

1. はじめに

逆浸透法は、イオン性溶質に対しては優れた分離特性が認められているが、非イオン性有機溶質の分離度は広範囲に変化する。また、ある種の有機酸では、セルロースアセテート(CA)膜による分離度が負となる場合も知られている¹⁾。したがって、現在においても非イオン性有機溶質の膜分離機構は、イオン性溶質のそれほど明らかになっていないと言えよう。一方、逆浸透処理において問題となる膜汚れについても、有機物による膜汚れについては十分に検討がなされていない。本研究では、これらの点を解明することと目的として、膜と有機溶質の相互作用に着目した検討を行った。なお、有機溶質のCAに対する吸着特性は、CAを充填したカラムクロマトグラフィーを利用することと試みた。

2. 実験方法

(1) カラムの調整 — 100-200 meshのセルロースアセテート(CA; アセチル化度39.8%)43gを、まずメタノール200mlに懸濁させ、蒸留水約300mlを加えてから分別し、さらに蒸留水約200mlで5回以上洗浄したものを、蒸留水に再懸濁させた。このCA懸濁液を内径15mm、長さ1100mmのガラスカラムに充填した。

(2) クロマトグラフィー — 試料は表1に示す有機溶質について、1wt%以下の濃度の溶液2.0mlを用いた。なお、溶解度の低い溶質は飽和溶液を調整し、その2倍希釈液を用いた。ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(SDS)は臨界ミセル濃度以下とした。移動相には既述した蒸留水を用い、流速は12-15ml/hとした。流出水はフラクションコレクターで5mlごとに分取し、TOCまたは紫外分光光度計により濃度を測定した。カラムのボールドアーム体積(V_0)は0.5% NaCl溶液を用い電気伝導度により測定を行った。(3) 分配係数 — CAに対する溶質の分配係数(K_d)は次式により求めた。

$$K_d = \frac{V_i - V_0}{M}$$

V_0 : NaClの流出位置 (ml)
 V_i : 溶質 i の流出位置 (ml)
 M : カラム内のCAの重量 (g)

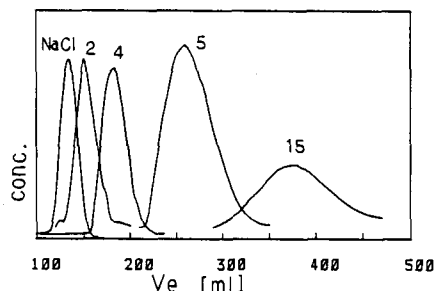


図1 CAクロマトグラム (图中数字は溶質 No.)

有機化合物の親水性-疎水性の指標として、水-1-オクタノール分配係数($\log P$)を検討し、実験値のないものはHanschらの方法²⁾によって計算した。表1にその結果を示す。

3. 実験結果と考察

表1 有機溶質の水-オクタノール分配係数($\log P$)

No.	Solute	$\log P$	No.	Solute	$\log P$
1	Metanol	-0.75*)	15	2-Hexanone	1.38
2	Ethanol	-0.32	16	Formamide	-1.61
3	1-Propanol	0.34	17	Acetamide	-1.07*)
4	1-Butanol	0.88	18	N,N-dimethylacetamide	-0.77
5	1-Pentanol	1.40	19	N,N-Diethylformamide	0.07*)
6	1-Hexanol	2.03	20	N,N-Dipropylacetamide	1.43*)
7	2-Methyl-1-propanol	0.61	21	N,N-Dibutylformamide	2.23*)
8	2-Propanol	0.13*)	22	Benzene	2.13
9	2-Butanol	0.67*)	23	Nitrobenzene	1.85
10	2-Pentanol	1.34	24	Glucose	-3.24
11	2-hexanol	1.83*)	25	Lactose	-
12	2-Methyl-2-propanol	0.37	26	PEG(#6000)	-
13	Acetone	-0.24	27	PVP(K-90)	-
14	2-Butanone	0.26	28	SDS	-

*) ; caluclated values

NaCl および
若干の有機溶質
のクロマトグラ
ムを図1に示す。
比較的親水性の
高い有機溶質の
CA 吸着特性は
本法によって再
現性よく測定で
きることが明ら
かとなった。疎

水性の高いベンゼン、ニトロベンゼンは本実験条件では溶けせず、カラム上部に吸着したままであることが確認された。これらの点から、有機溶質のCA吸着は、主として溶質の疎水性が支配因子であることが認められた。図1に示したクロマトグラムは、ピーク中が広く分解能が高いとは言えない。この原因としては、(i) CAの粒度分布が比較的大きい、(ii) CA粒子が球状でなく、かつ、多孔性であることなどが考えられる。

