

## 総合論文

## イオンの水相 | 有機相間分配平衡の電気化学的理解

吉田 裕美<sup>®\*</sup>, 木原 壯林\*Electrochemical understanding of the distribution equilibrium of ions  
at an aqueous|organic interface

Yumi YOSHIDA and Sorin KIHARA\*

\*Department of Chemistry, Kyoto Institute of Technology, Matsugasaki, Sakyo-ku, Kyoto 606-8585

(Received 29 August 2002, Accepted 3 October 2002)

The distribution process of an objective ion ( $i^{z+}$ ) with a counter ion ( $x^{z-}$ ) between water ( $W$ ) and an organic solution ( $O$ ) was assumed as that  $i^{z+}$  and  $x^{z-}$  transfer at the  $W|O$  interface individually, depending on their own standard Gibbs free energies ( $\Delta G_{tr}^0$ ) for the transfer from  $W$  to  $O$  and maintaining the electroneutrality of both phases. Also, theoretical equations were derived for the quantitative expression of the distribution ratios ( $D$ ) of  $i^{z+}$  in both the absence and presence of a special complexing neutral ligand ( $Y$ ) in  $O$ . The derived equations were composed of  $\Delta G_{tr}^0$  of  $i^{z+}$  and  $x^{z-}$ , ion pair formation constants ( $K_{ip}$ ) of  $i^{z+}$  with  $x^{z-}$  in  $W$  and  $O$ , the stability constant ( $K_{st}$ ) of the complex  $[(iY_p)^{z+}]$  in  $O$  and  $K_{ip}$  of  $(iY_p)^{z+}$  with  $x^{z-}$  in  $O$ . The  $D$  calculated using the derived equations and constants such as  $\Delta G_{tr}^0$ ,  $K_{ip}$  and  $K_{st}$ , which were determined with the aid of voltammetry for the transfer of the ion at the  $W|O$  interface and conductometry, agreed well with the  $D$  determined experimentally by ion pair extraction. This fact means that the distribution process assumed in the present work is reasonable. Based on a theoretical consideration of the distribution process mentioned above, a method to determine  $\Delta G_{tr}^0$  of highly hydrophilic metal ions, which could not be determined by previous methods, was proposed. The  $D$  and the selectivity in the distribution ( $\Gamma_{ij}$ ) at the  $W|O$  interface were connected quantitatively to the potential ( $E_{ISE}$ ) and selectivity coefficient ( $K_{ij}^{pot}$ ) at an ion selective electrode (ISE) of the liquid membrane type while taking into account that not only  $D$  and  $\Gamma_{ij}$ , but also  $E_{ISE}$  and  $K_{ij}^{pot}$  could be expressed by using  $\Delta G_{tr}^0$ ,  $K_{st}$  and  $K_{ip}$  when the ISE membrane was regarded as  $O$ .

**Keywords** : aqueous|organic solution interface; distribution equilibrium; Gibbs free energy for the ion transfer; ion pair extraction; ion selective electrode.

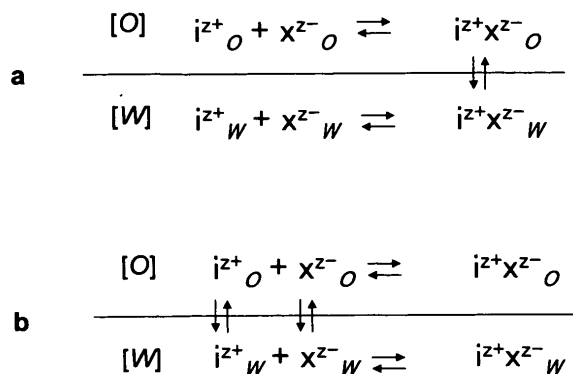
## 1 緒 言

水とそれと混ざり合わない有機相の界面でのイオンの分配は、溶媒抽出をはじめとするイオンの分離・濃縮に活用されるのみならず、有機相を生体膜の疎水部と見立てれば、生体内でのイオンの取り込みの理解にも有用な知見を与える。また、二つの水相 | 膜界面が存在する膜系でのイオンの分配は膜電位を左右し、イオンの膜分離やイオン選択性電極 (ISE) での電位発生の機構とも深くかかわる。

イオンの液液分配平衡の考え方には、次の二通りがあ

る。一つは、Fig. 1 機構 a で示すように、分配する化学種がイオン対であるとする考え方である。すなわち、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となり、② イオン対が水相から有機相に分配し、③ 有機相中で、分配したイオン対の一部が、イオンに解離するというものである。他方は、Fig. 1 機構 b で示すように、分配する化学種がイオンであるとする考え方である。すなわち、① 水相中の目的イオンと対イオンが、質量保存則と両相中での電気的中性則を保ちながら、それぞれの移動自由エネルギーに応じて個別に有機相へ移動し、② 有機相中で一部がイオン対を生成するというものである。機構 a は、イオン対抽出の分野で広範に採用され、数多くの教科

\* 京都工芸繊維大学大学院工芸科学研究科: 606-8585 京都府京都市左京区松ヶ崎

Fig. 1 Distribution processes of ions between *W* and *O*

書中で、機構 a に立脚したイオン対抽出平衡が論じられている<sup>1)~3)</sup>。一方、機構 b は、主として電解質溶液や電気化学の分野の研究者によって取り入れられ、この機構を基に、イオンの溶液化学的特性やイオンの分配によって生じる界面電位などが研究されている<sup>4)~9)</sup>。

これらの機構のいずれを採用しても、平衡論的には同じ分配比を得るが、どちらの機構を採用するかによって、イオンの液液分配に対する理解が以下のように異なる。第一に、機構 b を採用すると、イオンの分配平衡における目的イオンの分配比を目的イオンと対イオンの溶液化学的性質（水相あるいは有機相での溶媒和など）に容易に関連付け得ることである。例えば、機構 a ではイオン対の分配を仮定しているため、イオンの液液分配比を目的イオンと対イオンの個別の特性に関連付けることは難しい。このような視点から、Rais らは機構 b を採用して、イオン対生成が無視できる条件下で得たイオンの液液分配平衡定数を、目的イオンの寄与分と対イオンの寄与分に振り分け、それぞれのイオンの標準界面移動自由エネルギーを見積もっている<sup>9)</sup>。第二に、機構 b を念頭におけば、イオンの液液分配とイオンの液液界面移動電位との関係が明確になる。イオンが分配すれば、界面電位差が変化する。したがって、ISE の液膜と試料水溶液との界面での電位発生機構や、界面電位差を印加した液液界面でのイオンの電解分離条件などは、機構 b を仮定すると容易に考察できる。

イオンの液液分配の機構 b に基づく評価には、個々のイオンの移動自由エネルギーが必要である。近年進歩してきた液液界面イオン移動ボルタンメトリー（voltammetry for the ion transfer at the interface of two immiscible electrolyte solutions: VITIES）<sup>10)~12)</sup> は、この測定に最適の方法の一つである。

VITIES は、2 液の間に印加した電位差（界面電位差：界面イオン移動自由エネルギーに相当）を走査しながら、単イオンの界面移動を実現させ、電位差に応じて界面を横切る電流（界面イオン移動量に相当）を界面電位差の関数

として記録する手法であり、同法で得られる電位-電流曲線によれば、移動するイオンの同定と移動エネルギーの評価が容易にでき、移動速度に関する知見も得られる。

本研究では、機構 b を採用して、イオンの液液分配における分配比や ISE 電位を理論的に考察した。すなわち、目的イオン及び対イオンの標準界面移動自由エネルギーと錯生成定数を VITIES、イオン対生成定数を電気伝導度測定法によって決定し、これらの定数を用いて分配比を理論的に表現した。また、得られた研究成果を応用して、従来決定が困難であった親水性イオンの水相 | 有機相間標準移動自由エネルギーを決定した。一方、分配比に関する理論式と膜電位に関する理論式とを結合して、ISE の電位や選択性とイオンの液液分配比との関係を明らかにした。

## 2 理 論

### 2.1 標準イオン移動自由エネルギーと分配比との関係

目的イオン ( $i^+$ ) と対イオン ( $x^-$ ) が水相 (*W*) から同体積の有機相 (*O*) へ分配する場合について議論する。簡単のために、イオンはともに 1 価とする。*W* 中に加えた  $x^-$  の初期濃度 ( $C_x^0$ ) は  $i^+$  の初期濃度 ( $C_i^0$ ) の  $\alpha$  倍とする。

$$C_x^0 = \alpha C_i^0 \quad (1)$$

ここで、 $i^+$  と  $x^-$  は、それぞれ親水性対イオン  $A^-$ ,  $B^+$  との塩 ( $i^+A^-$ ,  $B^+x^-$ ) として *W* に加えたものとし、 $A^-$ ,  $B^+$  の *O* への分配は無視できるものとする。

Fig. 1 機構 b に示したように、分配平衡後、*O* に分配した  $i^+$  と  $x^-$  の一部はイオン対を生成すると考える。



$$K_{ipix,O} = C_{ix,O} / (C_{i,O}C_{x,O}\gamma_{i,O}\gamma_{x,O}) \quad (3)$$

もし、 $i^+$  と  $x^-$  が高濃度であれば、*W* 中でもイオン対が生成する。



$$K_{ipix,W} = C_{ix,W} / (C_{i,W}C_{x,W}\gamma_{i,W}\gamma_{x,W}) \quad (5)$$

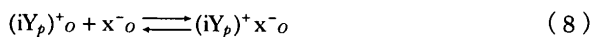
$K_p$  はイオン対生成定数、 $C$  はイオンの濃度、 $\gamma$  は活量係数を示し、下付きの *W* と *O* は水相、有機相に存在することを表す。

もし、*O* が  $C_i^0$  より過剰濃度の疎水性中性配位子 ( $Y$ ) を含むとすれば、*O* に分配した  $i^+$  は  $Y$  と 1 :  $p$  錯体  $\{(iY_p)^+\}$  を生成する。



$$K_{st,(iY)_p,O} = \gamma_{(iY)_p,O} C_{(iY)_p,O} / (\gamma_{i,O} C_{i,O} C_Y^0) \quad (7)$$

ここで,  $K_{st}$  は,  $(iY)_p^+$  の錯生成定数,  $C_Y^0$  は疎水性中性配位子の初期濃度である. また,  $(iY)_p^+$  の一部は,  $x^-$  とイオン対を生成するので,  $K_{st}$  が大きいとき, 式(2)の反応の代わりに式(8)の反応が生じる.



$$K_{ip,(iY)_p,x,O} = C_{(iY)_p,x,O} / (C_{(iY)_p,O} C_{x,O} \gamma_{(iY)_p,O} \gamma_{x,O}) \quad (9)$$

$i^+$  の分配比 ( $D_i$ ) は,  $O$  が  $Y$  を含まない場合には式(10)で,  $O$  が  $Y$  を含む場合には式(11)で定義される.

$$D_i = (C_{i,O} + C_{ix,O}) / (C_{i,W} + C_{ix,W}) \quad (10)$$

$$D_i = (C_{i,O} + C_{(iY)_p,O} + C_{(iY)_p,x,O}) / (C_{i,W} + C_{ix,W}) \quad (11)$$

ところで, 解離した  $i^+$  と  $x^-$  の分配によって生じる界面電位差 (ガルバニ電位差:  $E$ ) は, 次式で表現される<sup>11)</sup>.

$$E_i = E_i^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{\gamma_{i,O} C_{i,O}}{\gamma_{i,W} C_{i,W}} \quad (12)$$

$$E_x = E_x^0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{\gamma_{x,O} C_{x,O}}{\gamma_{x,W} C_{x,W}} \quad (13)$$

ここで,  $R$  は気体定数,  $T$  は絶対温度,  $F$  はファラデー定数である.  $E^0$  は標準ガルバニ電位差で, イオンの水和エネルギーと有機溶媒中での溶媒和エネルギーの差である標準イオン移動自由エネルギー ( $\Delta G_{tr}^0$ ) を電位で表したイオンに固有な値である. なお,  $E^0$  を  $O$  に対する  $W$  の電位と定義したときには,  $E^0$  は  $\Delta G_{tr}^0$  と式(14)の関係にある.

$$E^0 = \Delta G_{tr}^0 / zF \quad (14)$$

一つの界面で,  $i^+$  と  $x^-$  が同時に分配するとき, これらのイオンによって生じる  $E_i$  と  $E_x$  は, 分配平衡達成時には等しいと考えられる ( $E_i = E_x$ ). したがって, 式(12)~(14)を基に式(15)が得られる.

$$\ln \frac{\gamma_{i,O} \gamma_{x,O} C_{i,O} C_{x,O}}{\gamma_{i,W} \gamma_{x,W} C_{i,W} C_{x,W}} = -\frac{1}{RT} (\Delta G_{tr,i}^0 + \Delta G_{tr,x}^0) \quad (15)$$

一方, 質量保存則は式(16)又は(17)で表され,  $O$  中の電気的中性則は式(18)又は(19)で表される.

$$C_i^0 = C_{i,W} + C_{i,O} + C_{ix,W} + C_{ix,O} \quad (16)$$

$$C_i^0 = C_{i,W} + C_{(iY)_p,O} + C_{ix,W} + C_{(iY)_p,x,O} \quad (17)$$

$$C_{i,O} = C_{x,O} \quad (18)$$

$$C_{(iY)_p,O} = C_{x,O} \quad (19)$$

そこで, 式(16)~(19)と式(1), (3), (5), (7), (9)~(11)に立脚して各相での解離イオン濃度を求めて, 式(15)に代入すると, Fig. 1 機構 b を構成する素反応にかかわる定数 ( $i^+$  及び  $x^-$  の  $\Delta G_{tr}^0$ ,  $K_{ip}$ ) と  $D_i$  との関係式を誘導できる<sup>13)</sup>.

