

## 9802 イオン交換膜における水移動と高度塩濃縮に関する研究(Ⅱ)

助成研究者：谷岡 明彦 (東京工業大学大学院 理工学研究科)  
共同研究者：山本 涼太郎 (東京工業大学大学院 理工学研究科)  
周 子仁 (東京工業大学大学院 理工学研究科)

我々は従来より高効率で塩を得るために、海水を8～9倍に濃縮するイオン交換膜を開発をめざした基礎的研究を、理論及び実験の両面から進めてきた。このような高度塩濃縮に際して、イオン交換膜中の水に対するイオン濃度を著しく高めること及び浸透圧差による水の体積流束を防ぐことが重要である。これまでの研究において、膜固定荷電基近傍の誘電率が低下すると、固定荷電基/対イオン間でイオンペアを作り、有効固定電荷密度が低下することを理論的及び実験的に明らかにしてきた。このことは膜中の水分量を低下させるとイオン交換容量が見かけ上低下すること、すなわち膜のイオン選択性が低下し膜抵抗が上昇することを示している。そこで本研究では、低水分率下においてイオン交換容量と誘電率の関係をさらに詳しく実験的に求め、理論的予測との関係を明らかにした。さらに膜含水率が低くとも、見かけのイオン交換容量を下げることなくイオン選択性に優れ、かつ膜抵抗を低下させることが可能かどうか論じた。

PAN と PSSNa を混合して作製した膜及びスルホン酸基を有するスチレンージビニルベンゼン共重合体からなるカチオン交換膜を用いて各種塩水溶液中で膜電位を測定した。その結果イオンペアの形成によりアニオンに対するカチオンの移動度の比が膜の含水率が低い時は高い膜に比べて、小さな値となることが明らかとなった。次にスルホン酸基を有するスチレンージビニルベンゼン共重合体からなるカチオン交換膜及び4級アンモニウム基を有するスチレンーブタジエン共重合体からなるアニオン交換膜/各種溶媒(水、DMSO、エチレングリコール、メタノール、n-プロパノール)系における膜電位の測定の結果、誘電率の減少と共に固定荷電基の有効性は減少するが、エチレングリコールに関してはほとんど減少が見られない。このことは膜中への水酸基の導入が有効であることを示唆している。そこでPVAをベースにしたイオン交換膜を作製して膜の有効荷電密度  $QC_x$  と誘電率との関係を求めたところ誘電率の低下にもかかわらず、 $QC_x$  は増加することが明らかとなった。従って水酸基の導入が有効なイオン交換容量を著しく下げないことを示唆している。



## 9802 イオン交換膜における水移動と高度塩濃縮に関する研究(Ⅱ)

助成研究者：谷岡 明彦 (東京工業大学大学院 理工学研究科)

共同研究者：山本 涼太郎 (東京工業大学大学院 理工学研究科)

周 子仁 (東京工業大学大学院 理工学研究科)

## 1、目的

我々は従来より高効率で塩を得るために、海水を8～9倍に濃縮するイオン交換膜を開発をめざした基礎的研究を、理論及び実験の両面から進めてきた[1]。このような高度塩濃縮に際して、イオン交換膜中の水に対するイオン濃度を著しく高めること及び浸透圧差による水の体積流束を防ぐことが重要である。これまでの研究において、膜固定荷電基近傍の誘電率が低下すると、固定荷電基／対イオン間でイオンペアを作り、有効固定電荷密度が低下することを理論的及びイオン交換膜／メタノール混合水溶液系で明らかにしてきた[2,3]。このことは膜中の水分量を低下させるとイオン交換容量が見かけ上低下すること、すなわち膜のイオン選択性が低下することを示している。またすでに各所で論じられているように含水量が低いときは、イオンの移動度も小さくなる[4,5]。そこで本研究では、低水分率下においてイオン交換容量と誘電率の関係を実験的に求め、理論的予測との関係を明らかにする。さらに膜中含水率が低くとも、見かけのイオン交換容量を下げることなくイオン選択性に優れ、かつイオン移動度を大きくすることが可能かどうか論じる。

