

# イオン交換膜におけるイオンの選択透過性

妹尾 学・山辺 武郎

近時めざましい発展をとげてきたイオン交換膜は、イオンにたいしてその電荷、大きさなどに応じて、選択透過性を示すイオン性隔膜であり、海水より食塩の製造、カン水の脱塩など多くの応用分野をもっている。ここではそのもっとも重要な性質であるイオンの選択透過性を、われわれの考えにもとづいて解説する。

## 1. はじめに

正または負の荷電をもつイオンが選択的に透過する薄膜にたいして化学者や生物学者が興味をおぼえ、その性質を解明しようと努力を始めたのはすでにかなり昔のことである。1912年 Loeb らはりんごの皮が陽イオンを選択的に透過することを見出し、また 1919年 Donnan らはフェロシアン化銅の膜について、1924年 van Slyke らは赤血球細胞膜についてそのイオン交換平衡を研究した。そして 1932年 Donnan<sup>1)</sup>は膜平衡を Gibbs の平衡理論に基づいて解き、さらに 1936年 Teorell<sup>2)</sup>と Meyer, Sievers<sup>3)</sup>はそれぞれ独立にイオン選択膜の構造をモデル化して、そのイオン選択性を Donnan の概念に基づいて説明し、ここに膜現象の理解は着実に正統な熱力学的理論を、その基礎の一つとして得ることになった。1937年 London で行なわれた Faraday Society の自然および人工膜についての討論会<sup>4)</sup>はその成果の要約である。

しかしこのような膜の工業的意義が認識され、さらに多くの研究が精力的に行なわれるようになるには、優れた性能をもつ合成イオン選択膜の出現をまたねばならなかった。この仕事はイオン交換樹脂を膜状に成型するという方針で軌道にのり、1950年代から Juda, Wyllie らによって始められたこの種の研究は、その後目覚ましい改良と画期的な発展を重ねて、今日十分工業的に使用しうると思われるいくつかの優れたイオン交換膜がつくられるようになった。特にわが国では海水から食塩をとるという特殊な環境にあるため、イオン交換膜のこの方面の開発は世界にさきがけて優れた発展を遂げている。ここでは過去数年間われわれの研究室においてなされた研究の成果を骨子として、イオン交換膜の基本的性質から特にそのもっとも重要な性質と考えられるイオンの選択透過性の問題を中心として議論を進めていきたいと思う。

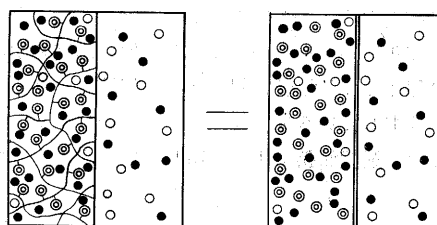
## 2. イオン交換膜の基本的性質—異符号

### イオン間の選択透過性

以下の議論の理解を助けるために、まずイオン交換膜

の基本的性質を説明する。今日広く採用されるイオン交換膜とは解離して正または負に荷電するイオン交換基を固定化している膜であり、利用の観点からみればイオン性透析膜である。すなわち不可欠のものとして膜の構造的骨格に固定している解離基をもち、水溶液に浸漬したときに膜基体に固定化されているイオンが生成する。そしてこれが有効に利用されるためには、固定イオン濃度が十分に高いことが必要である。

たとえば塩化ナトリウム水溶液に浸漬されているスルホン酸型陽イオン交換膜を考えよう(第1図)。膜基体に



- ⊙  $SO_3^-$  ( $RSO_3^-$ )
- $Na^+$       ○  $Cl^-$
- $RSO_3^-$  不透過性隔膜

第 1 図

固定しているスルホン酸基  $-SO_3^-$  は膜の外にできることはできないので、イオン交換膜は  $RSO_3^-$  を透過しない膜によって囲まれているとみなすことができる。このような系の平衡は 1934年 Donnan によって熱力学的に取り扱われ、二つの相、すなわち樹脂相と外部溶液相の間のイオン分布は (1) 式のようになることが示された。

$$\bar{a}_{Na} \cdot \bar{a}_{Cl} = a_{Na} \cdot a_{Cl} \quad (1)$$

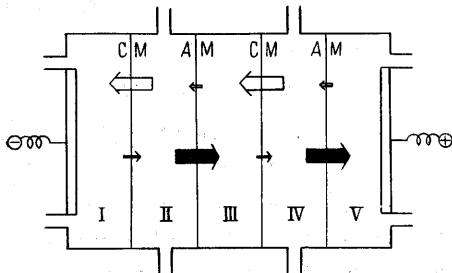
ここで  $a$  および  $\bar{a}$  はそれぞれ外部溶液および樹脂相のイオンの活動度で、今おおよその概念を得るためイオンの活動度係数 ( $f_A = C_A/a_A$  で定義される) を 1 とすると、モル濃度  $C_A$  について  $\bar{C}_{Na} \cdot \bar{C}_{Cl} = C_{Na} \cdot C_{Cl}$  (1) 式より一方電気的中性の原理から樹脂相について  $\bar{C}_{Na} = \bar{C}_{Cl} + \bar{C}_R$  (2) 式が当然成り立つので、

$$(\bar{C}_{Cl} + \bar{C}_R) \cdot \bar{C}_{Cl} = C_{Na} \cdot C_{Cl} \quad (3)$$

ここで  $\bar{C}_R$  は樹脂解離基のモル濃度で樹脂相中にある水の全容積にたいする値である。よって樹脂相中の解離基の対立イオンであるナトリウムイオンおよび非対立イオンである塩素イオンの濃度はそれぞれ

$$\left. \begin{aligned} \bar{C}_{Na} &= \frac{1}{2}(\sqrt{\bar{C}_R^2 + 4C_{Na}C_{Cl}} + \bar{C}_R) \\ \bar{C}_{Cl} &= \frac{1}{2}(\sqrt{\bar{C}_R^2 + 4C_{Na}C_{Cl}} - \bar{C}_R) \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