まず, 式(20)のような  $D_i$  の関数  $\{f(D_i)\}$  を定義する.

$$f(D_i) = \frac{D_i^2}{\alpha(1+D_i) - D_i} \quad (20)$$

ここで,  $\alpha$  は式(1)によって定義されるように,  $C_i^0$  に対する  $C_x^0$  の比を示す. いま,  $x^-$  の  $D(D_x)$  は  $\alpha$  と  $D_i$  を用いて式(21)のように表されることを考え合わせると,

$$D_x = \frac{D_i}{\alpha(1+D_i) - D_i} \quad (21)$$

$f(D_i)$  は  $D_i$  と  $D_x$  の積に相当する.  $i^+$  の濃度と  $x^-$  の濃度が等しい条件下 ( $\alpha=1$ ) では,  $f(D_i)$  は  $D_i^2$  となる.

$O$  が  $Y$  を含まないとすると,  $f(D_i)$  は, 式(22)のように表される.

$$\ln f(D_i) = f(\Delta G_{tr,i}^0 + \Delta G_{tr,x}^0) + f(K_{ip,ix,O}) - f(K_{ip,ix,W}) \quad (22)$$

ここで,  $f(\Delta G_{tr,i}^0 + \Delta G_{tr,x}^0)$ ,  $f(K_{ip,ix,O})$ ,  $f(K_{ip,ix,W})$  は, それぞれ式(23)~(25)のような関数である.

$$f(\Delta G_{tr,i}^0 + \Delta G_{tr,x}^0) = \ln \left[ \frac{\gamma_{i,W} \gamma_{x,W}}{\gamma_{i,O} \gamma_{x,O}} \exp \left\{ -\frac{1}{RT} (\Delta G_{tr,i}^0 + \Delta G_{tr,x}^0) \right\} \right] \quad (23)$$

$$f(K_{ip,ix,O}) = 2 \ln \left( 1 + \sqrt{1 + 4K_{ip,ix,O} \gamma_{i,O} \gamma_{x,O} \frac{C_i^0 D_i}{1 + D_i}} \right) \quad (24)$$

$$f(K_{ip,ix,W}) = \ln \left\{ \begin{array}{l} 2 + 2K_{ip,ix,W} \gamma_{i,W} \gamma_{x,W} C_i^0 \frac{D_i(\alpha-1) + \alpha + 1}{1 + D_i} \\ + 2 \sqrt{\frac{\{1 + K_{ip,ix,W} \gamma_{i,W} \gamma_{x,W} C_i^0 (\alpha-1)\}^2}{1 + D_i} + \frac{4K_{ip,ix,W} \gamma_{i,W} \gamma_{x,W} C_i^0}{1 + D_i}} \end{array} \right\} \quad (25)$$

$O$  が  $Y$  を含む場合には,  $f(D_i)$  は, 式(26)によって表される.

$$\ln f(D_i) = f(\Delta G_{tr,i}^0 + \Delta G_{tr,x}^0) + f(K_{st,(iY)_p,O}) + f(K_{ip,(iY)_p,x,O}) - f(K_{ip,ix,W}) \quad (26)$$

ここで,  $f(\Delta G_{tr,i}^0 + \Delta G_{tr,x}^0)$ ,  $f(K_{ip,ix,W})$  は, 式(23), (25)で,  $f(K_{st,(iY)_p,O})$  と  $f(K_{ip,(iY)_p,x,O})$  は式(27), (28)で表される.

$$f(K_{st,(iY)_p,O}) = \ln(1 + K_{st,(iY)_p,O} C_Y^0) \quad (27)$$

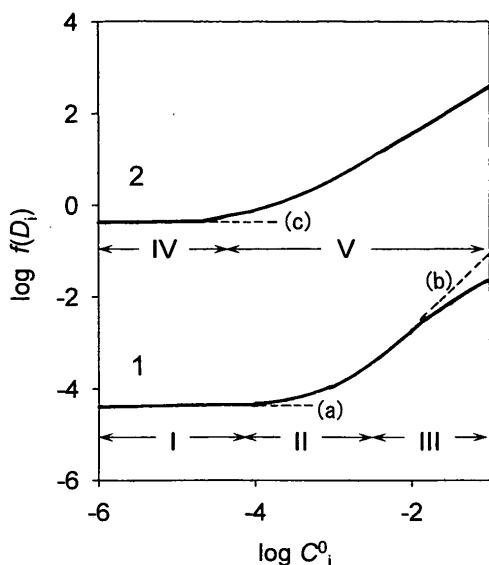


Fig. 2 Theoretical relations between distribution ratios of  $i^+$  with  $x^-$  from  $W$  to  $O$  ( $D_i$ ), and initial concentrations of  $i^+$  ( $C_i^0$ ) calculated based on Eqs. (22) and (26), respectively

Constants assumed for curve 1:  $\Delta G_{tr,i}^0 = -10 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta G_{tr,x}^0 = 35 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\log K_{ip,ix,W} = 1$ ,  $\log K_{ip,ix,O} = 5$ . Constants assumed for curve 2:  $\Delta G_{tr,i}^0 = -10 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta G_{tr,x}^0 = 35 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $C_Y^0 = 1 \text{ M}$ ,  $\log K_{st,(iYp),O} = 4$ ,  $\log K_{ip,(iYp)x,O} = 4$ . Curves 1-(a), 1-(b) and 2-(c):  $D_i$  calculated by using  $f(\Delta G_{tr,i}^0 + \Delta G_{tr,x}^0)$  as the right-hand side of Eq. (22),  $f(\Delta G_{tr,i}^0 + \Delta G_{tr,x}^0) + f(K_{ip,ix,O})$  as the right-hand side of Eq. (22) and  $f(\Delta G_{tr,i}^0 + \Delta G_{tr,x}^0) + f(K_{st,(iYp),O})$  as the right-hand side of Eq. (26), respectively.

$$f(K_{ip,(iYp)x,O}) = 2 \ln \left[ 1 + \left\{ 1 + \frac{K_{ip,(iYp)x,O} \gamma_{(iYp),O} \gamma_{x,O}}{1 + K_{st,(iYp),O} C_Y^0} \times \frac{4C_i^0 D_i}{1 + D_i} \right\}^{1/2} \right] \quad (28)$$

Fig. 2 曲線 1 は、 $x^-$  を対イオンとした  $i^+$  の分配のうち、錯生成反応を伴わない場合の  $\log f(D_i)$  を計算したものである。曲線 1 は三つの領域から構成されている。

$C_i^0$  が希薄で、両相中でのイオン対生成を無視できるとき、 $\log f(D_i)$  は、式(22)の  $f(\Delta G_{tr,i}^0 + \Delta G_{tr,x}^0)$  すなわち  $i^+$  と  $x^-$  の  $\Delta G_{tr}^0$  のみによって表される。この条件下では、 $\log f(D_i)$  は  $C_i^0$  や  $\alpha$  に依存しない (Fig. 2, 領域 I)。  $C_i^0$  を大きくすると、 $O$  中でイオン対が生じ、 $\log f(D_i)$  は、式(22)の  $f(\Delta G_{tr,i}^0 + \Delta G_{tr,x}^0)$  に加えて  $f(K_{ip,ix,O})$  にも依存する。したがって、 $C_i^0$  の増加とともに  $\log f(D_i)$  は増加する (Fig. 2, 領域 II)。但し、この領域では  $\alpha$  には依存しない。更に、 $W$  中でもイオン対が生じるほど  $i^+$  が高濃度になると、 $\log f(D_i)$  は、 $f(\Delta G_{tr,i}^0 + \Delta G_{tr,x}^0)$ ,  $f(K_{ip,ix,O})$  に加えて  $f(K_{ip,ix,W})$  を含む式(22)によって表される。したがって、 $C_i^0$  の増加に伴う  $\log f(D_i)$  の増加は小さくなる (Fig. 2, 領域 III)。ま

た、この領域では、 $\alpha$  が大きくなるに従って、 $f(K_{ip,ix,W})$  の影響が大きくなる。

Fig. 2 中の曲線 2 は、 $x^-$  による  $i^+$  の分配において  $O$  中に  $i^+$  と強く錯生成する  $Y$  を加えた場合の  $\log f(D_i)$  を計算したものである。曲線 2 は二つの領域に分別できる。

$C_i^0$  が希薄で、両相中でのイオン対生成を無視できるとき、 $\log f(D_i)$  は、式(26)の  $f(\Delta G_{tr,i}^0 + \Delta G_{tr,x}^0)$  と  $f(K_{st,(iYp),O})$  で、すなわち、 $i^+$  と  $x^-$  の  $\Delta G_{tr}^0$ ,  $K_{st}$  及び  $C_Y^0$  によって決定される。このとき、 $\log f(D_i)$  は  $C_i^0$  や  $\alpha$  に依存しない (Fig. 2, 領域 IV)。  $C_i^0$  を大きくすると、 $O$  中での  $(iY)^+$  と  $x^-$  とのイオン対生成が顕著になるため、 $D_i$  は、式(26)の  $f(\Delta G_{tr,i}^0 + \Delta G_{tr,x}^0)$ ,  $f(K_{st,(iYp),O})$  に加えて  $f(K_{ip,(iYp)x,O})$  を含む式で表される。したがって、 $C_i^0$  の増加とともに  $D_i$  は増加する (Fig. 2, 領域 V)。但し、この領域では  $\alpha$  には依存しない。  $C_i^0$  が更に高濃度のとき、 $W$  中のイオン対生成を無視できなくなると考えられるが、 $O$  中での強い錯生成によって  $i^+$  が  $O$  へ十分分配した後もなお、 $W$  中にイオン対が生成するほど高濃度の  $i^+$  が残存することはまれである。

## 2.2 多成分系での分配平衡

ここまでは、目的イオンと対イオンの二つが液液分配する場合について述べたが、三つ以上のイオンが同時に液液分配する場合でも、界面電位差とイオンの分配との関係を念頭におけば、容易に目的イオンの  $D$  を評価できる。複数のイオンが分配する場合、あるいはそれと同時に錯生成やイオン対生成反応が生じる場合について、Hung が一般化した液液分配の理論を提案している<sup>4)14)</sup>。以下、この理論を参照して、特に  $H^+$  と親水性金属イオンが同時に分配する場合の液液分配平衡について議論する。

$W$  中で親水性金属イオン ( $M^{2+}$ ) を取り扱うとき、一般に、 $W$  中に  $H^+$  を加えて加水分解を避ける。このとき、かなり親水性の高い  $M^{2+}$  は、 $H^+$  より  $O$  へ移動しにくい。したがって、 $M^{2+}$  が  $W$  から  $O$  へ分配するとき、対イオンのみならず  $H^+$  も分配する。

以下、 $M^{2+}$ ,  $H^+$ , 親水性一価陰イオン ( $A^-$ ), 疎水性一価陰イオン ( $B^-$ ) のかかわる  $W|O$  間分配平衡について議論する (Fig. 3 参照)。

いま、この系が分配平衡に達して、 $W|O$  界面の電位差が  $E$  となったとすると、この  $E$  を満足するように  $M^{2+}$ ,  $H^+$ ,  $A^-$ ,  $B^-$  が分配しているはずである。換言すれば、平衡時には、 $M^{2+}$ ,  $H^+$ ,  $A^-$ ,  $B^-$  の分配によって生じる界面電位差 ( $E_M$ ,  $E_H$ ,  $E_A$ ,  $E_B$ ) が互いに等しくなる。

$$E_M = E_H = E_A = E_B \quad (29)$$

ここで、それぞれのイオンの  $E$  は、式(12), (13) と同様に、式(30)の関係にあること、

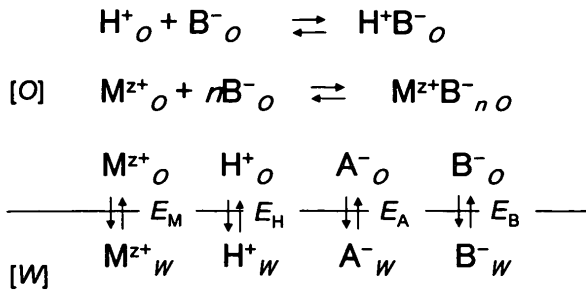


Fig. 3 The W|O system investigated in the present work which contained a hydrophilic cation, ( $\text{M}^{z+}$ ,  $\text{H}^+$ ) hydrophilic monovalent counter anion, ( $\text{A}^-$ ) and hydrophobic monovalent counter anion, ( $\text{B}^-$ )

