

Ⅶ-186 膜素材に対する有機溶質の吸着特性の評価に関する基礎的研究

豊橋技術科学大学 工学部 正会員 高橋智則、木曾祥秋、北尾高嶺

1. はじめに

膜分離法において、膜への溶質分子の吸着は膜汚れを誘起する重要な原因の一つと考えられる。本研究では、膜分離活性汚泥法などで広く用いられるようになってきたMF膜の素材であるアルミナ、塩素化ポリエチレンなどに対する溶質の吸着特性の評価を目的とし、それらを固定相とした高速液体クロマトグラフィー(HPLC)における保持特性により検討を行った。

2. 実験方法

(1)カラム:アルミナ(20~25 μ m)と塩素化ポリエチレン(25~37 μ m)をLC用ステンレスカラム(L=25cm, id=4.6mm)に充填した。ODSカラム、シリカカラムにはULTRON VX-ODSカラム(L=25cm, id=4.6mm; 粒径5 μ m)、ULTRON VX-SILカラム(L=25cm, id=4.6mm; 粒径5 μ m)を使用した。(2)移動相:アルミナおよびシリカカラムでは水を移動相とし、塩素化ポリエチレンおよびODSカラムでは水/メタノール混合液(メタノール:50~80%)を用いた。(3)試料溶液:表1、2に示す溶質を移動相に溶かした。(4)測定条件:試料注入量:50 μ L、カラム温度:30℃、RI検出器またはUV検出器で測定、移動相流量:0.5~1.0mL/min。(5)吸着特性の評価:次式で定義される保持比(k')から、吸着特性を評価した。 t_r :溶質の保持時間、 t_0 : D_2O あるいは H_2O の保持時間。

$$k' = (t_r - t_0) / t_0$$

3. 結果と考察

(1)アルミナに対する吸着特性:RI検出器により測定した。結果を表1に示す。アルミナでは有機化合物はほとんど保持されなかったが、2価の陽イオンは保持され、弱いイオン交換機能が認められた。シリカカラムでは、有機化合物の $\log k'$ とオクタノール/水分分配係数($\log K_{ow}$)との間に直線関係がみられ、ガラス膜には疎水性の高い有機化合物は吸着しやすいことが示された。(2)塩素化ポリエチレンに対する吸着特性:表2に示す芳香族化合物を用い、UV検出器により測定した。(i)濃度依存性:非多孔性固定相は比表面積が小さいため、注入溶質量の制約を受けやすく、メタノール80%の移動相で試料濃度の影響を検討した。高濃度領域では t_r が短くなり、テリングが著しくなった。ピーク形状が対称に近く保持時間が安定する濃度範囲はおおむね0.1~10mg/L以下であった。(ii)芳香族炭化水素の吸着特性:メタノール80~90%の移動相における、芳香族炭化水素の $\log k'$ と $\log K_{ow}$ の関係を図1に示す。いずれの移動相でも高い正の相関が見られ、また、移動相のメタノール含有率が高いほど保持比は小さくなった。ゆえに、塩素化ポリエチレンへの吸着は疎水性相互作用に支配されて

キーワード:膜汚れ、アルミナ、ポリエチレン、吸着、HPLC

〒441 愛知県豊橋市天伯町雲雀ヶ丘1-1 豊橋技術科学大学 建設工学系/エコロジー工学系

TEL 0532-47-0111(ex. 6906)

FAX 0532-44-6906

表1 アルミナカラムにおける溶質の保持比

溶質	k'
メタノール	0.004
1-ヘキサノール	0.007
ジエチルエーテル	0.004
アニソール	0.007
ベンゼン	-0.004
塩化ナトリウム	-0.017
硫酸マグネシウム	0.046
塩化マグネシウム	0.015
塩化カルシウム	0.093
ベンゼンスルホン酸ナトリウム	-0.026
テトラメチルアンモニウムクロライド	-0.033
セチルトリメチルアンモニウムクロライド	0.159

表2 芳香族化合物

No.	溶 質
1	ベンゼン
2	ナフタレン
3	アントラセン
4	ピレン
5	ビフェニル
6	o-ターフェニル
7	m-ターフェニル
8	p-ターフェニル
9	トルエン
10	エチルベンゼン
11	n-ブチルベンゼン
12	o-キシレン
13	m-キシレン
14	p-キシレン
15	フェノール
16	アニリン
17	ベンゼンスルホン酸
18	クロロベンゼン
19	o-ジクロロベンゼン
20	m-ジクロロベンゼン
21	p-ジクロロベンゼン
22	アニソール
23	ニトロベンゼン

