

平成 30 年 6 月 15 日現在

機関番号：15501

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K12617

研究課題名(和文) 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

研究課題名(英文) Quantitative evaluation of the partition coefficients of solutes between polyamide active layers of RO membranes and water using quartz crystal microbalance

研究代表者

鈴木 祐麻 (Suzuki, Tasuma)

山口大学・大学院創成科学研究科・准教授

研究者番号：00577489

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究の目的は、水晶振動子マイクロバランスを用いて、溶質とポリアミド活性層との親和性評価を行うことを目的とした。1年目はRO膜の活性層を振動子に固定できていることを確認することにより、溶質とポリアミド活性層との親和性を評価する手法を確立することを目的とした。その結果、本研究で得た電荷密度は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ため、本手法が妥当であることが確認できた。2年目は0-クレゾールとアセトアニリドのポリアミド活性層-水分配係数を求めた。その結果、それぞれ200-320と150-200の範囲にあり、0-クレゾールの方がポリアミド活性層との親和性が高いことが分かった。

研究成果の概要(英文)：The final objective of this study was to quantitatively evaluate the partition coefficients of solutes between polyamide active layers of RO membranes and water using quartz crystal microbalance (QCM). As the first step to achieve this final objective, we first measured the charge density in polyamide active layer of a commercial reverse osmosis membrane. 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 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. Then, the method was applied to measure the partition coefficients of o-cresol and acetanilide between polyamide active layers of RO membranes and water. It was found that both physical and chemical properties of solutes control partitioning into polyamide active layers.

研究分野：環境工学

キーワード：逆浸透膜 ポリアミド 分配係数

1. 研究開始当初の背景

海水淡水化を含む多くの分野で逆浸透膜 (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る。例えば、溶質の除去率が膜との親和性にコントロールしていることは認知されているが、100 nm 以下と非常に薄い RO 膜のポリアミド活性層と溶質との親和性を評価する技術は確立されていない。

2. 研究の目的

本研究では、水晶振動子マイクロバランス (Quartz Crystal Microbalance, 以後 QCM) を用いて、溶質とポリアミド活性層との親和性評価を行うことを目的とした。QCM は、水晶振動子の電極表面に物質が付着するとその付着した物質の重量に応じて共振周波数が減少する性質を利用して、ng オーダーの微量な質量変化を測定する装置である。

3. 研究の方法

3 - 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/cm³ と仮定して求めたポリアミド層の化学組成、平均厚さ、そしてカルボキシル基 (R-COOH) に関する情報を Table 1 にまとめる。

3 - 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、~50 μm 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

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

Elemental composition ^a	Polyamide layer thickness ^b		R-COOH information				
	[-]	[nm]	C _{T,R-COOH} ^c [mol/L]	w ₁ ^d [-]	w ₂ ^d [-]	pK _{a,1} ^d [-]	pK _{a,2} ^d [-]
C _{0.47} H _{0.31} O _{0.11} N _{0.10} Cl _{0.015}		86	0.38	0.40	0.60	4.95	6.50

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

^bPolyamide layer thickness was modeled as a Gamma distribution with the assumption that the density of the polyamide is 1.24 g/cm³.

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

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

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

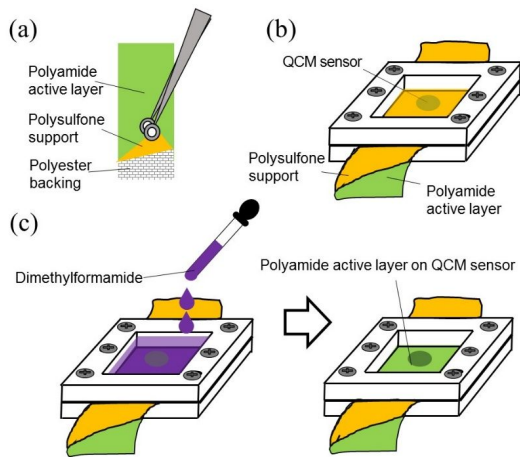
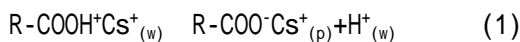


Fig. 1 Schematic of the procedures used for the isolation of active layers of ESPA2 RO membrane on a quartz crystal microbalance sensor

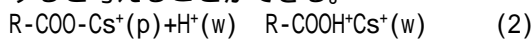
チルホルムアミドを取り除いた。そして、この一連の作業を合計 25 回繰り返した後、ポリアミド活性層と水晶振動子の密着性を高めるために 12 時間自然乾燥し、その後超純水で十分にリンスした。

3 - 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・イメージアンドジー (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 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・イメージアンドジー (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、HCl を添加することにより pH を 3.5 に調整した。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

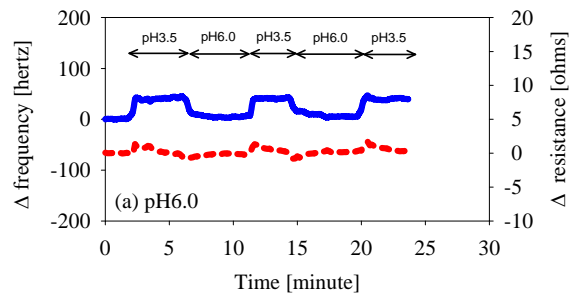


Fig. 2 Representative changes in resonance resistance (solid lines) and resonance frequency (short dash lines) during QCM measurement for the determination of R-COO⁻ concentration in polyamide active layer at pH6.0