となる。たとえば  $\bar{C}_R^2 = 4C_{Na}C_{Cl}$  のとき ( $C_{Na} = C_{Cl} = C_{NaCl}$  であるので  $\bar{C}_R = 2C_{NaCl}$ 、ここで  $C_{NaCl}$  は外部溶液の食塩濃度)、すなわち外部溶液の食塩濃度が樹脂相の解離基濃度の半分に等しいとき、樹脂相のナトリウムイオン濃度および塩素イオン濃度はそれぞれ解離基濃度の 1.21 および 0.21 倍となる。したがって外部溶液の塩濃度が固定解離基濃度より十分小であれば、樹脂相中に非対立イオン(固定解離基と同符号の荷電をになうイオン)はごく僅かしか浸入できないことがわかる。よってこのような膜を隔膜として用いるとき、イオンの符号による選択性を期待することができる。すなわち隔膜をとおしてのイオンの透過では、膜中のイオン移動度とともに膜内イオン濃度が支配的な因子であるので、イオン交換膜をとおして正負いずれかのイオンが選択的に透過する。たとえば陽イオン交換膜は陽イオン選択性の膜で、膜自身は負に荷電しているアニオン膜であり、陰イオン交換膜は陰イオン選択性膜で正に帯電しているカチオン膜である。



◀ Na<sup>+</sup>の移動    ▶ Cl<sup>-</sup>の移動  
CM 陽イオン交換膜    AM 陰イオン交換膜

第 2 図

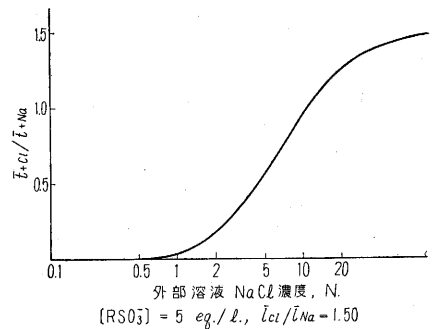
陽および陰イオン交換膜を交互にならべ、たとえば第 2 図のような電解槽をつくり各室にたとえば食塩水溶液を満し両端に電位差を加える。このとき図に示すようなイオンの移動が起こり、II および IV 室では脱イオンが、III 室ではイオンの濃縮がおこる。たとえば II および IV 室に海水をとおすと III 室から食塩濃縮液が得られ、また II および IV 室にかん水を供給して脱イオン水を得ることができる。このような操作は多くの電解質の抽出および濃縮や非電解質の脱塩などに広く利用することができる。

このイオンの移動を理想的な場合について定量的に考えてみよう。たとえば 1 枚の陽イオン交換膜をはさんで食塩溶液(濃度はそれぞれ  $C_I, C_{II}$ )をおき通電する。実際にこの実験を行なうときには両極の水電解による pH の変動をおさえるために銀—塩化銀のような可逆電極を用いる。今 1 ファラデーの電気量(96500 クーロン)を通すと両極では 1 当量のイオンが析出または遊離する。このときイオン交換膜を通して同じ電気量がイオンによって運ばれているはずで(水の電氣的移動は無視する)、当然膜内の動き得るイオン、この場合にはナトリウムイオンと塩素イオンがこの電気量をはこぶこととなる。ナトリウムイオンおよび塩素イオンの移動量をそれぞれ  $\bar{t}_{+Na}$  および  $\bar{t}_{+Cl}$  (当量) とすると ( $\bar{t}_{+Na} + \bar{t}_{+Cl} = 1$ )、イオンが電気量をはこぶ割合はイオンの輸率と呼ばれるので、 $\bar{t}_{+Na}$  および  $\bar{t}_{+Cl}$  は陽イオン交換膜中のナトリウムイオンおよび塩素イオンの輸率に等しい。一般に輸率  $t$  はイオン濃度  $C$  とイオン移動度  $l$  とを用いて次のようにあらわされるので

$$t = \frac{Cl}{\Sigma Cl}$$

今の場合陽および陰イオンの移動量、すなわち輸率の比は次のようになる。

$$\frac{\bar{t}_{+Cl}}{\bar{t}_{+Na}} = \frac{\bar{C}_{Cl}l_{Cl}}{C_{Na}l_{Na}} \quad (5)$$



第 3 図

粗い近似として移動度比  $l_{Cl}/l_{Na}$  は溶液中の値  $65.5/43.5 = 1.50$  (18°C, 無限希釈) をとり、濃度比は(4)式を用いると(5)式より算出される移動量比は第 3 図のようになる。なお固定解離基密度  $\bar{C}_R = 5 \text{ eq/l}$  とした。この値は交換膜の総交換容量と膜中に吸着された水の量とから算出され、この程度のイオン交換膜は現在容易に得ることができる。この図から外部溶液濃度が固定解離基濃度より小さいときには  $\bar{t}_{+Cl}/\bar{t}_{+Na} \rightarrow 0$  で、実質上ナトリウムイオンのみが透過することが明らかに示される。

実際には水の移動やイオンの拡散などのために陽イオン交換膜をとおしての陽イオンの輸率または陰イオン交換膜をとおしての陰イオンの輸率が上述の計算値より小

さくなる。しかし現在 0.1N 溶液で輸率 0.95 以上のものが工業的にも利用できる段階に達している。

3. 同符号イオン間の選択透過性

陽および陰イオン交換膜を用いて陽イオンおよび陰イオンを選択的に透過することができるが、同符号のイオン間でも膜中のイオン濃度あるいはイオン移動度が異なるときにはイオン交換膜をととしてのイオンの移動量が異なってくる。したがってある特定のイオンのみを除去または濃縮することがある程度可能の場合がある。以下このような場合についてわれわれの研究室における結果を中心に詳細に検討しよう。

