

逆浸透膜と溶質との親和性評価 :水晶振動子マイクロバランスを用いた新測定技術の開発

鈴木 祐麻

山口大学大学院創成科学研究科

概要 海水淡水化を含む多くの分野で RO 膜の重要性が今後一層高まることを踏まえ、数多くの研究者が高性能 RO 膜の開発に取り組んでいる。しかし、既存の RO 膜を凌駕する RO 膜の開発には至っておらず、この理由として溶質の膜透過メカニズムが解明されていないことが挙げられている。既存の逆浸透膜 (RO 膜) を凌駕する RO 膜を開発するためには、RO 膜による除去率が低い溶質の膜透過メカニズムを解明し、活性層の化学構造に関する明確な開発指針を作成することが必要である。そこで、本研究の最終目的を、水晶振動子マイクロバランス (QCM) の水晶振動子に RO 膜の活性層のみを固定化し、“活性層と溶質の親和性”を定量評価する新技術を確立することに設定した。その第一ステップとして、RO 膜の活性層を選択的に固定化できていることを確認するために活性層内のカルボキシ基を測定した結果、下記の知見が得られた。

- 水晶振動子自体の表面には微小な凸凹があるのに対して、ポリアミド活性層を固定した水晶振動子の表面はスムーズであり、ポリアミド活性層が均一に固定されていることが分かる。また、ポリアミド活性層を固定した水晶振動子の表面を X 線光電分光で測定した結果、全てのポイントにおいて水晶振動子に由来する金は ~ 0.02 atom% と小さく、ポリスルホン支持膜に由来する硫黄は ~ 0.5 atom% であった。これらの結果から、本研究で使用した方法によりポリアミド活性層は水晶振動子全体を均一に覆っており、N,N-ジメチルホルムアミドによりポリスルホンはほぼ完全に溶解除去されていることが確認できた。
- 初期 CsCl 濃度を 1 mmol/L から 5 mmol/L に増加して得られた値を比較することで、CsCl 濃度が R-COO⁻濃度に与える影響を検討した。その結果、得られた R-COO⁻濃度は CsCl 濃度に依存せず一定であった。この結果は、初期 CsCl 濃度が 1 mmol/L でも式(1)に示したイオン交換反応が十分に起こることを示している。



- 初期 CsCl 濃度 1 mmol/L で pH4.0~9.0 における R-COO⁻濃度を求めた。QCM を用いて測定した R-COO⁻濃度は既存のラザフォード後方散乱分光法 (RBS) を用いて測定した結果と同様の挙動を示し、さらに両手法の結果はよく一致していることが分かった。この結果から、QCM を用いた本手法は簡易に RO 膜の電荷密度を測定する手法として有効であることが実証された。

今後は、今回得られた実験手法を用いて有機汚染物質と活性層との親和性定量評価を行い、溶質の除去率に及ぼす分配係数の役割を定量的に解明する。さらに、得られた知見に基づいて、次世代のポリアミド系 RO 膜の開発や新素材の開発を行う際の指針を提供する。

1. 緒言

海水淡水化を含む多くの分野で RO 膜の重要性が今後一層高まることを踏まえ、数多くの研究者が高性能 RO 膜

の開発に取り組んでいる。しかし、既存の RO 膜を凌駕する RO 膜の開発には至っておらず、この理由として溶質の膜透過メカニズムが解明されていないことが挙げられてい

る。既存の逆浸透膜(RO膜)を凌駕するRO膜を開発するためには、RO膜による除去率が低い溶質の膜透過メカニズムを解明し、活性層の化学構造に関する明確な開発指針を作成することが必要である。そこで、本研究の目的を、“活性層と溶質の親和性”を定量評価する新技術を確立することに設定した。本研究では水晶振動子マイクロバランス(QCM)の水晶振動子にRO膜の活性層のみを固定化し、活性層に分配した溶質の重量を直接測定することを試みた。本報告では、RO膜の活性層を選択的に固定化できていることを確認するために行った活性層内のカルボキシ基の測定結果を中心に報告する。