## 2、方法

## 2、1、理論的背景

現在製塩に使用されているアニオン交換膜およびカチオン交換膜の特性（厚み、静的輸率、電気抵抗、含水率、イオン交換容量、破裂強度、動的輸率、塩拡散係数、電気浸透係数、浸透係数）を表1に示す[4]。図1にアニオン交換膜とカチオン交換膜を用いた塩濃縮における溶質や溶媒の移動する方向とそれぞれのパラメータとの関係を示す[4]。電流は左から右に流れており膜の外側の海水が中央に濃縮される。このとき膜内のカチオンの輸率を  $t_c$ 、アニオンの輸率

を  $t_A$ 、カチオンおよびアニオン交換膜を透過する塩 (NaCl) の拡散係数をそれぞれ  $(K_S)_C$  および  $(K_S)_A$ 、カチオンおよびアニオン交換膜における水の電気浸透係数を  $\beta_C$  および  $\beta_A$ 、カチオンおよびアニオン交換膜における水の浸透係数を  $(K_W)_C$  および  $(K_W)_A$ 、電流を  $I$ 、濃縮海水 (conc) と海水 (dil) の濃度差を  $\Delta C$  とすると電流効率 ( $\eta$ ) および濃縮液の到達濃度 ( $C$ ) はそれぞれ次式となる[4]。

$$\eta = (t_C + t_A - 1) - K_S \Delta C \frac{F}{I} \quad (1)$$

$$C = \frac{(t_C + t_A - 1) \frac{I}{F} - K_S \Delta C}{\beta I + K_W \Delta C} \quad (2)$$

高濃度塩濃縮では到達濃度を従来の塩濃縮に比べて約2倍にすることを考えれば良いわけである。(2)式によると、(a)分子を一定にして、分母を1/2にするか、(b)分子を2倍にして分母を一定にすることになる。ところで式(2)において分子を2倍にするには輸率 ( $t_C$ ,  $t_A$ ) を増加させるか、 $K_S$ 、 $\Delta C$  を減少させることである。表1からも明らかなごとく輸率は0.9以上の値が得られており、これ以上の改良を試みても1以上の値をとれないことから大きな変化を期待できない。またたとえ塩の拡散係数を小さくしても、高濃度塩濃縮では濃度差を大きくすることから分子の第2項目を著しく小さくすることはできない。したがって(b)について考察することはほとんど意味がなく、

(a)について考察することにする。つまり電気浸透係数 ( $\beta$ ) および浸透係数 ( $K_W$ ) が同時に半分になれば目的が達成できる。このときの高濃度塩濃縮用イオン交換膜の望まれる特性を従来型のイオン交換膜の性能とともに表1に示す。 $\beta$ 、 $K_W$ を1/2にして他の値を一定にすることがもっとも望ましい[1]。しかしながら $\beta$ 、 $K_W$ を減少させるには含水量を減少させることになるから、電気抵抗、イオン交換容量、輸率、塩拡散係数が影響を受ける[5]。ところで膜中の含水量(水和度： $H$ )とイオンの移動度( $\bar{\omega}$ )との間には次の関係がある[6,7]。

$$\bar{\omega} = \omega \left( \frac{H}{2-H} \right)^2 \quad (3)$$

ここで $\omega$ は水中(溶媒中)でのイオン移動度である。図2に(3)式より求めた $\text{Na}^+$ の移動度と水和度との関係を示す。水和度の減少と共に移動度は減少する。現在使用されているイオン交換膜の含水量は15~16%(含水膜あたり)であるから水和度に換算すると約0.2となる。もし含水量を1/2にするとイオン

の移動度は  $1/4$  に減少する。図2から明らかなごとくさらに含水量を下げる  
と移動度の減少は極端に顕著になる。しかしこのことは電気抵抗を著しく上げる  
ことになる。含水量とイオン移動度は Trade-off の関係にあるために、この問  
題を回避するのは大変難しい[5]。ところで膜中の対イオンの移動度  $\bar{\omega}_{\text{counterion}}$  と  
膜中の比誘電率  $\epsilon_s$  との間には次の関係がある[3]。

$$\bar{\omega}_{\text{counterion}} = \frac{1}{\beta' (4\pi N_A / 3 \times 10^{-3}) (a')^3 \exp(e^2 / 4\pi \epsilon_0 a' kT \epsilon_s) + 1} \frac{\omega_{\text{counterion}}}{q^2} \quad (4)$$

