釈するとともに透過機構の検討を行ったので報告する。

2 実 験

実験には、原相溶液と受相溶液が陰イオン交換膜によって隔てられている 2 室型セルを用いたが、膜面積は 10 cm²、各溶液室の厚みは 1.0 mm とし、膜には旭硝子社製セレミオン AMV を用いた。イオン交換膜は実験開始前に塩の濃厚溶液に浸漬し、その後純水でよく洗浄することによって各イオン型にした。

透過実験開始後、一定時間ごとに試料を採取し、アルデヒドは 3-メチル-2-ベンゾチアゾロンヒドラゾン (MBTH) を用いた呈色反応⁵⁾によって定量した。なお、HMSA の形では MBTH と反応しないので、HMSA を解離させるために呈色反応の前に試料 100 μl あたり 1.0 ml の 0.1 M 水酸化ナトリウムを加えた⁴⁾。

3 結果と考察

亜硫酸水素イオン型、亜硫酸イオン型、塩化物イオン型、それに比較のために水酸化物イオン型の膜を用い、ホルムアルデヒドの濃度を 1 mmol/l から 1000 mmol/l まで変化させ、透過実験を行った。ホルムアルデヒドは塩化物イオンとは反応しないが、他のイオンとは次のように反応する。

結果を図 1 に示す。ホルムアルデヒドの透過は、塩化物イオン型

Fig. 1 Effect of formaldehyde concentration on its flux
Membrane: HSO₃⁻ form (○), SO₃²⁻ form (□), OH⁻ form (△), Cl⁻ form (▽); source phase, HCHO aqueous solution; receiving phase, pure water

神奈川大学工学部, 221 横浜市神奈川区六角橋 3-27

- 1) D. Chung, S. Higuchi, M. Maeda, S. Inoue, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 5823(1986).
- 2) 山辺武郎, 分析化学, **22**, 465(1973).
- 3) C. A. Koval, T. Spontarell, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 293(1988).
- 4) M. Igawa, Y. Fukushi, T. Hayashita, M. R. Hoffman, *I & EC Research*, **29**, 857(1990).

- 5) E. Sawicki, T. R. Hauser, T. W. Stanley, W. Elbert, *Anal. Chem.*, **33**, 93(1961).

の膜においては単純な漏れによる輸送であるといえる。亜硫酸水素イオン型の膜では、濃度の低いときは塩化物イオン型の膜の場合よりも流束が大きく濃度に依存しないで一定値を示し、原相濃度が高くなると塩化物イオン型の場合の流束にはほぼ等しくなることが示された。一方、亜硫酸イオン型の膜では、低濃度のときは亜硫酸水素イオン型の膜よりも流束が小さいが、濃度とともに大きく増大し、原相濃度がさらに高くなると濃度に依存せず一定値となり、その後塩化物イオン型の場合の流束に近づくことが示された。水酸化物イオン型の膜ではこの図に示された濃度域で最も流束が大きいが、ホルムアルデヒド濃度が 1 M に近づくと同様に一定値に近づく。このような、ホルムアルデヒドと反応する無機イオンを担持した膜では、いずれの場合も流束が一定値をとる濃度域があるが、その濃度はイオン型に依存して異なる。これは、ホルムアルデヒドとその膜内イオンとの反応物質の生成定数が影響しているものと予想されるので、次のように透過式の検討を行った。

ホルムアルデヒド (A) は膜内の陰イオン (B) と反応して生成物質 (AB) という形で膜内を移動する。このとき、膜界面においては平衡状態にあり、膜内の濃度勾配に基づく物質拡散により輸送量が制御されており、受相の濃度は原相に比して無視できるものとする、ホルムアルデヒドの透過式は式 (4) のように導かれる。

$$J_s = \frac{D_{AB}}{L} \times \{AB\} + \frac{D_A}{L} \times \{A\} \quad (4)$$

ここで J_s は流束、 D_A はホルムアルデヒドの膜内拡散係数、 D_{AB} は生成物質 AB の膜内拡散係数、 L は膜厚、 $\{AB\}$ は原相界面の膜内付加物濃度、 $\{A\}$ は原相界面の膜内ホルムアルデヒド濃度である。図 1 で塩化物イオンを担持した膜によるアルデヒドの輸送は、(4) 式第 2 項のみによる輸送である。膜界面において平衡状態にあると仮定すると、ホルムアルデヒドの分配係数 K_m は、

$$K_m = \frac{\{A\}}{[A]} \quad (5)$$

ここで $[A]$ は原相のホルムアルデヒド濃度である。原相界面の膜内イオン B の濃度を $\{B\}$ とすると付加物生成定数 K_{AB} は、

$$K_{AB} = \frac{\{AB\}}{\{A\} \cdot \{B\}} \quad (6)$$

膜内交換基濃度 X と $\{AB\}$ および $\{B\}$ の間には次の関係式が成り立つ。

$$X = \{AB\} + \{B\} \quad (7)$$

(7) 式に式 (5)、(6) を代入し、 $\{AB\}$ について整理して式 (4) に代入すると次の透過式が得られる。

$$J_s = \frac{D_{AB}}{L} \times \frac{X}{1 + 1/(K_{AB} \cdot K_m \cdot [A])} + \frac{D_A}{L} \times K_m \cdot [A] \quad (8)$$