2. 実験方法

2.1 対象 RO 膜

本研究で対象としたRO膜は、ポリアミド複合RO膜である日東電工(株)のESPA2膜である。このRO膜をRBSで分析し、ポリアミドの密度を 1.24 g/cm^3 と仮定⁽¹⁾して求めたポリアミド層の化学組成、平均厚さ、そしてR-COOHに関する情報⁽²⁾をTable 1にまとめる。

2.2 ポリアミド活性層の水晶振動子への固定

本研究で使用した水晶振動子は、約100 nmのチタン下地の上に電極材料として金を約300 nmスパッタリングした電極直径5 mmの9 MHz ATカット水晶振動子(セイコー・イージーアンドジー(株))である。水晶振動子は実験

に使用する前に、(1) 10分の紫外線オゾン洗浄(UV/Ozone Cleaner-ProCleaner™ Plus, バイオフォース ナノサイエンス社)、(2) 超純水:28%アンモニア水:30%過酸化水素を5:1:1の体積比で混合した水溶液(75°C)への30分の浸漬、(3) 超純水によるリンス、(4) 高純度窒素による乾燥、そして(5) 10分の紫外線オゾン洗浄の順番で洗浄した。

RO膜のポリアミド活性層は100 nm以下と非常に薄く機械的強度が弱いため、 $\sim 50 \mu\text{m}$ のポリスルホン膜および不織布により支持されている。このことを踏まえ、本研究は下記の手順を用いてクリーニングを行った水晶振動子へのポリアミド活性層の固定を行った(Fig. 1)。まず、不織布をピンセットで剥がした後に、水晶振動子とポリアミド活性層が面するようにステンレス316製の枠組みを用いて水晶振動子とRO膜を固定した。この際、RO膜の水晶振動子への密着性を高めることを目的として、エタノールでRO膜を平らに伸ばした。次に、N,N-ジメチルホルムアミド2 mLを枠組みの内側に滴下することでポリスルホンを溶解除去した。溶解時間は1分とし、1分後にキムワイプ(キンバリークラーク社)で吸収することによりN,N-ジメチルホルムアミドを取り除いた。そして、この一連の作業を合計25回繰り返した後にポリアミド活性層と水晶振動子の密着性を高めるために12時間自然乾燥し、その後超純水で十分にリンスした。

Table 1. Elemental composition, active layer thickness, and R-COOH ionization behavior of the active layer of ESPA2 RO membrane⁽²⁾

Elemental composition ^a	Polyamide layer thickness ^b	R-COOH information				
		$C_{T,R-COOH}$ ^c	w_1 ^d	$pK_{a,1}$ ^d	w_2 ^d	$pK_{a,2}$ ^d
[-]	[nm]	[mol/L]	[-]	[-]	[-]	[-]
$C_{0.47}H_{0.31}O_{0.11}N_{0.10}Cl_{0.015}$	86	0.38	0.40	4.95	0.60	6.50

^a The H/C ratio was assumed to be 0.67 (value for fully aromatic polyamide)

^b Polyamide layer thickness was modeled as a Gamma distribution with the assumption that the density of the polyamide is 1.24 g/cm^3 ⁽¹⁾.

