

氏 名	吉 田 裕 美
学位(専攻分野)	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	理 博 第 2004 号
学位授与の日付	平成 10 年 11 月 24 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	理 学 研 究 科 化 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	Electrochemical understanding of distribution of ions at aqueous/organic or aqueous/membrane interfaces and membrane potential (イオンの液液、液膜分配および膜電位の基礎電気化学的理解) (主査) 論文調査委員 教授 松井正和 教授 新庄輝也 教授 中原 勝

論 文 内 容 の 要 旨

イオン対抽出法は金属イオンや有機イオンの工業的な分離・精製に多用され、イオン選択性電極 (ISE) 電位測定法は医療、環境などの幅広い分野での簡易分析に活用されている。これらの実用上極めて重要な分離・分析法は、何れもイオンの水相/有機相間分配を基礎としている。したがって、イオン抽出機構や膜電位発生機構の定量的理解には、目的イオンおよび共存イオンの界面での分配特性の正確な把握とその複合についての物理化学的考察が不可欠であるが、このような視点からの実験的・理論的研究は極めて不十分で、実測された分配比や膜電位を忠実に再現する理論は提案されていなかった。本申請論文で申請者は、目的イオンおよび共存イオンの水相/有機相間分配に係わる素反応を個別に考察するとともに、それらを基礎電気化学の見地から総合して、イオン対抽出法で得られる目的イオンの分配比およびISE電位を表す理論式を導き、それを実験的に証明している。以下にそれらの概要を記す。

(1) イオン対抽出分配比の基礎電気化学概念に基づく評価

イオン対抽出法は、水相中の目的イオンを対イオンとともに有機相へ抽出する手法である。従来、同抽出の機構は、①水相中で目的イオンと対イオンとが電気的に中性なイオン対を生成し、②イオン対が水相から有機相に分配すると考えられてきた (機構 a)。申請者は、この機構は、電解質溶液論の常識に反して誘電率の高い水相でのイオン対生成を仮定していること、また、水溶液中に殆ど存在しないイオン対の水相/有機相間移動自由エネルギーは実験的に見積り得ず、したがって、この機構の実験的検証は不可能であるなどの点を指摘し、次のような新しい機構 (機構 b) を仮定し、イオン対抽出分配比に関する理論式を提案している。機構 b では、①水相中の目的イオンと対イオンが電気的中性則を保ちながらそれぞれのイオン移動自由エネルギーに応じて個別に有機相に分配し、②有機相中で一部がイオン対を生成するとしている。誘導された理論式では、イオン対抽出分配比を目的イオンと対イオンの標準イオン移動自由エネルギー、有機相中でのイオン対生成定数、錯生成定数、水相中でのイオン対生成定数を用いて表現している。この理論式の証明は、テトラブチルアンモニウムイオンの錯生成剤を含まない 1, 2-ジクロロエタン (DCE) への抽出、 Na^+ の錯生成剤を含む DCE への抽出などによって行なっている。一方、液液界面イオン移動ボルタンメトリーや電気伝導度測定で決定した標準イオン移動自由エネルギー、イオン対生成定数、錯生成定数を代入して分配比を予測しているが、それは実測の分配比とはよく一致したので、機構 b の仮定とそれから得られた理論式は妥当であると考えられる。

(2) 液膜型イオン選択性電極での電位、選択性のボルタンメトリーの解釈

液膜型ISE法では、液膜 (有機相) を介した内部溶液 (水相) と試料溶液 (水相) 間で測定される平衡膜電位によって、試料溶液中の目的イオン濃度を定量する。従来、このISEでの電位およびイオン選択性は、Nicolsky-Eisenman式 (N-E式) と呼ばれる経験式に基づいて評価されてきた。しかし、実測のISE応答は必ずしもN-E式に従わないため、N-E式の再検討および選択性評価法の確立が重要課題となっていた。申請者は、ISE電位は、膜系に存在する試料溶液/膜界面電位差、内

部溶液／膜界面電位差の和であり、界面電位差は「界面でのイオンの水相から膜への移動速度とイオンの膜から水相への移動速度が等しいときの電位差」であると考え、イオン移動速度を表すイオン移動ボルタモグラム式を組合わせて、ISE電位および選択性に関する理論式を誘導した。この理論式は、目的イオンおよび共存（妨害）イオンの標準イオン移動自由エネルギー、膜中での錯生成定数、膜中でのイオン対生成定数、膜中でのイオンの拡散定数、各相中のイオン濃度の関数である。同理論式は、N-E式では説明できなかったISE応答をもよく再現するのみならず、従来便宜的に用いられてきた選択係数の物理化学的意味および限界も明らかにしている。一方、申請者は、ISEでの選択性とイオン対抽出でのそれとを定量的に関係付け、それらの相互利用の道も拓いている。

