

②

学位申請論文

液膜及び脂質二分子膜を介したイオン透過 の
ボルタンメトリー的研究

京都大学大学院

理学研究科化学専攻

白井 理

目次

第 1 章 緒言	1
第 2 章 実験	5
第 3 章 結果と考察	
3.1 液膜及び脂質二分子膜を介したイオン透過の ボルタンメトリー的解釈	9
3.2 脂質二分子膜を介したイオン透過反応における 透過イオン種と膜構成脂質の関係	27
第 4 章 結言	41
謝辞	42
引用文献	43
図と表	

第 1 章 緒 言

膜を介した 2 水相間でのイオン透過の定量的な理解は、イオンの分離やセンシングなどの分析化学的な膜利用においてのみならず、神経伝達、呼吸、代謝などの生体内反応の解明においても不可欠である。イオンが膜 (M) を介して一方の水相 (W1) から他方 (W2) へ移動するとき、イオンは、W1、M、W2 の 3 相と W1/M、M/W2 の 2 界面を横切る。従って、イオンの膜透過に関わる現象の解明にあたっては、これらの相および界面でのイオン移動反応を正確に把握しておかなければならない。

生体膜など多くの膜は、高い膜抵抗を持つため、イオンの膜透過は膜内部でのイオン輸送によって律速されると考えられており、しばしば Goldman-Hodgkin-Katz 式や Henderson 式など膜内での拡散電位を表わす式によって表現されている^{1)~5)}。しかし、イオンの物性と膜透過の選択性との関係や、イオンの膜透過に及ぼす共存イオンの影響を膜内でのイオン輸送過程のみによって理解することは困難である。とくに、本研究で取り扱う支持電解質を含む液膜系や疎水性イオンを濃縮した人工脂質二分子膜系においては、膜抵抗が小さく、イオンの膜透過反応に及ぼす水相 / 膜相界面でのイオン移動反応の寄与は大きいと考えられる。

水相 / 有機相 (液膜) 界面でのイオン移動反応の理解に最も有効

と考えられる手法の一つは、液液界面イオン移動ボルタンメトリー (VITIES) である^{6)~12)}。同法では、水相 / 有機相界面でのイオン移動反応を界面電位差 (イオン移動エネルギーに相当) と電流 (イオン移動量に相当) の関係曲線として観測するので、単イオンの界面移動を共存イオンのそれと区別して正確に評価でき、イオン移動反応の動的な理解も可能である。同法は、イオンの定量分析、イオノフォアや界面活性剤とイオンの錯形成によって促進あるいは阻害されたイオン移動の理解、界面構造およびそれへの界面吸着剤の影響の解析、イオンと溶媒の相互作用の見積り、界面電位差の振動機構の解明および溶媒抽出機構についての研究に応用されている。したがって、もし同法を膜系に拡張すれば、複雑な膜透過反応の解析が進展すると期待される。

本研究では、上記のような特徴を有する VITIES を膜系に適用して、2つの興味ある現象を解明した。

第一は、電解質を十分に含む膜を介した 2 水相間のイオン移動反応についてである。

膜を介した 2 水相間での選択的なイオン透過性は、膜内でのイオン輸送過程の解析によって説明されている。しかし、液膜、PVC 膜、イオン交換膜および生体膜など選択的なイオン透過性を示す膜系の多くは、膜内に十分な電解質を含んでいることが知られている。こ

のような十分に電解質を含む膜系では、選択的なイオン透過性は、膜内でのイオン輸送過程によるものではなく、水相 / 膜界面でのイオン移動反応に起因すると考えられる。よって、膜組成を任意に調製でき、水相 / 膜界面の電位差を容易に測定できる液膜系を採用し、液膜を介したイオン移動ボルタモグラム (VITTM と略す) と 2 つの水相 / 膜界面でのイオン移動ボルタモグラムを比較して、イオンの膜透過の機構や VITTM の特徴を明らかにした。

液膜系で得られた結果を基に、膜厚 $48 \mu\text{m}$ のニトロベンゼン溶液含浸テフロン膜や膜厚約 6 nm の脂質二分子膜のような薄膜を介したイオン移動反応についても検討したところ、膜内に十分な電解質が存在する場合には、これらの薄膜を介したイオン透過反応も液膜のそれと同様に 2 つの水相 / 膜界面でのイオン移動を念頭におくと解釈できることを明らかにした。

電解によるイオンの膜分離については、イオンの分離機構や最適な電解条件を、前述のボルタンメトリーによる解析結果を参照しながら、電解による各相のイオン組成の変化およびそれに付随して生じる 2 つの界面電位差の変化を念頭において論じた。

第二は、各種脂質より成る二分子膜を介した各種疎水性イオンの透過反応についてである。

生体膜は主に脂質とタンパク質から構成されており、生体膜での

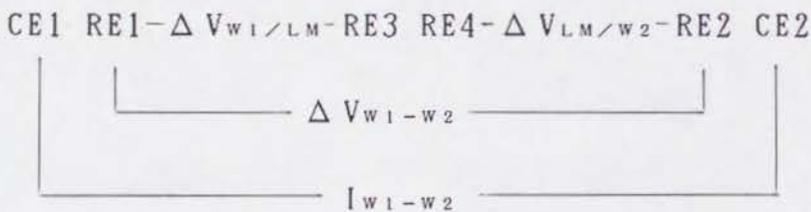
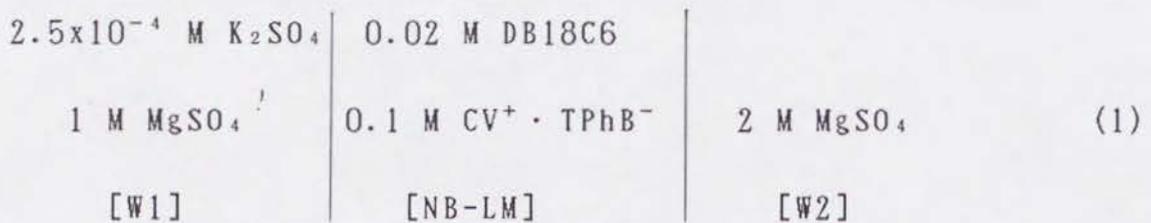
選択的なイオン透過は、イオンチャネルやゲートなどを形成するタンパク質の働きで解釈されている^{1)、2)}。しかし、タンパク質などを含まない脂質のみで形成された膜（脂質二分子膜；BLM）でもイオンの透過選択性が存在していることが報告されている¹⁾。また、 K^+ 、 Na^+ 、 Cl^- などの親水性イオンに対しては、BLMは透過障壁として働く^{13)、14)}が、疎水性イオンに対しては、その水相中濃度が希薄（ $10^{-6} \sim 10^{-8}$ M）であっても容易にイオンがBLMを透過する現象が観察されている^{15)、16)}。疎水性イオン添加時のイオンのBLM透過反応は、疎水性イオンのBLMへの濃縮過程と疎水性イオンの2水相間での移動過程で説明されている¹⁷⁾。しかし、添加した疎水性イオン自体が移動すると考えると、次の1)および2)のイオン移動ボルタモグラムの特徴を説明することができない。1) 水相中のイオン濃度からは考えられないほどの大きなイオン移動電流が観察される。2) イオン移動電流の大きさやボルタモグラムの波形は、添加した疎水性イオンの種類および濃度だけでなく共存する親水性イオンの種類および濃度にも依存する。

液膜系の結果を参照しながら、各種疎水性イオンを添加した際の各種脂質より成るBLMを介したイオン移動ボルタモグラムの測定し、その波形および波高を比較検討して、BLM物性およびイオンの性質と膜透過反応の関係について考察した。

第 2 章 実 験

2.1 膜を介したイオン移動ボルタモグラムの測定

液膜 (LM) を介したイオン移動ボルタモグラムの測定には、図 2-1-1 のようなガラス製セルを用いた^{18), 19)}。次式は、液膜電解セル系の一例である。



ここで、 MgSO_4 (支持電解質) を含む W1、W2 (各々 5 ml) は、クリスタルバイオレット・テトラフェニルホウ酸 ($\text{CV}^+ \cdot \text{TPhB}^-$; 支持電解質) を含むニトロベンゼン溶液 (NB; 1 ml) によって隔てられている。NB は、厚さ 1 cm の液膜として働く。 K^+ の W1 あるいは W2 から LM への移動を促進するために LM 中にジベンゾ -18- クラウン -6 (DB18C6; Aldrich Chemical Co., Inc.) を添加した。なお、W1 および W2 中の MgSO_4 の濃度を、各々 1 M および 2 M とし、2 水相間に比重差をもたせて LM を安定化した。

VITTM は、W1 と W2 間の電位差 (ΔV_{W1-W2}) を、2 本の Ag/AgCl 電極 (RE1、RE2) を用いて、RE2 に対する RE1 の電位として印加・走査しながら、電位差に応じて変化する W1-W2 間のイオン移動電流 (I_{W1-W2}) を、2 本の白金電極 (CE1、CE2) を用いて測定することによって記録した。また、VITTM の測定と同時に、W1/LM および LM/W2 界面電位差 ($\Delta V_{W1/LM}$ 、 $\Delta V_{LM/W2}$) の変化を I_{W1-W2} の関数として記録し、W1/LM および LM/W2 界面でのイオン移動ボルタモグラムを得た。ここで、 $\Delta V_{W1/LM}$ および $\Delta V_{LM/W2}$ は、界面にできるだけ近づけて LM 中に設置した 2 本の TPhB⁻ イオン選択性電極 (RE3、RE4) を用いて、RE3 に対する RE1 の電位および RE2 に対する RE4 の電位として測定した。

液膜の代わりに薄い多孔質テフロンフィルターに NB 溶液を含浸させた膜 (Teflon-LM; 膜厚 48 μm) を用いて、Teflon-LM を介したイオン移動ボルタモグラムも測定した。同ボルタモグラムの記録にあたっては、図 2-1-2 の電解セルを用い、液膜系と同様に ΔV_{W1-W2} を走査しながら I_{W1-W2} を測定した。

脂質二分子膜 (BLM) を介したイオン移動ボルタモグラムは、図 2-1-3 の電解セルを用い、液膜系と同様に ΔV_{W1-W2} を走査しながら I_{W1-W2} を測定して得た。

全てのボルタモグラムは、 $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ で ΔV_{W1-W2} を 0.01 V ・

s^{-1} または $0.1 V \cdot s^{-1}$ の速度で走査しながら記録した。

2.2 脂質二分子膜の作成

BLM は、セルに水溶液を満たしたのち、テフロンシート（膜厚 0.2 mm）の細孔部分（直径 1 mm）に脂質を含む n-デカン溶液を絵筆で塗り付けて放置、自然薄化させる「はけぬり法」によって作成した^{20)~23)}。BLM 系での測定にあたっては、電解セルを Faraday cage に入れ、電氣的なノイズを避けた。

2.3 試薬

BLM を作成するために用いる脂質を含む n-デカン溶液は、10 mg の L- α -ジオレオイルホスファチジルコリン (DOPC)、L- α -ホスファチジルセリン (PS) あるいは L- α -ホスファチジルエタノールアミン (PE) を n-デカンに溶解させたもの (10 ml) および 10 mg のホスファチジルコリン (PC)、スフィンゴミエリン (Sph)、DOPC、PS あるいは PE と 10 mg のコレステロール (Ch) を n-デカンに溶解させたもの (10 ml) である。K⁺、Na⁺、Mg²⁺、CV⁺ の TPhB⁻ 塩および K⁺、Na⁺、Mg²⁺、テトラフェニルアルソニウム (TPhAs⁺) のジピクリルアミン (DPA⁻) 塩は、既報^{24)~26)}と同様な合成法、再結晶法によって調製した。TPhAs⁺ やテトラペンチルアン

モニウム (TPenA⁺)、テトラブチルアンモニウム (TBA⁺)、テトラプロピルアンモニウム (TPrA⁺)、テトラエチルアンモニウム (TEA⁺)、テトラメチルアンモニウム (TMA⁺) の硫酸塩の水溶液は、それらの塩化物塩の水溶液を硫酸銀水溶液で滴定して調製した。マグネシウムピクレート [Mg²⁺ · (Pic⁻)₂] は、ピクリン酸の水溶液を水酸化マグネシウム水溶液で滴定して調製した。Mg²⁺ · (DPA⁻)₂ あるいは (CV⁺)₂ · SO₄²⁻ を含む NB 溶液には、それぞれ、ビスジフェニルフォスフィニルエタン (BDPPE) を NB 中での Mg²⁺ の安定化剤として添加した。なお、BDPPE は、ビスジフェニルフォスフィノエタンを過酸化水素水で酸化して得た^{27) ~ 29)}。

その他、用いた試薬はすべて試薬特級品である。

2.4 装置

ポテンショスタット / ガルバノスタット、ポテンシオメーター、関数発生器はそれぞれ北斗電工 (株) 製の Model HA-501、Model HA-151、Model HB-104 を使い、X-Y (X-t) レコーダーは横河北辰 (株) 製の Type 3086 を使用した。水溶液中のアルカリ金属イオンの定量には、日立ゼーマン原子吸光計 Model 180-80 を用いた。

第 3 章 結果と考察

3.1 液膜及び脂質二分子膜を介したイオン透過のボルタンメトリック的解釈

3.1.1 定膜電位下でのイオン移動反応

イオンの膜透過と水相 / 液膜界面イオン移動反応との関係を明らかにするために、式 (1) のセル系で測定した VITTM と W1/LM、LM/W2 界面でのイオン移動ボルタモグラムとを比較した。図 3-1-1 曲線 1、2 に示すように、W1 に K_2SO_4 が存在する場合には、VITTM および W1/LM 界面でのボルタモグラムに正および負のピークが生じる。一方、LM/W2 界面でのボルタモグラム (曲線 3) にはピークは生じない。W1 が K_2SO_4 を含まない場合のボルタモグラムは、図 3-1-1 に曲線 1'、2'、3' として破線で示す。曲線 2 の正の電流ピーク、最後上昇および最後下降は、それぞれ、DB18C6 によって促進された K^+ の W1 から LM への移動、 $TPhB^-$ の LM から W1 への移動および CV^+ の LM から W1 への移動によるものであることを、各相中のイオン濃度を変えることによって確認した。負電流のピークは、 ΔV_{W1-W2} の正電位方向走査によって LM へ移動した K^+ が、 ΔV_{W1-W2} の負電位方向への走査によって LM から W1 へ移動す

るために生じたものである。曲線 3 の最後上昇および最後下降は、それぞれ CV^+ の LM から W2 への移動および $TPhB^-$ の LM から W2 への移動によるものである。

曲線 1 (VITTM) と 曲線 2 および 3 (W1/LM および LM/W2 界面でのイオン移動ボルタモグラム) を比較して、次の (a) ~ (c) の事実が明らかになった。(a) 曲線 1 の電位窓は、曲線 2 あるいは 3 の電位窓の約 2 倍の広さである。(b) 曲線 1 に正および負のピークが現われる電位領域は、曲線 2 におけるそれとは異なる。(c) 曲線 1 の正および負のピーク、最後上昇、最後下降の傾きは、曲線 2 および 3 のそれらに比べて小さい。

曲線 1 に含まれる反応を説明するために、W1/LM および LM/W2 界面を横切る電流は膜電流 (I_{W1-W2}) に等しいことを念頭において、曲線 1、2、3 で任意の I_{W1-W2} を与える電位差 (ΔV_{W1-W2} 、 $\Delta V_{W1/LM}$ 、 $\Delta V_{LM/W2}$) の関係を調べたところ、いかなる I_{W1-W2} においても式 (2) の関係が成立した。

$$\Delta V_{W1-W2} = \Delta V_{W1/LM} + \Delta V_{LM/W2} + I_{W1-W2}R \quad (2)$$

ここで、R は W1、LM および W2 中の溶液抵抗の和である。

W1、LM および W2 が高濃度のイオンを含む場合には、溶液抵抗は小さくなり、 $I_{W1-W2}R$ の ΔV_{W1-W2} への寄与は無視できるほど小さいため、式 (2) は式 (3) のように書き換えられる。

$$\Delta V_{W1-W2} = \Delta V_{W1/LM} + \Delta V_{LM/W2} \quad (3)$$

式 (1) の液膜系では、 $MgSO_4$ を含む $W1$ および $W2$ の抵抗は極めて小さく、 $0.1 M CV^+ \cdot TPhB^-$ を含む NB 溶液のそれは $1.05 k\Omega \cdot cm$ であるので、例えば、 I_{W1-W2} が $10 \mu A$ のとき、 $I_{W1-W2}R$ は $13.4 mV$ である。

式 (3) は、 $W1$ 、 $W2$ および LM が十分な電解質を含むとき、膜電位は界面でのイオン移動反応に依存する 2 つの界面電位差によってほぼ決定されることを示唆する。なお、膜電位の議論でしばしば採用される Nernst-Planck 式、Henderson 式あるいは Goldman-Hodgkin-Katz 式などでは、膜電位における界面電位差の重要性が充分考慮されていない。