^c The total concentration of carboxy (R-COOH/R-COO⁻) group

^d w_i represents the fraction of R-COOH having $pK_a=pK_{a,i}$

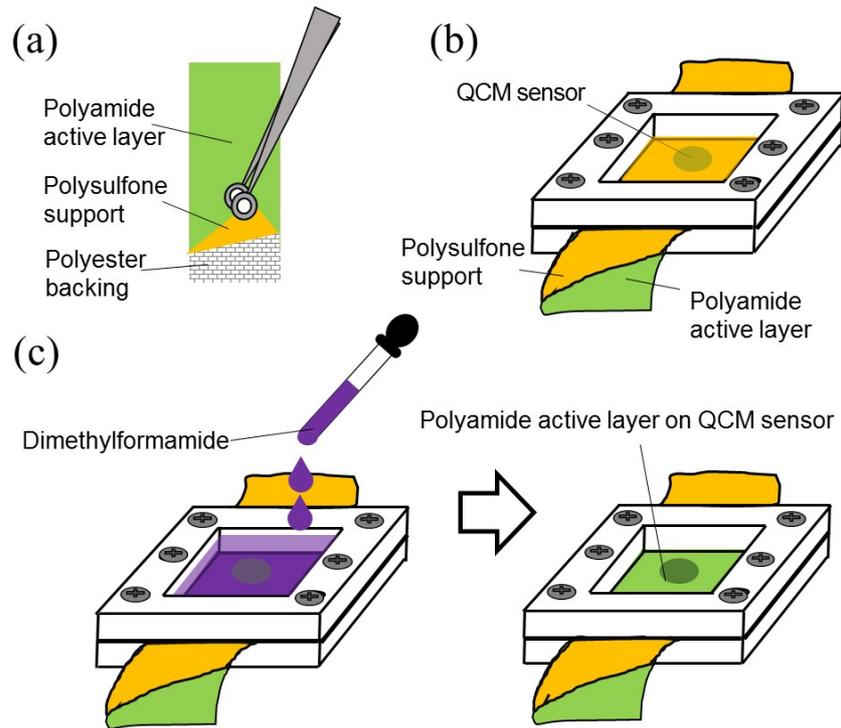


Fig. 1. Schematic of the procedures used for the isolation of active layers of ESPA2 RO membrane on a quartz crystal microbalance sensor. (a) The polyester backing is peeled off from the active layer and polysulfone support. (b) The membrane coupon minus polyester backing is placed against the QCM sensor with the active layer facing the sensor and secured to each other using a custom SS316 assembly, and (c) the polysulfone support is dissolved using dimethylformamide.

2. 3 R-COO⁻濃度の測定

ポリアミド活性層を固定した水晶振動子をディップセル QA-CL3 (セイコー・イージーアンドジー (株)) に固定し、1~5 mmol/L の CsCl 水溶液を 500 mL 入れたガラスビーカーに浸した。そして、恒温水循環装置により水温を 23°C に保ち、マグネチックスターラーを用いて水溶液をゆっくりと攪拌しながら、CsOH あるいは HCl 水溶液で pH を変化させた際の共振周波数と共振抵抗値の変化を水晶振動子測定システム QCM922A (セイコー・イージーアンドジー (株)) を用いて測定した。

R-COO⁻濃度を測定する際の具体的な手順およびその妥当性を、pH9.0 における R-COO⁻濃度を測定した場合を例に説明する。まず、CsOH を添加することにより、CsCl を含む水溶液の pH を 9.0 に調整した。pH の上昇に伴い R-COOH の一部が脱プロトン化して R-COO⁻となり、式(1)に示すイオン交換反応により Cs⁺がポリアミド内に取り込まれる。



ここで、添え字(w)および(p)はそれぞれ水中およびポリアミド内を示している。Cs⁺がポリアミド内に取り込まれた結果、水晶振動子に固定されたポリアミドの重量が増加するため、式(1)の進行は共振周波数の低下をモニタリングすることで把握することができる。次に、共振周波数が安定したことを確認した後に、HCl を添加することにより pH を 3.5 に調整した。Coronell は⁽³⁾市販 RO 膜の分析・モデリングを行い、それぞれの RO 膜に 2 種類存在する R-COOH の酸解離定数 pKa は 4.8±0.8 および 7.8±1.7 の範囲にあると報告している。つまり、pH を 3.5 に下げることにより式(1)の逆反応である式(2)が進行し、ほぼ全てのカルボキシ基が R-COOH として存在すると考えることができる。