ここで  $\omega_{\text{counterion}}$  は外部溶液中の対イオンの移動度、 $q$  は曲路率、 $\beta'$  はイオンの移  
動時において固定荷電基と対イオンとの関係をあらわす定数  $N_A$  はアボガドロ  
数、 $a'$  は固定荷電基と対イオン間距離、 $e$  は電荷、 $k$  はボルツマン定数、 $\epsilon_0$  は真  
空中の誘電率である。(4) 式によると、膜中の含水率が低下すると高分子鎖の  
割合が増加し、膜固定荷電基近傍の誘電率が減少する。その結果固定荷電基/  
対イオン間でイオンペアを作ることによりイオン移動度の低下がおこる。この  
ことは水以外の物質で膜中の誘電率を上げるような改質が可能であれば含水率  
の減少によるイオン移動度の低下を防ぐことができることを示唆している。

次が有効なイオン交換容量 (有効荷電密度) の問題である。膜中の水分率が  
低下すれば誘電率が減少し、膜の固定電荷と対イオンとの間でイオンペアを形  
成し、固定電荷の働きを下げってしまう。このことはイオンの選択性を減少させ、  
やはり電流効率や輸率を下げ塩の透過性を上げることになる。一般的に荷電膜  
において膜中の固定荷電基は均一に分布していると考え、ドナン平衡が成り立  
つとされている。ドナン平衡下における対イオン-膜固定荷電基間のペア形成  
を考慮すると膜荷電密度の有効性を表すパラメータ  $Q$  と膜中の比誘電率  $\epsilon_s$  との  
間には次の関係がある[8]。

$$Q = \frac{1}{\frac{4\pi N_A}{3 \times 10^{-3}} \beta' (a')^3 \exp\left\{\frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 a' kT \epsilon_s}\right\} + 1} \quad (5)$$

$C_x$  を固定荷電基密度 (イオン交換容量) とすると、 $QC_x$  は有効荷電密度 (有効  
イオン交換容量) となる。膜内の含水量が減少し高分子鎖の割合が増加するこ  
とは誘電率の減少を伴うことに対応するから、 $Q$  は減少する。このことは膜中  
の実質的なイオン交換容量を下げることになるから、イオンの選択透過性を減  
少させることになる。

以上のことから高濃度塩濃縮を行うためには単に膜の架橋密度を増加させ含

水量を低下させるのではなく、新たな基の導入により膜中の誘電率を上昇させることを試みなければならない。そこで本研究ではまず各種有機溶媒を用いてイオン交換膜中の誘電率を変化させ  $Q$  と誘電率との関係を求める。次に従来のイオン交換膜の半分の含水率を持つ膜を作製してイオンの選択透過性の変化を見る。最後に水酸基を導入したイオン交換膜を作製して水酸基がイオン交換容量や選択透過性に及ぼす影響について論じ、高濃度塩濃縮を行うためのイオン交換膜に対する指針を与える。

## 2、2、実験

### 2、2、1、試料

スルホン酸基を有するスチレンージビニルベンゼン共重合体からなるカチオン交換膜及び4級アンモニウム基を有するスチレンーブタジエン共重合体からなるアニオン交換膜を試料として用いた。これらの膜の厚みは約 200 $\mu\text{m}$ 、含水量は約 25wt%であった。

ポリアクリルニトリル (PAN) とポリスチレンスルホン酸ナトリウム (PSSNa) を混合した DMSO 溶液を室温中でガラス板上にキャストし、25 $^{\circ}\text{C}$  で 24 時間乾燥させ試料を得た。これらの膜の厚みは約 33 $\mu\text{m}$ 、含水量は約 9wt%であった。

ポリビニールアルコール (PVA) に4級アミノ基を付与したあと架橋処理を行った。本膜の厚みは約 170 $\mu\text{m}$ 、含水率は 50wt%であった。

### 2、2、2、膜電位測定

上記の荷電膜を使用して次の3種類の膜電位の測定を行った。

(1) まず、スルホン酸基を有するスチレンージビニルベンゼン共重合体からなるカチオン交換膜及び4級アンモニウム基を有するスチレンーブタジエン共重合体からなるアニオン交換膜を用いて有機溶媒 (DMSO、エチレングリコール、メタノール、*n*-プロパノール) と水中で LiCl を塩として膜電位を測定する。

(2) ポリアクリルニトリル (PAN) とポリスチレンスルホン酸ナトリウム (PSSNa) を混合して作製した膜及びスルホン酸基を有するスチレンージビニルベンゼン共重合体からなるカチオン交換膜を用いて LiCl、NaCl、KCl 水溶液中で膜電位を測定する。