有機溶質の疎水性とCA吸着特性の関係を検討するために、アルコール、ケトン、エステル類の $\log K_d$ を $\log P$ に対してプロットしたものを図2, 3に示す。親水性の高いメタノール、エタノール、ホルムアミド、アセトアミドなどでもいずれにCAに吸着することが認められ、自由エネルギー関数である $\log K_d$ と $\log P$ との間に直線関係が認められた。しかし、この関係は各溶質グループごとに若干の差が見られ、溶質分子全体の疎水性に支配されるだけでなく、CA自体が多官能基を有し、かつ、分子構造が複雑であることも影響しているものと考えられる。このことは、従来有機溶質の膜分離特性について同種の官能基を有するグループごとに検討されてきたことと同様の傾向と言える。

アルコール類の $\log K_d$ と Duvel ら³⁾の測定した分離度との関係を図4に示す。既往の報告⁴⁾と同様、この結果は溶質分離が疎水性もしくはCAに対する吸着性のみで支配されるのではなく、分子の立体構造の影響が表れているものと考えられる。

これらの結果から、有機溶質の分離機構については、従来イオン性溶質の分離機構において考えられている preferential sorption 層⁵⁾の存在を仮定することは不適当であると言える。

表2には糖類、界面活性剤(SDS)および高分子溶質の K_d 値を示す。本研究で用いた溶質の中で最も親水性が高いと考えられるグルコース、ラクトースはCAへの吸着が認められなかった。CA膜面上に液体膜を形成するSDS⁶⁾は1-ブタノールと同程度の吸着性を示したが、CA膜面上での吸着層の形成にはSDS濃度の影響も大きい⁴⁾と言える。PVPは膜汚れを形成し易い溶質であるが、 V_L は V_0 より小さく、 K_d は負の値を示した。またPEGも負の K_d 値を示し、かつ、分子量の大きいPVPの方が小さい値となつていることから、充填したCA表面の多孔性のために、分子ふるい効果が現れたものと考えられる。

4. おわりに

比較的亲水性の高い有機溶質のCAに対する吸着性は、本法のようなクロマトグラフィで測定可能であり、 $\log K_d$ と $\log P$ の間には直線関係が認められた。本法の応用は、有機溶質の膜分離機構および膜汚れ現象の解析に資するものと考えられるが、分解能、高速化などの点でも多くの課題が残されている。《参考文献》 1) 神沢ら; 工化誌, 22, 1227(69), 2) C. Hansch et al.; "Substituent Constants for Correlation Analysis in Chemistry and Biology", John Wiley (79), 3) W.A. Duvel Jr. et al.; J. WPCF, 47, 57(78)

4) 不曽ら; 日化誌, 1978, 1, 5) S. Samirajan; "Reverse Osmosis and Synthetic Membrane", R.2. MRC (77), 6) R.E. Kesting et al.; J. Coll. Int. Sci., 48, 156(74)

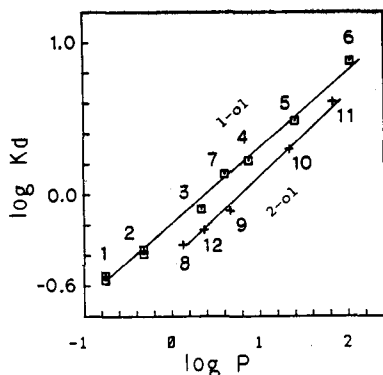


図2 $\log P$ vs. $\log K_d$ (アルコール類)

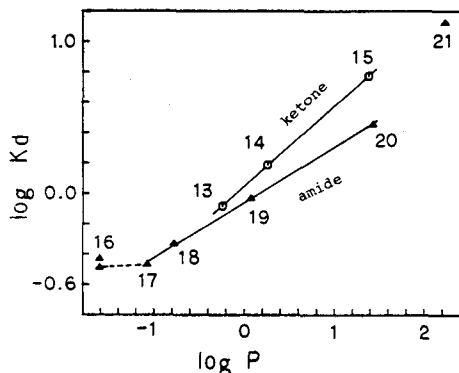


図3 $\log P$ vs. $\log K_d$ (ケトン、アミド類)

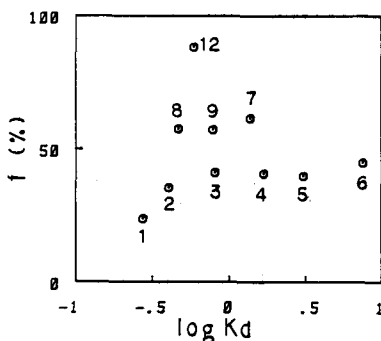


図4 アルコール類の $\log K_d$ と分離度の関係

表2 糖類および高分子の K_d

Solute	K_d
Glucose	0.00
Lactose	0.00
SDS	2.65
PEG(#6000)	-0.14
PVP(K-90)	-0.79