そして、式(2)が進行するに伴い Cs⁺が水中に放出されてポリアミドの重量が減少するため、共振周波数は増加する。

QCMにより測定した共振周波数変化 Δf [Hz]は、共振抵抗値が一定であるならば、式(3)に示す Sauerbrey の式により質量変化 Δm [ng]に変換することができる。

$$\Delta m = -\frac{A\sqrt{\mu_q\rho_q}}{2F_0^2}\Delta f = -1.07\Delta f \quad (3)$$

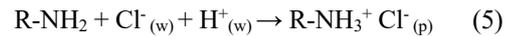
ここで A は水晶振動子の電極面積 (0.196 cm^2)、 μ_q は水晶のせん断応力 ($2.95 \times 10^{10} \text{ kg/(m}\cdot\text{s}^2)$)、 ρ_q は水晶の密度 ($2.65 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$)、 F_0 は基本共振周波数 ($\approx 9 \text{ MHz}$)である。さらに、式(4)により Δm から R-COO⁻濃度 ($C_{\text{R-COO}^-}$ [mol/L])を算出した。

$$C_{\text{R-COO}^-} = \frac{(\Delta m \times 10^{-9} / 131.9)}{(2.5 \times 2.5 \times \pi \times 86 \times 10^{-12})} = 0.00449 \times \Delta m \quad (4)$$

ここで、右辺の分母は水晶振動子に固定されたポリアミドの体積[L]であり、分子は pH の変化に伴う Cs⁺と H⁺のイオン交換反応に携わった Cs⁺のモル数[mol]である。ただし、式(1)および(2)から分かるように Cs⁺と H⁺の重量差が Δm に反映されることを踏まえ、Cs⁺のモル数を算出する際には Csの原子量(132.9)から Hの原子量(1.0)を差し引いた 131.9 を用いていることに注意されたい。

R-COO⁻をプローブする対イオンとして Cs⁺を選択した理由は2つある。まず1つめの理由は、本手法では式(1)および(2)に示したイオン交換反応に伴う重量変化を QCM により測定するため、出来るだけ原子番号が大きく重い元素をプローブとして使用することで精度の高い結果が得られるためである。そして2つめの理由は水和水の影響を最小限に抑えるためである。ポリアミドの誘電率は水のそれより小さいため、水化したイオンがポリアミドに取り込まれる際には一部の水和水は除去されると考えられる。しかし、その程度は不明であるため、水中における水和水の数ができるだけ小さいイオンをプローブとして用いることが望ましい。アルカリ金属イオン(Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺)の場合、水中にてこれらのイオンに水和水している水分子の数は原子番号が大きくなるにつれて減少し、Cs⁺では1個以下になる⁽⁴⁾。つまり、これらのアルカリ金属イオンの中で重量が最も重く水和水が最も少ない Cs⁺を用いることで、水和水に起因する R-COO⁻の測定誤差を最小限に抑えることができる。

繰り返しになるが、本手法では重量変化に伴う共振周波数変化からポリアミド内の R-COO⁻濃度を算出しているため、式(1)および(2)に示したイオン交換反応以外の反応によるポリアミドの重量変化が十分に小さいことを確認しておく必要がある。例えば、HCl により pH を 3.5 に下げた際には、一部の R-NH₂がプロトン化されて R-NH₃⁺となり、式(5)に従って Cl⁻がポリアミド内に取り込まれてポリアミドの重量が変化すると予想される。