陽イオン交換膜で隔てられた 2 室の電解槽の各室にたとえば塩化ナトリウムと塩化カルシウムの混合溶液を満たし 1 ファラデーの電気量を通ずる。このときイオン交換膜をととしてのナトリウム、カルシウムおよび塩素イオンの各透過量は  $\bar{i}_{+Na}$ ,  $\bar{i}_{+Ca}$ , および  $\bar{i}_{+Cl}$  (当量) で、それぞれ陽イオン交換膜中の各イオンの輸率に等しい。そして  $\bar{i}_{+Na} + \bar{i}_{+Ca} + \bar{i}_{+Cl} = 1$  である。(実際には 1 ファラデーの電気量を通す必要はなくある限られた—それも理想的には十分少ない通電量の下で実験する。そして輸率を求めるには 1 ファラデーの場合に通電量とイオン移動量が比例するとして換算する。また以下の選択透過係数の算出には移動量比のみが必要であるので換算の必要もない。輸率比は移動量比に等しい)。

カルシウムイオンのナトリウムイオンにたいする選択透過係数を次のように定義する。

$$T_{Na}^{Ca} = \left( \frac{\bar{i}_{Ca}}{\bar{i}_{Na}} \right) \left/ \left( \frac{C_{Ca}}{C_{Na}} \right) \right. \\ = \left( \frac{\bar{i}_{Ca}}{\bar{i}_{Na}} \right) \left\{ \left( \frac{\bar{C}_{Ca}}{\bar{C}_{Na}} \right) \left/ \left( \frac{C_{Ca}}{C_{Na}} \right) \right\} \quad (6)$$

すなわち輸率比の外部溶液濃度比にたいする比である。濃度比をとったのは移動量は当然 (イオンの出ていく側の) 溶液相のイオン濃度に大きく支配されるので、この寄与に交換膜が選択性のない場合に対する補正を加えたわけで、したがって  $T$  値は移動度比に濃度比の補正を加えた形になっており、当然選択性のない隔膜では  $T$  値は両イオンの移動度比となる。なお  $T$  値を実験的に求めるにはすでに述べたように二室の電解槽を用いて一定通電量の下で両イオンの移動量と、イオンの出ていく側の室 (たとえば陽イオンの場合には陽極側の室) の平均濃度を求めその比の比をとればよい。なお  $T$  は一般に濃度の関数なので、でき得ればイオンの出ていく側の室のイオン濃度を電解透析中一定に保つことが望ましい。このためには溶液容積を大きくしてイオン移動量を小にするか、一定組成の溶液を常に電解希釈室に補給し続けるようにすればよい。以下の取り扱いではこの条件、すなわち透析の間 (イオンの出ていく側の) 外部溶液相

濃度および組成が一定に保たれているとする。また第 2 図のような多室電解槽を用いるときには、陽イオン交換膜を透過した陽イオンの一部はさらに陰イオン交換膜を透過し、陰イオンについても同じことが起こるので、一枚のイオン交換膜についての特性は得られない。しかし初め各室に同じ原液を満たしておき、一室おきに原液をたえず供給しつつ、中間室を濃縮室として電解透析を行ない、透析終了後の濃縮室の濃度の原液濃度にたいする比—濃縮比  $r$ —を求め

$$T_{A}^{rB} = \left( \frac{\bar{i}_{+B} - \bar{i}_{-B}}{\bar{i}_{+A} - \bar{i}_{-A}} \right) \left/ \left( \frac{C_{0B}}{C_{0A}} \right) \right. = \frac{r_B - 1}{r_A - 1} \quad (7)$$

(7) 式より算出される  $T_{A}^{rB}$  は、陰イオン交換膜をととしての陽イオンの輸率  $\bar{i}_{-}$  が陽イオン交換膜をととしての陽イオンの輸率  $\bar{i}_{+}$  に比して十分無視し得れば  $T_{A}^{rB}$  に等しいとされる。なお (7) 式で A, B は任意の二種の陽イオンであり、 $C_0$  は原液濃度である。

(6) 式の濃度項はイオン交換膜と外部溶液相が熱力学的イオン交換平衡にあるとき分離係数  $S$  と定義される量である。すなわち

$$S_{Na}^{Ca} = \left( \frac{\bar{C}_{Ca}}{\bar{C}_{Na}} \right) \left/ \left( \frac{C_{Ca}}{C_{Na}} \right) \right. \quad (8)$$

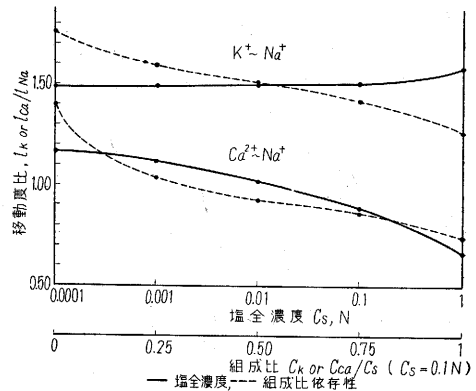
したがって電流密度  $\rightarrow 0$  の極限における準静的状態においては、

$$T_{Na}^{Ca} = \left( \frac{\bar{i}_{Ca}}{\bar{i}_{Na}} \right) \cdot S_{Na}^{Ca} \quad (9)$$

以下この場合における二三の問題を検討しよう。なお以上の式と同様の関係は任意の一对の陽イオンあるいは一对の陰イオンにたいしても成り立つことは明らかである。

(1) 濃度および組成比の影響

ナトリウムイオンとカルシウムイオン、塩素イオンと硝酸基イオン、またマグネシウムイオンとカルシウムイオンのように等しいイオン価をもつ二つのイオン間の選択透過係数は濃度および組成比に大きく影響されないと思われる。これは移動度比は第 4 図に示すように等荷電イオン間では濃度によらずほぼ一定であり、また濃度比も



第 4 図

イオン交換平衡の研究の結果からいじめるしく濃度に依存することはないと結論されるからである。

しかしナトリウムイオンとカルシウムイオン、塩素イオンと硫酸基イオンのようにイオン価の異なるイオン間の選択透過係数は濃度および組成比にいちじるしく影響される。移動度比は第4図に示すように一般に1価イオン  $A^+$  にたいする2価イオン  $B^{2+}$  の移動度比  $l_B/l_A$  は溶液濃度が増すにしたがって減少する傾向があり、また一定全濃度においては組成比  $C_B/C_A$  が増すにつれて減少する傾向がある。