Ion pairs were assumed to be form only in O.

$$E_i = E_i^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{\gamma_{i,o} C_{i,o}}{\gamma_{i,w} C_{i,w}} \quad (i: \text{M}^{z+}, \text{H}^+, \text{A}^-, \text{B}^-) \quad (30)$$

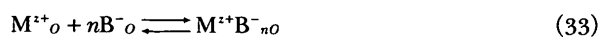
及び式(14) を考え合わせると, 式(31) を得る.

$$\begin{aligned}
 \Delta G_{tr,M}^0/z + RT \ln \left( \frac{\gamma_{M,o} C_{M,o}}{\gamma_{M,w} C_{M,w}} \right)^{1/2} \\
 = \Delta G_{tr,H}^0 + RT \ln \left( \frac{\gamma_{H,o} C_{H,o}}{\gamma_{H,w} C_{H,w}} \right) \\
 = -\Delta G_{tr,A}^0 - RT \ln \left( \frac{\gamma_{A,o} C_{A,o}}{\gamma_{A,w} C_{A,w}} \right) \\
 = -\Delta G_{tr,B}^0 - RT \ln \left( \frac{\gamma_{B,o} C_{B,o}}{\gamma_{B,w} C_{B,w}} \right) \quad (31)
 \end{aligned}$$

式(31) は, 他のイオンの分配が同時に進行しても,  $\text{M}^{z+}$  と  $\text{H}^+$  の W, O 中の解離イオン濃度の間には, 他のイオンの分配には無関係に, 式(32) の関係があることを示している.

$$\begin{aligned}
 \ln \left\{ \left( \frac{\gamma_{H,w} C_{H,w}}{\gamma_{H,o} C_{H,o}} \right) \left( \frac{\gamma_{M,o} C_{M,o}}{\gamma_{M,w} C_{M,w}} \right)^{1/2} \right\} \\
 = (\Delta G_{tr,H}^0 - \Delta G_{tr,M}^0/z) / RT \quad (32)
 \end{aligned}$$

O に分配した  $\text{M}^{z+}$  や  $\text{H}^+$  の濃度が高い, 又は O の比誘電率が小さいとき, O 中の  $\text{M}^{z+}$  や  $\text{H}^+$  は,  $\text{B}^-$  と 1 : n ( $n = 1, 2 \dots |z|$ ) のイオン対を生成する.



O 中での  $\text{M}^{z+}\text{B}^-_{n,o}$ ,  $\text{H}^+\text{B}^-_o$  のイオン対生成定数 ( $K_{ip,MBn,o}$ ,  $K_{ip,HB,o}$ ) は, 次のように表される.

$$K_{ip,MBn,o} = \gamma_{MBn,o} C_{MBn,o} / \{ (\gamma_{M,o} C_{M,o}) (\gamma_{B,o} C_{B,o})^n \} \quad (35)$$

$$K_{ip,HB,o} = C_{HB,o} / \{ (\gamma_{H,o} C_{H,o}) (\gamma_{B,o} C_{B,o}) \} \quad (36)$$

前述のように, イオン濃度がかなり高濃度でない限り, W 中のイオン対生成は無視できるので, ここでは, W 中のイオン対生成は考慮しない. また,  $\text{B}^-$  は疎水性で, その W への分配は無視できると仮定する. したがって, O に加えた  $C_{HB,o}^0$  は, 分配平衡後の O 中の全  $\text{B}^-$  関連種の全濃度と等しい.  $C_{HB,o}^0$  が  $\text{M}^{z+}$  の初期濃度よりも十分に大きいときには, 分配平衡後の解離  $\text{B}^-$  の濃度 ( $C_{B,o}$ ) は,  $C_{HB,o}^0$  を用いて式(37) で表される.

$$C_{B,o} = \frac{(1 + 4C_{HB,o}^0 K_{ip,HB,o} \gamma_{H,o} \gamma_{B,o})^{1/2} - 1}{2K_{ip,HB,o} \gamma_{H,o} \gamma_{B,o}} \quad (37)$$

となる.

イオン対生成が O 中のみ生じる場合,  $\log D_M$  と  $\log D_H$  は次のようになる.

$$\begin{aligned}
 \log D_M = \log \left( \frac{C_{M,o}}{C_{M,w}} \right) \\
 + \log \left\{ 1 + \sum K_{ip,MBn,o} \left( \frac{\gamma_{M,o}}{\gamma_{MBn,o}} \right) (\gamma_{B,o} C_{B,o})^n \right\} \quad (38)
 \end{aligned}$$

$$\log D_H = \log \left( \frac{C_{H,o}}{C_{H,w}} \right) + \log (1 + K_{ip,HB,o} \gamma_{H,o} \gamma_{B,o} C_{B,o}) \quad (39)$$

式(38), (39) を式(32) に代入すると,  $D_M$  は  $\Delta G_{tr,M}^0$ ,  $\Delta G_{tr,H}^0$ ,  $K_{ip,MBn,o}$ ,  $K_{ip,HB,o}$  を用いて,  $D_H$  と次のように関係付けられる.

$$\begin{aligned}
 \log \left( \frac{D_M^{1/2}}{D_H} \right) = \frac{(\Delta G_{tr,H}^0 - \Delta G_{tr,M}^0/z)}{2.30RT} + \log \frac{\gamma_{H,o} / \gamma_{H,w}}{(\gamma_{M,o} / \gamma_{M,w})^{1/2}} \\
 + \log \frac{\left\{ 1 + \sum K_{ip,MBn,o} (\gamma_{M,o} / \gamma_{MBn,o}) (\gamma_{B,o} C_{B,o})^n \right\}^{1/2}}{1 + K_{ip,HB,o} \gamma_{H,o} \gamma_{B,o} C_{B,o}} \quad (40)
 \end{aligned}$$

O 中でのイオン対生成が非常に大きいとき, この式は, 式(41) のようになる.

$$\begin{aligned}
 \log \left( \frac{D_M^{1/2}}{D_H} \right) = \frac{(\Delta G_{tr,H}^0 - \Delta G_{tr,M}^0/z)}{2.30RT} + \log \frac{\gamma_{H,o} / \gamma_{H,w}}{(\gamma_{M,o} / \gamma_{M,w})^{1/2}} \\
 + \log \frac{\left\{ \sum K_{ip,MBn,o} (\gamma_{M,o} / \gamma_{MBn,o}) (\gamma_{B,o} C_{B,o})^{(n-1)} \right\}^{1/2}}{K_{ip,HB,o} \gamma_{H,o}} \quad (41)
 \end{aligned}$$

式(40), (41) は,  $K_{ip,MBn,o}$ ,  $K_{ip,HB,o}$  が無視できないとき,  $\log (D_M^{1/2} / D_H)$  は  $C_{B,o}$  すなわち  $C_{HB,o}^0$  に依存することを示唆する [式(37) 参照].

イオン濃度が希薄あるいは O が高誘電率溶媒の場合, O 中のイオン対生成は無視できる. この場合,  $\text{M}^{z+}$  と  $\text{H}^+$  の分配比 ( $D_H$ ,  $D_M$ ) は, 式(42), (43) のように表される.

$$D_H = \frac{C_{H,o}}{C_{H,w}} \quad (42)$$

$$D_M = \frac{C_{M,O}}{C_{M,W}} \quad (43)$$

したがって、式(42)、(43)を式(32)に代入すると式(44)が誘導される。

$$\log\left(\frac{D_M^{1/z}}{D_H}\right) = \frac{(\Delta G_{ur,H}^0 - \Delta G_{ur,M}^0/z)}{2.30RT} + \log\left\{\frac{\gamma_{H,O}/\gamma_{H,W}}{(\gamma_{M,O}/\gamma_{M,W})^{1/z}}\right\} \quad (44)$$

すなわち、 $M^{z+}$ や $H^+$ が希薄なときには、 $\gamma = 1$ と見なせるから、 $\log(D_M^{1/z}/D_H)$ は、 $\Delta G_{ur,M}^0/z$ と $\Delta G_{ur,H}^0$ の差で表される。

### 3 実験

#### 3.1 試薬

$CH_3(CH_2)_nSO_3^-$  ( $n = 5, 6, 7$  or  $8$ ) の tetrabutylammonium ( $TBA^+$ ) 塩  $\{TBA^+CH_3(CH_2)_nSO_3^-\}$  は、 $0.1 M TBA^+Cl^-$  (東京化成製) と  $0.1 M Na^+CH_3(CH_2)_nSO_3^-$  (東京化成製) を加えた  $W$  から  $TBA^+CH_3(CH_2)_nSO_3^-$  を 1,2-dichloroethane (DCE) へ抽出することによって調整した<sup>13)</sup>。

Tetrakis[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]borate ( $TFPB^-$ ) の  $Na^+$  塩は、Grignard 反応によって合成し<sup>15)16)</sup>、DCE 中での  $Na^+TFPB^-$  と不純物の溶解度の差を利用して精製した<sup>13)</sup>。

$H^+TFPB^-$  と  $Mg^{2+}(TFPB^-)_2$  を含む  $O$  は、 $0.1 M Na^+TFPB^-$  を含む  $O$  を  $1 M H_2SO_4$  又は  $1 M MgSO_4$  を含む  $W$  と振り混ぜ、 $O$  中の  $Na^+$  を  $W$  中の  $H^+$  又は  $Mg^{2+}$  と交換することによって調製した<sup>17)</sup>。

Tetraphenylarsonium ( $TPhAs^+$ ) の硫酸塩  $\{(TPhAs^+)_2SO_4^{2-}\}$  は、 $W$  中の  $TPhAs^+Cl^-$  を  $Ag_2SO_4$  で滴定することによって、 $Mg^{2+}$  の tetraphenylborate ( $TPhB^-$ ) 塩  $\{Mg^{2+}(TPhB^-)_2\}$  は上野らの方法<sup>18)</sup>によって得た<sup>17)</sup>。

$TPhAs^+TPhB^-$ , tetraethylammonium ( $TEA^+$ ) の  $TPhB^-$  塩 ( $TEA^+TPhB^-$ ), bis(triphenylphosphoranylidene) ammonium ( $BTPPA^+$ ) の  $TFPB^-$  塩 ( $BTPPA^+TFPB^-$ ) は、既報に従って合成した<sup>17)</sup>。

$UO_2^{2+}$ ,  $NpO_2^{2+}$ ,  $PuO_2^{2+}$  の過塩素酸水溶液は、金属ウラン (JAERI-U4),  $NpO_2$  (CEA, Fontenay-aux-Roses), 金属プルトニウム (NBS-949c) を  $1 M HClO_4$  に溶解し、文献<sup>17)19)~21)</sup>に従って調整した。

Dibenzo-18-crown-6 (DB18C6: 東京化成製, No. FCQ02) 中の不純物は、DB18C6 を  $O$  中に溶解後、蒸留水と振り混ぜて洗浄する操作を 3 回繰り返して除去した。

DCE は文献に従って精製し<sup>22)</sup>、nitrobenzene (NB) は活性アルミナカラムに通して精製した。DCE, NB は、分

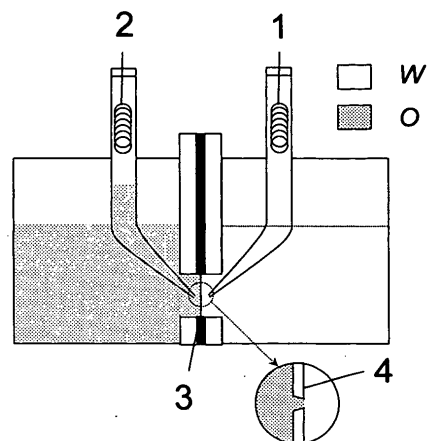


Fig. 4 Electrolytic cell for voltammetric measurement at the micro  $W|O$  interface

1: silver|silver chloride electrode used as a reference/counter electrode in  $W$ ; 2: tetraethylammonium ion selective electrode worked as a reference/counter electrode in  $O$ ; 3: silicon plate used to fix polyester film; 4: polyester film with a microhole

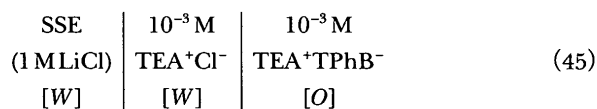
配実験及び電気化学測定に用いる前に蒸留水と 3 回振り混ぜ、水を飽和させた。DCE, NB の電気伝導度は、いずれも  $10^{-8} S cm^{-1}$  以下であった。

その他、用いた試薬はすべて試薬特級品である。

#### 3.2 電気化学測定

3.2.1 液液界面イオン移動ポルタンメトリー 各イオンの  $\Delta G_{ur}^0$  及び  $O$  中での  $K_{it}$  の決定は、VITIES の変法である液液界面イオン移動ポーラログラフィー及び微小界面 VITIES で行った。ポーラログラフィーは、既報<sup>10)13)</sup>に順じて行った。微小界面 VITIES は、以下のように行った<sup>17)23)</sup>。

微小  $W|O$  界面は、厚さ  $16 \mu m$  のポリエステルフィルムに開けた直径  $32 \mu m$  の小孔を利用して形成した<sup>24)</sup> (Fig. 4 参照)。用いた電気化学測定セルは、ポリエステルフィルムに隔てられた  $W$  と  $O$  によって構成した<sup>25)</sup>。ボルタモグラムの測定は、銀/塩化銀電極 (SSE) を  $W$  中に設置し、式(45)の組成を持つ  $TEA^+$  イオン選択性電極 (TEAE) を  $O$  中に設置して行った。

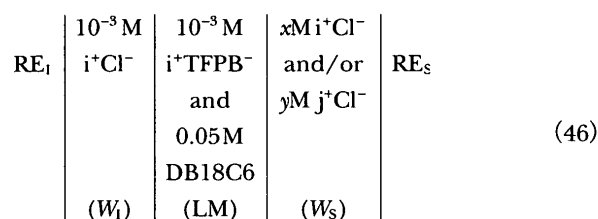


本研究では、 $E$  を  $O$  に対する  $W$  の電位として測定し、 $TPhE$  に対する電位差として表した。 $TPhE$  とは、 $TPhAs^+$  と  $TPhB^-$  の  $\Delta G_{ur}^0$  がいかなる  $W|O$  系においても等しいとする tetraphenylarsonium tetraphenylborate (TATB) 仮定<sup>25)</sup>

に基づいて定義された基準電位であり,  $\Delta G_r^0 = 0$  に相当する電位である (4.1.1 参照). 測定は  $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$  で行った.