しかし、市販 RO 膜の総 R-COOH 濃度(R-COOH と R-COO⁻の合計)は総 R-NH₂ 濃度(R-NH₂ と R-NH₃⁺の合計)より十分に高いこと³⁾、そして Cl⁻の原子量は 35.4 であり Cs⁺の原子量 132.9 と比べて小さいことを踏まえると、式(5)によるポリアミドの重量変化は小さく、R-COO⁻濃度の測定に与える影響は無視できると考えられる。また、ポリアミド内に存在する Cs⁺の一部は Cl⁻とイオン対(Cs⁺Cl⁻)を形成していると考えられる。しかし、ポリアミドへの Cs⁺の分配はその低い誘電率により抑制される(dielectric exclusion^{(5),(6)})ためにポリアミド内の Cs⁺Cl⁻濃度は水溶液中の Cs⁺濃度(1~5 mmol/L)より低いこと、そして3.2節にて明らかにするようにポリアミド内の R-COO⁻濃度は水溶液中の Cs⁺濃度より十分に高いことを踏まえると、Cs⁺Cl⁻によるポリアミドの重量変化も R-COO⁻Cs⁺に比べて十分に小さいと考えられる。これらのことを踏まえると、pH を変化させた際のポリアミドの重量変化のほぼ全ては、式(1)および(2)に示したイオン交換反応に起因すると結論づけることができる。

3. 結果および考察

3.1 水晶振動子へのポリアミド活性層の固定

水晶振動子およびポリアミド活性層を固定した水晶振動子を走査型電子顕微鏡(JSM-7600F, 日本電子(株))で観察した結果を Fig. 2 に示す。水晶振動子自体の表面には微小な凸凹があるのに対して、ポリアミド活性層を固定した水晶振動子の表面はスムーズであり、ポリアミド活性層が均一に固定されていることが分かる。また、ポリアミド活性層を固定した水晶振動子の表面を X 線光電分光(K-Alpha⁺, サーモフィッシャーサイエンティフィック社)で複数ポイント測定した結果、全てのポイントにおいて水晶

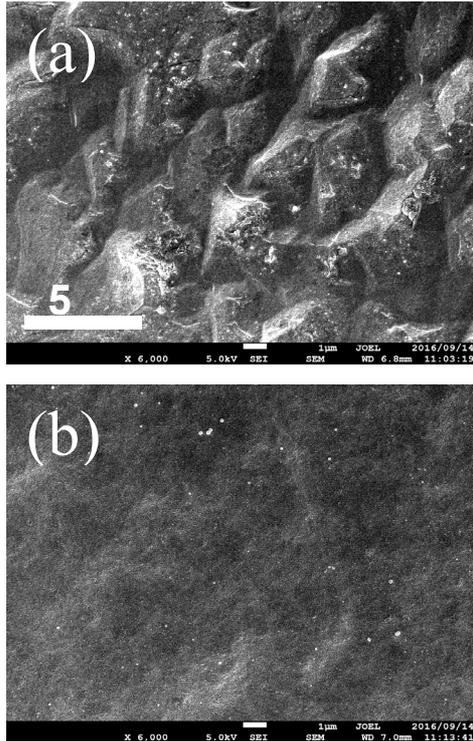


Fig. 2. Representative SEM surface images of QCM sensors (a) before and (b) after isolation of active layers of ESPA2 RO membrane

振動子に由来する金は ~ 0.02 atom%と小さく、ポリスルホン支持膜に由来する硫黄は ~ 0.5 atom%であった。これらの結果から、本研究で使用した方法によりポリアミド活性層は水晶振動子全体を均一に覆っており、N,N-ジメチルホルムアミドによりポリスルホンはほぼ完全に溶解除去されていることが確認できた。

3. 2 R-COO⁻濃度の測定

ポリアミドを固定した水晶振動子を用いて実験する前に、ポリアミドを固定していない水晶振動子を用いて pH が共振周波数と共振抵抗値に与える影響を調べた。その結果、pH3.5-9.5 の範囲では共振周波数と共振抵抗値は pH に影響を受けないことが分かった。この結果は、次段落に結果を示す実験で得られた共振周波数と共振抵抗値の変化は、水晶振動子ではなく水晶振動子に固定されたポリアミドに起因していることを意味している。