透過式 (8) は、 $1 \ll 1/(K_{AB} \cdot K_m \cdot [A])$ のとき、すなわち原相濃度に関してはその値が低いとき、(9) 式のように近似される。

$$J_s = \frac{D_{AB} \cdot X}{L} \times K_{AB} \cdot K_m \cdot [A] + \frac{D_A}{L} \times K_m \cdot [A] \quad (9)$$

付加物生成定数 K_{AB} の大きい無機イオンを担持した膜では、流束は (9) 式第 1 項のみに支配される。一方、 $1 \gg 1/(K_{AB} \cdot K_m \cdot [A])$ のとき、すなわち原相濃度に関してはその値が大きいときは式 (10) のように近似できる。

$$J_s = \frac{D_{AB} \cdot X}{L} + \frac{D_A}{L} \times K_m \cdot [A] \quad (10)$$

この流束は、一定の大きさの付加物の流束と濃度に比例する漏れの流束の和となっている。したがって、この濃度条件においては、濃度が低いときは (10) 式の第 1 項のために流束は一定値となり、濃度が高くなると第 2 項のために、濃度に比例する。

以上のことから流束と原相濃度との関係は、濃度の低いときは濃度に比例し、濃度が高くなると一定値となりさらに高くなると漏れのために流束はふたたび濃度に比例するといえる。流束が一定となる濃度条件は付加物生成定数に依存する。亜硫酸水素イオンの付加物生成定数 ($K_{AB} = 3.6 \times 10^6$) は亜硫酸イオンのそれよりも大きい⁶⁾ために、亜硫酸イオン型のときよりもかなり低い濃度で $1 \gg 1/(K_{AB} \cdot K_m \cdot A_0)$ という条件を満たして流束は一定値となる。なお、亜硫酸イオン型の膜では他の場合よりも複雑な濃度依存性を示しているが、これは (2) 式に示されるように膜内で HMSA のほかに水酸化物イオンの生成があるためであろう。

以上の場合の膜内輸送機構は、すでに報告しているようにキャリアーリレー機構⁷⁾による。すなわち、亜硫酸水素イオン型の膜ではホルムアルデヒドが膜内に捕捉された亜硫酸水素イオンと反応して HMSA となり、隣接した膜内交換基に捕捉されている亜硫酸水素イオンと反応しながら膜内を濃度勾配に従って拡散し、最後には膜界面で HMSA が分解することにより膜からホルムア

Fig. 2 Facilitated transport of formaldehyde

Source phase, 100 mL of 10 mM HCHO aqueous solution ($\square$, $\triangle$, $\circ$); receiving phase, 25 mL of pure water ($\blacksquare$), 1 mM NaHSO₃ ($\blacktriangle$), and 10 mM NaHSO₃ ($\bullet$); Membrane, 10 cm² of HSO₃⁻ form anion-exchange membrane

- 6) U. Deister, R. Neeb, G. Helas, P. Warneck, *J. Phys. Chem.*, **90**, 3213(1986).
- 7) H. K. Wipf, W. Pache, P. Jordan, H. Zahner, W. K. Schierlein, W. Simon, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **36**, 387(1969).

ルデヒドが放出される。しかしながら、受相に亜硫酸水素イオンを加えた時には輸送挙動が大きく異なる。図2はその結果であるが、受相の亜硫酸水素イオンと膜内の HMSA とのイオン交換反応のために、受相を純水とした場合よりも輸送速度は増加する。なお、膜内で HMSA となったホルムアルデヒドは、膜のイオン交換容量に対応して一部が保持されるため、原相濃度の減少量は受相濃度の増加量よりも大きい。この濃度条件におけるホルムアルデヒドの輸送速度は、(10) 式第1項によるため一定であることが予想されるにもかかわらず流束の増大が見られるのは、受相界面でイオン交換反応が生じるために膜内の亜硫酸水素イオンが

キャリアーとして膜内で対向輸送⁸⁾され、膜内拡散速度 D_{AB} が増大したためであろう。さらに、受相の亜硫酸水素イオン濃度を上げていくと、膜内で生じた HMSA と受相の亜硫酸水素イオンとのイオン交換平衡のため、ホルムアルデヒドは HMSA の形で受相に濃縮される。

以上のように、アルデヒドは様々な無機イオンと反応して促進輸送され、その輸送特性は透過式から予想されること、また、イオン交換反応との組合せによって受相に濃縮することも可能となることが明らかとなった。

- 8) H. O. Leblanc, W. J. Ward, S. L. Matson, S. G. Kimura, *J. Membr. Sci.*, **6**, 339(1980).

—Note—

Facilitated Transport of Formaldehyde across Hydrogensulfite Ion Form Anion-Exchange Membrane

Manabu IGAWA*, Yuji SURISAWA and Hiroshi OKOCHI

Faculty of Engineering, Kanagawa University ; 3-27-1, Rokkakubashi, Kanagawa-ku, Yokohama-shi 221 Japan

Formaldehyde was transported efficiently across hydrogensulfite ion form anion-exchange membrane via the adduct formation reaction. The transport of formaldehyde was facilitated but only when the concentration of formaldehyde in the source phase solution was low. The ion-exchange capacity of the membrane was saturated by formaldehyde distributed as its adduct in a low source phase concentration because the adduct formation constant was high. The transport of formaldehyde can be further facilitated and formaldehyde was transported against the concentration gradient with the counter-transport of hydrogensulfite ion when hydrogensulfite salt was added to the receiving phase.

~~~~~