濃度項にたいする寄与はさらに顕著である。イオン交換平衡の研究からの結論によると、 $A^+$  と  $B^{2+}$  イオン間の交換平衡



にたいして、Donnan 平衡または質量作用則から導かれる次のイオン交換選択係数が条件によらず一定値を示す。

$$\left. \begin{aligned} K_A^B &= \left\{ \left( \frac{\bar{C}_B}{C_B} \right) / \left( \frac{\bar{C}_A}{C_A} \right)^2 \right\} \gamma_A^B \\ \gamma_A^B &= \left( \frac{\bar{\gamma}_B}{\gamma_B} \right) / \left( \frac{\bar{\gamma}_A}{\gamma_A} \right)^2 \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

したがって選択透過係数に関する分離係数は<sup>5)</sup>

$$S_A^B = \frac{1}{4C_B} \{ \sqrt{C_A^2 + 8CKC_B} - C_A \} \quad (11)$$

ここで  $C_A, C_B$  は外部溶液相の  $A^+, B^{2+}$  のモル濃度、したがって全濃度  $C_s$  は規定度 (eq./l.) を単位にとると  $C_s = C_A + 2C_B$

また  $C$  は膜内解離基濃度 (eq./l.) で近似的に

$$C = \bar{C}_A + 2\bar{C}_B$$

とした。  $K$  は (10) 式によって与えられる量から

$$K \equiv K_A^B / \gamma_A^B$$

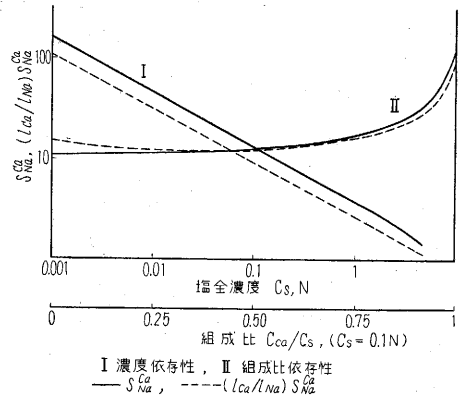
と定義される量で、活動度係数比を含むので濃度および組成比に依存するが、近似的なしかし簡明な結論を得るためにその寄与を無視し、 $K$  は濃度、組成比によらない定数と考えておく。

(11) 式から分離係数  $S_A^B$  は異電荷イオン間では  $A, B$  両成分の濃度に独立ではないことが明らかである。この事情を次の二つの場合について説明しよう。

(1) 組成比一定 (1:1) で全濃度  $C_s$  が変化するとき、(11) 式から直ちに  $(C_A = 2C_B = \frac{1}{2}C_s)$

$$S_A^B = \frac{1}{2} \left( \sqrt{1 + 8 \frac{CK}{C_s}} - 1 \right) \quad (12)$$

すなわち全濃度  $C_s$  が増大するとともに分離係数は減少する(第5図)。また移動度項も濃度の増大とともに減少する傾向があるが、本来樹脂相の塩濃度は外部溶液濃度の変化によりいちじるしく変わることはないのでこの寄与は小さい。結果として選択透過係数  $T_A^B$  は、主として濃度項の寄与によって、全濃度が増大するとともに減



第5図

少する。すなわち一般に全濃度が増大するとともに高い方の原子価をもつイオンの透過が減少する傾向がある。この傾向は  $Na^+ - Ca^{2+}$  系<sup>6)</sup> および  $Cl^- - SO_4^{2-}$  系<sup>7)</sup> について実際に確かめられている(第1表)。なお第5図に示した理論曲線は、 $C = 5$  meq./ml.,  $K = 2.61$  (8% DVB Dowex 50),  $l_{Ca}/l_{Na} = 18.8/28.8 = 0.653$  (1 N へのおおよそその外挿値) を用いて算出したものである。

第1表 選択透過係数の濃度および組成比による変化 (0.385 A/dm<sup>2</sup>)

全濃度, N	組成比 $C_{Na}/C_{Ca}$	$T_{Na}^{Ca}$
0.012	1.79	1.44
0.106	1.04	1.47
1.058	0.95	2.00
0.124	8.54	1.52
0.106	1.04	1.47
0.114	0.16	1.36
全濃度, N	組成比 $C_{Cl}/C_{SO_4}$	$T_{Cl}^{SO_4}$
0.013	1.17	1.08
0.096	1.04	1.17
0.900	1.00	0.44
0.110	10.0	1.10
0.096	1.04	1.17
0.110	0.10	0.71

(2) 全濃度  $C_s$  一定で組成比  $C_A/2C_B = r$  が変化するとき、

$$S_A^B = \frac{r}{2} \left\{ \sqrt{1 + \frac{4CK}{C_s} \cdot \frac{1+r}{r^2}} - 1 \right\} \quad (13)$$

二つの極限の場合を考える。  $r \ll 1$ , すなわち  $A^+$  が  $B^{2+}$  に比して十分少ないとき

$$[S_A^B]_{r \rightarrow 0} = \sqrt{\frac{CK}{C_s}} \quad (14)$$

そして  $r \gg 1$ , すなわち  $A^+$  が  $B^{2+}$  に比して十分多いとき

$$[S_A^B]_{r \rightarrow \infty} = \frac{CK}{C_s} \quad (15)$$

よって分離係数は溶液相の全濃度が一定のとき  $CK > C_s$  ならば (ほとんどすべての場合この関係は成り立つ)、一価イオンの割合が増すにつれて、はじめある極限值から出発してある濃度範囲でいちじるしい上昇を示しやがて

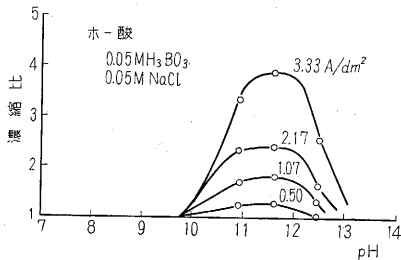
飽和値に達することが示される(第 5 図). 移動度項についてすでに示した寄与を考慮に入れて (9) 式にしたがって算出した選択透過係数  $T_{Na}^{Ca}$  の組成比による変化を全濃度 0.1 N の場合について同じ図に示した. なお算出に当たり, 前と同じ  $C$  および  $K$  にたいする値を, また膜中の移動度比の組成比変化は簡便化のため膜中と溶液相が同じ組成比であるとして 0.1 N 溶液についての値を用いた. この傾向は実際に  $Na^+-Ca^{2+}$  系について確かめられている<sup>6)</sup>.