この結果を踏まえ、ポリアミドを固定した水晶振動子を用いて実験を行った。まず、1 mmol/L の CsCl を含む水溶液を用いて pH6.0 における R-COO⁻濃度を求めた際に得た共振周波数と共振抵抗値のデータの一部を **Fig. 3(a)**に

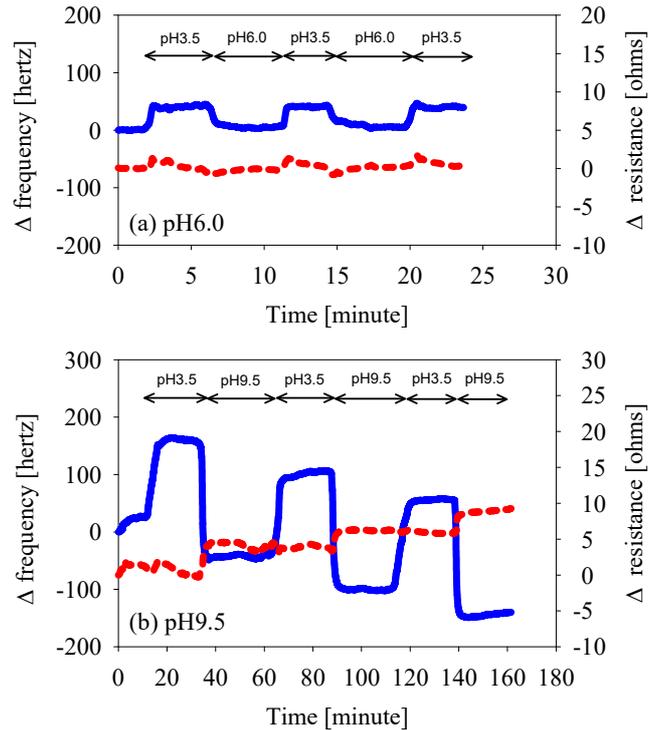


Fig. 3. Representative changes in resonance resistance (solid lines) and resonance frequency (short dash lines) during QCM measurement for the determination of R-COO⁻ concentration in polyamide active layer at (a) pH6.0 and (b) pH9.5

示す。まず、共振抵抗値は実験を通してほぼ一定の値となっていることから、共振周波数変化 Δf から質量変化 Δm を算出する際には Sauerbrey の式(式 3)が適用可能であると言える。次に共振周波数の変化に着目すると、pH を 6.0 から 3.5 に下げた際には共振周波数が上昇し、3.5 から 6.0 に上げた際には共振周波数が低下していることが分かる。この変化は、式(1)および(2)に示したように、Cs⁺とH⁺がイオン交換されることでポリアミドの重量が変化することに起因する。また、pH を上昇させた際の共振周波数の低下幅と pH を低下させた際の共振周波数の増加幅がほぼ同じとなっていることから、イオン交換反応が可逆反応であることも確認できる。

次に、pH9.5 における R-COO⁻濃度を測定したデータの一部を **Fig. 3(b)**に示す。**Fig. 3(a)**と **Fig. 3(b)**との比較から分かるように、pH6.0 における R-COO⁻濃度を測定したデータと pH9.5 における R-COO⁻濃度を測定したデータとでは、異なった挙動が見られた。まず共振抵抗値についてであるが、先述したように、pH6.0 における R-COO⁻濃度を

測定した際は pH を上げた際も下げた際も共振抵抗値は変化しなかった。それに対して、pH9.5 における R-COO⁻濃度を測定した際は、pH を 9.5 から 3.5 に下げた際のみ共振抵抗値が一定であり、pH を 3.5 から 9.5 に上げた際には共振抵抗値が増加した。この共振抵抗値の増加を引き起こしている現象は不明である。しかし、可逆反応ではないこと(可逆反応ならば 9.5 から 3.5 に下げた際に共振抵抗値が減少するはずである)、そして pH を 3.5 から 9.5 に上げた際には毎回共振抵抗値が増加したことを踏まえると、pH を変化させた際に膜と水晶振動子の密着性が変化したことが要因と推測される。Sauerbrey の式(式(3))が適用できるのは共振抵抗値が一定に保たれている場合のみである。従って、Sauerbrey の式および式(4)により R-COO⁻濃度を求める pH 領域は、pH を変化させた際の共振抵抗値が一定であった 9.0 以下とした。