**3.2.2 電気伝導度測定**  $W, O$  中のイオン対生成定数を電気伝導度測定によって見積もった. セル定数  $0.1002 \text{ cm}^{-1}$  の Jones 型電極セルを用いた. 測定は  $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$  で行った.

**3.2.3 イオン選択性電極電位の測定** 式 (46) のような構成の液膜型 ISE (LM-ISE) セルを採用して, 試料水溶液 ( $W_s$ ) が  $i^+$  のみ,  $j^+$  のみあるいは  $i^+$  と  $j^+$  を含む場合の LM-ISE 電位 ( $E_{\text{ISE}}$ ),  $E_{\text{ISE},i}$ ,  $E_{\text{ISE},j}$ ,  $E_{\text{ISE},(i+j)}$  を測定した<sup>26)</sup>.



$i^+$  は目的イオンであり, ここでは  $\text{Na}^+$  を例とした.  $j^+$  は妨害イオンであり, ここでは  $\text{Li}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  を例とした. 液膜 (LM) として厚さ 1 cm の NB 溶液を用いた.  $E_{\text{ISE}}$  は, 内部水溶液 ( $W_i$ ) 中の参照電極 ( $\text{RE}_i$ ) に対する  $W_s$  中の参照電極 ( $\text{RE}_s$ ) の電位として測定した. 参照電極として, SSE を用いた. 測定は  $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$  で行った.

### 3.3 分配実験

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{SO}_3^-$  ( $n = 5, 6, 7$  or  $8$ ) を対イオンとした  $\text{TBA}^+$  の DCE への分配実験<sup>13)</sup> では,  $\text{TBA}^+ \text{Cl}^-$  と等量の  $\text{Na}^+ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{SO}_3^-$  ( $\alpha = 1$ ) を含む  $W$  10 ml を DCE 10 ml と 1 時間振り混ぜた後, 遠心分離によって相分離し, 両相中の  $\text{TBA}^+$  を定量した.  $W$  中の  $\text{TBA}^+$  濃度は, dipicrylaminate ( $\text{DPA}^-$ ) の  $\text{Na}^+$  塩を分配平衡後の  $W$  に過剰量加え DCE と振り混ぜることによって,  $W$  中の  $\text{TBA}^+$  を DCE に抽出した後, DCE 中の  $\text{DPA}^-$  の吸光度を 417 nm で測定して決定した. DCE 中の  $\text{TBA}^+$  は, 分配平衡後の DCE を過剰量の  $\text{Na}^+ \text{DPA}^-$  を含む  $W$  と振り混ぜ, DCE 中の  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{SO}_3^-$  を  $\text{DPA}^-$  と交換した後, DCE 中の  $\text{DPA}^-$  の吸光度を測定して決定した. ここで,  $\text{Na}^+ \text{DPA}^-$  のみでは,  $\text{DPA}^-$  は  $W$  から DCE へ分配しないことを確認している.

Picrate ( $\text{Pic}^-$ ) を対イオンとしたアルカリ金属イオンの DB18C6 を含む  $O$  への分配実験<sup>13)</sup> では,  $\text{H}^+ \text{Pic}^-$  とアルカリ金属イオンの水酸化物を含む  $W$  10 ml を, DB18C6 を含む DCE 10 ml と 1 時間振り混ぜた後, 遠心分離によって相分離し, 両相中のアルカリ金属イオンと  $\text{Pic}^-$  を定量した. 定量法については, 既報<sup>13)26)</sup> に順じた.

酸性水溶液中の親水性金属イオン  $\text{M}^{2+}$  ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{NpO}_2^{2+}$ ,  $\text{PuO}_2^{2+}$ ) の NB への分配実験<sup>17)</sup> においては,  $\text{M}^{2+}$

( $\text{ClO}_4^-$ )<sub>2</sub> と 0.01 M 過塩素酸を含む  $W$  10 ml を  $\text{H}^+ \text{TFPB}^-$  を含む NB 10 ml と 1 時間振り混ぜた後, 遠心分離によって相分離した. NB 中の  $\text{M}^{2+}$  と  $\text{H}^+$  の定量に当たっては, この NB を 0.2 M  $\text{TEA}^+ \text{Cl}^-$  を含む  $W$  と振り混ぜ,  $W$  中の  $\text{TEA}^+$  と交換させることによって  $\text{M}^{2+}$  と  $\text{H}^+$  を  $W$  に逆抽出した.  $\text{Mg}^{2+}$  は ICP 発光分光分析法,  $\text{UO}_2^{2+}$  は arsenazo III を用いた吸光度法<sup>27)</sup> によって定量した.  $\text{NpO}_2^{2+}$  は  $\text{H}_2\text{O}_2$  によって還元した後  $\text{NpO}_2^+$  として 980 nm の吸光度を測定して定量した. なお,  $\text{M}^{2+}$  の分配実験では, 親水性対陰イオンとして  $\text{ClO}_4^-$  を用いている. これは,  $\text{M}^{2+}$  と親水性対陰イオンとの錯生成を避けるためである.

すべての分配実験は  $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$  で行った.

## 4 結果と考察

### 4.1 液液界面イオン移動ボルタンメトリーによるイオン移動自由エネルギーの決定

イオンの液液分配平衡を Fig. 1 機構 b に従って説明するためには,  $i^+$  と  $x^-$  の  $\Delta G_r^0$  や  $K_{it}$  を見積もらなくてはならない. 本研究では, VITIES によって各種イオンの  $\Delta G_r^0$  を決定した.

近年, VITIES の領域では, 画期的な改良が行われた<sup>24)28)29)</sup>. 直径数十  $\mu\text{m}$  の微小界面で測定する微小界面 VITIES の開発である. 同法は, ① 従来の界面 (直径 1 ~ 10 mm) の場合と比較して, 界面を流れる電流が極端に小さいため, 液抵抗によるオーム降下が小さいので,  $W$  あるいは  $O$  中の支持電解質濃度が希薄であっても, ボルタモグラムの測定が可能である, ② 微小界面でのイオン移動電流は, イオンの球面拡散に支配されるため, 感度が高い, ③ 定常状態になるまでの時間が短い, などの利点を持つ<sup>30)</sup>. 本研究では, 液液界面イオン移動ポーラログラフィーと微小界面 VITIES を併用して  $\Delta G_r^0$  を決定した. 以下, 微小界面 VITIES を例として  $\Delta G_r^0$  の決定について述べる.

**4.1.1  $\Delta G_r^0 = 0$  に相当する電位の決定** VITIES による  $\Delta G_r^0$  の評価に当たっては,  $\text{TPhAs}^+$  と  $\text{TPhB}^-$  の  $\Delta G_r^0$  がいかなる  $W/O$  系においても等しいとする TATB 仮定<sup>25)</sup> に基づいて,

$$\Delta G_{r,\text{TPhAs}}^0 = \Delta G_{r,\text{TPhB}}^0 \quad (47)$$

$\Delta G_r^0 = 0$  に相当する基準電位 ( $\text{TPhE}$ ) を見積もった. 以下, Figs. 5, 6 に示す模式的なボルタモグラムの参照しながら  $\text{TPhE}$  決定法を説明する.

$i^+$  が  $W$  と  $O$  の両相に含まれるとき, Fig. 5 曲線 3 に示すように,  $i^+$  の  $W$  から  $O$  への移動を示すボルタモグラム (曲線 1) 及び  $O$  から  $W$  への移動を示すボルタモグラム (曲線 2) によって構成される複合ボルタモグラムが得ら

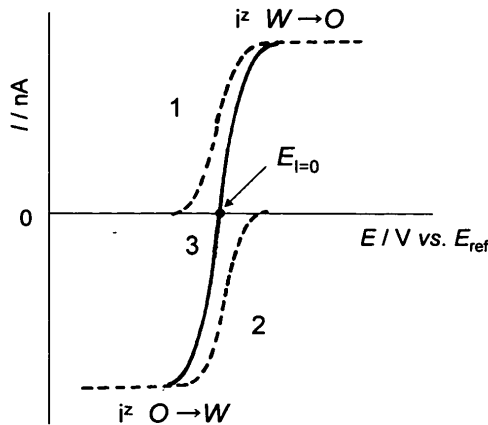


Fig. 5 Schematic ion transfer voltammograms at the micro  $W|O$  interface

Curves 1, 2 and 3 are voltammograms for the transfer of  $i^z$  ( $z \geq 1$ ) from  $W$  to  $O$ , that from  $O$  to  $W$  and the composite voltammogram consisted of curve 1 and 2, respectively.

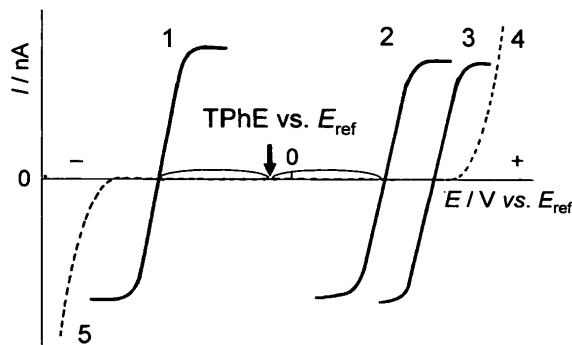


Fig. 6 Determination of TPHE and  $\Delta G_{tr,i}^0$  based on  $E_{I=0}$  of composite voltammograms for ion transfers at the micro  $W|O$  interface

Curves 1, 2 and 3: schematic composite voltammograms for transfers of  $TPhAs^+$ ,  $TPhB^-$  and  $i^z$ ; Curves 4 and 5: voltammograms for transfers of  $Mg^{2+}$  and  $SO_4^{2-}$  coexisting with  $TPhAs^+$  and  $TPhB^-$  in  $W$

れる。ここでは、 $z \geq 1$  の場合を示している。この複合ボルタモグラムが電位軸（電流 = 0 の軸）を横切るときの電位をゼロ電流電位 ( $E_{I=0}$ ) と呼ぶ。 $E_{I=0}$  をある参照電極 (ref) を用いて測定したとき、ref の TPHE に対する電位を  $E_{ref}$  とすると、 $E_{I=0}(vs. E_{ref})$  は、式(48) となる。

$$E_{I=0}(vs. E_{ref}) = E_{I=0}(vs. TPHE) + TPHE(vs. E_{ref}) \quad (48)$$

イオン  $i^z$  に関する  $E_{I=0}(vs. TPHE)$  は式(49) で表されるので<sup>31)~33)</sup>,

$$E_{I=0}(vs. TPHE) = E_i^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{\gamma_{i,O} C_{i,O}}{\gamma_{i,W} C_{i,W}} \quad (49)$$

$E_{I=0}(vs. E_{ref})$  は、式(50) となる。

$$E_{I=0}(vs. E_{ref}) = E_i^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{\gamma_{i,O} C_{i,O}}{\gamma_{i,W} C_{i,W}} + TPHE(vs. E_{ref}) \quad (50)$$

ここで、 $\gamma_{i,\alpha}$ 、 $C_{i,\alpha}$  は  $\alpha$  相中の遊離イオンの活量係数及び濃度を示す。

有機相中の  $i^z$  が疎水性一価対イオン ( $A : B^+$  or  $B^-$ ) と  $1 : n$  のイオン対 ( $i^z A_n$ ;  $n = 1, 2 \dots |z|$ ) を生成するとき、 $C_{i,O}$  は  $O$  に添加した全  $i^z$  関連化学種の濃度 ( $C_{i,O}^T$ ) と式(53) の関係にある。



$$K_{ip,iA_n,O} = C_{iA_n,O} / \{(\gamma_{i,O} C_{i,O})(\gamma_{A,O} C_{A,O})^n\} \quad (52)$$

$$C_{i,O} = C_{i,O}^T \left(1 + \sum K_{ip,iA_n,O} \gamma_{i,O} \gamma_{A,O}^n C_{A,O}^n\right) \quad (53)$$