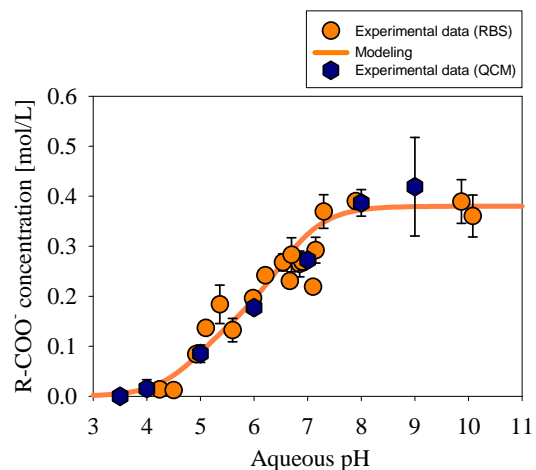


Fig. 3 Concentrations of deprotonated carboxy group (R-COO⁻) in the polyamide active layers of ESPA2 membrane as a function of aqueous pH.

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 f [Hz]は、Sauerbrey の式を用いて質量変化 m [ng]に変換した。3 - 4 有機汚染物質のポリアミド活性層-水分分配係数の測定

本研究では 0-クレゾールとアセトアニリドを有機汚染物質として選定してポリアミド活性層-水分分配係数を測定した。使用した装置は 3-3 節に記述した装置と同様である。水相に 0-クレゾールあるいはアセトアニリドを徐々に添加することで水相中濃度を変化させ、それぞれの濃度におけるポリアミド活性層内の有機汚染物質濃度を測定することでポリアミド活性層-水分分配係数を測定した。

4 . 研究成果

4 - 1 R-COO⁻濃度の測定

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. 2 に示す。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 f から質量変化 m を算出す

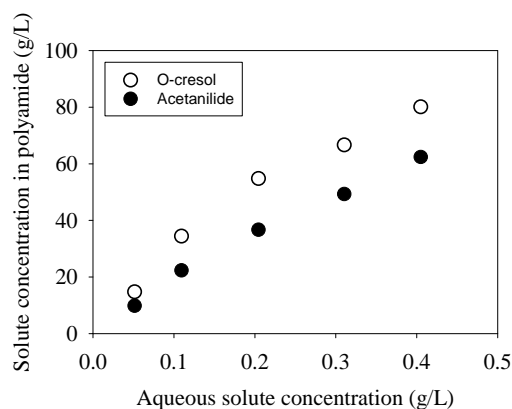


Fig. 4 Relationship between solute concentrations in polyamide and water.

る際には Sauerbrey の式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、pH4.0-9.0 における R-COO⁻濃度を求めた結果を Fig. 3 に示す。Fig. 3 には、RBS を用いる既存手法で R-COO⁻濃度を測定した結果も示した。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。

4 - 2 有機汚染物質のポリアミド活性層-水分配係数の測定

ESPA2 膜を用いて、0-クレゾールとアセトアニリドのポリアミド活性層-水分配係数を求めた。その結果を Fig. 4 に示す。0-クレゾールとアセトアニリドのポリアミド活性層-水分配係数は Fig. 4 における傾きで算出できるが、今回検討した濃度の範囲では、それぞれ 200-320 と 150-200 の範囲にあり、0-クレゾールの方がポリアミド活性層との親和性が高いことが分かった。これは、水溶解度や水-オクタノール分配係数から予想される結果とは異なる結果であった。アセトアニリドのモル質量 (135.16 g/mol) は 0-クレゾールのモル質量 (108.14 g/mol) より大きいため、物理的な要因によりアセトアニリドの分配係数が 0-クレゾールより小さくなったと考えられる。

5 . 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 1 件)

(1) 田中良平, 原田美冬, 鈴木祐麻, 新苗正和: 「水晶振動子マイクロバランスを用いたポリアミド系複合逆浸透膜の活性層内電荷密度の測定」日本海水学会誌, 2017 年, 第 71 巻, 第 2 号, pp.97-102. 査読有り

〔学会発表〕(計 2 件)

(1) 田中良平, 原田美冬, 鈴木祐麻, 新苗正和: 「水晶振動子マイクロバランスを用いたポリアミド系複合逆浸透膜の活性層内電荷密度の測定」資源・素材学会 H29 年度春季大会, 2017 年 3 月 27 日, 千葉工業大学(千葉県・習志野市)

(2) 田中良平, 原田美冬, 鈴木祐麻, 新苗正和: 「水晶振動子マイクロバランスを用いたポリアミド系複合逆浸透膜の活性層内電荷密度の測定」日本海水学会若手会第 8 回学生研究発表会, 2017 年 3 月 9 日, 海峡メッセ(山口県・下関市)

6 . 研究組織

(1)研究代表者

鈴木 祐麻 (Suzuki Tasuma)

山口大学・大学院創成科学研究科・准教授
研究者番号: 00577489