(2) 弱解離性電解質の透過性

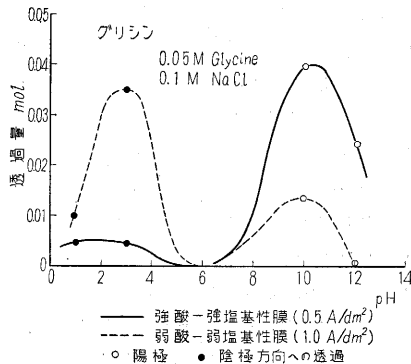
ホウ酸, 亜ヒ酸のような無機弱酸, 修酸のような有機酸, またアミノ酸のような有機両性電解質, アルカロイドのような有機塩基は, 多くかなり小さい解離定数をもつ弱解離性電解質である. このような弱解離性物質のイオン交換膜透過性を検討すると, その透過性がきわめて pH 依存性が強いことが示される. そして一般にその透過が最大となる pH 値が存在することをわれわれは確かめた. たとえばホウ酸<sup>8)</sup>, アミノ酸<sup>9)</sup>についての結果を第 6 図に示した.

このような透過性の pH 依存性は, 当然弱解離性電解質の解離が pH に依存することに原因をもつものであり, 解離イオンの存在割合が重要な寄与をしていることが明らかである. たとえば  $pK=5$  の弱酸 (酢酸, クエン酸など多くの有機弱酸に相当する) 0.5N を含む NaCl 0.5 N 溶液のイオン種の存在割合は第 7 図のようになる.

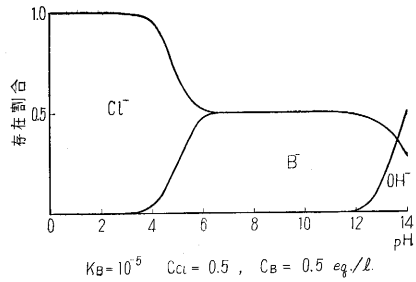
したがってこのような物質のイオン交換膜をとおして



第 6 図 (1)



第 6 図 (2)



第 7 図

の選択透過性には濃度項の寄与が大きいと与えられる. 以下いくつかの仮定をおいて弱酸 BH の選択透過係数の濃度項について考察をすすめてみよう<sup>10)</sup>. 主要な仮定はすでに述べてきたものを含めて次の三つであり, いずれも適当な実験条件をとることにより実現に近づくとと思われる.

1. 電解透析の過程の間供給液の組成は一定に保たれる.
2. イオン交換膜は供給液とイオン交換平衡の状態にある.
3. 膜中に交換吸着された弱解離性電解質はすべて解離状態にある.

このとき  $A^-$  イオンにたいする B の選択透過係数  $T_A^B$  の濃度項, またはみかけの分離係数  $S_A^B$  は

$$S_A^B = \left( \frac{\bar{C}_B}{C_B} \right) \left/ \left( \frac{\bar{C}_A}{C_A} \right) \right. \\ = S_A^{\prime B} \frac{K_B C_{OH}}{1 + \frac{K_B C_{OH}}{K_w}} \quad (16)$$

ここで  $C_B$  は解離および非解離状態にあるすべての B のモル濃度であり ( $C_B = C_{BH} + C_{B^-}$ ), 解離状態にある B イオンのモル濃度  $C_{B^-}$  と区別して用いる. なお A イオンはすべて解離状態にあるので  $C_A$  と  $\bar{C}_A$  は区別せず同じ量を示す.  $S_A^{\prime B}$  は真の分離係数

$$S_A^{\prime B} = \left( \frac{\bar{C}_{B^-}}{C_{B^-}} \right) \left/ \left( \frac{\bar{C}_A}{C_A} \right) \right. \quad (17)$$

ではほぼ条件によらず一定である.  $K_B$  は BH の解離定数

$$K_B = \frac{C_{B^-} C_{H^+}}{C_{BH}} = \frac{K_w C_{B^-}}{C_{OH} C_{BH}} \quad (18)$$

$K_w$  は水の解離定数 (イオン積) である.

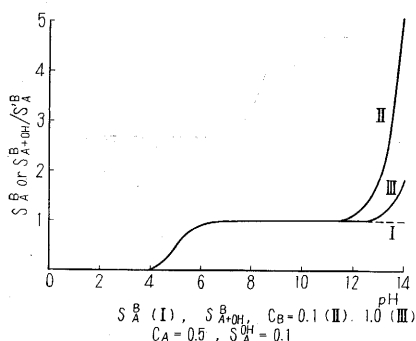
$S_A^B$  は第 8 図に示すような pH 依存性を示し, pH が十分小さいときには

$$[S_A^B]_{pH \rightarrow 0} = S_A^{\prime B} \frac{K_B}{K_w} C_{OH} \quad (19)$$

また十分高いときには

$$[S_A^B]_{pH \rightarrow \infty} = S_A^{\prime B} \quad (20)$$

となり一定値に飽和する. 曲線の形は解離定数  $K_B$  によらないが, たちあがりの pH は  $K_B$  の値のみによって



第 8 図

定まり,  $S_A^B/S_A^B=0.5$  となる点は  $\text{pH}=-\log K_B=pK_B$  であることが示される。

pH が高くなると当然  $\text{OH}^-$  の寄与が大きくなっていく。したがって pH 依存性を検討するためには  $\text{OH}^-$  の寄与を含めた次のような分離係数, 透過係数を考慮することが望ましい。すなわち

$$S_{A+\text{OH}}^B = \left( \frac{\bar{C}_B}{\bar{C}_B} \right) / \left( \frac{\bar{C}_A + \bar{C}_{\text{OH}}}{\bar{C}_A + \bar{C}_{\text{OH}}} \right)$$

$$= S_{A'}^B \frac{\frac{K_B}{K_W} C_{\text{OH}} \left( 1 + \frac{1}{C_A} C_{\text{OH}} \right)}{1 + \left( \frac{K_B}{K_W} + S_A^{\text{OH}} \frac{1}{C_A} \right) C_{\text{OH}} + \frac{K_B}{K_W} \frac{S_A^{\text{OH}}}{C_A} C_{\text{OH}}^2}$$