次に、本実験で用いた測定手順では CsOH および HCl を用いて pH の調整を繰り返すために水溶液中の CsCl 濃度が徐々に上昇することを踏まえ、初期 CsCl 濃度を 1 mmol/L から 2 mmol/L あるいは 5 mmol/L に増加して同様の実験を行うことで、CsCl 濃度が R-COO⁻濃度に与える影響を検討した。pH5.0 および 8.0 で得た結果を Fig. 4 に示す。Fig. 4 から分かるように、得られた R-COO⁻濃度は CsCl 濃度に依存せず一定であった。この結果は、初期 CsCl 濃度が 1 mmol/L でも式(1)に示したイオン交換反応が十

分に起こることを示している。この結果を踏まえ、初期 CsCl 濃度 1 mmol/L で pH4.0~9.0 における R-COO⁻濃度を求めた。その結果を Fig. 5 に示す。Fig. 5 には、RBS を用いる既存手法で R-COO⁻濃度を測定した結果⁽²⁾も示した。既存手法の結果は pH が高くなるにつれて徐々に R-COO⁻濃度が増加しているが、QCM を用いて測定した R-COO⁻濃度も同様の挙動を示し、さらに両手法の結果はよく一致していることが分かる。この結果から、QCM を用いた本手法は簡易に RO 膜の電荷密度を測定する手法として有効であることが実証された。

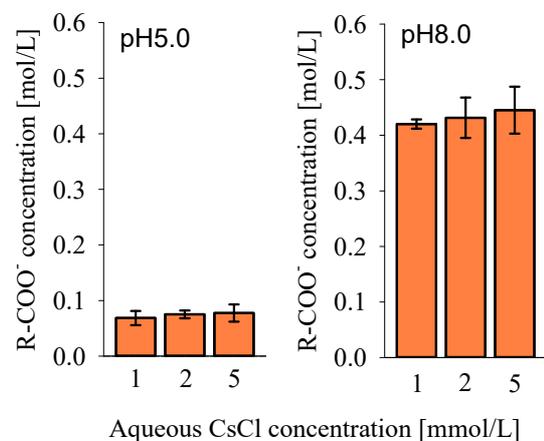


Fig.4. Influence of aqueous CsCl concentration on the changes in resonance frequency at pH5.0 and pH8.0. Error bars indicate standard deviation of six replicates

