

VII-93

低圧逆浸透膜の有機性溶質分離性能

京都大学工学部 学生員 荻野 正博
 学生員 金 時浚
 正員 尾崎 博明
 正員 寺島 泰

1. はじめに

荷電膜は膜中に多数の固定解離基を有し、溶質の膜透過性には、膜と溶質との電気的相互作用が関係すると考えられる¹⁾。本研究では、荷電性を有する低圧逆浸透膜の有機性溶質の分離性能について検討を行った。

2. 実験方法

実験には低圧逆浸透膜の一種であるNTR-729 HF膜（日東電工（株）製）を用いた。同膜はポリビニルアルコールを荷電層とするヒペラジン系の界面重合法により製膜された複合膜である。この膜の公称阻止性能を表1に、膜分離実験装置（日東電工（株）製、C-10T）の概要を図1に示す。膜モジュールは平膜型（有効膜面積：60 cm²）であり、ポンプ加圧による循環流により濃度分極と膜面汚れを防ぐ薄層流クロスフロー過方式を採用している。操作圧力はできるだけ低く3 kPaとし、温度は20℃一定にした。実験に供した有機性溶質（表2）は各種の芳香族化合物であり、の中には数種の農薬が含まれている。それぞれの溶質濃度が10 mg/Lとなるように水溶液を作成し、pHコントローラによりpHを3.0±0.1、6.0±0.1、7.0±0.1および9.0±0.1に保ちながら膜分離操作を行った。各有機性溶質の測定濃度は、PropanilはHPLC（Yanaco社製 L-5000）、Metolachlorは全有機炭素計（島津製作所社製 TOC - 5000A）、その他については分光光度計（島津製作所社製 UV - 2500 PC、波長：220nm）を用いて行った。

表1 NTR-729 HF膜の
公称阻止性能

Component (m.w.) Rej. (%)
NaCl (58) 90
MgCl ₂ (94) 90
Ethyl alcohol (46) 25
Glucose (180) 90

表2 有機性溶質の性状

Components	Formula	M _r	pK _a
<i>o</i> -nitrophenol	C ₆ H ₅ O ₃ N	107	7.2
<i>p</i> -nitrophenol	C ₆ H ₄ O ₃ NNa	129	7.1
2,4-dinitrophenol	C ₆ H ₃ O ₅ N ₂	183	4.1
4-chlorophenol	C ₆ H ₄ OCl	128	9.4
2,4,5-trichlorophenol	C ₆ H ₃ OCl ₃ Na	2196.7	-
aniline	C ₆ H ₇ N	93	4.7
PCP	C ₆ OC ₆ H ₅ Na	288	4.4
2,4-D	C ₈ H ₆ Cl ₂ O ₃	221	3.8
MCPA	C ₉ H ₉ ClO	200	3.7
Metolachlor	C ₈ H ₂₂ ClN ₂ O ₂	284	-
DNOC	C ₇ H ₅ N ₂ O ₆ Na	220	3.3
2,4,5-T	C ₈ H ₅ Cl ₃ O ₃	225	-
Propanil	C ₉ H ₉ Cl ₂ NO	218	-

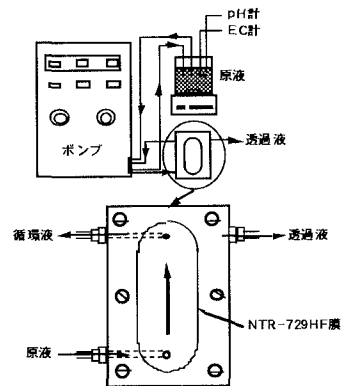


図1 低圧逆浸透膜の実験装置

3. 実験結果および考察

ニトロフェノールなどの有機性溶質の分離性能を図2に示す。pH 9ではニトロフェノール類の阻止率は80 %以上であり、2,4-ジニトロフェノールのpK_aは*o*-ニトロフェノールなどより小さいが、各ニトロフェノールの阻止率に大差はない。これは、対象としたニトロフェノール類の構造がよく似ているうえに、pH 9付近ではいずれも十分に解離状態にあり、阻止率に寄与する要因がほぼ等しいためと考えられる。一方、pH 3では30 %以下の低い阻止率を示した。これは溶質がほとんど非解離状態にあることから膜を透過しやすくなるためと考えられる。2,4,5-トリクロロフェノールナトリウムもpH 9のときにもっともよく解離していることから阻止率が高くなっていると考えられる。同様にpH 3では、非解離分子の増加により阻止率が低下している。4-クロロフェノールはpK_aが大きいことからpH 9においてもほとんど非解離状態にあり、阻止率が低くなっている。また、2,4-ジニトロフェノールおよび2,4,5-トリクロロフェノールナトリウムの阻止率が*o*-ニトロフェノールおよび4-クロロフェノールに比べて若干高いのは分子量の増大あるいはニトロ基(-NO₂)、クロロ基(-Cl)の数によると推定される。これらのこ