いると考えられる。なお、*o*-ターフェニルは $\log K_{ow}$ の値と比較して極端に保持が小さくなったが、*o*-ターフェニルは非平面性が著しく、固定相と分子の接触面積が小さいゆえと考えられる。(iii)吸着特性に及ぼす置換基の影響:メノール60%の移動相における、芳香族化合物の $\log k'$ と $\log K_{ow}$ の関係を図2に示す。 $\log K_{ow}$ と比較して保持が小さい化合物として、前述の*o*-ターフェニル、電解質であるフェノールに加えてエチルベンゼン、*n*-7°ロピルベンゼンなどのアルキルベンゼンが指摘できる。アルキル鎖がベンゼン環の吸着に対して負の作用となることが示された。キシレンでは、*p*-キシレンが相対的に保持が大きく、置換基の位置の影響が示された。解離度の高いベンゾンスルホン酸は保持されずに排除された。(iv)表面積当たりの吸着量:疎水性の吸着剤であるODSと塩素化ポリエチレンを比較すると塩素化ポリエチレンの k' は小さく、みかけ上の吸着量は少なかった。しかし、ODSは約300m²/gの比表面積を有するのに対し、塩素化ポリエチレンを球状粒子として概算すると0.7m²/g程度であり、固定相の表面積は著しく異なる。そこで、保持特性を次式に示す表面積基準の分布係数(D_s)を用いて検討した。 Q :移動相流量、 S_s :固定相の比表面積、 W :固定相充填重量。

$$D_s = (t_r - t_0)Q / S_s \cdot W$$

結果を図3に示す。 $\log D_s$ は塩素化ポリエチレンの方が2単位ほど大きく、固定相単位表面積当たりの吸着量は塩素化ポリエチレンの方が100倍程度高いことが示された。したがって、塩素化ポリエチレンにおいて、芳香族化合物は吸着しやすく膜汚れを助長するものと考えられる。

4. おわりに

本研究で用いた膜素材についてもHPLCによる吸着特性の評価が可能であることが示された。親水性の高い素材でもアルキルは有機溶質を吸着しにくいのにに対し、シリカは必ずかではあるが有機溶質を吸着した。塩素化ポリエチレンは芳香族化合物を強く吸着し、膜汚れの要因となりやすいことが指摘された。さらに溶質分子の立体構造や置換基が吸着に影響を及ぼすことが示された。

【参考文献】

- 1)Y. Kiso:Chromatographia, 22, 55(1986)
- 2)Y. Kiso, et al:Chromatographia, 28, 279(1989)

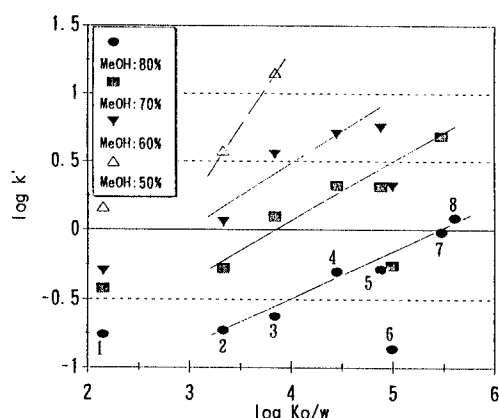


図1 塩素化ポリエチレンカラムにおける芳香族炭化水素の保持比

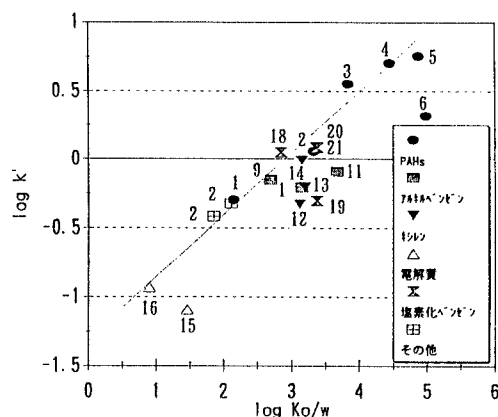


図2 塩素化ポリエチレンカラムにおける芳香族化合物の保持比

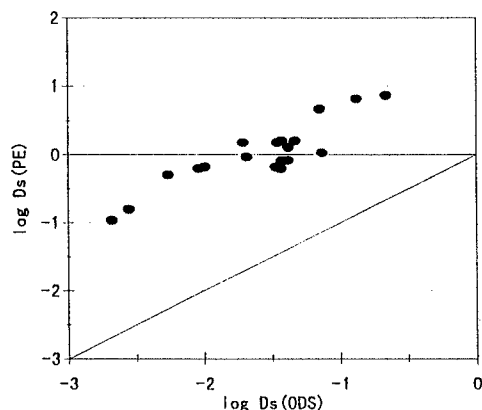


図3 塩素化ポリエチレンと ODSの分布係数