式 (3) の関係に立脚すると、図 3-1-1 の V_{ITTM} の特徴を、以下のように理解できる。曲線 1 に正の電流ピークが現われる膜電位、例えば、曲線 1 に A で示す ΔV_{W1-W2} は、曲線 2 に B で示す $\Delta V_{W1/LM}$ と曲線 3 に C で示す $\Delta V_{LM/W2}$ を足し合わせたものである。このことは、曲線 1 の正の電流ピークは、DB18C6 に促進された K^+ の $W1$ から LM への移動反応（曲線 2 の正の電流ピーク）と CV^+ の LM から $W2$ への移動反応（曲線 3 の最後上昇）が複合して生じたものであることを示す。このために、曲線 1 の正の電流ピークの現われる電位差（膜電位）領域と曲線 2 のそれとは異なる。

同様に、曲線 1 の負の電流ピークは、 K^+ の LM から W1 への移動（曲線 2 の負の電流ピーク）と CV^+ の W2 から LM への移動（曲線 3 の負の電流ピーク）によって構成される。また、曲線 1 の最後上昇は、 $TPhB^-$ の LM から W1 への移動（曲線 2 の最後上昇）と CV^+ の LM から W2 への移動（曲線 3 の最後上昇）を含み、曲線 1 の最後下降は、 CV^+ の LM から W1 への移動（曲線 2 の最後下降）と $TPhB^-$ の LM から W2 への移動（曲線 3 の最後下降）を含む。このように、定膜電位印加下では、イオンの膜透過は W1/LM、LM/W2 界面でのイオン移動反応が式 (3) の関係によって複合されたものであるので広い電位窓をもつことになる。

曲線 1 における電流ピーク、最後上昇、最後下降の傾きが小さい理由のひとつは、膜抵抗 [式 (2) 中の R] によるオーム降下にある。しかし、これらの傾きは、膜抵抗 ($R = 1.05 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}$) の補正を行った後でも、曲線 2 および 3 のものよりゆるやかである。曲線 1 における傾きは、式 (3) の関係によって曲線 2 の傾きと曲線 3 のそれを足し合わせたものになることを考慮すれば、曲線 1 に生じるピークや最後上昇、最後下降の傾きがゆるやかであることを理解できる。

3.1.2 W1 から W2 へのイオン移動反応に及ぼす W2 および LM 中の共存イオンの影響

図 3-1-2 の 曲線 1、2 および 3 は、式 (1) のセル系の W2 に 0.1 M MgBr_2 を添加して測定したボルタモグラムである。VITTM (曲線 1) の正の電流ピークは、 MgBr_2 を含まない場合のそれ (図 3-1-1 曲線 1) に比べて、約 0.19 V 負側に現われる。これは、W1 から W2 への K^+ の移動を、W2 に MgBr_2 を加えることによって 0.19 V 小さい膜電位で生じさせ得ることを示す。その理由も、W1/LM および LM/W2 界面におけるイオン移動反応を、式 (3) の関係に基づいて解析すれば理解できる。

W2 に MgBr_2 を添加しても、W1/LM 界面でのイオン移動ボルタモグラムは変化しないことは図 3-1-1 の曲線 2 と図 3-1-2 の曲線 2 を比較すれば明らかである。しかし、LM/W2 界面での最後上昇は、W2 への MgBr_2 の添加によって、 CV^+ の LM から W2 への移動によるもの (図 3-1-1 曲線 3) から、 Br^- の W2 から LM への移動によるもの (図 3-1-2 曲線 3) に代わるため、約 0.19 V 負側に現われる。これは、 Br^- の W から NB への移動ギブス自由エネルギーが、 CV^+ の NB から W へのそれに比べて $18.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ だけ小さいためである。すなわち、図 3-1-2 の曲線 1 における正の電流ピークは、 K^+ の W1 から LM への移動反応と Br^- の W2 から LM への移

動反応により構成されているため、 K^+ の W1 から LM への移動反応と CV^+ の LM から W2 への移動反応より構成される正の電流ピーク (図 3-1-1 曲線 1) より約 0.19 V だけ負側の膜電位に現われる。

ここで得られた結果は、水相から有機相への移動ギブス自由エネルギーが小さいアニオンを W2 に添加すると、より小さな膜電位を印加しても目的カチオンを W1 から LM へ移動させうることを示唆する。実際に、式 (1) のセル系に +0.20 V の膜電位を印加して 60 時間電解したところ、 $MgBr_2$ が存在しない場合には、 K^+ の W1 から LM への移動は全く生じなかったが、W2 に 0.01 M $MgBr_2$ を添加した場合には、72 % の K^+ が W1 から LM あるいは W2 に移動した。なお、後にも述べるように、膜電位が +0.20 V のときには、一旦 LM に移動した K^+ は容易に W2 へ移動した。

図 3-1-2 曲線 1'、2' および 3' は、式 (1) のセル系において LM 中の支持電解質を 0.1 M $CV^+ \cdot TPhB^-$ から 0.1 M $TBA^+ \cdot TPhB^-$ に代えたときのボルタモグラムである。 $TBA^+ \cdot TPhB^-$ を用いた場合の VITTM (図 3-1-2 曲線 1') の正の電流ピークおよび最後上昇は、 $CV^+ \cdot TPhB^-$ を用いた場合 (図 3-1-1 曲線 1) のそれらに比べて約 0.10 V 負側に、曲線 1' の最後下降は、図 3-1-1 の曲線 1 のそれらに比べて約 0.10 V 正側に現われる。これらの VITTM の特徴は前記と同様に、W1/LM および LM/W2 界面でのイオン移動反応を考慮する

と理解できる。例えば、曲線 1' の正の電流ピークは、 K^+ の W1 から LM への移動（曲線 2' の正の電流ピーク）と TBA^+ の LM から W2 への移動（曲線 3' の最後上昇）によって構成されるが、 TBA^+ は CV^+ に比べて 0.10 V のエネルギー分だけ LM から W2 へ移動しやすいので、曲線 1' の正の電流ピークは図 3-1-1 の曲線 1 のそれより 0.10 V 負側に現われたものと考えられる。

なお、ここで議論した Br^- 、 TBA^+ 、 CV^+ の W から NB への移動標準ギブス自由エネルギー (ΔG_{tr}^0) は、28.4、-24.0、-39.5 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ と報告されている^{6)、7)}。したがって、 CV^+ の NB (LM) から W2 への移動と Br^- の W2 から NB (LM) への移動の ΔG_{tr}^0 の差、 CV^+ の NB (LM) から W2 への移動と TBA^+ の NB (LM) から W2 への移動の ΔG_{tr}^0 の差は、それぞれ 11.1、15.5 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ となる。これらの差は上述の議論における CV^+ 、 Br^- の移動自由エネルギーの差や CV^+ 、 TBA^+ の移動自由エネルギーの差とは異なるが、これは、濃度効果、塩析効果³⁰⁾、イオン対生成などによると考えられる。

式 (3) は単純な関係ではあるが、外部電源によるものだけでなく酸化還元剤などによって化学的に印加された膜電位下における膜透過現象を理解するためにも極めて重要であろう。

3.1.3 目的イオンが W1、LM あるいは W2 に存在する場合の膜透過イオン移動ボルタモグラム

図 3-1-3 の曲線 1 は W1、W2 が $5 \times 10^{-4} \text{ M K}^+$ を含み LM は K^+ を含まないとき、図 3-1-4 の曲線 1 は LM が $5 \times 10^{-4} \text{ M K}^+$ を含み W1、W2 は K^+ を含まないときの VITTM である。図 3-1-3 の曲線 1、図 3-1-4 の曲線 1 には、それぞれ、2 つの正の電流ピークと 2 つの負の電流ピークが観察される。これらのピークの帰属は、式 (3) の関係をもとに、図 3-1-3 曲線 2 および 3、図 3-1-4 曲線 2 および 3 で示した W1/LM および LM/W2 界面でのボルタモグラムを参照することによって容易に行うことができる。図 3-1-3 曲線 1 では、正の電流ピーク (A1) は、 K^+ の W1 から LM への移動 [曲線 2 の正の電流ピーク (A2)] と CV^+ の LM から W2 への移動 [曲線 3 の最後上昇 (A3)] から構成され、正の電流ピーク (B1) は、負側へ電位を走査した際に LM から W1 へ移動した CV^+ の W1 から LM への移動 [曲線 2 の正の電流ピーク (B2)] と電位を負側に走査した際に W2 から LM へ移動した K^+ の LM から W2 への移動 [曲線 3 の電流ピーク (B3)] から構成されている。また、曲線 1 の負の電流ピーク (C1) は、 K^+ の W2 から LM への移動 [曲線 3 の負の電流ピーク (C3)] と CV^+ の LM から W1 への移動 [曲線 2 の最後下降 (C2)] から構成され、負の電流ピーク (D1) は正側への電位

走査の際に LM から W2 へ移動した CV^+ の W2 から LM への移動 [曲線 3 の負の電流ピーク (D3)] と正側への電位走査の際に W1 から LM へ移動した K^+ の LM から W1 への移動 [曲線 2 の負の電流ピーク (D2)] から構成されている。同様に、図 3-1-4 曲線 2 および 3 を参照して、曲線 1 の電流ピークに含まれる反応も同曲線に付記したものであることが分かった。

3.1.4 薄い液膜を介したイオン移動ボルタモグラム

図 3-1-5 曲線 1、2 は、LM の代わりに Teflon-LM を用いて、図 3-1-1 の曲線 1、1' と同じ条件で測定した VITTM である。Teflon-LM 系での VITTM は、電位窓、イオン移動電流が生じる電位領域、最後上昇や最後下降の傾きなど、LM 系での VITTM とよく似ており、厚さ $48 \mu m$ の薄い液膜でも、膜が十分な電解質を含む場合には、膜厚 $1 cm$ の厚い液膜の場合と同様に、膜透過反応は主として 2 つの水相 / 膜界面でのイオン移動反応によって決定されることを示す。

3.1.5 定膜電位電解中の W1/LM および LM/W2 界面でのイオン移動反応

以下、式 (4) の液膜系を例として、定膜電位下での電解中におけるイオン移動反応の変化について、イオンの分離の視点から議論す

る。

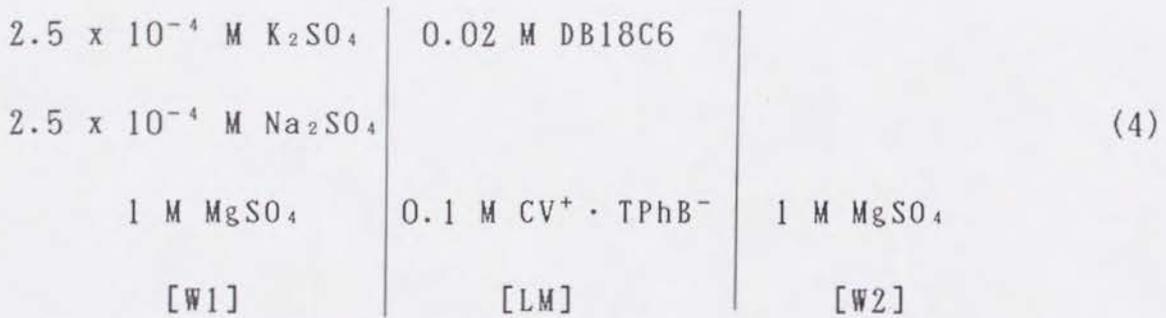


図 3-1-6 の曲線 2 と 3 は電解前の W1/LM および LM/W2 界面におけるイオン移動ボルタモグラムを模式的に示したものである。これらは、図 3-1-1 および図 3-1-5 のボルタモグラム、 K^+ 、 Na^+ の W/NB 間での ΔG_{tr}^0 および K^+ 、 Na^+ の DB18C6 との錯形成定数を参照して描いたものである^{31)、32)}。電解前の VITTM である曲線 1 は、曲線 2 と 曲線 3 を組み合わせることによって得た。曲線 1 の第一、第二の正の電流（イオン移動波）は、それぞれ、 K^+ および Na^+ の W1 から LM への移動に起因する。曲線 1 からは、 $\Delta V_{w1-w2} = +0.35 \text{ V}$ を印加すると W1 中の K^+ のみを Na^+ から分離して LM へ移動させうるよう考えられる。このとき、LM/W2 界面では CV^+ の LM から W2 への移動が生じるが、W1 から LM へ移動した K^+ も LM から W2 へ移動できる電位差になっている。

ここで、電解によって W1 中の K^+ の 10% および 40% が LM および W2 へ移動した状態を考える。W1/LM および LM/W2 界面でのボルタモグラムは、それぞれ、図 3-1-6 の曲線 2' および 3'

のようになり、その結果として VITTM は図 3-1-6 の曲線 1' のようになる。K⁺ の W1 から LM への移動と K⁺ の LM から W1 への移動によって構成される電流と Na⁺ の W1 から LM への移動による正の電流が曲線 2' に観察され、K⁺ の LM から W2 への移動を示す電流が曲線 3' に観察される。W1 中の K⁺ の濃度の減少のために、K⁺ の W1 から LM への移動に起因する W1/LM 界面での正電流は減少する。膜系においては、W1/LM、LM/W2 界面を流れる電流は等しいので (I_{W1-W2} と等しい)、CV⁺ の LM から W2 への移動によって LM/W2 界面を流れる電流は曲線 3' の最後上昇の曲線に沿って減少し、 $\Delta V_{LM/W2}$ は負側にシフトする (A から A' へ)。 $\Delta V_{LM/W2}$ の負側へのシフトは、 ΔV_{W1-W2} は一定であるので、 $\Delta V_{W1/LM}$ を正電位にシフトさせる (B から B' へ)。 $\Delta V_{W1/LM}$ が B' になれば、W1/LM 界面では K⁺ だけでなく Na⁺ も W1 から LM に移動する。

上記の考察は、式 (4) の膜系に定膜電位を印加して電解しても、K⁺ と Na⁺ を定量的には分離できないことを示唆している。ここで、図 3-1-6 曲線 3' から明らかのように、K⁺ の LM から W2 への移動は、A あるいは A' より負電位差で生じる。これは、一旦 LM へ移動した K⁺ は、+0.35 V の ΔV_{W1-W2} では容易に W2 に移動することを意味している。また、図 3-1-6 には示していないが、K⁺ よりさらに親水的な Na⁺ の移動による電流は、K⁺ のそれよりずっと

負側の電位に現われるので、LM に移った Na^+ は K^+ より容易に W2 へ移動する。

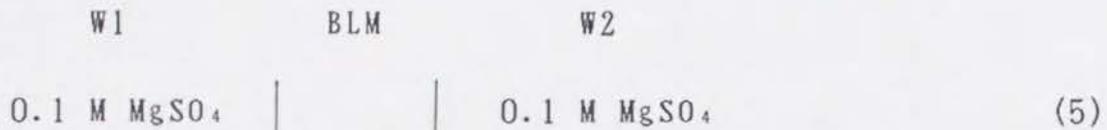
図 3-1-7 は、式 (4) において、LM 中の錯形成剤として DB18C6 の代わりに $2 \times 10^{-3} \text{ M}$ バリノマイシン (Val) を用いたと仮定して描いた模式的なボルタモグラムである。Val は DB18C6 に比べて、より選択的に K^+ を水相からニトロベンゼン相へ移動させることができる³³⁾ので、Val が存在する場合には K^+ の W1 から LM への移動電流を生じる $\Delta V_{\text{W1/LM}}$ と Na^+ の移動電流を生じる $\Delta V_{\text{W1/LM}}$ の差は、DB18C6 の場合のそれよりも広がる (図 3-1-6 の曲線 2 と図 3-1-7 の曲線 2 を比較せよ)。図 3-1-7 は、 $\Delta V_{\text{W1-W2}}$ として +0.20 V を印加すると、 K^+ のみが W1 から LM に移動することを示している。 $\Delta V_{\text{W1-W2}} = +0.20 \text{ V}$ の定電位差電解によって、W1 から LM および W2 へ、それぞれ 10 % および 40 % の K^+ が移動した時点を仮定して描いた W1/LM および LM/W2 界面でのボルタモグラムが図 3-1-7 曲線 2'、3' である。DB18C6 を用いた場合と同様に、 K^+ の W1 から LM への移動に起因する W1/LM 界面での正電流の減少が $\Delta V_{\text{W1/LM}}$ の正側へのシフト (D から D' へ) を引き起こすが、Val を採用した場合には、 K^+ の W1 から LM への移動のための $\Delta V_{\text{W1/LM}}$ と Na^+ のためのそれとの差の方が $\Delta V_{\text{W1/LM}}$ のシフト分より大きい。従って、この場合、 Na^+ の W1 から LM への移動はほ

とんど生じない。これは、DB18C6 の代わりに Val を用いれば、定膜電位電解によって K^+ と Na^+ を効果的に分離できることを示す。

表 3-1-1 および 3-1-2 は、上記の考察を実証している。表 3-1-1 には、0.02 M DB18C6 および 0.1 M $CV^+ \cdot TPhB^-$ を含む NB 溶液を含浸させた Teflon-LM を液膜とする式 (4) のセル系に +0.35 V の ΔV_{w1-w2} を印加し、定電位差電解を行った後の W1 および W2 中の K^+ と Na^+ の濃度を示してある (K^+ および Na^+ の濃度は炎光分析法によって測定した)。このとき、Teflon-LM 中の K^+ および Na^+ の量は無視した。表 3-1-2 には、DB18C6 の代わりに Val を用い、 $\Delta V_{w1-w2} = +0.20$ V での定電位差電解を行った後の結果を示してある。これらの表から、DB18C6 を用いた場合には K^+ と Na^+ の分離は不可能であるが、Val を用いた場合には 60 時間の電解によって定量的な分離ができることが分かる。