(3) ポリビニールアルコール (PVA) に4級アミノ基を付与したあと架橋処理を行った膜を使用してメタノールと水の混合溶液中で LiCl を用いて膜電位を測定する。水とメタノールの混合比は 0,20,40,60,80,100wt%であった。

(1) と (2) に関しては膜の右側セルの溶液の塩濃度を 0.001mol/l、左側セルの溶液の塩濃度を 0.001~2.0 及び 4.0mol/l と変化させ電位差を測定した。さらに (3) に関しては左右のセル中の溶液の塩濃度の濃度比を恒に一定に保ち ( $C_0/C_d=2$ )、両方のセルの濃度を変化させて測定した。

得られた膜電位、 $\Delta\phi$  は Teorell-Meyer-Sievers(TMS)理論に基づく次式を使用して膜固定荷電密度 (イオン交換容量)、 $C_x$ 、及びカチオンとアニオンの移動度、 $\omega_+$ と $\omega_-$ 、を評価する[9,10]。

$$\Delta\phi = -\frac{RT}{F} \ln \frac{\xi_d}{\xi_0} \sqrt{\frac{1+(2\xi_0)^2}{1+(2\xi_d)^2}} + 1 - \frac{RT}{F} W \ln \frac{\sqrt{1+(2\xi_d)^2} + W}{\sqrt{1+(2\xi_0)^2} + W} \quad (6)$$

ここで  $\xi = C/QC_x$  および  $W = (\omega_+ - \omega_-)/(\omega_+ + \omega_-)$  であり、 $C$  は濃度、 $Q$  は荷電密度の有効性を表すパラメータである。

#### 4、結果と討論

まず表 2 に、PAN と PSSNa を混合して作製した膜及びスルホン酸基を有するスチレンーグビニルベンゼン共重合体からなるカチオン交換膜を用いて LiCl、NaCl、KCl 水溶液中で膜電位を測定し、得られた結果に (6) 式を適用して求めた膜中の有効荷電密度  $QC_x$  及びアニオンに対するカチオンの移動度の比  $r(=\omega_+/\omega_-)$  を示す。また同時に比較するために市販のカチオン交換膜および水中における  $r$  を示す。膜の含水率が低い時は、 $r$  が含水率の高い膜に比べて、小さな値となっている。これは、膜中のカチオンが固定荷電基とイオンペアを形成していることを示唆している。また、イオンペア理論によると対イオンのイオンサイズの減少に伴い、膜中の対イオンの移動度は減少する。実験結果は同様の傾向があり、膜中の含水率を減少させると対イオンの移動度を著しく減少させ電流効率を下げることになる。このことはイオンペア理論の有用性を示していると同時に高度塩濃縮において重要な問題を投げかけていると言える。

次に図 3 にスルホン酸基を有するスチレンーグビニルベンゼン共重合体からなるカチオン交換膜及び 4 級アンモニウム基を有するスチレンーブタジエン共重合体からなるアニオン交換膜/各種溶媒系において LiCl を塩として膜電位を測定し、得られた結果を (6) 式に適用して求めた膜中の有効荷電密度  $QC_x$  から固定荷電基の有効性を表すパラメータ  $Q$  を算出し誘電率の関数として示す。LiCl を使用するのは有機溶媒中に広範囲な濃度で溶解し膜電位の測定に適しているからである。得られた結果は当然 NaCl 系に適用できる一般性を有する。

ここで点線及び実線は（5）式を使用して計算したアニオン及びカチオン交換膜における結果である。実験に使用した溶媒は水、DMSO、エチレングリコール、メタノール、n-プロパノールである。誘電率の減少と共に固定荷電基の有効性は減少するが、エチレングリコールに関してはほとんど減少が見られない。このことは膜中への水酸基の導入が有効であることを示唆している[11]。