(21)

ここで  $S_A^{\text{OH}}$  は (17) 式と類似の式で定義される  $\text{A}^-$  にたいする  $\text{OH}^-$  の分離係数である。これらに適当な数値を入れて算出した結果は第 8 図のようになり,  $S_{A+\text{OH}}^B$  は二段に変化する。pH が高くなるとはじめ  $S_{A'}^B$  に飽和し, さらに pH が高くなると急激な変化の後に  $S_{A+\text{OH}}^B$  に飽和する。したがって  $S_{A+\text{OH}}^B$  の挙動は  $S_A^{\text{OH}}$  の値によって大きく変化することになる。

さらに  $\text{A}+\text{OH}$  にたいする B の選択透過係数は

$$T_{A+\text{OH}}^B = \left( \frac{\bar{i}_B}{\bar{i}_A + \bar{i}_{\text{OH}}} \right) / \left( \frac{C_B}{C_A + C_{\text{OH}}} \right)$$

$$= \left( \frac{\bar{i}_B \bar{C}_B}{\bar{i}_A \bar{C}_A + \bar{i}_{\text{OH}} \bar{C}_{\text{OH}}} \right) / \left( \frac{C_B}{C_A + C_{\text{OH}}} \right)$$

$$= \left( \frac{\bar{i}_B}{\bar{i}_A} \right) \left\{ \left( \frac{\bar{C}_B}{C_B} \right) / \left( \frac{\bar{C}_A + \frac{\bar{i}_{\text{OH}} \bar{C}_{\text{OH}}}{\bar{i}_A}}{C_A + C_{\text{OH}}} \right) \right\}$$

(22)

これは二成分系の場合のように移動度項と濃度項とに分けることはできないが,  $\bar{i}_B/\bar{i}_A$  を外に出して残りを濃度項に対応するものとして扱うことができる。算出の結果

$$T_{A+\text{OH}}^B = T_{A'}^B \frac{\frac{K_B}{K_W} C_{\text{OH}} \left( 1 + \frac{1}{C_A} C_{\text{OH}} \right)}{1 + \left( \frac{K_B}{K_W} + T_{A'}^{\text{OH}} \frac{1}{C_A} \right) C_{\text{OH}} + \frac{K_B}{K_W} \frac{T_{A'}^{\text{OH}}}{C_A} C_{\text{OH}}^2}$$

(23)

したがって  $T_{A+\text{OH}}^B/T_{A'}^B$  は  $T_{A'}^{\text{OH}}$  がいちじるしく大きいまたは小さい値をもたない限り, 第 8 図に示した  $S_{A+\text{OH}}^B/S_{A'}^B$  と同じ傾向を示すことがわかる。

実際の透過量の比は

$$\frac{\bar{i}_B}{\bar{i}_A + \bar{i}_{\text{OH}}} = T_{A+\text{OH}}^B \frac{C_B}{C_A + C_{\text{OH}}} \quad (24)$$

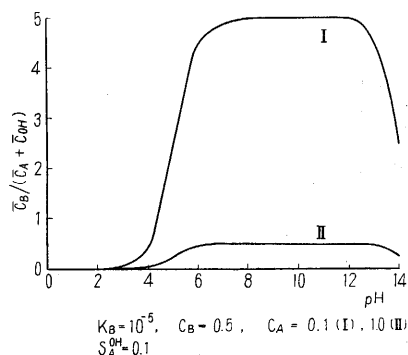
さらに

$$\frac{\bar{i}_B}{\bar{i}_A + \bar{i}_B + \bar{i}_{\text{OH}}} = \frac{T_{A+\text{OH}}^B C_B}{C_A + T_{A+\text{OH}}^B C_B + C_{\text{OH}}} \quad (25)$$

として与えられるが, ここでは (24) 式の目安として

$$S_{A+\text{OH}}^B \cdot \frac{C_B}{C_A + C_{\text{OH}}} = \frac{\bar{C}_B}{\bar{C}_A + \bar{C}_{\text{OH}}}$$

を算出した結果を第 9 図に示した。



第 9 図

このような取り扱いから次のような重要な結論が導かれる。

1. 実際上イオン交換膜によってイオンを透過させるためには解離定数  $pK$  が 14 以下でなければならない。
2. 弱解離性イオンが透過を始める pH 値は  $pK-1$  である。
3. 透過量の最大値は普通  $\text{pH}=pK+1$  から 12~14 の範囲にある。
4. イオン交換膜の塩基度, すなわち  $\text{OH}^-$  にたいする親和性が大きな影響を与える。

以上弱酸性物質を例にとりて考察を進めたが, 弱塩基性物質や弱解離性両性電解質にたいしても同様の取り扱いが可能である。

#### 4. イオンの選択透過係数

前節でイオンの選択透過係数が外部の条件によっていかに変わるか, その変化のいちじるしい二つの場合について説明した。最後に外部の実験条件を同じに保ったときイオンの選択透過係数が何によって支配されるかという問題を検討しよう。

選択透過係数は (6) 式によって定義されるので, あるイオン交換膜中におけるあるイオンの輸率, すなわち移動度と濃度とによって支配され, これはイオンの存在状態によって定まるものである。しかし一般にイオン交換膜中のイオン濃度は高い浸透圧の束縛をうけて極めて大きいので, 十分一般性のある統計熱力学理論は完成の域にない。ここではこの問題を原始的な直感的な面から