3.1.6 脂質二分子膜 (BLM) を介したイオン移動ボルタモグラム

図 3-1-8 曲線 1 は、式 (5) のような BLM 系において、膜電位を -0.1 ~ +0.1 V の電位領域で走査して記録したボルタモグラムである。用いた BLM は PC と Ch (1:1) によって構成されるもの (PC+Ch と略記) である。



なお、この電位差領域外の ΔV_{w1-w2} を印加したとき、PC+Ch より構成される BLM は、しばしば破壊したので、以降の測定はすべて $-0.1 \sim +0.1$ V の電位領域で行った。

W1 および W2 が 0.1 M MgSO₄ のみを含む系で測定した曲線 1 にはピークは観察されなかった。しかし、W1 または W2 に 5×10^{-7} M の Mg²⁺ · (DPA⁻)₂ を添加した場合には、曲線 2 に示すように原点に対称な正および負のピークが現われた。このピークは添加した Mg²⁺ · (DPA⁻)₂ が 5×10^{-7} M という低濃度であるにもかかわらずかなり大きい（通常の液液界面イオン移動ボルタモグラムでは、 10^{-5} M 加えてもバックグラウンド電流の妨害のために、電流はほとんど観察されない）。ピーク電流は、 5×10^{-8} から 2×10^{-5} M の範囲で DPA⁻ の濃度にほぼ比例したが、 2×10^{-5} M 以上の濃度では比例せず一定値に近づいた。また、水相中の MgSO₄ 濃度を大きくするとピーク電流も増加した（0.1 M のとき $0.20 \pm 0.03 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ で 1 M のとき $0.30 \pm 0.03 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ）。水相中の電解質 0.1 M MgSO₄ を 0.1 M K₂SO₄ や 0.1 M Na₂SO₄ に代えるとピーク電流は 0.1 M MgSO₄ ($0.20 \pm 0.03 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$) の場合より大きくなった（0.1 M K₂SO₄ のとき $0.60 \pm 0.05 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、0.1 M Na₂SO₄ のと

き $0.22 \pm 0.03 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)。ピーク電流は、 0.01 から $0.1 \text{V} \cdot \text{s}^{-1}$ の範囲において、 $\Delta V_{w_1-w_2}$ の走査速度の平方根に比例した。

なお、 W_1 または W_2 に 10^{-6}M の DPA^- の代わりに 10^{-6}M の TPhB^- を添加したときには、曲線 3 に示すようにボルタモグラムの波形は同じであったがピーク波高は減少した。

BLM 系での大きなピーク電流を説明するために、BLM 系の調整中およびボルタモグラム測定準備中に疎水性イオン DPA^- が対イオンとして Mg^{2+} を伴って BLM 中に自発的に濃縮 (10^{-3}M 程度まで) されると仮定した。そこで、 W_1 および W_2 が 0.1M MgSO_4 、LM が $5 \times 10^{-4} \text{M Mg}^{2+} \cdot (\text{DPA}^-)_2$ を含む液膜系で VITTM (図 3-1-9 の曲線 1) を測定し、この VITTM と W_1 および W_2 が 0.1M MgSO_4 と $5 \times 10^{-7} \text{M Mg}^{2+} \cdot (\text{DPA}^-)_2$ を含む BLM 系で測定した VITTM (図 3-1-8 の曲線 2) とを比較した。

図 3-1-9 の曲線 1 は、原点に対称な正および負のピークを持ち、この曲線中の膜電位が $-0.1 \sim +0.1 \text{V}$ の範囲に対応する部分は、図 3-1-7 の曲線 2 とよく似ている。これは BLM への $\text{Mg}^{2+} \cdot (\text{DPA}^-)_2$ が自発的に濃縮するとした仮定が妥当であることを意味し、また、BLM 系で得られた電流ピークの成因となるイオン移動反応も液膜でのそれと類似していることを示す。そこで、液膜系で測定した VITTM (図 3-1-9 の曲線 1) に含まれるイオン移動反応

を参照して、BLM系で観察された正電流ピークは Mg^{2+} の W1 から BLM への移動と BLM 中に DPA^- の対イオンとして濃縮された Mg^{2+} の BLM から W2 への移動により構成され、負電流ピークは Mg^{2+} の W2 から BLM への移動と BLM 中に濃縮された Mg^{2+} の BLM から W1 への移動により構成されていると考えた。この説明を採用すると、BLM系での VITTM の特徴を容易に理解できる。(1) VITTM の正電流および負電流のピークは、同じイオン移動反応を含むため、これらのピークは原点に対して互いに対称に現われる。(2) BLM 中の $Mg^{2+} \cdot (DPA^-)_2$ の濃度は Mg^{2+} と DPA^- の W/BLM 間での分配比によって決定され、ピーク電流の大きさは BLM 中の $Mg^{2+} \cdot (DPA^-)_2$ の濃度に支配されるので、結局ピーク高は W 中の DPA^- 濃度に比例する。(3) K^+ や Na^+ は Mg^{2+} より疎水的であり、 Mg^{2+} より BLM への分配比が大きいため、 Mg^{2+} の代わりに K^+ や Na^+ を用いた場合には、ピーク高が大きくなる。

ここで得られた結果は、BLM が十分な電解質を含む場合、BLM のような超薄膜を介したイオン移動反応でさえ、LM や Teflon-LM のような厚い膜を介したイオン移動反応と同様に、2 つの水相 / 膜界面でのイオン移動反応によって主として決定されることを示す。

DPA^- などの疎水性イオンを BLM 系に添加した際に、VITTM 上にかなり大きな電流が観察されることを Liberman と Topaly が報告

して以来、BLM を介したイオン移動反応に関する数多くのボルタンメトリー的な研究が疎水性イオン存在下で行われてきた^{15), 17), 34) ~ 40)}。

Le Blanc³⁵⁾ や De Levie と Seidah⁴⁰⁾ は、ピーク電流は疎水性イオンが希薄なときには、疎水性イオンの拡散に律速され、高濃度的时候には、BLM 中に濃縮した疎水性イオンの電荷による反発によって規制されると考えている。しかし、彼らのように疎水性イオンの W から BLM への移動による拡散電流とすると、水相中の疎水性イオン濃度から予想される電流値よりずっと大きくなり説明できない。そこで、Kutnik と Tien は、疎水性イオンが BLM へ自発的に濃縮すると仮定し³⁶⁾、VITTM の解析に thin layer electrode の理論を適用したが、Bender と Tien¹⁷⁾ が後に指摘しているように、この考えでは正および負電流のピーク間電位差は説明できるにしても、 $\Delta V_{w_1-w_2}$ の走査速度に対するピーク電流の依存性を解釈できない。なお、これらのいずれの研究においても電流ピークに含まれる反応は疎水性イオンの移動であると考えている点が本研究の結果と大きく異なる。本研究では、VITTM の上述の解析に基づいて、対イオンとして疎水性イオンと共に BLM へ濃縮した親水性イオン (例、 Mg^{2+}) が移動すると考えている。本研究のように考えると、2 つの界面でのイオン移動反応を考え併せて依存性を考え併せて、VITTM におけ

るピーク電位およびピーク電流の $\Delta V_{w_1-w_2}$ 走査速度依存性も理解
できる (詳細は後述する)。

3.2 脂質二分子膜を介したイオン透過反応における透過イオン種と膜構成脂質の関係

3.2.1 各種イオンの脂質二分子膜透過反応

表 3-2-1 には、各種イオンの水相から NB あるいは 1, 2 - ジクロロエタン (DCE) への移行標準ギブス自由エネルギー (ΔG_{tr}^0) をまとめてある⁴⁾。この ΔG_{tr}^0 はイオンの親水性・疎水性の目安となる。既に述べたように、BLM でのイオン透過においては、添加イオンが対イオンと共に BLM 中に自発濃縮される過程が重要であるが、イオンの濃縮性は添加イオンおよび対イオンの疎水性度と濃度に依存する。以下、式 (5) の BLM 系の一方の水相 (W1) に疎水性の異なるイオンを添加して VITTM を測定した結果について考察する。

VITTM は添加イオンの疎水性および濃度を反映して異なったものとなり、以下の 4 つのタイプに分類できることが分かった。

タイプ A ; 親水的な塩のみを含む水相よりなる BLM 系でのボルタモグラム

親水性のアニオンおよびカチオン (表 3-2-1 に a を付記) よりなる塩のみを含む W1 および W2 を用いた場合のボルタモグラムには、イオン移動を示すピークあるいは電流は現われない (図 3-1-8 の曲線 1)。同様なボルタモグラムは、0.1 M $MgSO_4$ の代わりに

0.1 M K_2SO_4 、 Na_2SO_4 、 $MgCl_2$ 、 KCl あるいは $NaCl$ を W1 および W2 に加えた場合でも得られた。

この場合、W1、W2 は極めて親水性の高いイオンのみを含むので印加膜電位の範囲が $-0.1 \sim +0.1$ V ではイオンの W から BLM への移動は生じない。また、これらのイオンは BLM 中に分配しにくいいため、BLM はイオンをほとんど含まないので、印加膜電位はオーム降下に費やされる。これもイオン移動が観察されない理由の一つである。

タイプ B ; 一方の水相 (W1) に極めて疎水的なイオンを微量添加した場合に観察されるボルタモグラム

前述の DPA^- 添加時のボルタモグラム (図 3-1-8 曲線 2) と同様な特徴を持つボルタモグラムであり、高濃度の親水性塩を含む 2 水相の一方 (W1) に、表 3-2-1 で b を付記したイオンを添加した場合 (10^{-6} M 程度) に観察される。なお、表 3-2-2 には、W1 に 10^{-6} M の b を付記した各種の疎水性イオンを添加したときのピーク高をまとめている。また、0.1 M $MgSO_4$ を含む両水相に 10^{-6} M の DPA^- を添加した時には、ボルタモグラムの波形は同じであるが、ピーク波高は約 1.6 倍になる。

親水性塩の種類・濃度が一定であれば添加イオンの疎水性が大きいほど、添加した疎水性イオンの種類・濃度が一定であれば対イオンとして BLM へ分配する親水性イオンの親水性が小さいほど、当該

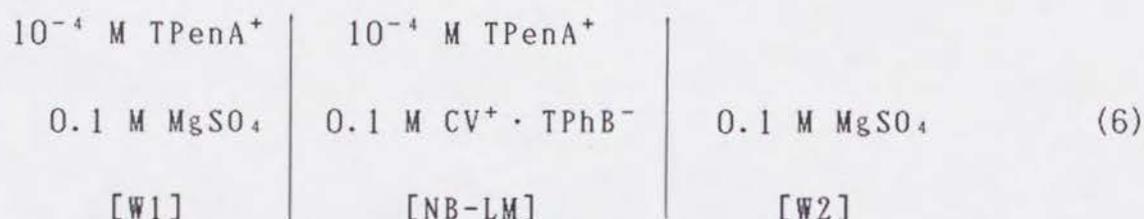
イオンと対イオンは膜へ高濃縮され、ピーク高は大きくなる。タイプ B のボルタモグラムの成り立ちについては既に述べた。

タイプ C ; 一方の水相にかなり疎水的なイオンを添加した場合に観察されるボルタモグラム

このタイプに属するボルタモグラムは、表 3-2-1 に c を付記したイオンを $10^{-4} \sim 10^{-3}$ M の濃度になるように、2 水相（高濃度の親水性塩を含む）の一方（W1）に添加した場合に得られるもので（例；図 3-2-1 曲線 1）、正電流と負電流の大きさが異なる。なお、疎水性イオンを両水相に添加すれば原点に対称なボルタモグラムとなる（図 3-2-1 曲線 2）。このようなボルタモグラムが得られる場合にも、添加イオンが対イオン（共存する親水性イオン）と共に膜へ分配するためにイオンの透過反応が生じるが、添加イオンの疎水性が小さいためにイオンの膜への濃縮性は小さい。従って、c を付記したイオンを水相に 10^{-6} M 程度添加しても膜中のイオン濃度は充分には高くなりイオン移動電流は観察されない。しかし、これらのイオンを水相に $10^{-4} \sim 10^{-3}$ M 程度添加した場合には、膜中のイオン濃度（添加イオンと対イオン）は充分となり、イオン移動による電流（対イオンの移動による）が観察される。この場合、水相中に添加したイオンの濃度が高いために添加イオンの水相から BLM への移動による電流も無視できなくなるので、対イオンの BLM

から W1、W2 への移動による電流と添加イオンの W1 から BLM への移動による電流を併せたものがボルタモグラムとして観察されることになる。

式 (6) は、タイプ C の BLM 系を NB 液膜系によって模擬したものの一例である。



0.1 M MgSO₄ を含む W1 には 10⁻⁴ M TPenA⁺ を添加し、NB-LM には 5 × 10⁻⁵ M (TPenA⁺)₂ · SO₄²⁻ を添加してある。なお、NB-LM には支持電解質 (0.1 M CV⁺ · TPhB⁻) を加えてある。式 (6) の液膜系で測定したボルタモグラムが図 3-2-2 曲線 1、2 および 3 である。

図 3-2-2 の曲線 1 には原点付近に大きさの異なる正および負の電流が観察され、この曲線中の膜電位が -0.1 ~ +0.1 V に対応する部分は図 3-2-1 の曲線 1 とよく似ている。W1/LM 界面、LM/W2 界面で得られたイオンの界面移動ボルタモグラム (図 3-2-2 曲線 2、3) との比較により、図 3-2-2 の曲線 1 の正の電流は、TPenA⁺ の W1 から LM への移動と SO₄²⁻ の LM から W1 への移動および SO₄²⁻ の W2 から LM への移動の複合反応によって生じたものであり、負の電流は、SO₄²⁻ の W1 から LM への移動および SO₄²⁻ の

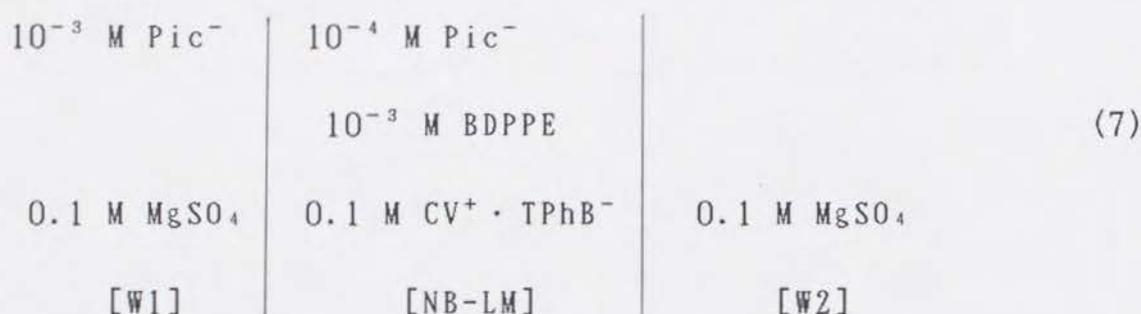
LM から W2 への移動の複合反応によって生じたものであることが分かった。BLM 系でも同様なイオン移動反応が生じているものと考えられる。

表 3-2-3 には、水相中の親水性アニオンの種類を変えた際に、W1 に 10^{-5} M の表 3-2-1 で c を付記した各種の疎水性カチオンを添加したときのボルタモグラムの波高の変化をまとめている。親水性イオンの違いによる波高の変化は、疎水性イオンの対イオンとして膜中に分配する親水性イオンの W-BLM 間移行エネルギーに対応している。なお、TPhB⁻、TPhAs⁺ および TPenA⁺ の W/NB 間 ΔG_{tr}^0 はほぼ等しいと報告されている^{6), 7)}。にもかかわらず、これらのイオンを用いた BLM 系でのボルタモグラムの波形は上記のように異なる。これは、BLM を構成する脂質中の官能基（水酸基やカルボニル基など）の効果によると考えられる。すなわち、これらの官能基は疎水性アニオンの対イオンとして BLM に分配する親水性カチオンと相互作用し、親水性カチオンを BLM 中に安定化させる。一方、疎水性カチオンの対イオンとして分配する親水性アニオンとの相互作用は弱い¹⁶⁾。従って、疎水性アニオンを加えた場合に BLM 中には高濃度のイオンが濃縮されることになる。

タイプ D ; 一方の水相にやや疎水的なイオンを添加した場合に観察されるボルタモグラム

高濃度の親水性塩を含む 2 水相のうち的一方 (W1) に、表 3-2-1 で d を付記したイオンを 10^{-3} M 以上の濃度になるまで添加した場合に得られるボルタモグラムであり (図 3-2-3 曲線 1)、最後上昇あるいは最後下降のようなイオン移動電流が観察される。なお、両水相に d のイオンを添加した場合には最後上昇、最後下降が共に原点に対称な位置に観察される (図 3-2-3 曲線 2)。タイプ D のようなボルタモグラムが得られる場合も、添加イオンが対イオン (共存する親水性イオン) と共に膜へ分配してから透過反応が生じると考えられるが、タイプ C のときに比べ添加イオンの疎水性がさらに弱いためにイオンの膜への濃縮性はかなり小さく、 10^{-3} M 以上を添加しなければ BLM 中のイオン濃度が充分とならない。タイプ D の場合、水相中の添加イオン濃度が膜中イオン濃度よりはるかに高いため、ボルタモグラムには添加イオンの水相から BLM への移動のみが観察され、BLM から水相へのイオン移動電流は顕著には観察されない。