以上の結果を踏まえて荷電膜中に水酸基を導入したとき、膜の誘電率が減少するにもかかわらず有効なイオン交換容量減少するかどうかを論じた。そこで本研究では PVA に固定荷電基の導入をはかり膨潤を防ぐためにグルタル酸による架橋の導入をはかった。スルホン酸基を導入した膜は非常に壊れやすくここでは4級アミノ基を付与したあと架橋処理を行った膜を試料として使用した。この膜は架橋の導入によっても約 50%程度の含水量があり膜中の誘電率を下げるができないからメタノールを加えることにより低誘電率の膜を得ることを試みた。また有機溶媒中では LiCl を使用すると広い塩濃度範囲で測定を行うことができるため、LiCl/メタノール-水混合溶液系で膜電位の測定を行った。得られた膜電位の結果はこれまでと同様に（6）式に適用して、膜の有効荷電密度  $QC_x$  やイオン移動度の比  $r(=\omega_+/ \omega_-)$  を求めた。図4に膜の有効荷電密度  $QC_x$  とメタノールの重量分率  $w_M$  との関係を示す。 $w_M$  の増加と共に  $QC_x$  は増加しており、昨年度報告した市販のポリスチレン系のイオン交換膜の結果とは逆の傾向を示している。従って水酸基の導入が有効なイオン交換容量を著しく下げないことを示唆している。次に図5にアニオンに対するカチオンの移動度の比  $r$  とメタノールの重量分率  $w_M$  との関係を示す。 $r$  は  $w_M$  の増加と共に増加している。これはメタノールの増加と共に誘電率が減少し膜の固定荷電基（4級アミノ基）とアニオンがイオンペアを作り、カチオンに比べて相対的にアニオンの移動度が低下するためと考えられる。メタノール溶液中では  $r=0.757$  であり PVA 鎖が加わると  $r=1.58$  と約2倍の値をとる。このことは  $Li^+$  の移動度が  $Cl^-$  に比べて大きいのか、 $Cl^-$  の移動度が  $Li^+$  に比べて小さいことを意味している。PVA 膜系では有効荷電密度は  $w_M$  の増加に伴って減少しないから  $r$  に関してもイオンペアの理論に従って  $Cl^-$  の移動度が小さくなることに起因すると考えることはできない。以上のことから OH 基の導入が水分率の減少に伴うイオン選択性やイオン拡散性の低下に関して解決する糸口を与える可能性を示している。

## 5、今後の課題



以上の結果は高度塩濃縮に関する新たな膜の開発に関して多くのことを示唆している。これらのことを踏まえて今後は次の課題に対して検討を加えたい。

(1) 含水率のみならず異なった極性基によってイオンペア理論が影響を受けるかどうか検討する。

(2) 含水率の低い PVA タイプのイオン交換膜を作製して水酸基が固定荷電基/対イオンに及ぼす影響やイオン移動度に及ぼす影響について考察する。

(3) 含水率が 10%以下の膜でイオン拡散係数が含水率 20%程度の膜と異ならないイオン交換膜の作製を試みる。

## 6, 参考文献

- 1, 谷岡明彦、日本海水学会誌、53, 12 (1999)
- 2, Mafe S., Ramirez P., Tanioka A., Pellicer J., J. Phys. Chem. B, 101, 1851 (1997)
- 3, Chou T.-J., and Tanioka A., J. Phys. Chem. B., 102, 129 (1998)
- 4, 糸井 滋「膜分離プロセスの設計法」日本膜学会 P.51-60、喜多見書房、1985
- 5, 八幡屋正「エンジニアのためのイオン交換膜」共立、1982
- 6, J. S. Mackie and P. Meares, Proc. R. Soc., London, 232, 498A (1955)
- 7, P. Meares, "Diffusion in Polymers", J. Crank and G. S. Park, ed., P. 373-428, 1968
- 8, Chou T.-J., and Tanioka A., J. Membrane Sci. 144, 275 (1998)
- 9, Lakshiminarayanaiah, N., Equations of Membrane Biophysics; Academic Press: Orlando, FL, 1984
- 10, Higa, M., Tanioka, A. and Miyasaka, K., J. Membrane Sci., 49, 145 (1990)
- 11, Chou T.-J., and Tanioka A., J. Phys. Chem. B., 102, 7198(1998)