とから結局、アルカリ域ではpKaが小さいほど解離状態にあり、分子の負電荷と膜の弱い負電荷の間の静電的反発によって、分子が膜に接近することが防げられ阻止率が高くなると考えられる。酸性域では逆に、膜の正電荷との間の静電的作用により膜に接近しやすくなり膜を透過する機構が考えられる。

アニリンはpH 3では阻止率が37 %程度あるが、pHの上昇とともに低下し、pH 9においては全く阻止されてない。これは、アニリンがニトロフェノール類、クロロフェノール類とは逆にアミノ基(-NH₂)により酸性域で溶質の解離

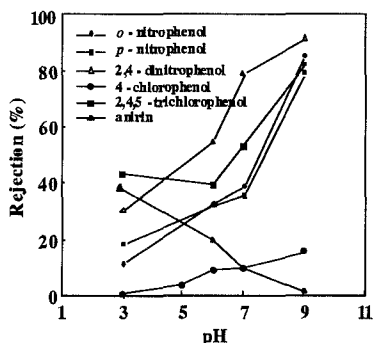


図2 有機性溶質の分離性能

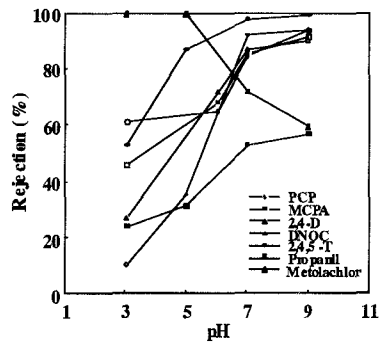


図3 芳香族系農薬の分離性能

が進み、また、pH<5以下でカチオン性を有する膜と正(+)の電荷を持つアミノ基との反発により阻止率が相対的に高くなっていると推定される。また、アニリンのpKaは4.7であることからアルカリ域ではほとんど非解離の状態にあり、pH 9でほとんど阻止されなくなったと考えられる。なお、pH 3での阻止率が低いのは分子量の小さいことも影響していると考えられる。

芳香族系農薬の分離性能を図3に示す。PCP、2,4-DおよびMCPAはアルカリ域では阻止率が85 %~94 %と高く、pHの低下とともに低下し、pH 3では30 %~60 %の値を示した。これら化合物のpKaは比較的小さく、pH 9では解離がほとんど進んでいることから阻止率が高いと考えられる。同様に、DNOCはアルカリ域ではほとんど解離しておることから阻止率が93 %以上と極めて高く、pHの低下とともに急激に低下し、pH 3では11 %と低い値を示した。pH 5における阻止率が65 %~70 %とpH 9の場合と比べて低下しているのは、用いた膜のZPC（電荷ゼロ点）がpH 5付近にあり、またpHの低下により非解離性分子が増加しているためと考えられる。これらの結果は図2の結果と同様の傾向を示している。pH 3での溶質の阻止率は、PCPを除いてMCPA>2,4-D>DNOCの順であり、これはそれぞれのpKaが3.1 (MCPA)、3.3 (2,4-D)、3.8 (DNOC) であることと対応している。また、pH 3でのPCPはpKaが相対的に大きいにもかかわらず阻止率が高くなっており、これは分子量の増大、あるいは負(-)の荷電を持つクロロ基の数に起因すると考えられる。MCPAとDNOCについては、分子量がほとんど同じであるにもかかわらず阻止率に差があるのは、pKa以外の要因として、ニトロ基と同様に負(-)の荷電を持つクロロ基の影響が考えられる。2,4,5-TとPropanilはpH 9では各々99 %、57 %、pH 5では各々88 %、32 %の阻止率を示し、pHの低下とともに阻止率が低下する傾向を示した。MetolachlorについてはpH 9では59 %、pH 7では72 %と、pHの低下とともに阻止率が増加し、pH 3では100 %に近い阻止率を示した。これは、酸性域で溶質の解離が進むことから阻止率が相対的に高くなったと考えられる。この傾向はアニリンの場合と同様である。

4. 結論

- 1) ニトロフェノール類、クロロフェノール類および類似した構造を有する芳香族系農薬については、アルカリ域ではpH>pKaほど溶質の解離が進み、高い阻止率を示した。酸性域においてはpH≤pKaになると溶質がほとんど非解離の状態に存在することから阻止率が低下した。また非解離状態においてはニトロ基およびクロロ基などの官能基の数や分子量が阻止率と関係している可能性がある。
- 2) アニリンについては、酸性域でのニトロフェノール類、クロロフェノール類とは逆に、酸性域で溶質の解離が進むとともにアミノ基によりカチオン性を有することから阻止率が相対的に高い値を示した。Metolachlorについても同様の傾向が見られた。

5. 参考文献

1. 松浦 剛：逆浸透圧法による水溶液溶質の分離, 有機合成化学, Vol. 31, No. 9, pp. 8-16, 1973