なお、図 3-2-4 には、式 (7) の NB 液膜系で測定したボルタモグラムを示してある。



0.1 M MgSO₄ を含む W1 には 10⁻³ M Pic⁻ を添加してある。NB-LM には 5 x 10⁻⁵ M Mg²⁺ · (Pic⁻)₂、支持電解質 (0.1 M CV⁺ · TPhB⁻) および Mg²⁺ を LM 中で安定にするための中性配位子 (10⁻³ M の BDPPE) を加えてある。

図 3-2-4 の曲線 1 の正電位側には最後上昇波が現われるまで大きなイオン移動電流は観察されず、負電位側 -0.1 V 付近に負のイオン移動電流が観察される。この曲線中の膜電位が -0.1 ~ +0.1 V に対応する部分は 図 3-2-3 の曲線 1 とよく似ている。

W1/LM 界面、LM/W2 界面で得られたイオンの界面移動ボルタモグラム (曲線 2、3) との比較により、曲線 1 の最後下降状の負の電流は、Pic⁻ の W1 から LM への移動と Mg²⁺ の LM から W1 への移動 および Mg²⁺ の W2 から LM への移動 (Pic⁻ の LM から W2 への移動も生じるが電流は小さい) の複合反応によって生じたものであることが分かった (図 3-2-4 曲線 1、2 および 3 を参照)。

なお、表 3-2-4 には、水相中の親水性イオンの濃度を変えた際に、W1 に表 3 で d を付記した Pic⁻ を添加した場合のボルタモグラム

の波高（膜電位が -0.1 V および $+0.1\text{ V}$ のときの値）の変化をまとめている。

3.2.2 BLM でのイオン透過と BLM 組成の関係

前項において、タイプ B のボルタモグラムのピーク高はイオンの膜への濃縮性を反映することが分かった。この濃縮性は BLM でのイオンと脂質の相互作用に依存すると考えられる。

表 3-2-5 には、各種の組成の BLM を用い、 0.1 M MgSO_4 を含む W1、W2 のうちの一方 (W1) に 10^{-6} M の CV^+ 、 TPhAs^+ 、 DPA^- あるいは TPhB^- を添加して得られたボルタモグラム（ほとんどはタイプ B）に生じるピーク高から計算したピーク電流密度をまとめてある。ここで、記号 C および D は、 10^{-6} M の疎水性イオンを添加したときにはイオン移動電流は観察されなかったが、 $10^{-4} \sim 10^{-3}\text{ M}$ 程度の濃度になるまで疎水性イオンを添加した場合には、タイプ C あるいは D のボルタモグラムが観察されたことを示す。すなわち、これらの BLM は疎水性イオンでさえ濃縮しにくいことを示す。

表 3-2-5 から以下の特徴が読み取れる。(i) Flewelling と Hubbell の指摘と同様に¹⁶⁾、膜構成脂質の種類によらず添加アニオンあるいはカチオンの疎水性が高いほどピーク電流密度は大きい。(ii) TPhB^- と TPhAs^+ 、 DPA^- と CV^+ はそれぞれ同程度の疎水性を

もつが (表 3 の ΔG_{tr}^0 を参照)、 TPhB^- 、 DPA^- を W1 に添加した場合のピーク電流密度の方が TPhAs^+ 、 CV^+ を添加した場合のそれらより大きい。(iii) DOPC あるいは PS で作成した BLM の代わりに Ch を含む BLM ($\text{DOPC}+\text{Ch}$ あるいは $\text{PS}+\text{Ch}$) を用いると、 TPhB^- 、 DPA^- を添加したときのピーク電流密度は大きくなり、 CV^+ を添加したときのそれは小さくなる。 PE で構成された BLM の代わりに $\text{PE}+\text{Ch}$ を用いると、添加イオンが TPhB^- 、 TPhAs^+ 、 DPA^- 、 CV^+ のいずれであってもピーク電流密度は大きくなる。

各種 BLM でのピーク電流密度 (BLM への添加イオンの濃縮性に依存する) とイオンの BLM 透過性の関係については多数の研究が行われてきた。これらの研究では、 W/BLM 界面に配向した脂質分子の官能基 (水酸基、カルボニル基など) によって生じる双極子ポテンシャル (膜内部が正電位となる) を仮定し、これに起因して疎水性イオンが膜へ高濃縮されるとしている。しかし、いずれの研究においても、電気的中性則を保持するために対イオンとして BLM へ分配する親水性イオンの役割について無視しているため、 W1 、 W2 中の親水性イオンの種類や濃度とピーク電流密度の関係が理解できないでいる。また、これらの研究に従って、一方の W/BLM 界面で疎水性イオンが BLM から W への移動が生じると考えたとしても、他方の界面でのイオン移動反応は理解できない (膜系では一方の界面でイオン

移動電流が流れれば、他方の界面でも同じ大きさの電流が流れるはずである)。

本研究では、これまでの研究と異なり、BLMでのイオン透過反応においては親水性イオンの果たす役割が重要であることを次の(a)、(b)の点で既に指摘した。(a) BLMへは疎水性イオンと親水性イオンが両者の ΔG_{tr}^0 を反映しながら、電気的中性則を保って濃縮される。(b) タイプBのボルタモグラムの場合には、疎水性イオンではなく親水性イオンのW1-BLM-W2間移動によってイオン移動電流が生じる(タイプC、Dでは疎水性イオンのW1-BLM間での移動も関与する)。なお、(a)の濃縮性の考察にあたってBLMを有機相(Org)とみたてれば、イオン対抽出でのイオンの分配比が参考になる。塩 $M^+ \cdot X^-$ を含む水相を有機相(Org)と平衡させたときの M^+ および X^- の分配比(D_M および D_X)は、 M^+ および X^- のWからOrgへの移行ギブス標準自由エネルギー($\Delta G_{tr}^0_M$ および $\Delta G_{tr}^0_X$)と次の関係にある^{41), 42)}(W、Org中でイオン対生成がないとき)。

$$\begin{aligned} \Delta G_{tr}^0_M + \Delta G_{tr}^0_X \\ = -RT \ln D_M^2 \text{ (あるいは } -RT \ln D_X^2) \end{aligned} \quad (8)$$

ここで、 M^+ 、 X^- の水相中初期濃度は1:1としてあるので $D_M = D_X$ である。

本研究の結果(a)、(b)をもとにすると、各種BLMで観察された

ボルタモグラムの (i) ~ (iii) の特徴は、BLM 構成脂質と親水性イオンとの相互作用の視点から次のように説明できる。(i) 式 (8) の関係より、疎水性イオンの ΔG_{tr}^0 が小さければ、疎水性イオンのみならず親水性イオンの D も大きくなり、結局、膜中イオン濃度に依存するピーク高が高くなる。(ii) 脂質には、 $-OH$ 、 $-C=O$ などの官能基が存在するが、これらの官能基は親水性カチオンと近距離相互作用 (錯生成) をし、親水性イオンを膜中に安定化する (ΔG_{tr}^0 を小さくする)。一方、親水性アニオンも上記官能基と相互作用するがその度合は小さい。このような官能基の効果によって、親水性カチオンを引き連れて BLM に移動する疎水性アニオンを $W1$ に添加したときの方が、親水性アニオンを引き連れて移動する疎水性カチオンを $W1$ に添加した場合より、イオンの BLM への分配 (濃縮性) が大きくなる [式 (8) 参照]。従って、疎水性アニオンを添加したときの方が疎水性カチオンを添加したときより大きなピークとなる。なお、本研究は、水から $-OH$ や $-C=O$ を含むアルコール類溶媒やケトン類溶媒への親水性カチオンの ΔG_{tr}^0 が NB や DCE のような官能基を含まない溶媒への ΔG_{tr}^0 より小さい (Org へ移動しやすい) ことを拠り所にして行った。(iii) BLM に Ch を共存させると、 Ch の持つ $-OH$ の配位によって親水性イオンの分配比が大きくなるので一般には大きなピークとなると考えられる [上記 (ii) 参照]。また、

Ch が高濃度に共存すると BLM の構造性も変化するのでこの効果も加わると考えられる。とくに、PE は高い構造性を持つから、この膜中にかさ高い疎水性イオンを挿入するための空孔を形成するには大きなエネルギーを必要とする。換言すれば、PE のような BLM 中にはかさ高いイオンは分配しにくく、この対イオンである親水性イオンも分配しにくい [式 (8) 参照] ため、ピーク電流は小さくなる。しかし、ここに Ch を添加すると構造性が低くなり、かさ高い疎水性イオンの分配比が大きくなり、対イオンである親水性イオンの分配比も大きくなる。Ch は、このような 2 つの効果によって、ピーク高を大きくすると考えられる。但し、添加イオンが CV^+ のとき、Ch 共存によってピーク高が減少することはこのようには説明できないので、目下考察中である。

3.2.3 疎水性イオン濃度及び印加膜電位差の走査速度とピーク間電位差

脂質二分子膜系において、W1 に添加する疎水性のイオンの濃度や ΔV_{w1-w2} の走査速度を変化させると、タイプ B に属するボルタモグラムのピーク間電位差が変化する。これは原点に対称な正及び負の電流ピークの現れる電位差が共に変化するためである。W1 に

DPA⁻ を添加する以外は式 (5) と同じセル系において、W1 の DPA⁻ 濃度を 5×10^{-7} 、 10^{-6} 、 2×10^{-6} 及び 5×10^{-6} M とすると、正電流ピークの電位差はそれぞれ 0.040、0.043、0.046 及び 0.055 V となる。また、W1 の DPA⁻ 濃度が 10^{-6} M のときに $\Delta V_{w_1-w_2}$ の走査速度を 0.01、0.02、0.05、0.10、0.20 $V \cdot s^{-1}$ とすると、正電流ピークの電位差はそれぞれ 0.043、0.044、0.047、0.049 及び 0.053 V である。これと同様に、液膜系でも添加イオン濃度（膜中イオン濃度）や $\Delta V_{w_1-w_2}$ の走査速度によって、原点に対称な正及び負の電流ピークのピーク間電位差が変化する。しかし、W1/LM 及び LM/W2 界面でのボルタモグラムに現れる正及び負の電流ピークの電位差は、添加イオン濃度や $\Delta V_{w_1-w_2}$ の走査速度に依存しない。このことは、以下のように解釈できる。正電流ピークは Mg^{2+} の W1 から LM への移動（最後上昇）と LM 中の Mg^{2+} の LM から W2 への移動（正電流ピーク）により構成され、負電流ピークは Mg^{2+} の W2 から LM への移動（最後下降）と LM 中の Mg^{2+} の LM から W1 への移動（負電流ピーク）により構成されている。そのため、添加イオン濃度（膜中イオン濃度）や $\Delta V_{w_1-w_2}$ の走査速度の増加によりピーク電流は増大し、正及び負の電流ピークが現れる界面とは逆側の界面では電流の増加に伴い電位差がそれぞれ正及び負側に変化する。したがって、W1/LM 及び LM/W2 界面でのボルタモグラムを

たし合わせたものである液膜を介したボルタモグラムの正及び負の電流ピークもそれぞれ正及び負側へ変化すると考えられる。脂質二分子膜系でも上記の理由で添加イオン濃度や $\Delta V_{w_1-w_2}$ の走査速度によって、原点に対称な正及び負の電流ピークのピーク間電位差が変化するものと思われる。なお、正及び負の電流ピークが現れる界面とは逆側の界面での電位差の変化以外にも、溶液抵抗による電位降下も生じているものと考えられる。

第 4 章 結 言

本報では、ボルタンメトリー的概念と測定法がイオンの膜透過過程の解析に極めて有用であることを実例をもって示した。また、水相および膜が十分な電解質を含む場合の膜透過反応、膜電位は主として 2 つの水相 / 膜界面でのイオン移動反応によって決定されることを明らかにした。ここで述べた考えは、簡単であるが、定膜電位下での電解において一方の界面でのイオン移動反応が他方のそれに及ぼす効果の理解、定膜電位電解によるイオンの分離条件の選択、膜電位および膜電流の振動機構の解析^{9), 14)}など、分析化学、生化学分野における多数の膜現象の理解の一助となると考えている。一方、液膜でのイオン透過機構は、膜系が十分な電解質を含む限り BLM 系にも共通し、液膜でのイオン移動過程の解析結果は BLM でのその理解の基礎となることも明らかにした。

今後、液液分配、錯形成、ボルタンメトリーなど分析化学で蓄積された知見、概念が活用され、生体膜現象などの解析が進展することを望んでいる。なお、BLM は超薄膜であるので、膜相と水相の体積比が極めて小さいため、適当なイオンは BLM に高濃度に濃縮されると考えられる⁴³⁾。従って、BLM は分析化学的利用にも注目される素材の一つであることを付記しておく。

謝 辞

本研究を行うにあたり、終始過分なご指導、ご鞭撻を賜りました京都大学化学研究所松井正和教授、京都工芸繊維大学木原壮林教授に衷心より御礼申し上げます。

また、多くの貴重なご助言を頂きました同研究所鈴木みつ子技官、梅谷重夫助教授に厚く御礼申し上げます。

なお、脂質二分子膜の作成および同膜系での電気化学測定において有益なご助言を頂きました同研究所花井哲也名誉教授、浅見耕司助教授に厚く御礼申し上げます。

引用文献

- 1) 西島正弘他共訳：“生体膜；分子構造と機能”，(1990)，(シュプリンガー・フェアラーク東京)；R. B. Gennis：“Bio-membranes；Molecular Structure and Function”，(1989)，Springer-Verlag, New York).
- 2) 嶋林三郎，寺田 弘，岡林博文編：“生体コロイド I；基礎と実際”，(1990)，(広川).
- 3) G. E. Goldman: J. Gen. Physiol., 27, 37 (1943)
- 4) A. L. Hodgkin, B. Katz: J. Physiol., 108, 37 (1949).
- 5) P. Henderson: Z. Physik. Chem., 59, 118 (1907).
- 6) H. H. Girault, D. J. Schiffrin: “Electroanalytical Chemistry” Edited by A. J. Bard, Vol. 15, 1 (1989), (Marcel Dekker, New York).
- 7) H. H. Girault: “Modern Aspects of Electrochemistry” Edited by J. O'M. Bockris, B. E. Conway, R. E. White, Vol. 25, 1 (1993), (Plenum Press, New York).
- 8) M. Senda, T. Kakiuchi, T. Osakai: Electrochim. Acta, 36, 253 (1991).
- 9) S. Kihara, K. Maeda: Prog. Surf. Sci., 47 (1/2), 1

(1994).

- 10) 吉田善行, 木原壮林: ぶんせき (Bunseki), 1987, 472.
- 11) 木原壮林, 松井正和: 表面, 30, 367 (1992).
- 12) 木原壮林, 吉田善行: ぶんせき (Bunseki), 1992, 536.
- 13) P. Krysinski and H.T. Tien: Prog. Surf. Sci., 23, 317 (1986).
- 14) V.K. Miyamoto and T.E. Thompson, J. Colloid Interf. Sci. : 25, 16 (1967)
- 15) E. A. Liberman, V. P. Topaly: Biochim. Biophys. Acta, 163, 125 (1968).
- 16) R. F. Flewelling, W. L. Hubbell: Biophys. J., 49, 541 (1986).
- 17) C. J. Bender, H. T. Tien: Anal. Chim. Acta, 198, 259 (1987).
- 18) O. Shirai, S. Kihara, M. Suzuki, K. Ogura, M. Matsui: Anal. Sci., 7 (supplement), 607 (1991).
- 19) K. Maeda, S. Kihara, M. Suzuki, M. Matsui: J. Electroanal. Chem., 295, 183 (1990).
- 20) 花井哲也: “新実験化学講座; 界面とコロイド”, 第 18 卷, p. 436, (1977), (丸善).

- 21) 石井淑夫: “よい LB 膜をつくる実践的技術”, (1989), (共立出版).
- 22) H. T. Tien: Prog. Surf. Sci., 19, 169 (1985).
- 23) O. Shirai, S. Kihara, Y. Yoshida, M. Matsui: J. Electroanal. Chem., 389, 61 (1995).
- 24) 上野景平, 斎藤幹彦, 玉奥克己: 分析化学 (Japan Analyst), 17, 1548 (1968).
- 25) S. Kihara, M. Suzuki, K. Maeda, K. Ogura, S. Umetani, M. Matsui, Z. Yoshida: Anal. Chem., 58, 2954 (1986).
- 26) S. Kihara, M. Suzuki, M. Sugiyama, M. Matsui: J. Electroanal. Chem., 249, 109 (1988).
- 27) S. Umetani, M. Matsui: Anal. Chem., 64, 2288 (1992).
- 28) S. Umetani, N. Shigemura, S. Kihara, M. Matsui: Talanta, 38, 653 (1991).
- 29) J. Chatt, F. A. Hart, J. Chem. Soc., 1960, 1378.
- 30) K. Ogura, S. Kihara, M. Suzuki, M. Matsui: J. Electroanal. Chem., 352, 131 (1993).
- 31) K. Maeda, S. Kihara, M. Suzuki, M. Matsui: J. Electroanal. Chem., 303, 171 (1991).
- 32) Z. Samec, P. Papoff: Anal. Chem., 62, 1010 (1990).