Table 1 Physico-chemical properties of ion-exchange membranes

	Commercial CEM	Commercial AEM	IEM for Highly Concentrating Sea Water
Thickness ( $\mu\text{m}$ )	110~150	110~150	110~150
Static Transport Number (MP Method: 0.5N/1.0N NaCl)	>0.91	>0.93	>0.91
Electric Resistance ( $\Omega\text{cm}^2$ ) (AC1000Hz in 0.5N NaCl)	2.0~3.5	2.0~3.5	2.0~3.5
Water Content (wt%) (per wet membrane)	15~16	15~16	15~16
Ion-exchange Capacity (meq/g) (per dry membrane)	1.5~1.8	2.0~2.3	1.5~2.3
Brittleness ( $\text{Kg}/\text{cm}^2$ )	3~5	3~5	3~5
Dynamic Transport Number (in 0.5 N NaCl)	0.95~0.97	0.95~0.97	0.95~0.97
Salt Diffusion Coefficient ( $\text{meq}/\text{cm}^2\text{hrN}$ ) (in 0.5 N NaCl)	0.006~0.008	0.005~0.007	0.005~0.008
Electro-osmotic Coefficient ( $\text{ml}/\text{mAhr}$ ) (in 0.5 N NaCl)	0.0034~0.0036	0.0028~0.0030	0.0014~0.0018
Osmotic Coefficient ( $\text{ml}/\text{cm}^2\text{hrN}$ ) (in 0.5 N NaCl)	0.013~0.019	0.010~0.013	0.005~0.0095

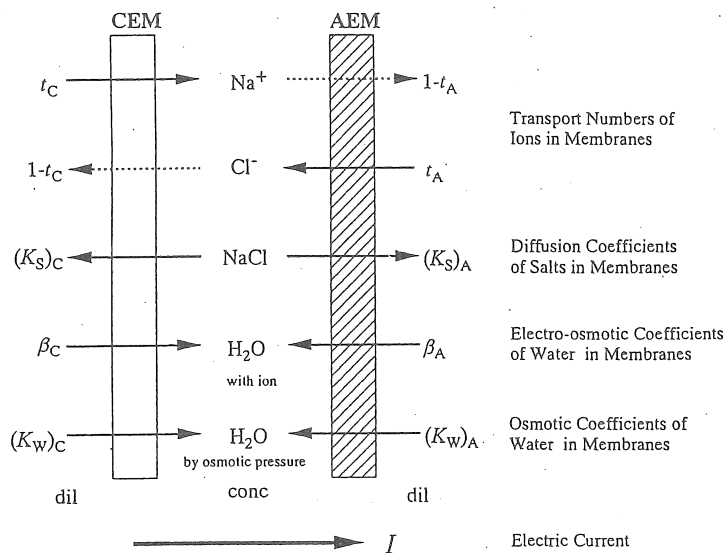


Fig. 1 Parameters in ion-exchange membranes

Table.2 Effective charge density ( $QC_x$ ) and ionic mobility ratio ( $r$ ) of a blend membrane mixed with PAN and PSSNa and commercial cation exchange membrane (CEM)

Electrolytes	Cationic radii( $\text{\AA}$ )	PAN+PSSNa		CEM		In water
		$QC_x(\text{mol/L})$	$r$	$QC_x(\text{mol/L})$	$r$	$r$
KCl	1.33	0.506	0.356	0.248	0.810	0.963
NaCl	0.97	0.495	0.226	0.364	0.777	0.656
LiCl	0.68	0.570	0.159	0.556	0.632	0.507

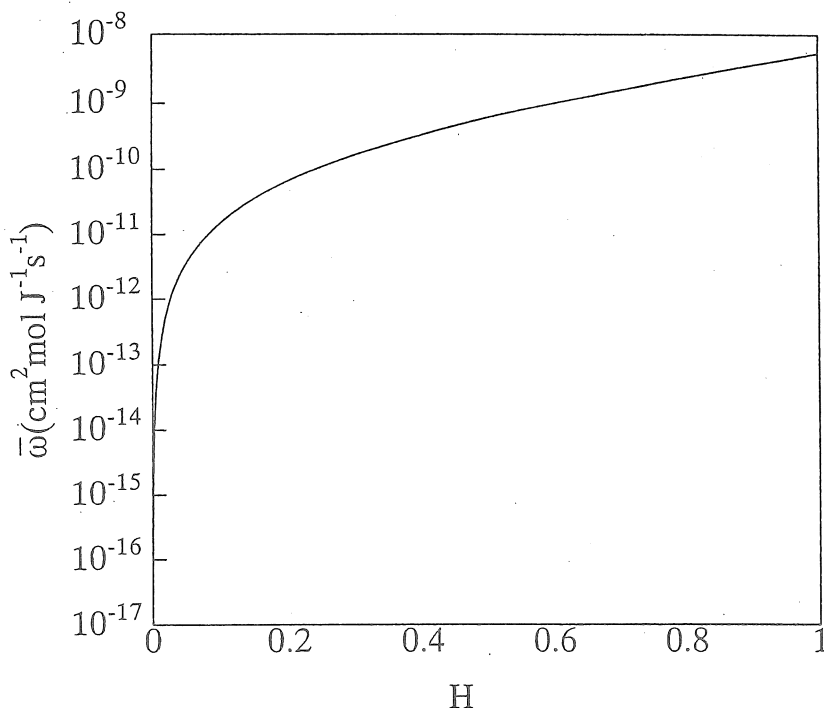


Fig. 2 The relationship between mobility of  $\text{Na}^+$  ( $\bar{\omega}$ ) and degree of hydration (H)