第 2 表 陽イオンの移動度比と分離係数およびその積

イオン C	移動度比* $l_c/l_{Li}$	分離係数** $S_{Li}^c$	$\frac{l_c}{l_{Li}} \cdot S_{Li}^c$
Li <sup>+</sup>	1.00	1.00	1.00
Na <sup>+</sup>	1.30	1.98	2.57
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1.92	2.55	4.90
K <sup>+</sup>	1.93	2.90	5.60
Rb <sup>+</sup>	1.92	3.16	6.07
Cs <sup>+</sup>	2.04	3.25	6.53
H <sup>+</sup>	9.43	1.27	12.0
Ag <sup>+</sup>	1.63	8.51	13.8
Tl <sup>+</sup>	1.98	12.4	24.5
Mg <sup>2+</sup>	1.35	15.3	20.6
Zn <sup>2+</sup>	1.35	15.7	21.2
Co <sup>2+</sup>	1.35	16.3	22.0
Cu <sup>2+</sup>	1.36	16.6	22.5
Cd <sup>2+</sup>	1.35	16.7	22.5
Ni <sup>2+</sup>	1.35	16.8	22.7
Ca <sup>2+</sup>	1.53	19.4	29.7
Sr <sup>2+</sup>	1.53	21.8	33.3
Ba <sup>2+</sup>	1.65	29.4	48.5

\* 無限希釈溶液, 18°C

\*\* Dowex 50, X-8, 0.1N (1:1)  
O.D. Bonner et al., J. Phys. Chem., 61, 326(1957);  
62, 250 (1958).

第 3 表 陰イオンの移動度比と分離係数およびその積

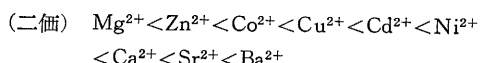
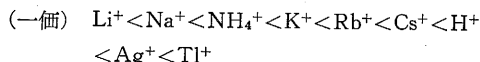
イオン A	移動度比* $l_A/l_{Cl}$	分離係数** $S_{Cl}^A$	$\frac{l_A}{l_{Cl}} \cdot S_{Cl}^A$
F <sup>-</sup>	0.71	0.09	0.06
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	0.52	0.17	0.09
HCOO <sup>-</sup>	0.72	0.22	0.16
OH <sup>-</sup>	2.66	0.09	0.27
Cl <sup>-</sup>	1.00	1.00	1.00
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0.90	1.2	1.08
CN <sup>-</sup>	1.02	1.6	1.63
Br <sup>-</sup>	1.03	2.8	2.88
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.94	3.8	3.57
I <sup>-</sup>	1.02	8.7	8.87

\* 無限希釈溶液, 18°C

\*\* Dowex 1, X-8, R. M. Wheaton and W.C. Bauman,  
Ind. Eng. Chem., 43, 1088 (1951).

とり扱ってみたい。

第 2 表, 第 3 表に Li<sup>+</sup> イオン, Cl<sup>-</sup> イオンを標準イオンとして溶液中 (無限希釈) のイオン移動度比と, 8% DVB Dowex 50 (ポリスチレンスルホン酸型陽イオン交換樹脂) および Dowex 1 (ポリスチレン型第四級アンモニウム陰イオン交換樹脂) についての分離係数の値, そしてその二つの量の積とを示した。なお二価イオンの分離係数は外部溶液組成比 1:1, 全濃度 0.1N とし (12) 式を用いて選択係数から算出した値を用いた。与えられた積は陽イオンについて



陰イオンについては



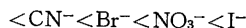
第 4 表 選択透過係数  $T_{Na}^C$  および  $T_{Cl}^A$

イオン C	$T_{Na}^C$		
K <sup>+</sup>	1.59 <sup>11)</sup>	a)	1.56
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1.52 <sup>11)</sup>		
H <sup>+</sup>	4.50~6.20 <sup>12)</sup> (1.73*) <sup>11)</sup>		
Mg <sup>2+</sup>	1.13~1.27 <sup>11)</sup>		{1.24~1.64 <sup>15)</sup> {0.85~1.40 <sup>16)</sup>
Ca <sup>2+</sup>	1.15~1.62 <sup>6, 11, 12)</sup>		{1.15~1.69 <sup>15)</sup> {0.95~1.70 <sup>16)</sup>
Ba <sup>2+</sup>	0.70 <sup>13)</sup>		
Cu <sup>2+</sup>	1.54 <sup>14)</sup>		
Fe <sup>3+</sup>	0.60 <sup>14)</sup>		
Al <sup>3+</sup>	0.66 <sup>14)</sup>		
イオン A	$T_{Cl}^A$		
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>			1.25 <sup>15)</sup>
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.94~1.23 <sup>7)</sup>		{0.80 <sup>15)</sup> {0.23~0.45 <sup>16)</sup>
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>			{0.47 <sup>15)</sup> {0.15 <sup>16)</sup>

a) 不均質交換膜。

b) 均質交換膜, いずれも強酸性および強塩基性膜。

\* 5 室法による結果。

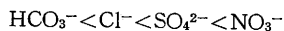


この順序はもしイオンがイオン交換膜中において水溶液中と同じ状態で存在するならば, すなわちイオンが膜基体または解離基によって特別な影響をうけていなければ, 電流密度無限小における選択透過係数と同じ順になるはずである。

われわれが強酸性不均質イオン交換膜について得た選択透過係数の実測値を他の結果とともに第 4 表に示した。透過性の順序は



のようになる。陰イオンについてのデータは少ないが他の人々による結果も併せると, 透過性は (電流密度小さいとき)



この順序を先に示した予想される順序と比較すると, その一致はおおむね良い。すなわち選択透過係数を溶液移動度とイオン交換平衡とから予想される可能性を示している。しかしなかにいちじるしい不一致がみられる。すなわち移動度, 分離係数がともに大きい Ba<sup>2+</sup> が, いちじるしく小さい透過性を示すことである<sup>13)</sup>。この Ba<sup>2+</sup> の異常性はまた Ba<sup>2+</sup> 形樹脂が小さい膨潤性を示すこと<sup>17)</sup>, 高い電気抵抗を示すこと<sup>18)</sup>にも表われている。