- 33) S. Kihara, Z. Yoshida: Talanta, 31, 789 (1984).
- 34) Y. A. Liberman, V. P. Topaly: Biofizika, 14, 452 (1969).
- 35) O. H. LeBlanc, Jr.: Biochim. Biophys. Acta, 193, 350 (1969).
- 36) J. Kutnik, H. T. Tien: Bioelectrochem. Bioenerg., 16, 435 (1986).
- 37) C. J. Bender, H. T. Tien: Anal. Chim. Acta, 201, 51 (1987).
- 38) C. J. Bender: Chem. Soc. Rev., 17, 317 (1988).
- 39) R. De Levie: J. Electroanal. Chem., 69, 265 (1976).
- 40) R. De Levie, N. G. Seidah: J. Membr. Biol., 16, 1 (1974).
- 41) 木原壮林: 電気化学および工業物理化学 (Denki Kagaku), 63, 363 (1995).
- 42) 吉田裕美, 白井 理, 鈴木みつ子, 松井正和, 木原壮林: 日本分析化学会第 56 回討論会講演要旨集, p. 329 (1995).
- 43) 垣内 隆: 日本分析化学会第 54 回討論会講演要旨集, p. 571 (1993).

表 3-1-1 定電位差電解による W1 および W2 中の K⁺ および Na⁺ 濃度の経時変化.

初期条件; W1: 2.5×10^{-4} M K₂SO₄ + 2.5×10^{-4} M Na₂SO₄ + 1M MgSO₄,

Teflon-LM: 2.0×10^{-2} M dibenzo-18-crown-6 + 0.1 M CV⁺•TPhB⁻,

W2: 1M MgSO₄

印加電位差 (ΔV_{W1-W2}); +0.35 V

電解時間 (hr)	K ⁺ 濃度 ($\times 10^{-4}$ M)		Na ⁺ 濃度 ($\times 10^{-4}$ M)	
	W1	W2	W1	W2
0	5.00	0.00	5.00	0.00
2	4.53	0.41	4.71	0.29
6	2.30	2.75	3.89	1.12
12	2.04	2.97	3.56	1.44
24	1.80	3.23	3.11	1.88
60	1.23	3.82	2.50	2.47

表 3-1-2 定電位差電解による W1 および W2 中の K⁺ および Na⁺ 濃度の経時変化.

初期条件; W1: 2.5×10^{-4} M K₂SO₄ + 2.5×10^{-4} M Na₂SO₄ + 1M MgSO₄,

Teflon-LM: 2.0×10^{-3} M valinomycin + 0.1 M CV⁺•TPhB⁻,

W2: 1M MgSO₄

印加電位差 (ΔV_{W1-W2}); +0.35 V

電解時間 (hr)	K ⁺ 濃度 (x 10 ⁻⁴ M)		Na ⁺ 濃度 (x 10 ⁻⁴ M)	
	W1	W2	W1	W2
0	5.00	0.00	5.00	0.00
2	4.01	0.95	5.01	0.02
6	3.30	1.67	5.00	0.02
12	2.44	2.59	4.99	0.03
24	0.75	4.28	5.01	0.01
60	0.01	5.01	4.99	0.01

表 3-2-1 水相からニトロベンゼン (NB) 相あるいは 1, 2- ジクロロエタン (DCE) 相へのイオン移動標準ギブス自由エネルギー

Ion	W/NB	W/DCE	Category
	$\Delta G_{tr}^0 / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta G_{tr}^0 / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	
DPA ⁻	-39.4		<i>b</i>
TPhB ⁻	-35.9	-35.1	<i>b</i>
Pic ⁻	-4.6		<i>d</i>
ClO ₄ ⁻	8.0	17.2	<i>a</i>
Br ⁻	28.4	38.5	<i>a</i>
Cl ⁻	31.4	46.4	<i>a</i>
SO ₄ ²⁻	>67.3		<i>a</i>
EV ⁺	<i>ca.</i> -44*		<i>b</i>
CV ⁺	-39.5		<i>b</i>
TPhAs ⁺	-35.9	-35.1	<i>c</i>
TPenA ⁺	-35.1	-34.7	<i>c</i>
TBA ⁺	-24.0	-21.8	<i>c</i>
TPrA ⁺	-10.0	-8.8	<i>a</i>
TEA ⁺	-5.7	4.2	<i>a</i>
TMA ⁺	3.4	17.6	<i>a</i>
K ⁺	23.4		<i>a</i>
Na ⁺	34.2		<i>a</i>
Mg ²⁺	69.6		<i>a</i>

* S. Kihara and O. Shirai, unpublished work

表 3-2-2 PC-Ch BLM 系における Type B のボルタモグラムのピーク電流密度

W1 および W2 中の支持電解質	ピーク電流密度 / $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$		
	W1 中の添加イオン (10^{-6}M)		
	DPA-	TPhB-	CV+
0.1 M MgSO ₄	0.20±0.03	0.10±0.02	0.04±0.01
1 M MgSO ₄	0.23±0.03	0.12±0.02	0.05±0.01
0.1 M K ₂ SO ₄	0.60±0.10	0.25±0.03	0.04±0.01
0.1 M Na ₂ SO ₄	0.22±0.03	0.12±0.02	0.04±0.01
0.1 M MgBr ₂	0.21±0.03	0.12±0.02	0.05±0.01
0.1 M MgCl ₂	0.20±0.03	0.11±0.02	<i>ca.</i> 0
0.2 M KCl	0.62±0.10	0.23±0.03	<i>ca.</i> 0
0.2 M NaCl	0.19±0.03	0.13±0.02	<i>ca.</i> 0

表 3-2-4 タイプ D に属するボルタモグラムの $\Delta V_{W1-W2} = +0.1 \text{ V}$ および -0.1 V における
 イオン移動電流の電流密度

W1 中の Pic 濃度	W1 および W2 中の MgSO ₄ 濃度	電流密度 / $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$	
		$\Delta V_{W1-W2} = -0.1 \text{ V}$ (最後上昇)	$\Delta V_{W1-W2} = +0.1 \text{ V}$ (拡散電流)
10 ⁻⁴ M	0.1 M	-0.25	0.03
10 ⁻³ M	0.1 M	-1.90	0.40
10 ⁻⁴ M	0.5 M	-0.29	0.09

表 3-2-5. 膜構成脂質とボルタモグラムのピーク電流密度の関係

測定条件; W1: 0.1 M MgSO₄ + 10⁻⁶ M of an additive (添加イオン).

W2: 0.1 M MgSO₄

膜構成脂質	ピーク電流密度 / $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$				
	W1 中の添加イオン (10^{-6} M)				
	DPA ⁻	TPhB ⁻	EV ⁺	CV ⁺	TPhAs ⁺
DOPC	0.40±0.05	0.10±0.01	0.12±0.03	0.07±0.02	(C)
PS	0.20±0.02	0.10±0.01	0.11±0.02	0.06±0.01	(C)
PE	0.09±0.01	(D)	(C)	(D)	(D)
DOPC+Ch	0.50±0.10	0.14±0.02	0.09±0.02	0.05±0.01	(C)
PC+Ch	0.20±0.03	0.10±0.02	0.07±0.02	0.04±0.01	(C)
PS+Ch	0.09±0.01	(D)	0.25±0.04	0.15±0.02	(C)
PE+Ch	0.15±0.03	0.06±0.01	(C)	(D)	(D)
Sph+Ch	0.18±0.03	0.07±0.01	(C)	(D)	(D)

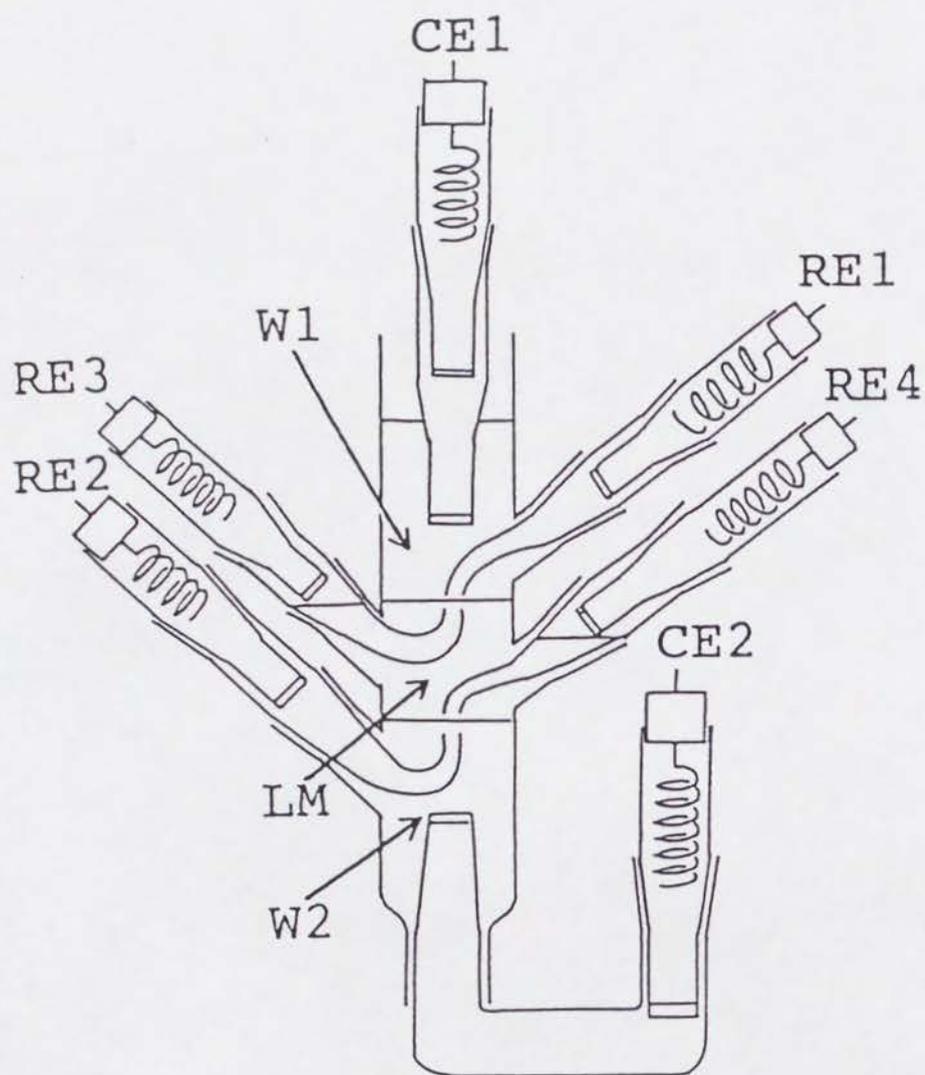


図 2-1-1 液膜を介したイオン移動ボルタモグラム測定用セル

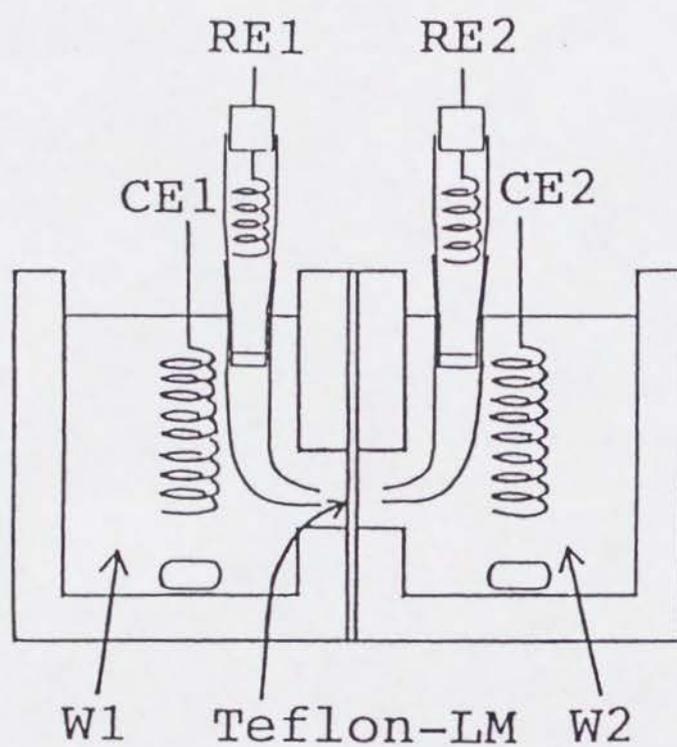


図 2-1-2 有機溶液含浸テフロン膜を介したイオン移動ボルタモグラム測定用セル

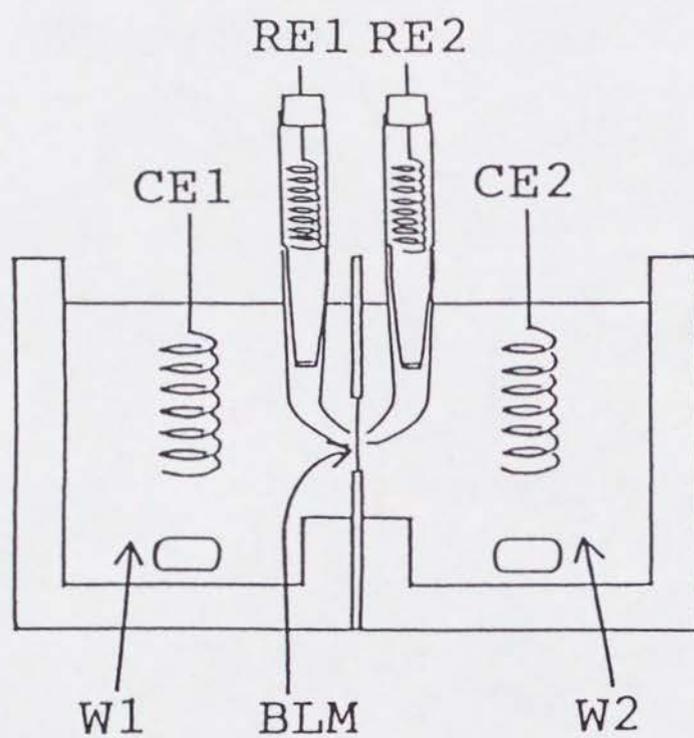


図 2-1-3 脂質二分子膜を介したイオン移動ボルタモグラム測定用セル

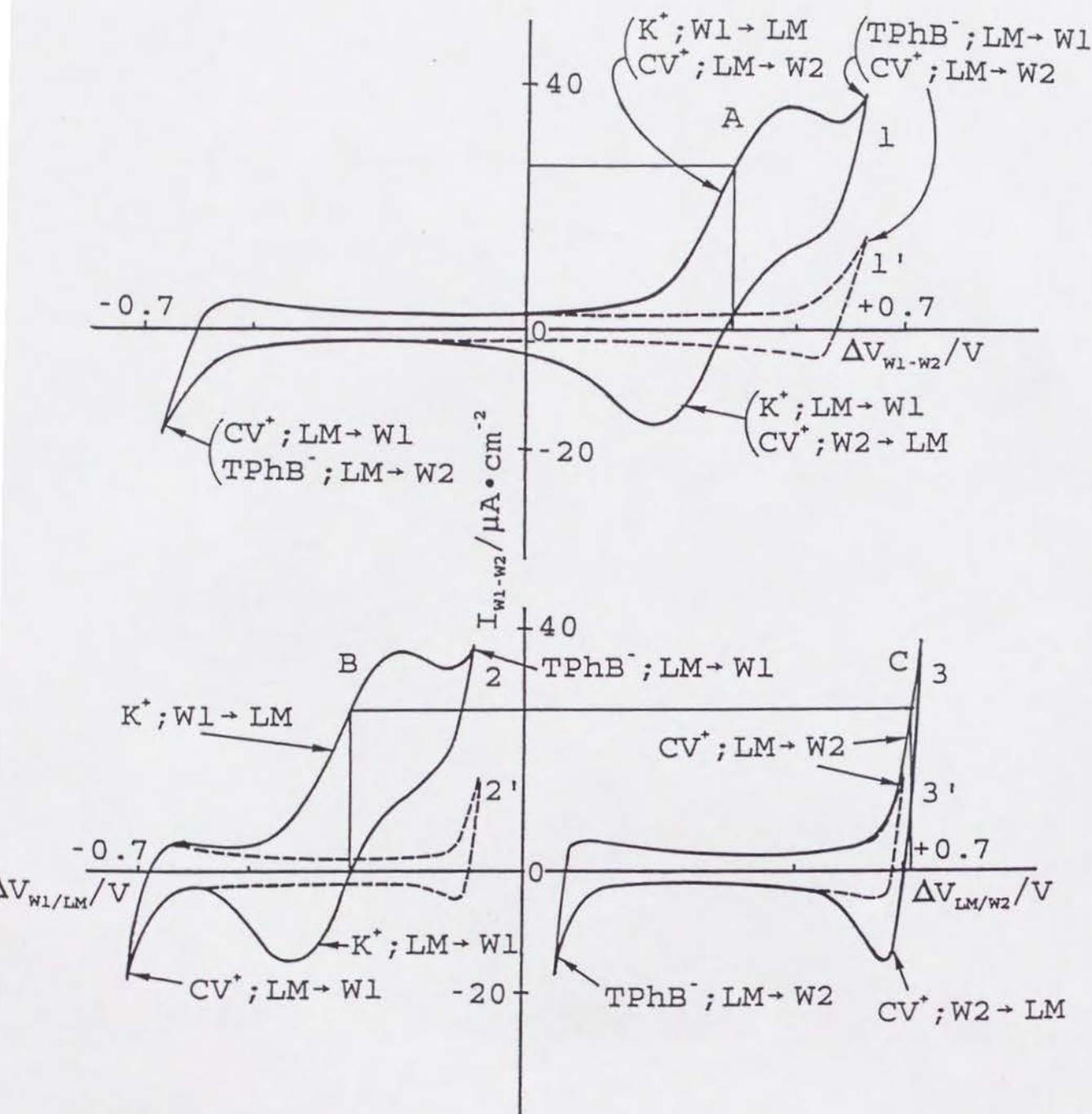


図 3-1-1 ニトロベンゼン液膜 (LM) を介したイオン移動ポルタモグラム (曲線 1、曲線 1') と W1/LM 界面および LM/W2 界面でのイオン移動ポルタモグラム (曲線 2、曲線 2' および曲線 3、曲線 3') 測定条件 (曲線 1、2 および 3); W1: $2.5 \times 10^{-4} M K_2SO_4 + 1M MgSO_4$, LM: $2.0 \times 10^{-2} M$ dibenzo-18-crown-6 + $0.1 M CV^+ \cdot TPhB^-$, W2: $2 M MgSO_4$.