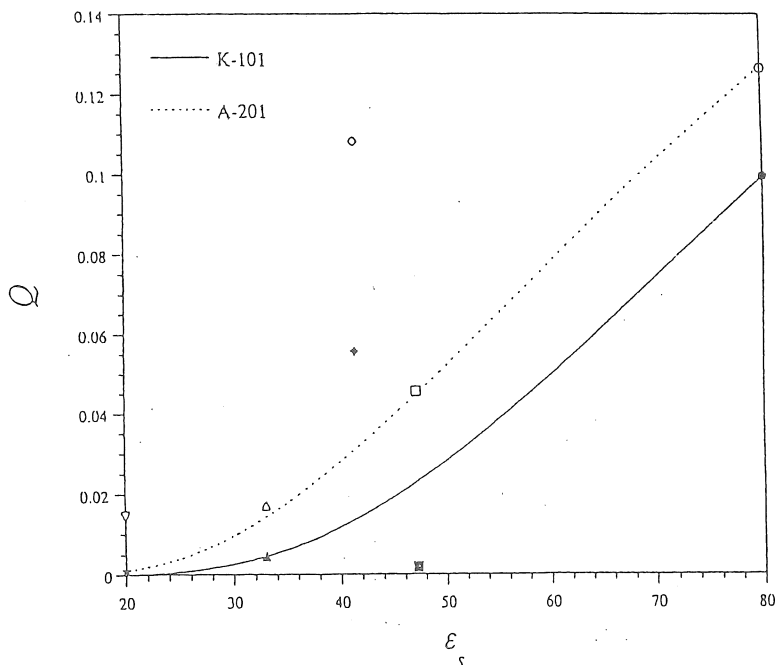


Fig. 3 Charge effectiveness ( $Q$ ) as a function of dielectric constants of solvents ( $\epsilon_s$ ) of a commercial cation exchange membrane and anion exchange membrane.  $\bullet, \blacksquare, \blacklozenge, \blacktriangle, \blacktriangledown$ , respectively, indicate the calculated results for membrane K-101 in water, dimethyl sulfoxide, ethylene glycol, methanol and n-propanol.  $\circ, \square, \diamond, \triangle, \nabla$ , respectively, indicate the calculated results for membrane A-201 in water, dimethyl sulfoxide, ethylene glycol, methanol, and n-propanol.

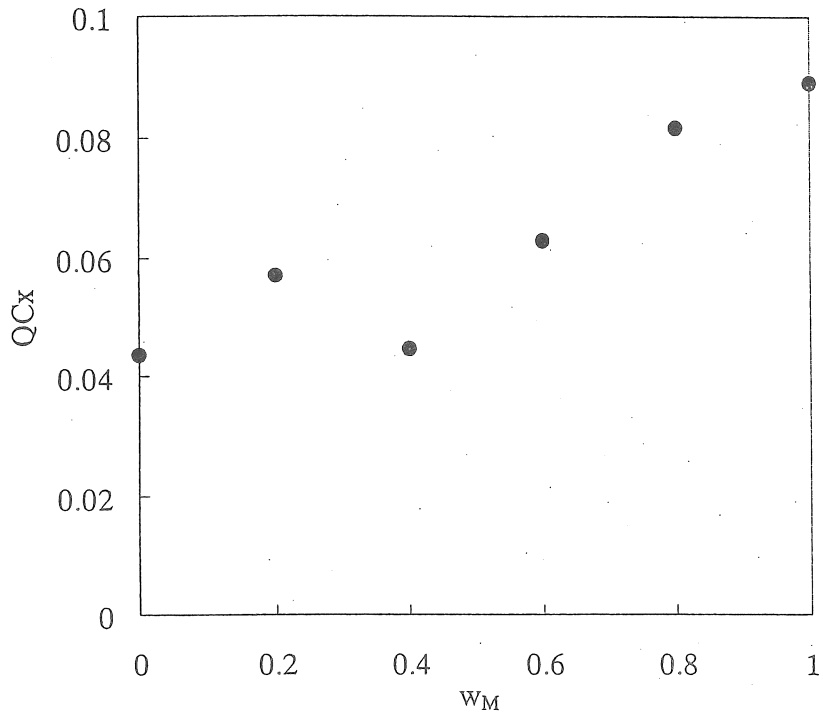


Fig. 4 Effective charge density ( $QC_x$ ) as a function of methanol weight fraction ( $w_M$ )