論文審査の結果の要旨

イオン対抽出法および液膜型イオン選択性電極（ISE）電位測定法は、何れもイオンの水相／有機相間分配を基礎とする実用上極めて重要な分離・分析法である。これらの分離・分析法を実用に供するあるいは新しい抽出法やISEを設計するにあたって、イオン対抽出機構や膜電位発生機構の理論的理解は不可欠である。しかし、従来の理論的研究の成果では、実測された分配比や膜電位を定量的に再現するに至っていない。申請者は、目的イオンおよび共存イオンの水相／有機相間分配に係わる素反応を個別に考察するとともに、それらを近年開発された液液界面イオン移動ボルタンメトリー（VITIES）の概念に立脚して総合し、イオン対抽出分配比およびISE電位を表す理論式を導いている。また、両法に関する理論式を結合して、イオン対抽出分配比とISE電位の相関を定量的に明らかにしている。以下はそれらの概要である。

申請者は、従来採用されてきたイオン対抽出機構が、電解質溶液論の常識に反して、水溶液中に殆ど存在し得ないイオン対の水相から有機相への移動を仮定しているのを、この機構の実験的検証は不可能であることを指摘し、次のような新しい機構を提案している。すなわち、水相中の目的イオンと対イオンが電気的中性則を保ちながらそれぞれのイオン移動自由エネルギーに応じて個別に有機相に分配し、有機相中で一部がイオン対を生成するとしている。申請者はまた、この機構の下に、イオン対抽出分配比を目的イオンと対イオンの界面標準イオン移動自由エネルギー、イオン対生成定数、錯生成定数を用いて表現する理論式を誘導している。この理論式によって計算された抽出分配比は、実測の分配比と極めて良く一致している。したがって、本研究は、イオン対抽出機構の再考を促すものであり、世に先駆けて定量的な抽出分配比の予測を可能にしたものといえる。

次に申請者は、前述の研究を2つの水相／有機相界面の存在する液膜系に拡張し、液膜型ISEでの電位や選択性の理論的・実験的解明を行っている。液膜型ISE法では、有機液膜を介した内部水溶液と試料水溶液の間に生じる平衡膜電位を測定し、試料液中の目的イオン濃度を定量する。従来、このISEでの電位および選択性は、Nicolson-Eisenman式（N-E式）と呼ばれる簡単な経験式によって評価されてきた。しかし、実測のISE応答はN-E式で予測されるものとはしばしば異なり、簡単な式では表現できないことも指摘されていた。申請者は、ISE電位は膜系に存在する試料液／膜界面電位差、内部液／膜界面電位差の和であり、各々の界面電位差は、界面でのイオンの水相から膜への移動速度と膜から水相への移動速度が等しいときに決定されたと考えた。また、イオン移動速度を表すイオン移動ボルタモグラム式を組合わせて、目的イオンおよび共存（妨害）イオンの濃度、標準イオン移動自由エネルギー、錯生成定数、イオン対生成定数、拡散定数を用いてISE電位および選択性を表現する理論式を導いた。提案された理論式は、N-E式では説明できなかったISE応答をもよく再現するのみならず、選択係数の物理化学的意味および評価基準も明らかにしている。一方、申請者は、ISEでの選択性とイオン対抽出での選択性とを定量的に関係付けることにも成功している。この研究の成果は、正確なISE電位や選択性の決定あるいは高選択性ISEの設計に重要な指針を与え、イオン対抽出およびISEでの選択係数の相互利用を可能にした点で高く評価できる。

以上のように申請者は、分離・分析化学において極めて重要な手法であるイオン対抽出法とISE電位測定法に関する基礎理論を提案して、これらの手法の改良と応用に大きく貢献しており、本研究の当該分野に対する寄与は甚大であると評価される。よって、本申請論文は博士（理学）の学位論文として十分な価値を有するものと認める。なお、本論文および参考文献に記載されている研究業績を中心として、これに関連した研究分野について口頭試問をした結果、合格と認めた。