プラス電荷を中和した アノード酸化アルミナメンブレンによるイオンの透過

黒 田 孝 一*

Ion Permeation Using Porous Alumina Membrane Neutralized Positive Charge

Koichi KURODA*

Key Words : Porous Alumina Membrane, Ion Permeation, Electrodialysis, Tannic Acid, Positive Charge

1. 緒 言

アルミニウムのアノード酸化皮膜を逆電はく離し、メンブレンを作り、電気透析法によりイオン（アニオン、カチオン）の透過を調べた結果、アニオンがよく透過することが分かった^{1)~3)}。このメンブレンはpH 6 以下の水溶液中ではプラス電荷をもっているためカチオンは電荷の反発により、メンブレンに近づけない。アニオンはプラス電荷をもつメンブレンによく吸着するため電気透析によりよく透過する。吸着と透過はお互いにより相関関係がある。アノード酸化皮膜はアニオンである酸性染料をよく吸着し、カチオンである塩基性染料を吸着しない。しかし、繊維染色における媒染剤として用いられているタンニン酸溶液に浸せきすることにより皮膜のプラス電荷は中和され酸性染料は吸着し難くなり、塩基性染料は吸着するようになることは既に報告した⁴⁾。本研究ではタンニン酸処理によりメンブレンの電荷を中和したときのイオンの透過挙動について調べたので報告する。

2. 実験方法

2. 1 メンブレン

アルミニウム（99.99%）を硫酸溶液中で20V（膜厚：115 μ m）およびシュウ酸溶液中で60V（膜厚：60 μ m）により定電圧でアノード酸化し、逆電はく離したメンブレンを使用した。バリアー層は逆電はく離時に溶解し、ポアはストレートに底部まで貫通している¹⁾。

2. 2 電気透析装置

図1に示した電気透析装置²⁾の中央にメンブレンを置き、アニオン透過を目的とする実験にはアニオンを陰極室に入れ、陽極室にはリン酸塩を入れて両電極間に30Vを加え電気透析を行った。カチオン透過を目的とする実験にはカチオンを陽極室に入れ、陰極室には硫酸ナトリウム溶液を入れて電気透析を行った。

Fig. 1 Electro dialysis equipment.

A : anodic compartment (anion : acidic dye, $K_2Cr_2O_7$), B : cathodic compartment (cation : $NiSO_4$), M : membrane

2. 3 透過イオン

2. 3. 1 アニオン

二クロム酸カリおよびニューコクシン（酸性染料）をリン酸塩溶液に溶解、pHを調整し電気透析装置の陰極室に入れて陽極室へ透析させた。

2. 3. 2 カチオン

硫酸ニッケル溶液のpHを調整して電気透析装置の陽極室に入れ、陰極室へ透析させた。

2. 3. 3 分析法

染料は分光光度計、金属イオンは原子吸光分析装置により、既報に示した分析方法により透過量を求めた。

2. 4 中和処理

2%タンニン酸溶液にメンブレンを10分および30分浸せきした。

3. 実験結果

3. 1 タンニン酸処理をしたメンブレンの金属アニオンのpH-透過量曲線

図2は硫酸メンブレンを用いて二クロム酸イオンを透過させたときのpH-透過量曲線である。縦軸は陽極室に透過したCr量であり、横軸はpHである。タンニン酸処理を行ったメンブレンではCr透過量が減少する。pH 4付近に透過量のピークがあり、タンニン酸処理してもそのpHは変わらない。

3. 2 タンニン酸処理をしたメンブレンの染料の透過

図3（上図）は硫酸メンブレンを用いて酸性染料（pH 4）の透過挙動を調べたもので、縦軸は陽極室に透過した酸性染料で横軸は電気透析時間である。タンニン

* 黒田表面技術研究所（〒254 神奈川県平塚市重平14-9）
Kuroda Surface Engineering Laboratory (14-9, Sumire-daira, Hiratsuka-shi, Kanagawa 254)

Fig. 2 Permeable quantity of chromium ions in the electro-dialysis (30V) using sulfuric acid membranes at various pH.

A : non-dipped membranes, B : dipped membranes in tannic acid solution (2 %) for 30min. concentration of $K_2Cr_2O_7$ in anodic compartment is 5 g/L, electro-dialysis time : 60min.

Fig. 3 Permeable quantity of acidic dye in the electro-dialysis (30V) using sulfuric acid and oxalic acid membranes at pH 4.

A : non-dipped membranes, B : dipped membranes for 30min., C : dipped membranes in tannic acid solution (2 %) for 10min. concentration of acidic dye in cathodic compartment : 28mg/L

Fig. 4 Permeable quantity of chromium and nickel ions in the electro-dialysis (30V) using sulfuric acid membranes at pH 4.

A : non-dipped membranes, B : dipped membranes in tannic acid solution (2 %) for 30min. concentration of $K_2Cr_2O_7$ in anodic compartment is 5 g/L, concentration of $NiSO_4$ in cathodic compartment is 5 g/L.

3. 3 タンニン酸処理をしたメンブレンの金属アニオンと金属カチオンの透過

pH 4 ~ 4.5にて陽極室に透過した二クロム酸イオンと陰極室に透過したニッケルイオンについて、タンニン酸処理をしたメンブレンの効果を図4に示した。縦軸はCr (上図) と Ni (下図) で横軸は電気透析時間である。タンニン酸処理を行うとアニオンである二クロム酸イオンは透過し難くなり、カチオンであるニッケルイオンが透過し易くなっている。

4. 考 察

メンブレンをタンニン酸に浸せきするとメンブレン中に存在するプラス電荷を中和し、電荷を減少させるためアニオンは吸着し難くなり、カチオンは吸着し易くなる。吸着したイオンは透過し易く、その逆は透過し難い。このようにメンブレン中の電荷を調節することにより、アニオンとカチオンの透過挙動を変えることができ、特定のイオンのみを選択的に分離させることができる。

(1992-3-26 受理)

文 献

- 1) 黒田孝一; 表面技術, 40, 685 (1989)
- 2) 黒田孝一; 表面技術, 40, 1377 (1989)
- 3) 黒田孝一; 表面技術, 42, 232 (1991)
- 4) 黒田孝一, 宇治邦彦; 金属表面技術, 18, 169 (1967)

酸処理を行ったメンブレンは無処理のものにくらべ酸性染料が透過し難くなっている。図3 (下図) はシュウ酸メンブレンを用い、タンニン酸の処理時間の効果を酸性染料 (pH 4) により調べたものである。タンニン酸処理の長い時間のほうが染料イオンは透過し難くなっていることが分かる。シュウ酸メンブレンは陽極酸化電圧が60Vなので硫酸メンブレン (20V) より孔径が大きくなっているためアニオン透過量は多くなっている。