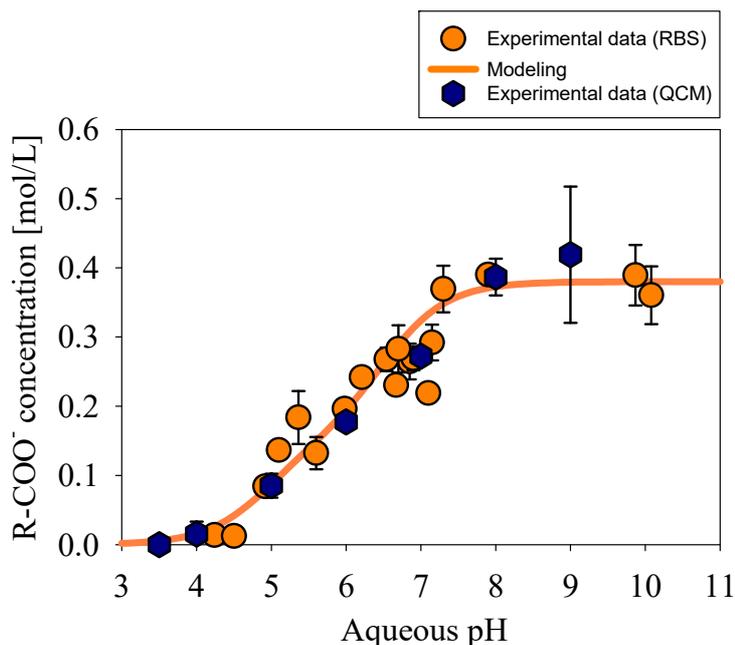


Fig. 5. Concentrations of deprotonated carboxy group (R-COO⁻) in the polyamide active layers of ESPA2 membrane as a function of aqueous pH. Orange circles represent R-COO⁻ concentrations measured with an existing method and derived from our previous study⁽²⁾. Error bars of orange circles indicate standard deviation of triplicate. Continuous line represents the modeling result using parameters summarized in Table 1. Blue hexagons represent R-COO⁻ concentrations obtained in this study. Error bars of blue hexagons indicate standard deviation of six replicates.

4. 結 言

本研究では、水晶振動子マイクロバランス(QCM)を用いて市販 RO 膜のポリアミド活性層に含まれる R-COO⁻濃度を測定することを試みた。R-COO⁻の対イオンとして Cs⁺を選択し、R-COOH が脱プロトン化して R-COO⁻ Cs⁺になる際の重量変化を QCM で測定して R-COO⁻濃度を求めた結果、既存の手法を用いて測定した結果とよい相関が得られた。本研究で検討した手法の最大の特徴は既存の手法に比べて大掛かりな装置を必要としないことである。つまり、本手法を用いれば、市販 RO 膜のポリアミド活性層に含まれる R-COO⁻に起因する電荷密度を簡易に測定できることが分かった。

Reference

- 1) X. Zhang, D. G. Cahill, O. Coronell and B. J. Mariñas, ” Absorption of water in the active layer of reverse osmosis membranes”, *J. Membr. Sci.*, **331**, 143–151 (2009)
- 2) R. Tanaka, T. Suzuki and M. Niinae, ” Modeling the pH effect on rejection of sodium chloride by reverse osmosis membranes”, *Bull. Soc. Sea Water Sci. Jpn.*, Accepted.
- 3) O. Coronell, M. I. González, B. J. Mariñas, and D. G. Cahill, ” Ionization behavior, stoichiometry of association, and accessibility of functional groups in the active layers of reverse osmosis and nanofiltration membranes”, *Environ. Sci. Technol.*, **44**, 6808-6814 (2010)
- 4) E. L. Cussler, “Diffusion: Mass Transfer in Fluid Systems, 3rd ed. ”, Cambridge University Press, United States of America (2009)
- 5) S. Bandini and D. Vezzani, “Nanofiltration modeling: the role of dielectric exclusion in membrane characterization”, *Chem. Eng. Sci.*, **58**, 3303-3326 (2003)
- 6) A. Szymczyk and P. Fievet, ” Investigating transport properties of nanofiltration membranes by means of a steric, electric and dielectric exclusion model”, *J. Membr. Sci.*, **252**, 77–88 (2005)

Quantitative Evaluation of the Partition Coefficients of Solutes
between Polyamide Active Layers of RO Membranes and Water
Using Quartz Crystal Microbalance

Tasuma Suzuki

Yamaguchi University

Summary

The objective of this study was to measure the charge density in polyamide active layer of a commercial reverse osmosis membrane. To achieve this objective, cesium ion (Cs^+) was chosen as a counter ion of deprotonated carboxy group (R-COO^-), and the mass of Cs^+ that associates with R-COO^- was measured with a quartz crystal microbalance (QCM). Experimental data showed that the charge density obtained in this study at the pH range between 4.0-9.0 was in good agreement with those obtained with an existing method using Rutherford backscattering spectrometry (RBS). RBS is a powerful but not easily accessible technique. Therefore, the method investigated in this study can be used as a relatively easy and simple way that permits one to measure the charge density of polyamide active layer.