そしてこの原因は Ba<sup>2+</sup> がスルホン酸解離基と難溶性の塩をつくるためと考えられる。したがって膜中のバリウム濃度は十分高いにもかかわらず, 実際に可動イオンとして電気を運び得るバリウムイオンは極めて少ないものと思われる。このようにわれわれはイオン交換膜の透過に当たっては透過する物質の単なる膜中濃度ではなくて実際に解離状態にある可動イオンの濃度が支配的な役割を果たすと結論した。すなわち透過性はイオン交換膜の性質特にその解離基と透過するイオンの相互作用によ

第5表 種々の交換基をもつ陽イオン交換膜における  $\text{Na}^+ \sim \text{Ca}^{2+}$  選択透過性

基体樹脂	交換基	比電導度比 $\kappa_{\text{Na}}^{\text{Ca}}$	分離係数 $S_{\text{Na}}^{\text{Ca}}$ **	$\kappa_{\text{Na}}^{\text{Ca}} \cdot S_{\text{Na}}^{\text{Ca}}$	$T_{\text{Na}}^{\text{Ca}}$ ***
Duolite C-63	-PO(OH) <sub>2</sub>	0.36	21.2	7.6	1.02
Dowex A-1	-N(COOH) <sub>2</sub>	0.44	21.1	9.2	1.03
Amberlite IR-120	-SO <sub>3</sub> H	0.50	18.8	9.4	1.15
Amberlite IRC-50	-COOH	0.33	55.5	18.3	0.94

\* Ca 形および Na 形交換膜のそれぞれの 0.1 N 塩化物溶液中の比電導度の比。

\*\* 基体樹脂についての全濃度 0.1 N, 組成比 1:1 溶液中のイオン交換分離係数の実測値。

\*\*\* 二室法, 全濃度 0.1 N, 組成比 1:1 溶液における実測値, 電流密度 0.7~2.3 A./dm<sup>2</sup>。

って強く支配されることとなる。

このように  $\text{Ba}^{2+}$  か強酸性イオン交換膜中でいちじるしく遅速されることはイオン交換紙を用いる実験によっても確かめられる<sup>19)</sup>。また同様の現象は、カルボキシル型弱酸性イオン交換膜— $\text{Ca}^{2+}$ 系<sup>6)</sup>およびアルギン酸膜— $\text{Fe}^{3+}$ 系<sup>14)</sup>についても起こっており、また強酸性イオン交換膜における  $\text{Ag}^+$  および  $\text{Tl}^+$  も同様の傾向を示すと思われる。

種々の解離基をもつ不均質イオン交換膜における  $\text{Na}^+ - \text{Ca}^{2+}$  系の透過性に関する実験結果<sup>20)</sup>を第5表に示した。これから次の重要な挙動が認められる。すなわち分離係数の大きいものほど移動度比の目安と考えられる比電導度比は小さくなる。この傾向は一般的と思われる。膜中のイオン濃度は極めて高いのでイオン対の生成や溶解度の限界などのために非解離性イオンの存在が比較的高く、活動度係数は一般にかなり小さくなっている。一般に活動度係数の小さいイオンほど膜中に多く交換吸着され分離係数は大きくなるが、逆に移動度は小さくなる。したがって選択透過性を支配する移動度項と濃度項とは、膜中のイオン相互作用を考えると互いに相殺する寄与を示すと思われる。このため選択透過性は溶液の移動度とイオン交換分離係数とから予想される値ほどイオン間の差は大きくなり、また交換膜の解離基を変えることによって特定のイオンの選択透過性を大きく変えることはかなり難しいと思われる。

## 5. おわりに

すでに紙数も尽きたので述べねばならない多くの問題、多くの文献はすべて省略する。選択透過性を律するもう一つの重要な因子であるシーブ効果についてもふれなかった。また実際にイオン交換膜を用いて実験室的なまた工業的な操作を行なうときに当面するであろう多くの問題についても一切省略した。この時には電流密度の

問題が理論的にも実用的にももっとも重要となる。電流密度が高くなるにつれ本稿で述べてきた準静的過程からの偏倚は大きくなり、イオン交換膜の選択性の寄与が小さくなる。これらの問題についてはいずれ他の機会に詳細に論じてみたい。(1961年8月15日受理)

## 文 献

- 1) F.G. Donnan und E.A. Guggenheim, Z. Phys. Chem., **162**, 346 (1932); F.G. Donnan, *ibid.*, **168**, 369 (1934).
- 2) T. Teorell, Proc. Soc. Expt. Biol. Med., **33**, 282 (1935).
- 3) K.H. Meyer and J.F. Sievers, Helv. Chim. Acta, **19**, 649, 665 (1936).
- 4) Trans. Faraday Soc., **33**, 911—1151 (1937).
- 5) 妹尾, 山辺, 未発表。
- 6) 山辺, 田中(竜), 妹尾, 日本塩学会誌, **14**, 238(1960).
- 7) 山辺, 田中(竜), 妹尾, 工化, **63**, 1907 (1960).
- 8) 山辺, 妹尾, 梁瀬, 未発表。
- 9) 山辺, 妹尾, 高井, 工化, **64**, 556(1961); 日化第14年会, 東京 (1961).
- 10) 妹尾, 山辺, 未発表。
- 11) 山辺, 田中(米), 工化, **63**, 1342 (1960).
- 12) 妹尾, 山辺, 日化第14年会, 東京 (1961).
- 13) T. Yamabe, M. Senō, T. Tanaka and I. Kamii, Bull. Chem. Soc. Japan, **33**, 1740 (1960).
- 14) M. Senō, T. Saitō and T. Yamabe, Bull. Chem. Soc. Japan, **33**, 563 (1960).
- 15) Ionics Inc., Saline Water Research and Development Report No.1, No.11.
- 16) 世古, 最新イオン交換(垣花, 成田編), 広川書店, 東京 (1960).
- 17) 妹尾, 山辺, 高分子学会第9回年次大会, 大阪 (1960).
- 18) E. Heymann and I.J. O'Donnell, J. Colloid Sci., **4**, 405 (1949).
- 19) T. Yamabe, M. Senō and N. Takai, Bull. Chem. Soc. Japan, **34**, 738 (1961).
- 20) 山辺, 齋藤, 妹尾, 高井, 日本塩学会第12年会, 松山 (1961).