

氏 名	原 博 一 はら ひろ かず
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	理 博 第 679 号
学位授与の日付	昭 和 56 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 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	陰イオン選択性電極の選択性の向上に関する研究

論文調査委員 (主 査) 教 授 藤永太一郎 教 授 大 杉 治 郎 教 授 波多野博行

論 文 内 容 の 要 旨

イオン選択性電極のうち液携型と呼ばれる電極では表面に有機溶媒の膜があり、その中に目的イオンが陰イオンである場合はそのイオンと高分子陽イオンとからなるイオン対を溶解したような構造になっている。高分子陽イオンは有機溶媒に捕捉されているから目的陰イオンのみが膜を通じて移動することができ、従って膜の内外において目的イオンの濃淡があるとその活量比の対数に比例する膜電位差が生じる。従ってこのような液膜型イオン選択性電極を用いると、極めて広範囲の各種イオンの電位差分析が可能になるので近年その進歩が著しい。

さて一般にこの膜電位は Nicolsky-Eisenman によって次式で与えられている。

$$E = E^0 + \frac{2.303 RT}{z_i F} \log(a_i + \sum_j K_{ij}^{pot} a_j^{z_i/z_j})$$

この式で a は活量、 z は電荷であり、 E^0 , R , T , F は夫々標準電位、気体定数、絶対温度、ファラデー一定数である。なお K_{ij}^{pot} は選択係数と呼ばれ、目的イオン i に対する妨害イオン j の影響の度合を示す値となる。液膜型イオン電極は広範なイオンについて製作が可能である反面、選択性は不十分であることが多かった。特に陰イオン用電極の場合選択性が劣っていた。

申請者は、陰イオン選択性電極における選択性に及ぼす水素結合供与体の効果を検討し、その結果として p-tert-オクチルフェノール (ptOP と略記) が優れた選択性の向上効果を有していることを明らかにしたものである。研究ではまず目的陰イオンとして p-トルエンスルホン酸イオン (pTS⁻ と略記) を選んでいるが ptOP 無添加の場合、過塩素酸イオンの $\log K_{ij}^{pot}$ が +2.3 という大きな値であるのが添加によって -0.6 まで低下するのを始め、チオシアン酸、ナフタレンスルホン酸など検討した殆どどの妨害陰イオンについて選択係数の著しい低下がみられた。

この理由を明らかにするため、電気伝導法により膜中におけるイオンおよびイオン対の移動度およびイオン対の解離定数を求め、Eisenman の膜電位式により検討した結果、この選択係数の変化は主としてイオン交換平衡定数の変化に基づくものであり、この変化はまた有機相中における pTS⁻ と ptOP との水

素結合の生成に基づくことを赤外吸収スペクトルの測定により明らかにしている。

上記のような基礎的研究の結果に基づいて、安息香酸イオン選択性電極を検討し、ptOP 添加の効果が更に有効であって大きな選択性の向上がみられることを見出している。また各種の脂肪族モノカルボン酸イオンの間では pK_a の値と $\Delta \log K^{pot}$ の値とが良好な直線性を示すことからアニオンの水素結合受容性が選択性の変化に大きな役割を果たすものとしている。

またこの ptOP 添加効果の応用として、ドデシル硫酸イオン電極を作製し、この電極が無機陰イオンの妨害を受けない界面活性剤の指示電極であることを示した。同様に ptOP 添加によって亜硝酸イオン電極の選択性が向上することを利用し、オクタデカノールを基体とする固定溶媒膜型電極を作製し、硝酸と亜硝酸の示差定量法を開発している。その結果、 $10^{-3}M$ ないし $10^{-4}M$ の間の両イオン混合試料について相対標準偏差15%以内で同時定量が可能であると述べている。

論文審査の結果の要旨

イオン選択性電極は近年著しい発展をしているが水素イオンに対するガラス電極を除けば一般に選択性は高くはないといってよい。とりわけイオン対を含む有機相を感応膜とする液膜型イオン電極は原理的にはすべてのイオンを目的イオンとすることができる優れた特質をもっている半面個々のイオンに対する選択性は不十分であることが多い。

特に陰イオン選択性電極の場合には、従来その選択性が主として液膜溶媒によって定まるとされていたためニュートラルキャリアを用いる金属陽イオン選択性電極のように優れた選択性を示す電極の開発は看過されていたといえることができる。

申請者は界面活性剤を選択的に分析する目的をもって研究を行い、その過程において陰イオンの選択性を飛躍的に向上させる方法を見出したものである。

先ず主論文第一部では目的イオンとして p-トルエンスルホン酸イオン (pTS^- と略記) を選び、この電極の選択係数 K^{pot} に及ぼす各種水素結合供与体の効果を検討し、その結果として p-tert-オクチルフェノール (ptOP と略記) が著効をもっている事を見出した。例えばこの電極に最も大きな妨害をする過塩素酸の $\log K^{pot}$ の値を +2.3 から -0.6 まで低下させるほかほとんどすべての共存陰イオンの妨害を減少させる効果をもっていることを明らかにした。なおその際目的妨害イオン及びそのイオン対の有機溶媒中での移動度、解離定数を測定し、Eisenman の膜電位理論に基づいて計算した結果、この選択性の向上は目的イオンと妨害イオンの交換平衡定数が目的イオンに有利なように変化することによること、そしてその変化は有機溶媒中において pTS^- と ptOP との間の水素結合の生成に基づくことを赤外吸収スペクトルの測定により明らかにしている。

主論文第二部では pTS^- より水素結合受容性の大きい安息香酸イオンを目的イオンとして、これに対する ptOP の効果を検討したもので、予期通り pTS^- よりも更に大きな選択性の向上に成功している。なお各種の脂肪族カルボン酸の pK_a と ptOP 添加による選択係数の変化量 $\Delta \log K^{pot}$ の間に直線性が存在することを認め、目的イオンの水素結合受容性に比例して選択性の向上がみられる事を明らかにしている。

主論文第三部、第四部では ptOP による選択性の向上の応用研究を行っているが、先ず液膜型ドデシル

硫酸イオン電極を製作して、無機イオンの妨害をうけないで界面活性剤の分析を行う方法を確立し、ついでオクタデカノールを基体とする固体溶媒膜型亜硝酸イオン電極および硝酸イオン電極を製作しているが、その際 ptOP を添加することによる選択性の向上を利用して硝酸、亜硝酸両イオンの示差定量を可能にしている。

以上要するに、申請者 原 博一は陰イオン選択性電極の選択性を向上させる方法とその基礎理論を明らかにしたものであって、関連した分野に寄与するところが少なくない。よって本論文は理学博士の学位論文として価値があるものと認める。