測定条件 (曲線 1'、2' および 3'); W1: $1M MgSO_4$, LM: $2.0 \times 10^{-2} M$ dibenzo-18-crown-6 + $0.1 M CV^+ \cdot TPhB^-$, W2: $2 M MgSO_4$.

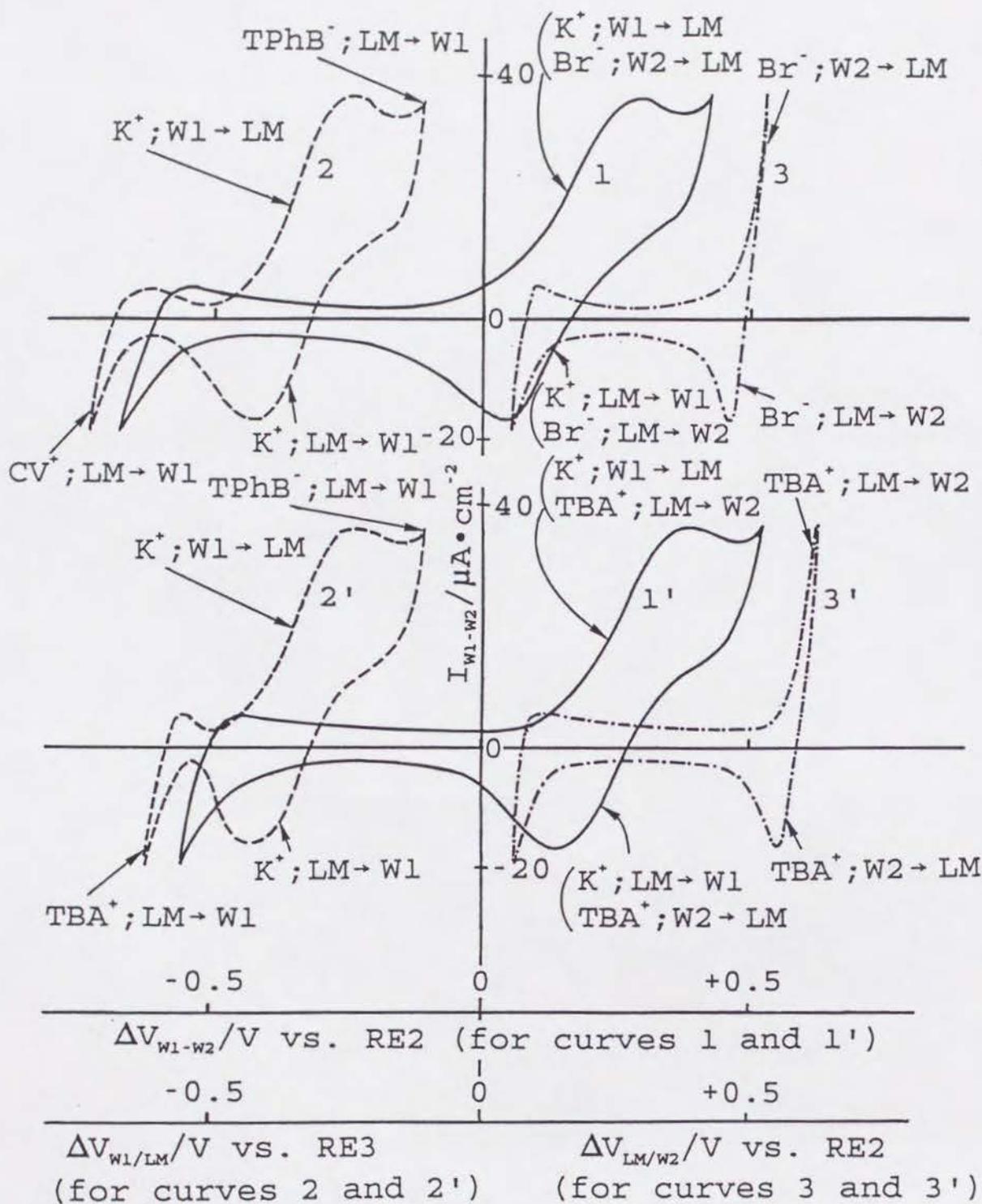


図3-1-2 ニトロベンゼン液膜 (LM) を介したイオン移動ボルタモグラム (曲線 1、曲線 1') と W1/LM 界面および LM/W2 界面でのイオン移動ボルタモグラム (曲線 2、曲線 2' および曲線 3、曲線 3')

測定条件 (曲線 1、2 および 3); W1: 2.5×10^{-4} M K_2SO_4 + 1M $MgSO_4$, LM: 2.0×10^{-2} M dibenzo-18-crown-6 + 0.1 M $CV^+ \cdot TPhB^-$, W2: 2 M $MgSO_4$ + 0.1 M $MgBr_2$.

測定条件 (曲線 1'、2' および 3'); W1: 1M $MgSO_4$, LM: 2.0×10^{-2} M dibenzo-18-crown-6 + 0.1 M $TBA^+ \cdot TPhB^-$, W2: 2 M $MgSO_4$.

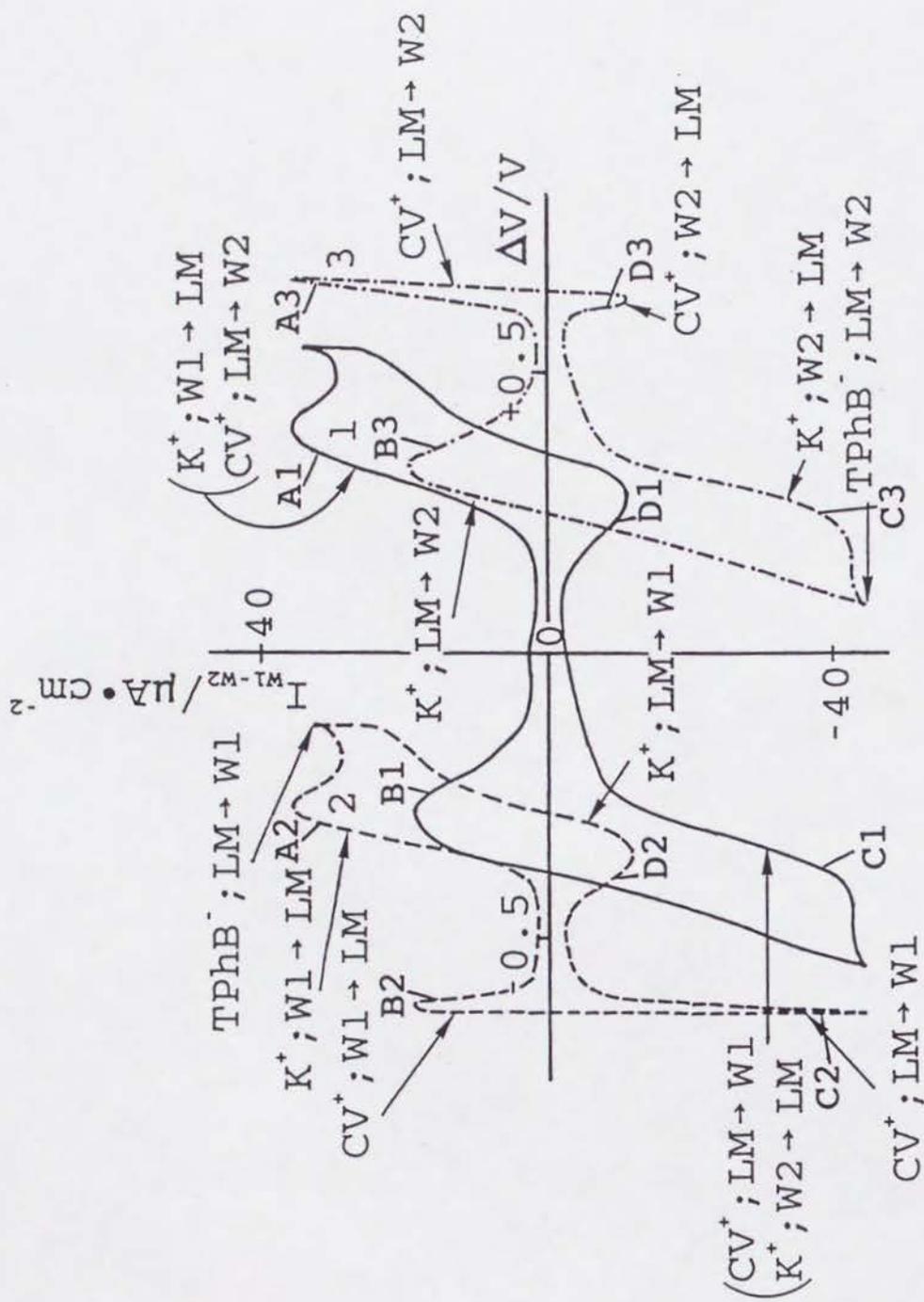


図3-1-3 ニトロベンゼン液膜 (LM) を介したイオン移動ボルタモグラム (曲線 1) と W1/LM 界面および LM/W2 界面でのイオン移動ボルタモグラム (曲線 2 および曲線 3)

測定条件; W1: $2.5 \times 10^{-4} M K_2SO_4 + 1M MgSO_4$, LM: $2.0 \times 10^{-2} M$ dibenzo-18-crown-6 + $0.1 M$

$CV^+ \cdot TPPhB^-$, W2: $2.5 \times 10^{-4} M K_2SO_4 + 2 M MgSO_4$

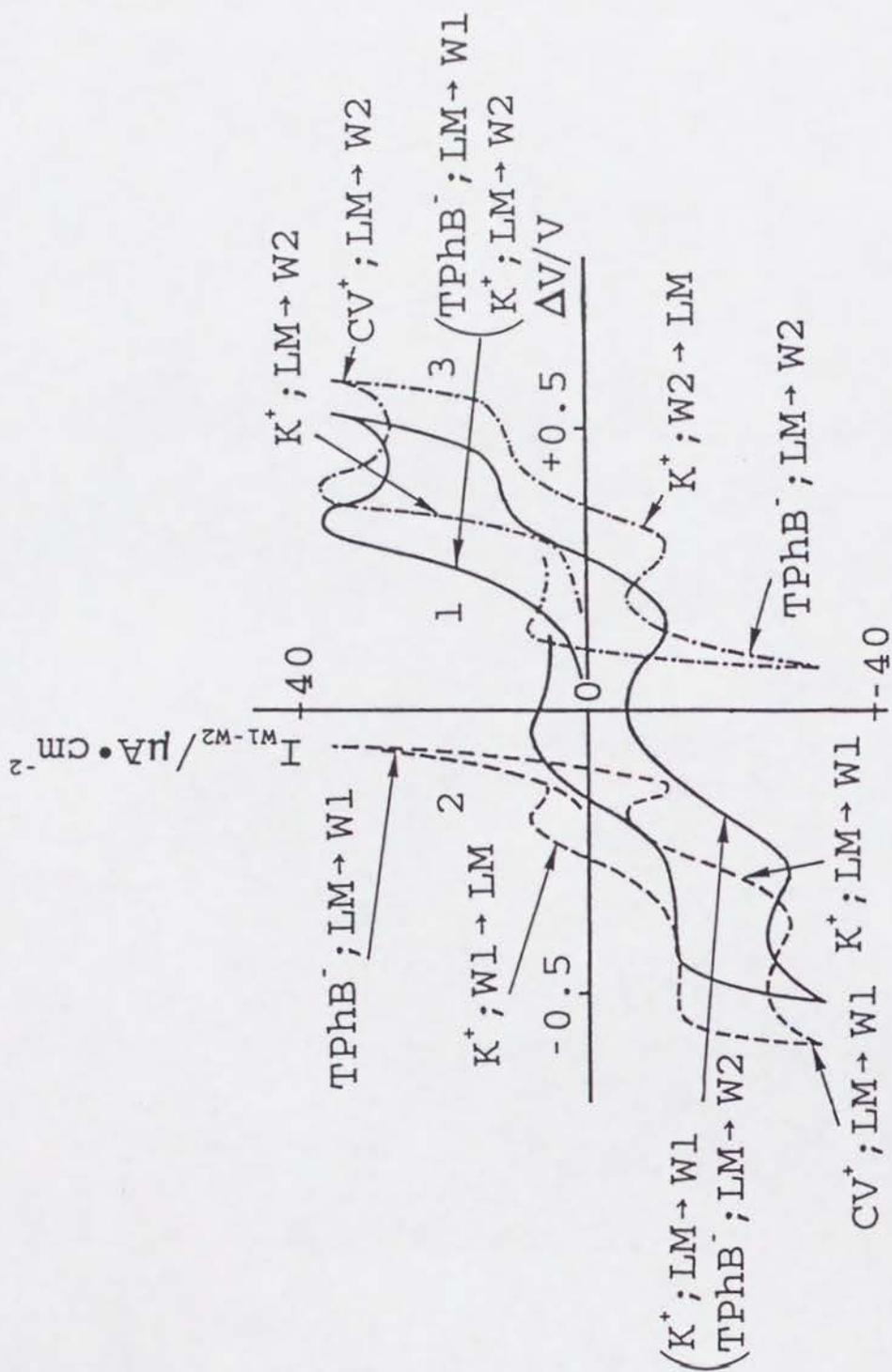


図3-14 ニトロベンゼン液膜 (LM) を介したイオン移動ポルタモグラム (曲線 1) と W1/LM 界面および LM/W2 界面でのイオン移動ポルタモグラム (曲線 2 および曲線 3)

測定条件; W1: $1M MgSO_4$, LM: $5.0 \times 10^{-4} M K^+ \cdot TPPh^- + 2.0 \times 10^{-2} M$ dibenzo-18-crown-6 + $0.1 M$

$CV^+ \cdot TPPh^-$, W2: $2 M MgSO_4$

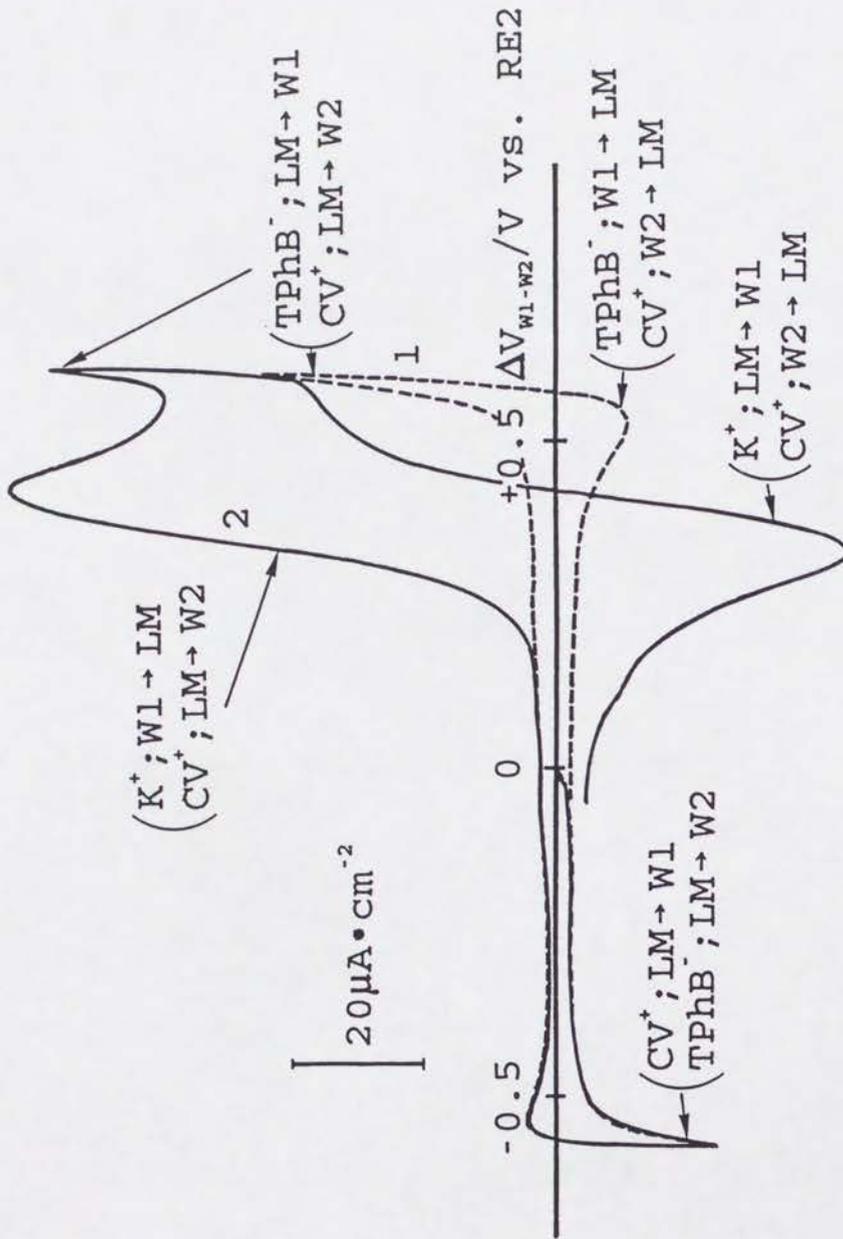


図 3-1-5 ニトロベンゼン溶液含浸テフロン膜 (Teflon-LM) を介したイオン移動ボルタモグラム (曲線 1、曲線 2)

測定条件 (曲線 1); W1: 2.5×10^{-4} M K_2SO_4 + 1M $MgSO_4$, Teflon-LM: 2.0×10^{-2} M dibenzo-18-crown-6 + 0.1 M $CV^+ \cdot TPhB^-$, W2: 2 M $MgSO_4$.