$TPhAs^+ TPhB^-$  を含む  $O$  と  $(TPhAs^+)_2 SO_4^{2-}$  又は  $Mg^{2+} (TPhB^-)_2$  を含む  $W$  との界面で、 $TPhAs^+$  と  $TPhB^-$  の界面移動ボルタモグラムを測定したとき、それぞれの  $E_{I=0}(vs. E_{ref})$  は、式(50) を用いてそれぞれ式(54)、(55) のように表せる。ここで、 $TPhAs^+$  と  $TPhB^-$  は  $O$  中で  $1 : 1$  ( $n = 1$ ) のイオン対を生成すると仮定している。

$$E_{I=0,TPhAs}(vs. E_{ref}) = E_{TPhAs}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{\gamma_{TPhAs,O} C_{TPhAs,O}^T}{\gamma_{TPhAs,W} C_{TPhAs,W}} + \frac{RT}{F} \ln (1 + K_{ip,TPhAsTPhB,O} \gamma_{TPhAs,O} \gamma_{TPhB,O} C_{TPhB,O}) + TPHE(vs. E_{ref}) \quad (54)$$

$$E_{I=0,TPhB}(vs. E_{ref}) = E_{TPhB}^0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{\gamma_{TPhB,O} C_{TPhB,O}^T}{\gamma_{TPhB,W} C_{TPhB,W}} - \frac{RT}{F} \ln (1 + K_{ip,TPhAsTPhB,O} \gamma_{TPhAs,O} \gamma_{TPhB,O} C_{TPhAs,O}) + TPHE(vs. E_{ref}) \quad (55)$$

式(47) で表される TATB 仮定は、式(14) の関係とイオンの電荷を考え合えると、

$$E_{TPhAs}^0 = -E_{TPhB}^0 \quad (56)$$

となり、 $O$  中には  $TPhAs^+ TPhB^-$  が存在するので、 $C_{TPhAs,O}$  は  $C_{TPhB,O}$  と等しい。したがって、 $TPhAs^+$  と  $TPhB^-$  の界面移動ボルタモグラムの  $E_{I=0}(vs. E_{ref})$  の中点 (Fig. 6 参照) が、TPHE に相当する。

$$TPHE(vs. E_{ref}) = \frac{1}{2} \{E_{I=0,TPhAs}(vs. E_{ref}) + E_{I=0,TPhB}(vs. E_{ref})\} \quad (57)$$



Table 1 Standard Gibbs free energies for transfers of various ions from *W* to *O*,  $\Delta G_{tr}^0$ , and stability constants,  $K_{st,(iDB18C6),O}$ , of the complex of  $i^+$  with DB18C6 determined by VITIES

Ion ( $i^+$ )	$\Delta G_{tr,NB}^0$ kJ mol <sup>-1</sup>	$\Delta G_{tr,DCE}^0$ kJ mol <sup>-1</sup>	$\log K_{st,(iDB18C6),NB}$	$\log K_{st,(iDB18C6),DCE}$
H <sup>+</sup>	33	53		
Li <sup>+</sup>	29.8	63.0	5.0	8.3
Na <sup>+</sup>	26.8	63.9	7.1	9.4
K <sup>+</sup>	15.7	58.5	6.9	10.5
Rb <sup>+</sup>	12.4	51.8	5.7	8.8
TBA <sup>+</sup>		-19.2		
TPhAs <sup>+</sup>	-34	-32		
Mg <sup>2+</sup>	64	114		
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		30.8		
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		27.5		
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		24		
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		20.8		
Pic <sup>-</sup>	2.9	2.2		
TPhB <sup>-</sup>	-34	-32		

NB: nitrobenzene; DCE: 1,2-dichloroethane

Fig. 6 の曲線 1, 2 は,  $10^{-3}$  M TPhAs<sup>+</sup>TPhB<sup>-</sup>を含む NB と  $10^{-3}$  M (TPhAs<sup>+</sup>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>又は Mg<sup>2+</sup>(TPhB<sup>-</sup>)<sub>2</sub>を含む *W* との界面で測定した TPhAs<sup>+</sup>と TPhB<sup>-</sup>の *W*|NB 界面移動を示す模式的な複合ボルタモグラムである。用いた ref は, TEAE である。曲線 4 と 5 は, それぞれ *W*中に共存する Mg<sup>2+</sup>と SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の *W*から *O*への移動に起因する最後上昇と最後下降である。TPhAs<sup>+</sup>と TPhB<sup>-</sup>に関する  $E_{1=0}(vs. E_{TEAE})$  は, 曲線 4, 5 と十分離れているので, *W*中に共存する Mg<sup>2+</sup>あるいは SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の影響を受けない。TPhAs<sup>+</sup>と TPhB<sup>-</sup>のボルタモグラムの  $E_{1=0}(vs. E_{TEAE})$  の中点から, TPHE は *W*|NB 系では  $-0.05$  V(*vs. E*<sub>TEAE</sub>) であることが分かった。同様な測定の結果, *W*|DCE 系の TPHE は  $0.04$  V(*vs. E*<sub>TEAE</sub>) であった。

**4.1.2 液液界面移動ボルタンメトリーで求めた各種イオンの  $\Delta G_{tr}^0$  及び  $K_{st}$**  各種イオンの  $\Delta G_{tr}^0$  は, *W*|*O* 界面での目的イオンの *W*から *O*への移動と *O*から *W*への移動を示す複合ボルタモグラムの  $E_{1=0}(vs. E_{TEAE})$  から見積もった。すなわち,  $E_{1=0}(vs. E_{TEAE})$  と 4.1.1 で得た TPHE(*vs. E*<sub>TEAE</sub>) を式(50)に代入して  $E^0$  を見積もり, これを  $\Delta G_{tr}^0$  に換算した。また,  $K_{ip}$  は電気伝導度測定によって<sup>34)35)</sup>,  $\gamma$  は拡張 Debye-Hückel 式によって見積もった。Table 1 に, 各種イオンについて  $E_{1=0}$  から求めた  $\Delta G_{tr}^0$  をまとめている。

一方, *O*中での DB18C6 とアルカリ金属イオンの  $K_{st}$  を評価するために, *O*中の DB18C6 に促進されたアルカリ金属イオンの *W*|*O* 間移動ボルタモグラムを測定した。DB18C6 に促進されたアルカリ金属イオンの *W*|*O* 間移動は可逆であった。

*O*中に存在する中性配位子  $Y$  に促進されたアルカリ金属イオン ( $i^+$ ) の *W*から *O*への移動と *O*から *W*への移動によって構成される複合ボルタモグラムの  $E_{1=0}(vs. E_{ref})$  は,

式(58) で表される<sup>36)~38)</sup>.  $C_Y^0$  が *W*, *O* 中の  $i^+$  の濃度より大過剰で, 錯体 ( $iY_p$ )<sup>+</sup> の  $K_{st,(iYp),O}$  が十分に大きいとき, 式(58) は成立する。

$$E_{1=0}(vs. E_{ref}) = E_i^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{\gamma_{i,O} C_{i,O}^T}{\gamma_{i,W} C_{i,W}} - \frac{RT}{F} \ln (K_{st,(iYp),O} C_Y^0) - \frac{RT}{F} \ln (1 + K_{ip,(iYp)B,O} C_{B,O} \gamma_{i,O} \gamma_{B,O}) + TPHE(vs. E_{ref}) \quad (58)$$

ここで,  $K_{ip,(iYp)B,O}$  は, ( $iY_p$ )<sup>+</sup> と B<sup>-</sup> とのイオン対生成定数である。実測した  $E_{1=0}(vs. E_{TEAE})$ ,  $i^+$  の  $\Delta G_{tr}^0$  ( $=FE_i^0$ ), 電気伝導度測定で求めた  $K_{ip,(iYp)B,O}$  を式(58) に代入して  $K_{st,(iYp),O}$  を求めた。DB18C6 に促進された  $i^+$  の移動ボルタモグラムの  $E_{1=0}(vs. E_{TEAE})$  は,  $C_Y^0$  の増加に伴い約  $0.06$  V 負側に移行したので, 1:1 錯体  $\{(iDB18C6)^+\}$  が生成すると考えた。各種  $i^+$  と DB18C6 との  $K_{st,(iYp),O}$  も Table 1 に示してある。

#### 4.2 電気化学的に決定された, $\Delta G_{tr,i}^0$ , $\Delta G_{tr,x}^0$ , $K_{st}$ 及び $K_{ip}$ を用いたイオンの分配比の予測

2章で述べた諸式に, VITIES で実測した  $\Delta G_{tr,i}^0$ ,  $\Delta G_{tr,x}^0$ ,  $K_{st}$  及び電気伝導度測定法で実測した  $K_{ip}$  を代入して, *W*|*O* 間のイオンの  $D_i$  を求め, これと実測値を比較した。分配比の計算に用いた定数は, Table 1, 2 にまとめたものである。

**4.2.1 CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>を対イオンとする TBA<sup>+</sup>の分配<sup>13)</sup>** 中性配位子が存在しない場合のイオンの分配の例として, CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup> ( $n=5, 6, 7$  or  $8$ ) を対イオンとした TBA<sup>+</sup> の *W*|DCE 間での分配を検討した。ここで,  $\alpha$  は 1 とした。Fig. 7 に, 式(20) で定義した  $\log f(D_{TBA})$  を  $\log C_{CH_3(CH_2)_nSO_3}^0$  の関数としてプロットしてある。一方, 電気

Table 2 Ion pair formation constants,  $K_{ip}$ , in  $W$  and  $O$  determined by conductometry

Salts	$K_{ip,NB}/M^{-1}$	$K_{ip,DCE}/M^{-1}$	$K_{ip,W}/M^{-1}$
$TBA^+CH_3(CH_2)_5SO_3^-$		5600	$\leq 10$
$TBA^+CH_3(CH_2)_6SO_3^-$		5500	$\leq 10$
$TBA^+CH_3(CH_2)_7SO_3^-$		5500	$\leq 10$
$TBA^+CH_3(CH_2)_8SO_3^-$		5300	$\leq 10$
$Li^+Pic^-$			$\leq 10$
$Na^+Pic^-$			$\leq 10$
$K^+Pic^-$			$\leq 10$
$Rb^+Pic^-$			$\leq 10$
$(LiDB18C6)^+Pic^-$ <sup>a)</sup>	540	37000	
$(NaDB18C6)^+Pic^-$ <sup>a)</sup>	20	40000	
$(KDB18C6)^+Pic^-$ <sup>a)</sup>	80	76000	
$(RbDB18C6)^+Pic^-$ <sup>a)</sup>	80	17000	
$Mg^{2+}TFPB^-$ <sup>b)</sup>	480	15000	
$H^+TFPB^-$	$\leq 10$	560	
$TPhAs^+TPhB^-$	$\leq 10$	600	

a)  $(iDB18C6)^+$ : a complex of  $i^+$  with dibenzo-18-crown-6; b)  $Mg^{2+}$  formed only a 1 : 1 ion pair with  $TFPB^-$ ,  $Mg^{2+}TFPB^-$ , in  $O$ .

化学的手法で実測した定数 (Table 1, 2) を式(22) に代入して, 様々な  $C_{CH_3(CH_2)_nSO_3}^0$  での  $f(D_{TBA})$  を計算し, この結果を Fig. 7 に実線 1~4 で示した. このとき,  $\gamma$  は, Debye-Hückel 式に立脚した回帰計算によって見積もった. これらの実線は, Fig. 1 機構 b を仮定して計算された  $f(D_{TBA})$  であるが, 実験値と極めてよく一致している. このことは, 本研究で仮定した機構 b が, イオンの分配平衡の説明に妥当であることを示唆する.