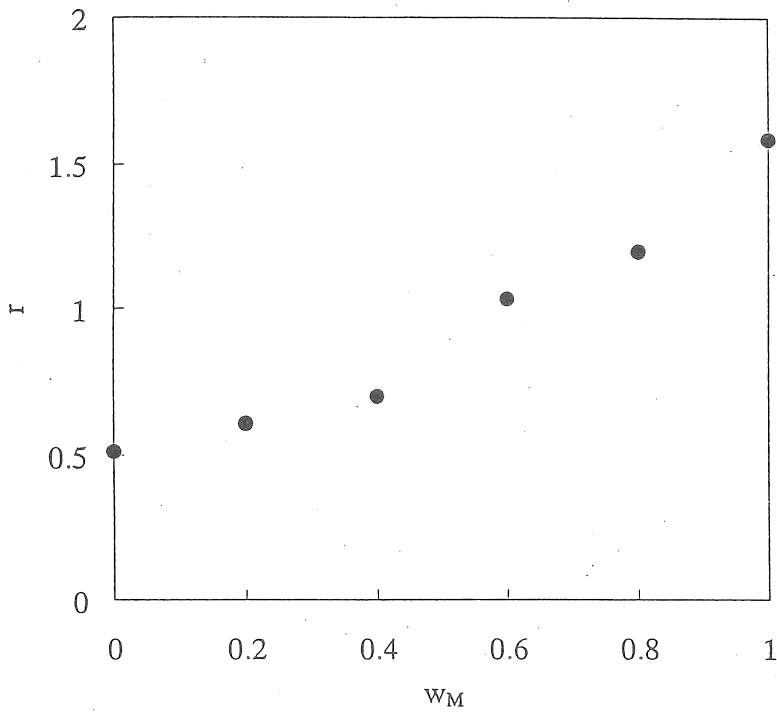


Fig. 5 Mobility ratio of  $Li^+$  to  $Cl^-$  ( $r$ ) in a membrane as a function of methanol weight fraction ( $w_M$ )

## Study on Water Transport and Highly Concentrating Sea Water through Ion-exchange Membrane

Akihiko Tanioka, Ryotaro Yamamoto and Tzu-Jen Chou

Department of Organic and Polymeric Materials

Graduate School of Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology

### Summary

In order to produce the salt from sea water the concentration is increased by about 5 times through ion-exchange membrane before evaporation. Recently it is desired that the sea water is concentrated by 8 or 9 times to obtain the salt in the higher efficiency. Reduction of the water content in the ion-exchange membrane is one of the solutions for this process. However, it decreases the effective fixed charge density (effective ion capacity) and increase the membrane resistance. In this study, the effect of ion pairing between fixed charge groups and counterions on the effective charge density and the ionic mobility was studied, theoretically and experimentally, in order to develop the ion-exchange membrane for highly concentrating sea water.

Cation exchange membranes which were composed of PAN mixed with PSSNa and poly(divinylbenzene-co-styrene) containing sulfonic acid group in a polymer matrix, and anion exchange membranes which were composed of poly(butadiene-co-styrene) containing quaternary amine groups and PVA grafted with quaternary amine groups, were used for the measurements. The membrane potentials across cation- and anion-exchange membranes were measured for salt-aqueous and organic solutions. The experimental data were analyzed on the basis of the Donnan equilibrium and the Nernst-Planck equation of ion flux. The effective charge densities ( $QC_x$ ) and the mobility ratios of cation to anion ( $r=\omega_+/ \omega_-$ ) in the membranes were determined. It was evidenced that the counter-ions prefer to make ion pairs with the fixed charge groups in the low water content since the dielectric constant in the membrane is smaller than water. From those results it was suggested the introduction of OH group in the ion-exchange membrane reduces the effect of ion pairing.