測定条件 (曲線 2); W1: 1M $MgSO_4$, Teflon-LM: 2.0×10^{-2} M dibenzo-18-crown-6 + 0.1 M $CV^+ \cdot TPhB^-$, W2: 2 M $MgSO_4$.

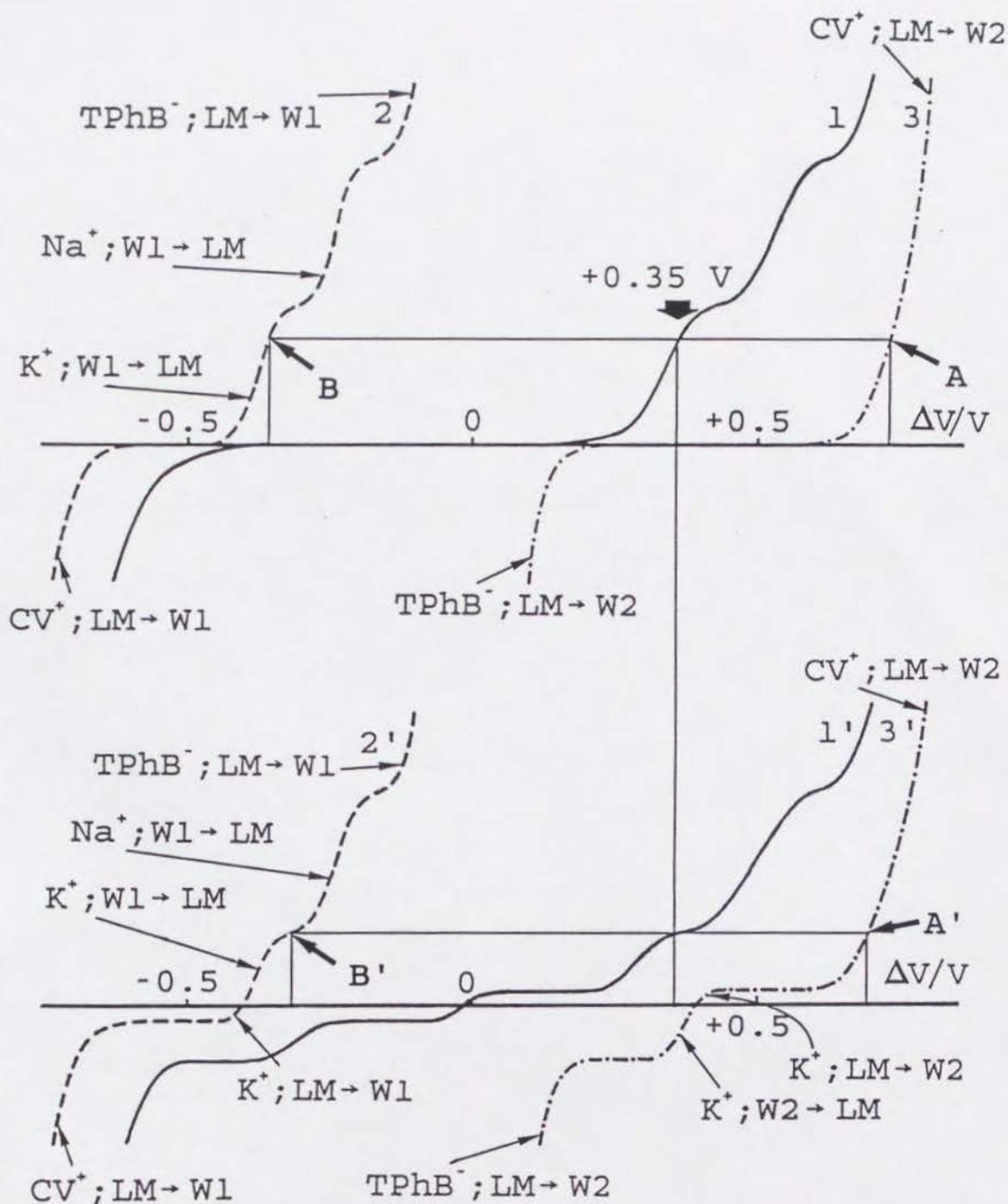


図3-1-6 ニトロベンゼン液膜 (LM) を介した模式的なイオン移動ポルタモグラム (曲線 1、曲線 1') と W1/LM 界面および LM/W2 界面での模式的なイオン移動ポルタモグラム (曲線 2、曲線 2' および曲線 3、曲線 3')

条件 (曲線 1、2 および 3); W1: 2.5×10^{-4} M K_2SO_4 + 2.5×10^{-4} M Na_2SO_4 + 1M $MgSO_4$, LM: 2.0×10^{-2} M dibenzo-18-crown-6 + 0.1 M $CV^+ \cdot TPPhB^-$, W2: 1M $MgSO_4$

条件 (曲線 1'、2' および 3'); W1: 1.25×10^{-4} M K_2SO_4 + 2.5×10^{-4} M Na_2SO_4 + 1M $MgSO_4$, LM: 5.0×10^{-4} M $K^+ \cdot TPPhB^-$ + 2.0×10^{-2} M dibenzo-18-crown-6 + 0.1 M $CV^+ \cdot TPPhB^-$, W2: 1.0×10^{-4} M K_2SO_4 + 1M $MgSO_4$

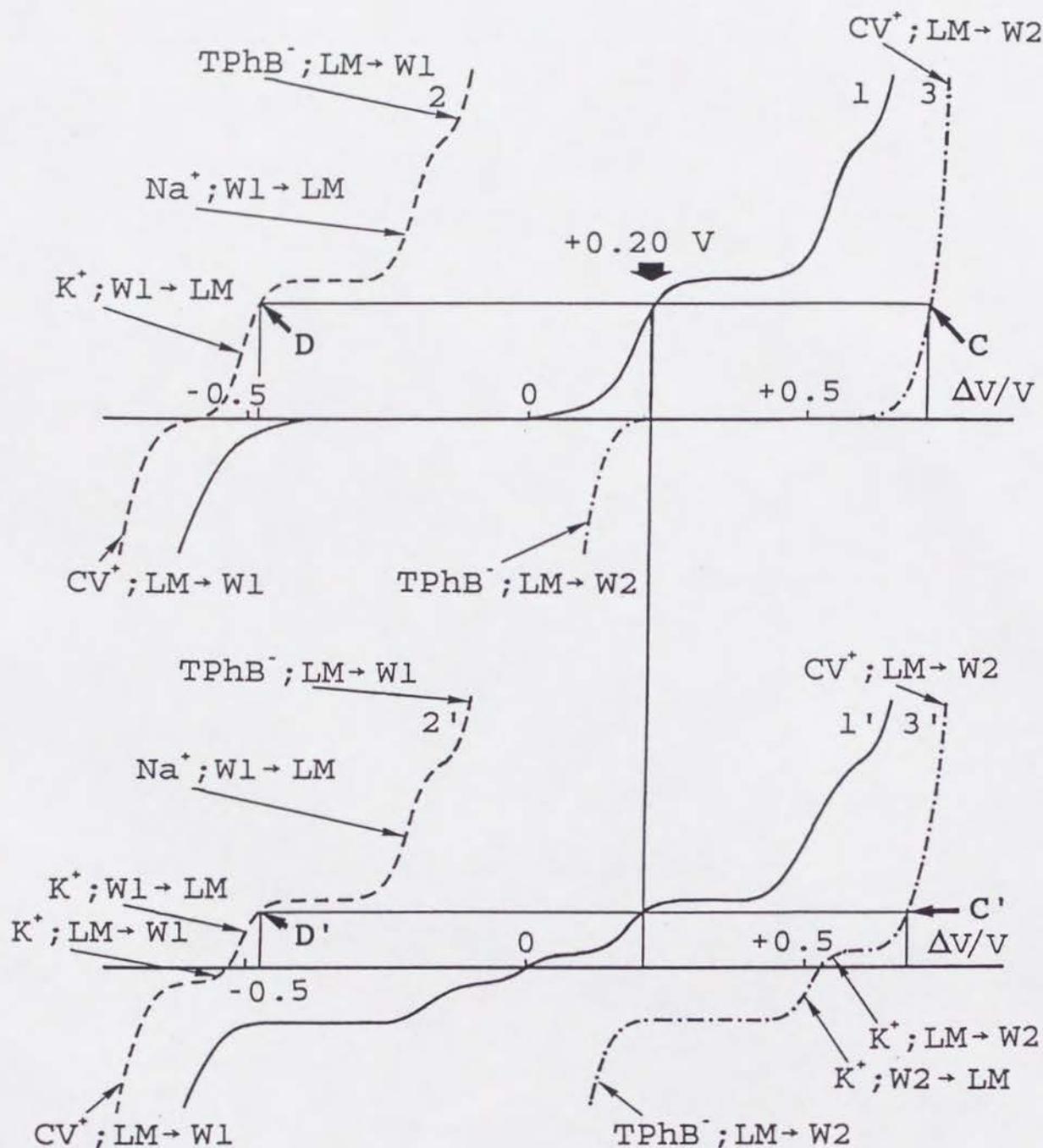


図 3-1-7 ニトロベンゼン液膜 (LM) を介した模式的なイオン移動ボルタモグラム (曲線 1、曲線 1') と W1/LM 界面および LM/W2 界面での模式的なイオン移動ボルタモグラムの模式図 (曲線 2、曲線 2' および曲線 3、曲線 3')

条件 (曲線 1、2 および 3); W1: 2.5×10^{-4} M K_2SO_4 + 2.5×10^{-4} M Na_2SO_4 + 1M $MgSO_4$, LM: 2.0×10^{-2} M valinomycin + 0.1 M $CV^+ \cdot TPhB^-$, W2: 1M $MgSO_4$

条件 (曲線 1'、2' および 3'); W1: 1.25×10^{-4} M K_2SO_4 + 2.5×10^{-4} M Na_2SO_4 + 1M $MgSO_4$, LM: 5.0×10^{-4} M $K^+ \cdot TPhB^-$ + 2.0×10^{-2} M valinomycin + 0.1 M $CV^+ \cdot TPhB^-$, W2: 1.0×10^{-4} M K_2SO_4 + 1M $MgSO_4$

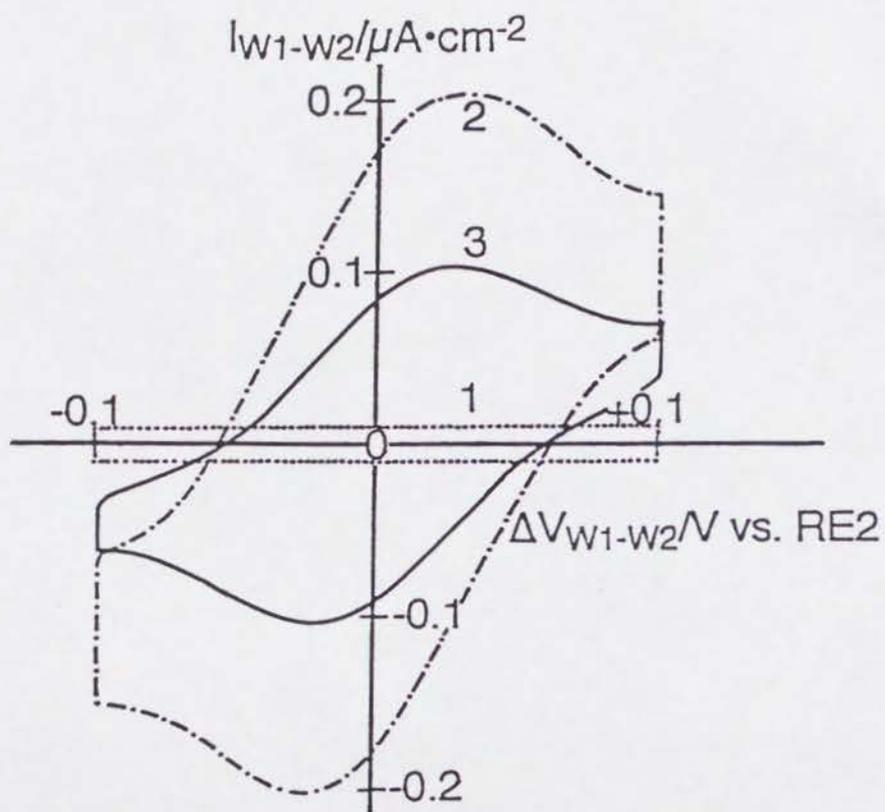


図 3-1-8 脂質二分子膜を介したイオン移動ポルタモグラム

測定条件 (曲線 1); W1: 0.1M MgSO₄, W2: 0.1 M MgSO₄.

測定条件 (曲線 2); W1: 5 x 10⁻⁷ M Mg²⁺•(DPA⁻)₂ + 0.1M MgSO₄, W2: 0.1 M MgSO₄.

測定条件 (曲線 3); W1: 5 x 10⁻⁷ M Mg²⁺•(TPbB⁻)₂ + 0.1M MgSO₄, W2: 0.1 M MgSO₄.

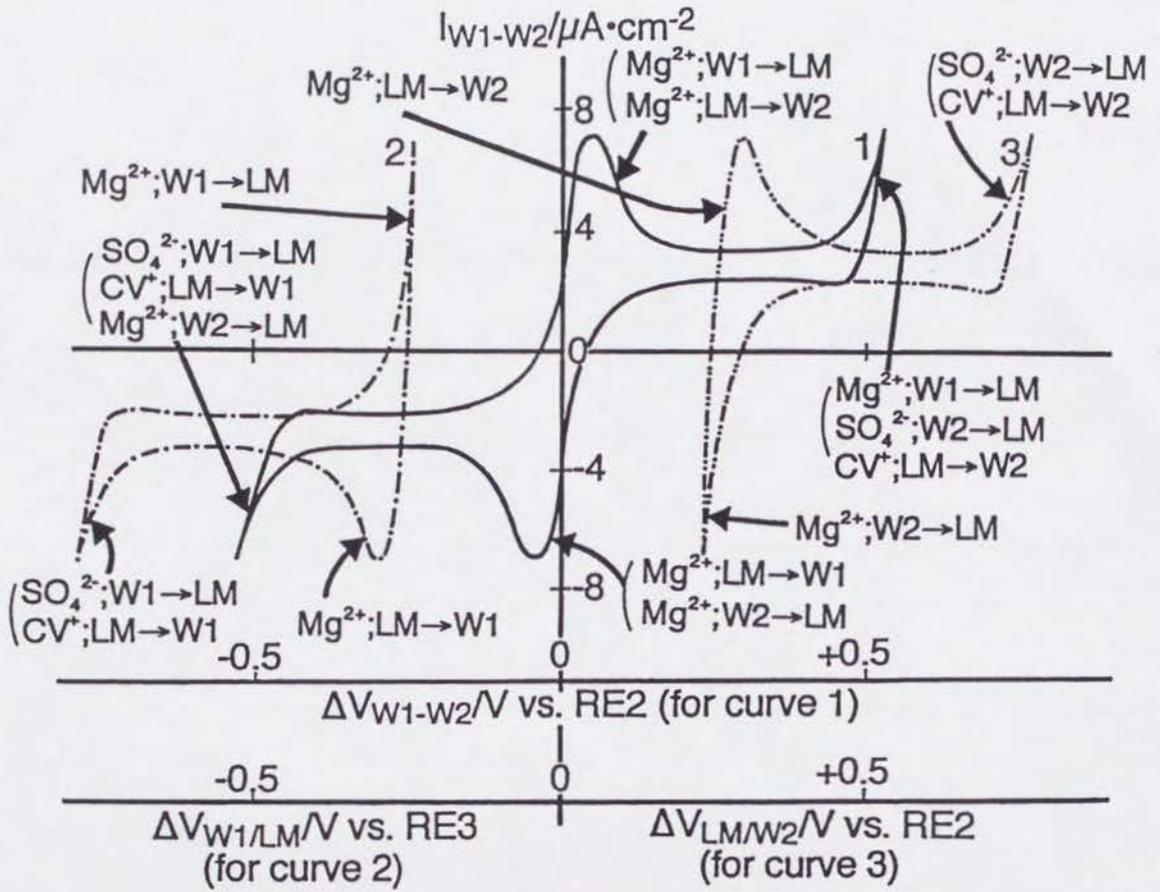


図 3-1-9 ニトロベンゼン液膜 (LM) を介したイオン移動ボルタモグラム (曲線 1) と W1/LM 界面および LM/W2 界面でのイオン移動ボルタモグラム (曲線 2 および曲線 3)

測定条件; W1: $5 \times 10^{-7} M Mg^{2+} \cdot (DPA^-)_2 + 0.1M MgSO_4$, LM: $5.0 \times 10^{-4} M Mg^{2+} \cdot (DPA^-)_2 + 10^{-3} M$

BDPPE + $0.1 M CV^+ \cdot TPb^-$, W2: $0.1 M MgSO_4$.