アルキルアンモニウムイオン<sup>39)40)</sup>, アルキルカルボン酸イオン<sup>41)</sup>, アルキルスルホン酸イオン<sup>42)43)</sup>の抽出において, 目的イオン又は対イオンのモル体積と抽出平衡定数 ( $K_{ex}$ ) が直線関係にあることが, 幾つかの研究グループによって指摘されている. 例えば, 本水<sup>44)</sup>は, 一価陰イオン  $x^-$  による一価陽イオン  $i^+$  の抽出の  $K_{ex}$  を  $i^+$  と  $x^-$  の抽出能の尺度である  $C$  値,  $A$  値を用いて表し,

$$\log K_{ex} = C + A \quad (59)$$

$CH_3(CH_2)_nSO_3^-$  を  $W$  からクロロホルムへ抽出するとき,  $A$  値は式(60) で与えられると述べている.

$$A = 0.59n - 9.08 \quad (60)$$

式(60) の関係は, 機構 b の分配機構を念頭におけば, 次のように理解できる. 式(22) は,  $W, O$  の両相中でのイオン対生成が無視でき, 両相中での  $\gamma$  が 1 で,  $\alpha = 1$  のとき, 式(61) のように変形できる.

$$\ln D_i^2 = 2.30 \log D_i^2 = -(\Delta G_{ur,i}^0 + \Delta G_{ur,x}^0)/RT \quad (61)$$

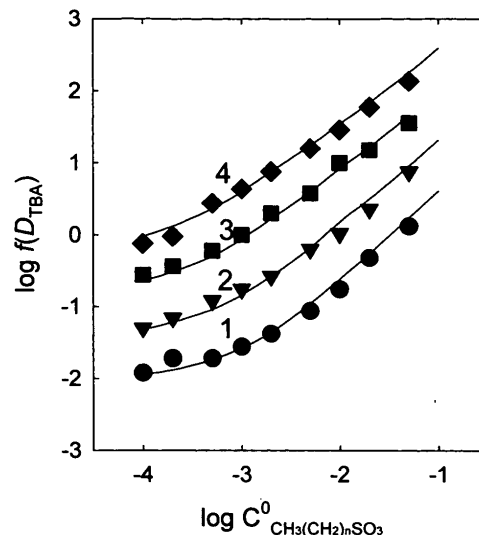


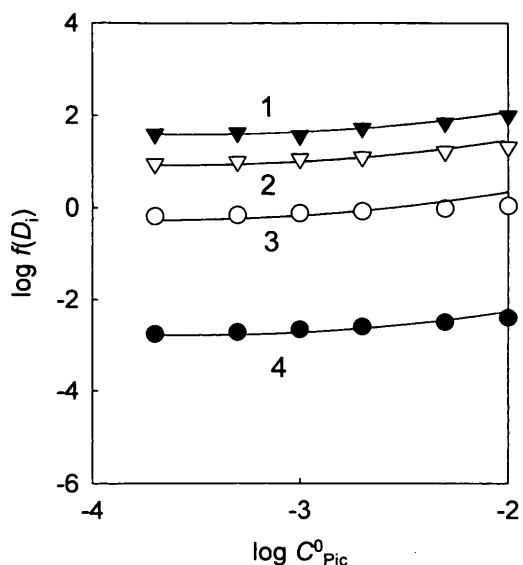
Fig. 7 Dependence of  $\log f(D_{TBA})$  observed by the distribution of  $TBA^+$  with  $CH_3(CH_2)_nSO_3^-$  from  $W$  to  $DCE$  on initial concentrations of  $CH_3(CH_2)_nSO_3^-$  ( $C_{CH_3(CH_2)_nSO_3}^0$ )

Ratio of the concentration of  $CH_3(CH_2)_nSO_3^-$  to that of  $TBA^+$  ( $\alpha$ ) was assumed as unity. The number of  $CH_2$  ( $n$ ) in  $CH_3(CH_2)_nSO_3^-$ :  $\bullet$  5,  $\blacktriangledown$  6,  $\blacksquare$  7,  $\blacklozenge$  8. Curves 1, 2, 3 and 4:  $\log f(D_{TBA})$  calculated theoretically for  $n = 5, 6, 7$  and  $8$ , respectively, by using Eq. (22) with the constants in Tables 1 and 2 obtained by electrochemical methods.

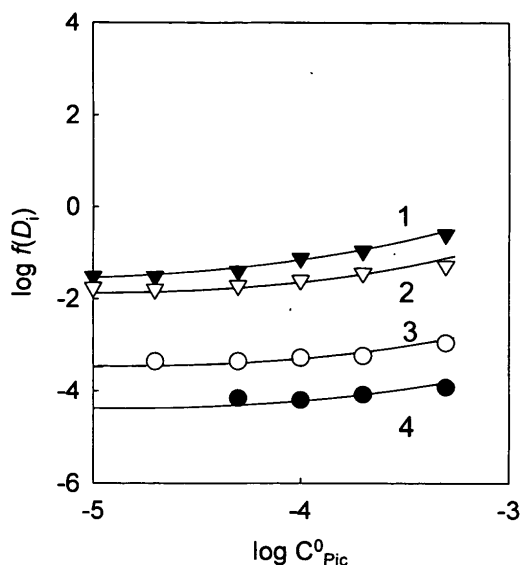
したがって, 式(59) の  $C$  値と  $A$  値をそれぞれ  $-\Delta G_{ur,i}^0/RT$  と  $-\Delta G_{ur,x}^0/RT$  と考えることができる.  $CH_3(CH_2)_nSO_3^-$  の  $W$  | クロロホルム 間の  $\Delta G_{ur,x}^0$  は,  $-CH_2-$  が一つ増加するに伴い  $3.4 \text{ kJ mol}^{-1}$  減少するが<sup>45)</sup>, このことは,  $-CH_2-$  の  $n$  が一つ増加した場合に  $A$  値が  $25^\circ\text{C}$  で  $3.4 \text{ kJ mol}^{-1}/2.30RT = 0.59$  増加することになり, 式(59), (60) の関係は機構 b に立脚すれば理解できることを示している.

4.2.2  $Pic^-$  を対イオンとするアルカリ金属イオンの DB18C6 を含む  $O$  への分配<sup>13)</sup> Figs. 8, 9 には,  $Pic^-$  を対イオンとしてアルカリ金属イオン ( $i^+$ ) を  $W$  から DB18C6 を含む NB 又は DCE へ分配させたとき得られた  $\log f(D_i)$  を  $\log C_{Pic}^0$  の関数としてプロットしてある. この分配実験は,  $C_i^0$  が  $C_{Pic}^0$  より大過剰である条件下 ( $\alpha = 0.0099 \sim 0.05$ ) で行った. 一方, 電気化学的に実測された定数 (Table 1, 2) を式(26) に代入して, 様々な  $C_{Pic}^0$  での  $f(D_i)$  を数値的に計算した. このとき,  $\gamma$  は Debye-Hückel 式を基に回帰計算によって見積もった. 結果を, Fig. 8, 9 に実線で示してある. Fig. 1 機構 b を仮定して計算された  $f(D_i)$  と実験値は極めてよく一致した.

$W$  | NB 系で得た  $\log f(D_i)$  と  $W$  | DCE 系のそれとを比較すると, アルカリ金属イオンの  $O$  への分配は,  $W$  | NB 系のほうが大きいことが分かる. しかし, Table 1, 2 でも明らかかなように,  $K_{st,o}$  や  $K_{ip,o}$  は, DCE 中のほうが大きく, 一



**Fig. 8** Dependence of  $\log f(D_i)$  for alkali metal ions,  $i^+$  [ $i^+$ :  $K^+$  ( $\blacktriangledown$ ),  $Rb^+$  ( $\triangledown$ ),  $Na^+$  ( $\circ$ ) or  $Li^+$  ( $\bullet$ )] between W and NB on initial concentrations of  $Pic^-$  ( $C_{Pic}^0$ ).  $D_i$  were obtained by the distribution of  $i^+$  between W, containing  $0.02\text{ M } i^+ OH^-$  and various  $C_{Pic}^0$ , and NB containing  $0.01\text{ M DB18C6}$ . Curves 1, 2, 3 and 4:  $\log f(D_i)$  calculated theoretically for  $K^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Na^+$  and  $Li^+$ , respectively, by using Eq. (26) with the constants in Tables 1 and 2 determined by electrochemical methods.



**Fig. 9** Dependence of  $\log f(D_i)$  for alkali metal ions,  $i^+$  [ $i^+$ :  $K^+$  ( $\blacktriangledown$ ),  $Rb^+$  ( $\triangledown$ ),  $Na^+$  ( $\circ$ ) or  $Li^+$  ( $\bullet$ )] between W and DCE on initial concentrations of  $Pic^-$ ,  $C_{Pic}^0$ .  $D_i$  were obtained by the distribution of  $i^+$  between W, containing  $0.02\text{ M } i^+ OH^-$  and various  $C_{Pic}^0$ , and DCE containing  $0.01\text{ M DB18C6}$ . Curves 1, 2, 3 and 4:  $\log f(D_i)$  calculated theoretically for  $K^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Na^+$  and  $Li^+$ , respectively, by using Eq. (26) with the constants in Tables 1 and 2 determined by electrochemical methods.

見 W|DCE系のほうがイオンの分配に有利である。にもかかわらず、W|NB系のOへの分配が大きい理由は、アルカリ金属イオンのNB及びDCEへの $\Delta G_{tr}^0$ の差にある。Table 1中の $Na^+$ の $\Delta G_{tr}^0$ をW|NB系とW|DCE系について比較すると、少なくとも $37\text{ kJ mol}^{-1}$ 以上の差、すなわち $\log f(D_i)$ に換算して6以上の差がある。 $K_{st,o}$ 、 $K_{ip,o}$ の差が、 $\log f(D_i)$ に換算してそれぞれ2.3、3.3以下であることと比べると、イオンの $\Delta G_{tr}^0$ の分配に対する寄与は非常に大きいことが分かる。イオン対抽出では、誘電率の大きな有機溶媒を用いると抽出率が高くなることが知られている。この主たる要因は、上述のように、 $\Delta G_{tr}^0$ が小さくなる、すなわち、イオンが強く有機溶媒和されるからであると考えられる。

#### 4.3 多種イオン共存下の親水性イオンの分配

ランタノイドイオン、アクチニルイオンなどの極めて親水性の高い陽イオンは容易に加水分解するので、これらの陽イオンを水溶液中に安定に保つためには、 $H^+$ を共存させなければならない。したがって、W|O分配においては、親水性陽イオンのWからOへの移動と同時に $H^+$ の分配が生じる。そのため、従来から用いられている $\Delta G_{tr}^0$ の決定法(溶解度法、分配電位測定法、VITIESなど)は適用できない。ここでは、親水性陽イオンだけでなく、 $H^+$ も

同時に分配する場合の親水性陽イオンの分配平衡について考察し、その結果に基づいた親水性イオンの $\Delta G_{tr}^0$ の決定法を確立した。

**4.3.1  $Mg^{2+}$ と $H^+$ が同時に分配するときの $Mg^{2+}$ の分配平衡<sup>17)</sup>** 2.2では、多種の陽イオンあるいは陰イオンが関与する場合の分配平衡を考察した。ここでは、 $Mg^{2+}$ 、 $H^+$ の2種の陽イオンが同時に分配するときの $Mg^{2+}$ の分配を例に、理論的考察の有効性を調べた。

$10^{-3}\text{ M } Mg(ClO_4)_2$ と $0.01\text{ M } HClO_4$ を含むWと様々な濃度の $H^+ TFPB^-$  ( $C_{HTFPB,o}^0$ )を含むOとを1時間振り混ぜた後、W中、O中の $Mg^{2+}$ と $H^+$ を定量して $D_{Mg}$ 、 $D_H$ を求めた。W|NB系及びW|DCE系で得た $\log D_{Mg}^{1/2}$ 、 $\log D_H$ 、 $\log (D_{Mg}^{1/2}/D_H)$ を $C_{HTFPB,o}^0$ の関数としてFigs. 10, 11に示す。同図中の実線は、Table 1, 2の $\Delta G_{tr}^0$ と $K_{ip}$ を式(40)に代入して $\log (D_{Mg}^{1/2}/D_H)$ を計算した結果を示している。実測値と計算値はW|NB系、W|DCE系共によく一致するので、式(40)は妥当であると考えられる。 $C_{HTFPB,o}^0$ が増加すると、 $\log D_{Mg}^{1/2}$ と $\log D_H$ は増加するが、 $\log (D_{Mg}^{1/2}/D_H)$ は一定あるいはわずかに増加する。 $\log (D_{Mg}^{1/2}/D_H)$ は $Mg^{2+}$ と $H^+$ との $\Delta G_{tr}^0$ の差と $K_{ip,o}$ の差を示し、わずかに増加した $(D_{Mg}^{1/2}/D_H)$ は $Mg^{2+} TFPB^-$ と $H^+ TFPB^-$ の $K_{ip,o}$ の差に起因する。なお、式(40)に示す関係は、更に多種のイオンが分配する場合でも成立する。

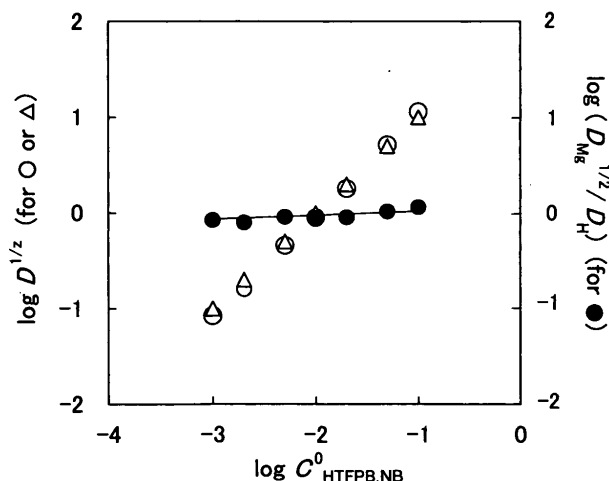


Fig. 10 Dependences of  $\log D^{1/2}$  for  $\text{Mg}^{2+}$  (O) or  $\text{H}^+$  ( $\Delta$ ) and  $\log (D_{\text{Mg}}^{1/2}/D_{\text{H}})$  (●) on the initial concentration of  $\text{H}^+$  TFPB $^-$  ( $C_{\text{HTFPB,NB}}^0$ ) added in NB

The results obtained by shaking  $W$  containing  $10^{-3}$  M  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 + 0.01$  M  $\text{HClO}_4$  with NB containing  $10^{-3}$  to  $0.1$  M  $\text{H}^+$  TFPB $^-$ . Solid line:  $\log (D_{\text{Mg}}^{1/2}/D_{\text{H}})$  calculated theoretically by using Eq. (40) with the constants in Tables 1 and 2 determined by electrochemical methods.