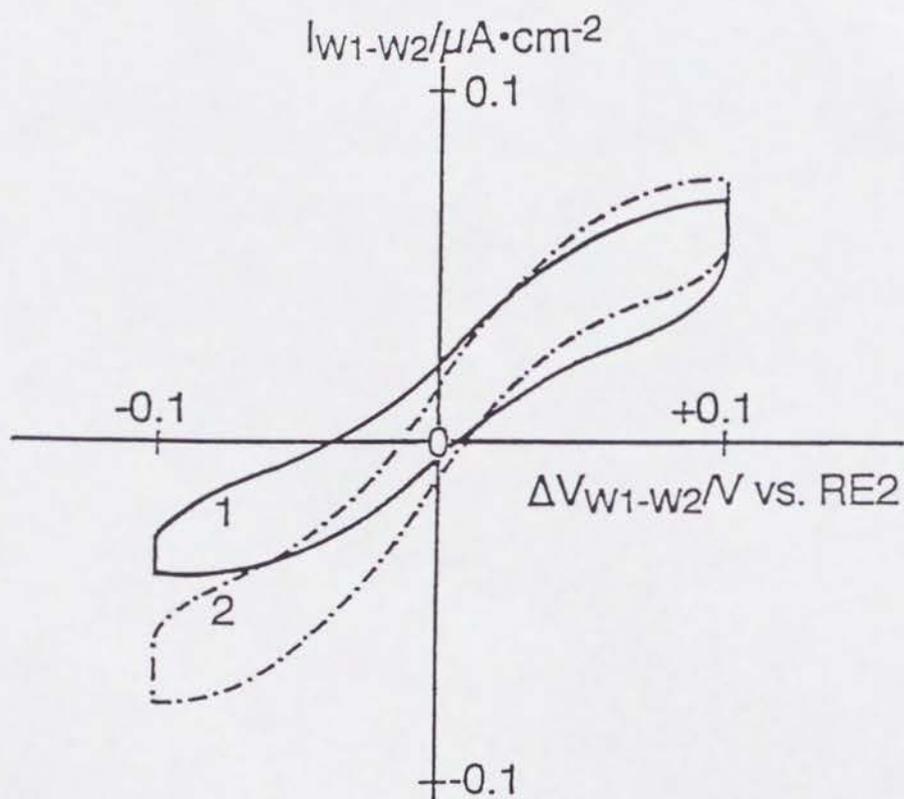


図 3-2-1 脂質二分子膜を介したイオン移動ポルタモグラム

測定条件 (曲線 1); W1: $5 \times 10^{-5} \text{ M (TPenA}^+)_2 \cdot \text{SO}_4 + 0.1 \text{ M MgSO}_4$, W2: 0.1 M MgSO_4 .

測定条件 (曲線 2); W1: $5 \times 10^{-5} \text{ M (TPenA}^+)_2 \cdot \text{SO}_4 + 0.1 \text{ M MgSO}_4$, W2: $5 \times 10^{-5} \text{ M (TPenA}^+)_2 \cdot \text{SO}_4 + 0.1 \text{ M MgSO}_4$.

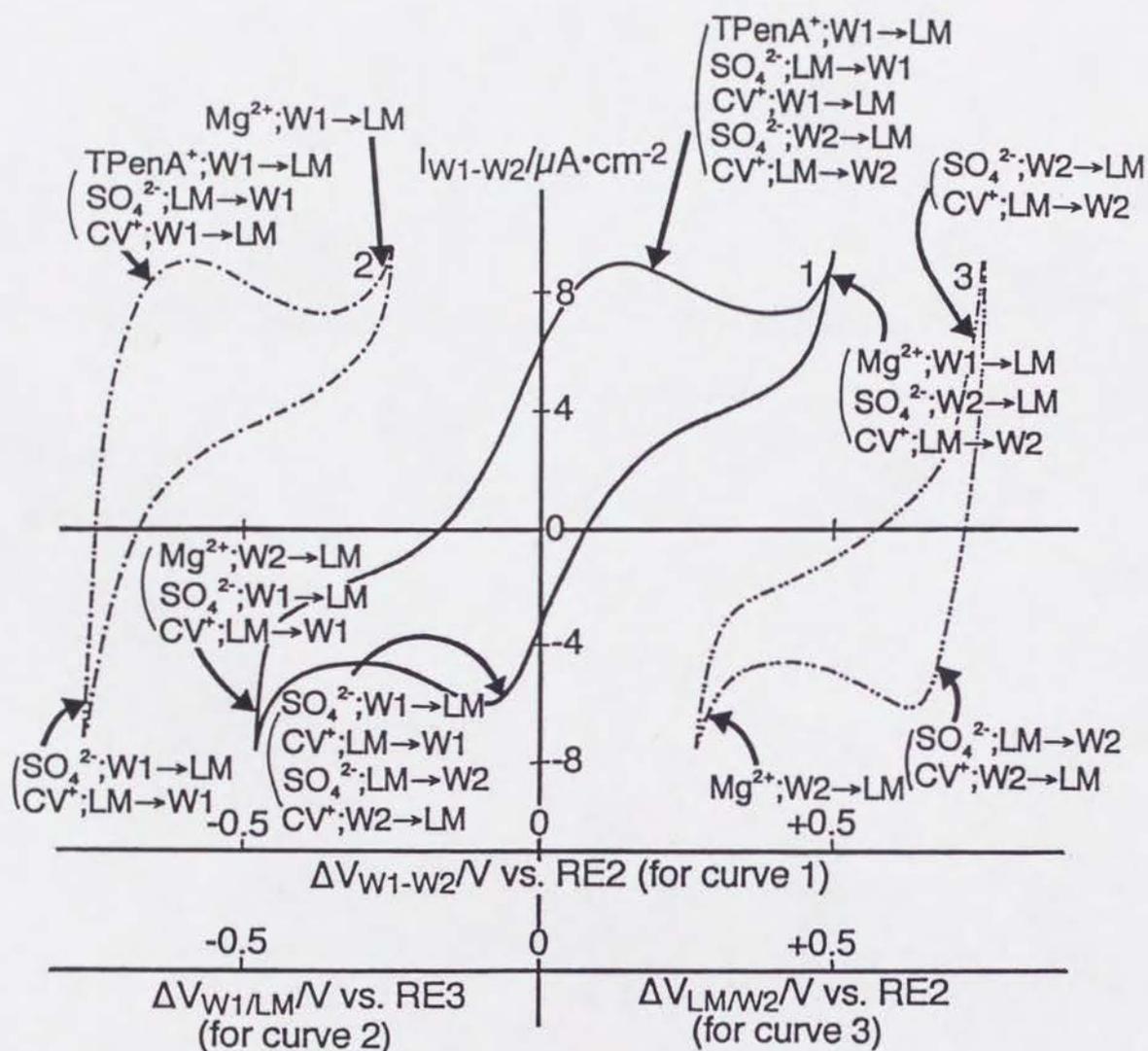


図 3-2-2 ニトロベンゼン液膜 (LM) を介したイオン移動ボルタモグラム (曲線 1) と W1/LM 界面および LM/W2 界面でのイオン移動ボルタモグラム (曲線 2 および曲線 3)

測定条件: W1: $5 \times 10^{-5} M$ (TPenA⁺)₂•SO₄ + 0.1M MgSO₄, LM: $5.0 \times 10^{-5} M$ (TPenA⁺)₂•SO₄ + $10^{-3} M$

BDPPE + 0.1 M CV⁺•TPhB⁻, W2: 0.1 M MgSO₄.

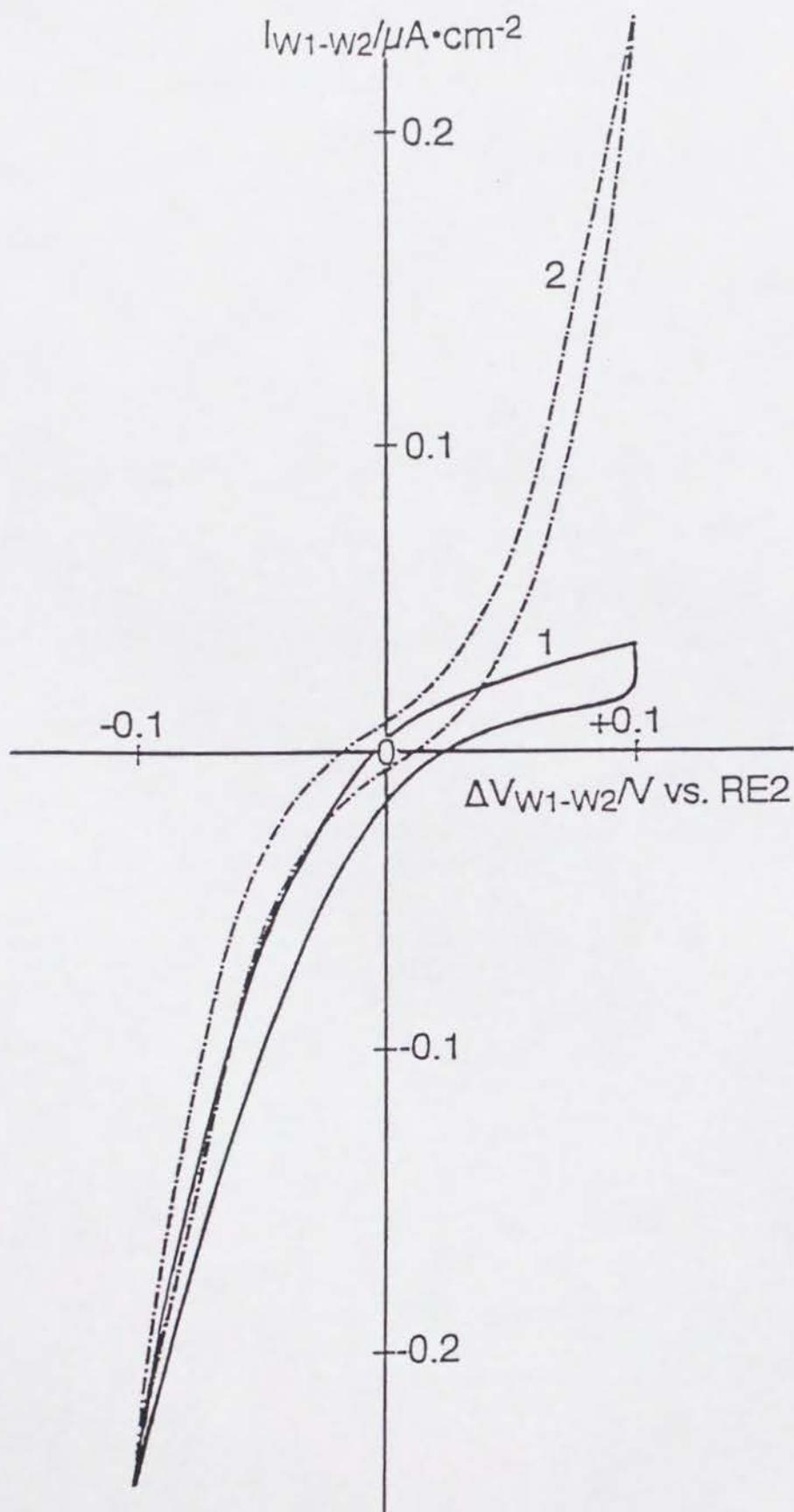


図 3-2-3 脂質二分子膜を介したイオン移動ポルタモグラム

測定条件 (曲線 1); W1: $5 \times 10^{-4} \text{ M Mg}^{2+} \cdot (\text{Pic}^-)_2 + 0.1 \text{ M MgSO}_4$, W2: 0.1 M MgSO_4 .

測定条件 (曲線 2); W1: $5 \times 10^{-4} \text{ M Mg}^{2+} \cdot (\text{Pic}^-)_2 + 0.1 \text{ M MgSO}_4$, W2: $5 \times 10^{-4} \text{ M Mg}^{2+} \cdot (\text{Pic}^-)_2 + 0.1 \text{ M MgSO}_4$.

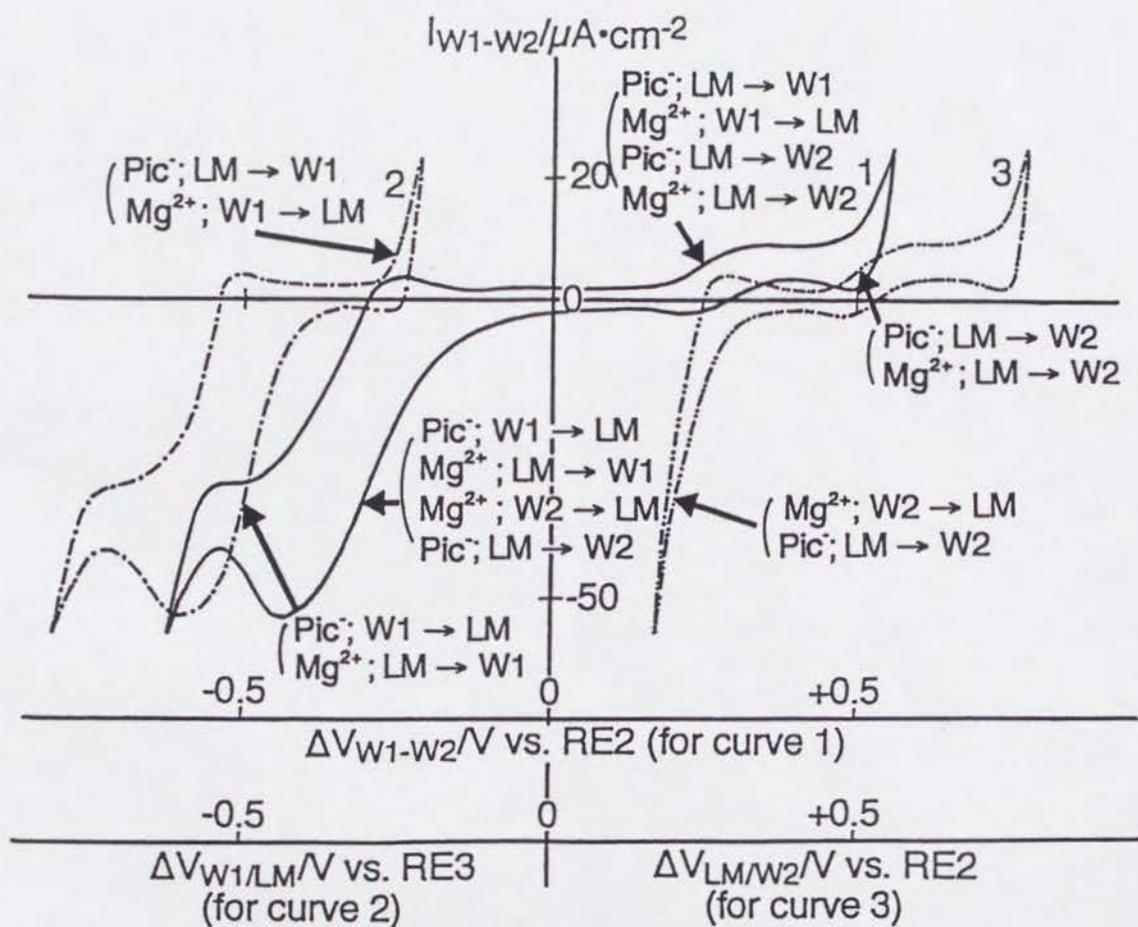


図3-2.4 ニトロベンゼン液膜 (LM) を介したイオン移動ボルタモグラム (曲線 1) と W1/LM 界面および LM/W2 界面でのイオン移動ボルタモグラム (曲線 2 および曲線 3)

測定条件; W1: $5 \times 10^{-4} M Mg^{2+} \cdot (Pic^-)_2 + 0.1 M MgSO_4$, LM: $5.0 \times 10^{-5} M Mg^{2+} \cdot (Pic^-)_2$

+ $10^{-3} M BDPPE + 0.1 M CV^+ \cdot TPbB^-$, W2: $0.1 M MgSO_4$.