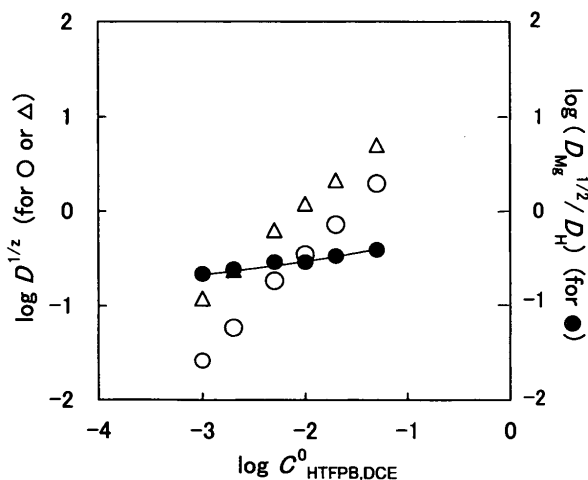


Fig. 11 Dependences of  $\log D^{1/2}$  for  $\text{Mg}^{2+}$  (O) or  $\text{H}^+$  ( $\Delta$ ) and  $\log (D_{\text{Mg}}^{1/2}/D_{\text{H}})$  (●) on the initial concentration of  $\text{H}^+$  TFPB $^-$ ,  $C_{\text{HTFPB,DCE}}^0$ , added in DCE

The results obtained by shaking  $W$  containing  $10^{-3}$  M  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 + 0.01$  M  $\text{HClO}_4$  with DCE containing  $10^{-3}$  to  $0.05$  M  $\text{H}^+$  TFPB $^-$ . Solid line:  $\log (D_{\text{Mg}}^{1/2}/D_{\text{H}})$  calculated theoretically by using Eq. (40) with the constants in Tables 1 and 2 obtained by electrochemical methods.

4.3.2 親水性イオンの  $\Delta G_{\text{tr}}^0$  の決定 4.3.1 で述べた事実を演えき (繹) すれば, 多種のイオンが分配する系であっても, 目的イオンの  $D$  と  $\Delta G_{\text{tr}}^0$  既知の参照イオンの  $D$  とを比較することによって, 目的イオンの  $\Delta G_{\text{tr}}^0$  を決定で

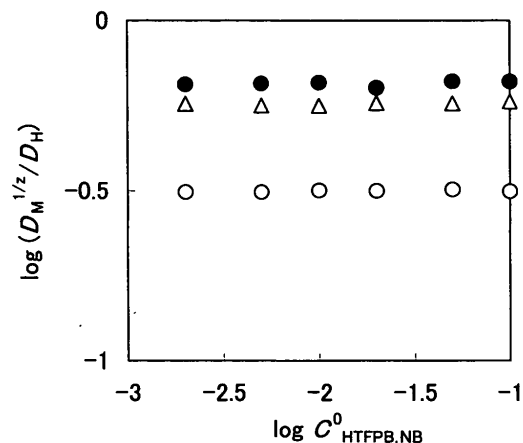


Fig. 12 Dependences of  $\log (D_{\text{M}}^{1/2}/D_{\text{H}})$  for actinyl ions,  $\text{M}^{2+}$  ( $\text{M}^{2+}$ :  $\text{UO}_2^{2+}$  (O),  $\text{PuO}_2^{2+}$  (●) or  $\text{NpO}_2^{2+}$  ( $\Delta$ )), on the initial concentration of  $\text{H}^+$  TFPB $^-$ ,  $C_{\text{HTFPB,NB}}^0$ , added in NB

The results obtained by shaking  $W$  containing  $2 \times 10^{-3}$  M  $\text{M}^{2+}(\text{ClO}_4^-)_2 + 0.01$  M  $\text{HClO}_4$  with NB containing  $2 \times 10^{-3}$  to  $0.1$  M  $\text{H}^+$  TFPB $^-$ .

Table 3 Standard Gibbs free energies for transfers of actinyl ions,  $\text{M}^{2+}$ , from  $W$  to NB,  $\Delta G_{\text{tr,M}}^0$ , determined based on distribution method

$\text{M}^{2+}$	$\Delta G_{\text{tr,M}}^0/\text{kJ mol}^{-1}$
$\text{UO}_2^{2+}$	72 <sup>a)</sup>
$\text{NpO}_2^{2+}$	69 <sup>a)</sup>
$\text{PuO}_2^{2+}$	68 <sup>a)</sup>

a)  $\Delta G_{\text{tr,M}}^0$  were calculated based on  $\log (D_{\text{M}}^{1/2}/D_{\text{H}})$  in Fig. 12 by using  $\Delta G_{\text{tr,H}}^0$  ( $33 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) estimated by VITIES.

きることになる. ここでは,  $\Delta G_{\text{tr}}^0$  既知の参照イオンとして  $\text{H}^+$  を選び, 極めて親水的なイオン ( $\text{M}^{2+}$ ) の  $\Delta G_{\text{tr}}^0$  の決定を試みた.

$\text{M}^{2+}$  として, アクチニルイオン ( $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{NpO}_2^{2+}$ ,  $\text{PuO}_2^{2+}$ ) を選んで, その  $W$ |NB 間分配を調べた. 分配実験では,  $2 \times 10^{-3}$  M  $\text{M}^{2+}(\text{ClO}_4^-)_2$  と  $0.01$  M  $\text{HClO}_4$  を含む  $W$  を  $2 \times 10^{-3} \sim 0.1$  M  $\text{H}^+$  TFPB $^-$  を含む NB と 1 時間振り混ぜた. この実験では, 分配前後の  $W$  の pH が 3.3 以下<sup>46)</sup> になるように pH を調整し,  $\text{M}^{2+}$  の加水分解を避けた.

$\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{NpO}_2^{2+}$ ,  $\text{PuO}_2^{2+}$  について, 実測した  $D$  から求めた  $\log (D_{\text{M}}^{1/2}/D_{\text{H}})$  を  $\log C_{\text{HTFPB,NB}}^0$  に対して Fig. 12 にプロットした.  $\log (D_{\text{M}}^{1/2}/D_{\text{H}})$  が  $C_{\text{HTFPB,NB}}^0$  の増加に対してほぼ一定値を示すこと, また, NB 中の  $\text{H}^+$  TFPB $^-$  の  $K_{\text{ip}}$  が 10 以下であることから, NB 中での  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{NpO}_2^{2+}$ ,  $\text{PuO}_2^{2+}$  と TFPB $^-$  とのイオン対生成は無視しうることが分かる.  $\text{H}^+$  の  $\Delta G_{\text{tr}}^0$  と式 (44) を用いて決定した  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{NpO}_2^{2+}$ ,  $\text{PuO}_2^{2+}$  の  $\Delta G_{\text{tr}}^0$  を Table 3 にまとめている.

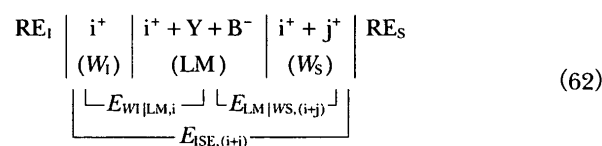
$\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{NpO}_2^{2+}$ ,  $\text{PuO}_2^{2+}$  の  $\Delta G_{\text{tr}}^0$  は, 互いに類似し,

$Mg^{2+}$  の  $\Delta G_{tr}^0$  ( $64 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) より数  $\text{kJ mol}^{-1}$  大きい。

#### 4.4 液膜型イオン選択性電極電位とイオンの液液分配比

LM-ISE の  $E_{ISE}$  には,  $W|LM$  界面でのイオン移動が深くかかわる。また, イオンの分配平衡も  $W|O$  界面でのイオン移動によって達成される。したがって, LM-ISE 膜を  $O$  と見なせば, LM-ISE の電位や選択性とイオンの液液分配比や分配における選択性との間に強い相関が見いだせるはずである。事実, LM-ISE に関する多くの論文で, 分配の選択性と LM-ISE の選択性には相関があることが指摘されている<sup>47)</sup>。しかし,  $E_{ISE}$  が  $D$  と定量的に関係付けられるとは言えない。その主因は,  $D$  や LM-ISE 電位を正確に表現する理論が不十分であったためである。ここでは,  $D$  と  $E_{ISE}$  との関係を定量的に解明した。

**4.4.1 イオン選択性電極電位とイオン移動自由エネルギーとの関係**  $E_{ISE}$  は, LM を介した  $W_1$  と  $W_2$  に挿入された 2 本の参照電極 ( $RE_1$ ,  $RE_2$ ) 間で, 電流を流さずに (ゼロ電流で) 測定される平衡膜電位である。一般に,  $W_2$  が目的イオン ( $i^+$ ) と共存イオン ( $j^+$ ) を含むときの  $E_{ISE}$  ( $E_{ISE,(i+j)}$ ) は, 次のようなセル系で測定される。



ここで,  $B^-$ ,  $Y$  は, それぞれ疎水性対陰イオン, 疎水性中性配位子を示す。  $i^+$  及び  $j^+$  は LM 中で  $Y$  と  $1:p$  錯体  $\{(iY_p)^+, (jY_p)^+\}$  を生成し,  $(iY_p)^+$ ,  $(jY_p)^+$  の一部は,  $B^-$  とイオン対  $\{(iY_p)B, (jY_p)B\}$  を生成すると考える。

LM を介したイオン移動と膜電位に関する研究<sup>48)</sup>より, LM が十分な濃度の電解質を含む場合, あるいは LM を横切る電流が極めて小さい場合, 膜電位は膜系に含まれる二つの  $W|LM$  界面での電位差の和で表されることが明らかになっている。  $E_{ISE,(i+j)}$  の測定は, LM を横切る電流を極めて小さくして行うので,  $E_{ISE,(i+j)}$  は,  $W_1|LM$  界面電位差 ( $E_{W|LM,i}$ ) と  $LM|W_2$  界面電位差 ( $E_{LM|W_2,(i+j)}$ ) の和となる。

$$E_{ISE,(i+j)} = E_{W|LM,i} + E_{LM|W_2,(i+j)} \quad (63)$$

$E_{ISE,(i+j)}$  の測定では,  $E_{W|LM,i}$  は一定であり,  $i^+$  の  $W_1$  から LM への移動と LM から  $W_1$  への移動を示す複合ボルタモグラムの  $E_1=0$  であるので, 式(50)と同様に表される。

$$E_{W|LM,i} = -E_i^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{\gamma_{i,M} C_{i,M}}{\gamma_{i,LM} C_{i,LM}^T} + \frac{RT}{F} \ln (K_{st,(iY_p),LM} C_Y^{0p}) + \frac{RT}{F} \ln (1 + K_{ip,(iY_p)B,LM} C_{B,LM} \gamma_{i,LM} \gamma_{B,LM}) \quad (64)$$

一方,  $E_{LM|W_2,(i+j)}$  は,  $i^+$  及び  $j^+$  の  $W_2$  から LM への移動と  $i^+$  の LM から  $W_2$  への移動を示す複合ボルタモグラムにおける  $E_1=0$  となる。  $E_{LM|W_2,(i+j)}$  の理論式の誘導についての詳細は既報<sup>(26)49)~51)</sup>に譲るが,  $E_{LM|W_2,(i+j)}$  は式(65)で表される。

$$E_{LM|W_2,(i+j)} = E_i^0 - \frac{RT}{F} \ln \left\{ \left( \frac{\gamma_{i,WS}}{\gamma_{(iY_p),LM}} \right) \left( \frac{\mu_{i,LM}}{\mu_{i,WS}} \right)^{1/2} \right\} - \frac{RT}{F} \ln (K_{st,(iY_p),LM} C_Y^{0p}) - \frac{RT}{F} \ln (K_{ip,(iY_p)B,LM} C_{B,LM} \gamma_{i,LM} \gamma_{B,LM}) - \frac{RT}{F} \ln \left\{ \frac{A + (A^2 + 4B)^{1/2}}{2} \right\} \quad (65)$$

$$A = \left( \frac{\mu_{i,WS}}{\mu_{i,LM}} \right)^{1/2} \frac{C_{i,WS}}{C_{i,LM}^T} + \left\{ \left( \frac{\mu_{j,WS}}{\mu_{j,LM}} \right)^{1/2} \frac{C_{j,WS}}{C_{j,LM}^T} - 1 \right\} \theta \quad (66)$$

$$B = \left\{ \left( \frac{\mu_{i,WS}}{\mu_{i,LM}} \right)^{1/2} \frac{C_{i,WS}}{C_{i,LM}^T} + \left( \frac{\mu_{j,WS}}{\mu_{j,LM}} \right)^{1/2} \frac{C_{j,WS}}{C_{j,LM}^T} \right\} \theta \quad (67)$$

$\mu_{i,WS}$  は  $W_2$  中の  $i^+$  の拡散係数,  $\mu_{i,LM}$  は LM 中の  $(iY_p)^+$  と  $(iY_p)^+ B^-$  の平均拡散係数を示す。  $C_{i,LM}^T$  は, LM 中の  $i^+$  関連化学種の全濃度である。

$\theta$  は,  $i^+$  及び  $j^+$  の  $W|LM$  界面での  $\Delta G_{tr}^0$ ,  $K_{st,o}$ , 両相の  $\mu$  を含むパラメーターである。

$$\theta = \left\{ \left( \frac{\mu_{i,WS} \mu_{j,LM}}{\mu_{j,WS} \mu_{i,LM}} \right)^{1/2} \left( \frac{\gamma_{j,WS} \gamma_{(iY_p),LM} K_{st,(jY_p),LM}}{\gamma_{i,WS} \gamma_{(jY_p),LM} K_{st,(iY_p),LM}} \right) \right\} \times \exp \left\{ \frac{1}{RT} (\Delta G_{tr,i}^0 - \Delta G_{tr,j}^0) \right\} \quad (68)$$

ここで, LM 中に存在する  $Y$  の濃度  $C_Y^0$  は,  $C_{i,LM}^T$  より過剰であり, LM 中の  $(iY_p)^+$  の錯生成定数 ( $K_{st,(iY_p),LM}$ ) は十分に大きく,  $W$ , LM 中のイオン対生成は無視できると仮定している。また, LM の電気的中性を保つため  $B^-$  に関する全化学種の  $C_{B,LM}^T$  は  $C_{i,LM}^T$  と等しい。したがって, 式(63)に式(64), (65)を代入すると,  $E_{ISE,(i+j)}$  を表す式が得られる。

$$E_{ISE,(i+j)} = \frac{RT}{F} \ln \left\{ \left( \frac{\gamma_{i,M}}{\gamma_{i,WS}} \right) \left( \frac{C_{i,M}}{C_{i,LM}^T} \right) \left( \frac{\mu_{i,WS}}{\mu_{i,LM}} \right)^{1/2} \right\} - \frac{RT}{F} \ln \left\{ \frac{A + (A^2 + 4B)^{1/2}}{2} \right\} \quad (69)$$

$W_2$  が  $i^+$  又は  $j^+$  のみを含む場合の  $E_{ISE}$  の式は, 式(69)

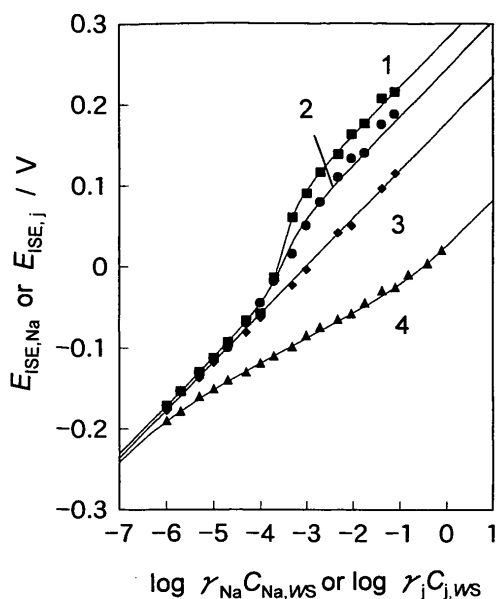


Fig. 13 Potentials of Na<sup>+</sup>-ISE as Eq. (46) in which W<sub>s</sub> contains various activities of i<sup>+</sup> (Na<sup>+</sup>), γ<sub>i,WS</sub>C<sub>i,WS</sub>, or j<sup>+</sup> (Li<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> or Rb<sup>+</sup>), γ<sub>j,WS</sub>C<sub>j,WS</sub>  
 ■ (K<sup>+</sup>), ● (Rb<sup>+</sup>), ◆ (Na<sup>+</sup>), ▲ (Li<sup>+</sup>): obtained experimentally; Curves 1, 2, 3 and 4: calculated based on Eq. (69)

でそれぞれ C<sub>j,WS</sub> 又は C<sub>i,WS</sub> をゼロとすることによって誘導できるが、その式については既報<sup>26)</sup>に譲る。

10<sup>-3</sup> M Na<sup>+</sup>を含むNBをLMとするNa<sup>+</sup>-ISE〔式(46)参照〕を例として、以下、W<sub>s</sub>がi<sup>+</sup>又はj<sup>+</sup>のみを含む単独溶液法で測定したE<sub>ISE,Na</sub>, E<sub>ISE,j</sub>について述べる。Fig. 13には、W<sub>s</sub>がi<sup>+</sup>としてNa<sup>+</sup>のみ、又はj<sup>+</sup>としてNa<sup>+</sup>の代わりに他のアルカリ金属イオン(Li<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>)の一つを含むときに実測されたE<sub>ISE,Na</sub>, E<sub>ISE,j</sub>を、W<sub>s</sub>中のイオンの活量(γC)の関数としてプロットしてある。Nicolsky-Eisenman式によれば、Na<sup>+</sup>-ISEは、γ<sub>Na,WS</sub>C<sub>Na,WS</sub>のみならずγ<sub>j,WS</sub>C<sub>j,WS</sub>に対してもNernst応答するはずであるが、実際にはγ<sub>j,WS</sub>C<sub>j,WS</sub>に対し非Nernst応答を示す場合がある。

j<sup>+</sup>に対する応答は、二つのタイプに分けることができる。一方は、K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>について観察される場合である(Type A)。γ<sub>j,WS</sub>C<sub>j,WS</sub>が10<sup>-4</sup> M以下のとき、E<sub>ISE,j</sub>は同じ活量のNa<sup>+</sup>で得られるE<sub>ISE,Na</sub>と近い電位を示し、log γ<sub>j,WS</sub>C<sub>j,WS</sub>の増加とともに、傾き0.059 Vの直線を示しながら応答する(曲線1又は2)。しかし、γ<sub>j,WS</sub>C<sub>j,WS</sub>が5 × 10<sup>-4</sup>から2 × 10<sup>-3</sup> Mの間、すなわち、γ<sub>j,WS</sub>C<sub>j,WS</sub>がLM中のNa<sup>+</sup>濃度に近いとき、E<sub>ISE,j</sub>は大きく変化し、S字型の応答を示す。γ<sub>j,WS</sub>C<sub>j,WS</sub>が2 × 10<sup>-3</sup> M以上のとき、E<sub>ISE,j</sub>は、同じ活量のNa<sup>+</sup>で得られるE<sub>ISE,Na</sub>よりも正電位で、再び傾き0.059 Vの直線を示しながら応答する。他方は、Li<sup>+</sup>について観察される場合である(Type B)。曲線4で示すように、E<sub>ISE,j</sub>は同じ活量のNa<sup>+</sup>で得られるE<sub>ISE,Na</sub>よりも負電位を示す。

Table 4 Parameters in the theoretical equation of E<sub>ISE</sub> [Eq. (69)], θ, selectivity coefficients evaluated by distribution method, Γ<sub>Na,j</sub>, and those observed at the Na<sup>+</sup>-ISE of Eq. (46), K<sub>Na,j</sub><sup>pot</sup>

Ion (j <sup>+</sup> )	θ	Γ <sub>Na,j</sub>	K <sub>Na,j</sub> <sup>pot</sup> (sep) <sup>a)</sup>	K <sub>Na,j</sub> <sup>pot</sup> (fix) <sup>b)</sup>
Li <sup>+</sup>	2.3 × 10 <sup>-3</sup>	2.6 × 10 <sup>-3</sup>	2.6 × 10 <sup>-3</sup>	2.5 × 10 <sup>-3</sup>
K <sup>+</sup>	55	60	50	50
Rb <sup>+</sup>	13	14	13	13

a) Determined from E<sub>ISE,Na</sub> and E<sub>ISE,j</sub> at γ<sub>Na</sub>C<sub>Na</sub> = 0.1 M by separate solution method (see, Fig. 13); b) Determined from E<sub>ISE,(i+j)</sub> by fixed solution method (see, ref 26)

γ<sub>j,WS</sub>C<sub>j,WS</sub>が10<sup>-6</sup>から5 × 10<sup>-2</sup> Mのとき、log γ<sub>j,WS</sub>C<sub>j,WS</sub>の増加とともに0.059 Vより緩やかな傾きで応答しながら変化する。γ<sub>j,WS</sub>C<sub>j,WS</sub>が0.1 M以上になると、傾き0.059 Vの直線に近づく。

一方、実線は、Table 1のi<sup>+</sup>(Na<sup>+</sup>)とj<sup>+</sup>(Li<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>)のΔG<sub>tr</sub><sup>0</sup>とK<sub>st,NB</sub>を式(69)に代入し計算したNa<sup>+</sup>-ISEのE<sub>ISE</sub>である。ここで、W<sub>i</sub>, LM, W<sub>s</sub>の構成は式(46)のセル式と同じであるとした。ここで、W<sub>s</sub>は、i<sup>+</sup>又はj<sup>+</sup>のみを含む場合である。また、LM(NB液膜)中での(iDB18C6)<sup>+</sup>又は(jDB18C6)<sup>+</sup>とTFPB<sup>-</sup>のイオン対生成は無視できることはあらかじめ電気伝導度によって確かめられている。μ<sub>i,WS</sub>, μ<sub>j,WS</sub>は文献値<sup>52)</sup>を、μ<sub>(iDB18C6),LM</sub>, μ<sub>(jDB18C6),LM</sub>はNB中のDB18C6の拡散係数<sup>37)</sup>と同様とした。計算値は、Type AであってもType Bであっても実験値とよく一致した。

E<sub>ISE</sub>は、主としてW<sub>s</sub>, LM中のi<sup>+</sup>とj<sup>+</sup>の濃度とθによって決定される。Table 4には、Table 1の値を用いて計算したθを示す。Type Aに属するイオンについてはθ > 1, Type Bに属するイオンについてはθ < 1であることは明らかである。すなわち、Na<sup>+</sup>よりもLMへ移動しやすいK<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>はType Aの応答を、Na<sup>+</sup>よりもLMへ移動しにくいLi<sup>+</sup>はType Bの応答を示す。

#### 4.4.2 分配比を用いたイオン選択性電極電位の予測

4.4.1では、ΔG<sub>tr</sub><sup>0</sup>, K<sub>st,o</sub>, 両相中のμから構成されるθを用いれば、E<sub>ISE</sub>を予測できることを示した。一方、イオンの分配実験から得られるDもΔG<sub>tr</sub><sup>0</sup>, K<sub>st,o</sub>で予測できるから、Dを基礎にしてE<sub>ISE</sub>を予測することができる。

Oにi<sup>+</sup>又はj<sup>+</sup>と強く錯生成するYを添加したとき、f(D<sub>i</sub>)は、式(26)で表されるが、イオン対が生成しない条件下(希薄濃度、高誘電率有機溶媒等: Fig. 2領域IVの条件)では式(26)のf(ΔG<sub>tr,i</sub><sup>0</sup> + ΔG<sub>tr,x</sub><sup>0</sup>)とf(K<sub>st,(i+p),o})で表される。この領域でのf(D<sub>j</sub>)/f(D<sub>i</sub>)はイオン濃度に依存せず一定となる。これをイオンの液液分配における選択係数(Γ<sub>i,j</sub>)と定義すると、式(23), (26), (27)からΓ<sub>i,j</sub>は式(70)で表される。</sub>

$$\Gamma_{i,j} = f(D_j)/f(D_i) = \left( \frac{\gamma_{j,ws} \gamma_{i,o} K_{st,(jY),o}}{\gamma_{i,ws} \gamma_{j,o} K_{st,(iY),o}} \right) \exp \left\{ \frac{1}{RT} (\Delta G_{tr,i}^0 - \Delta G_{tr,j}^0) \right\} \quad (70)$$

式(68), (70) より,  $E_{ISE}$  を決定する  $\theta$  は, 各相中の  $i^+$  化学種と  $j^+$  化学種の活量係数が等しいと仮定すると, イオンの液液分配における  $\Gamma_{i,j}$  と式(71) の関係にあることが分かる.

$$\theta = \left( \frac{\mu_{i,ws} \mu_{j,LM}}{\mu_{j,ws} \mu_{i,LM}} \right)^{1/2} \Gamma_{i,j} \quad (71)$$

ここで, 各相の  $i^+$  化学種と  $j^+$  化学種の拡散係数は等しいと仮定できるなら,  $\theta$  は  $\Gamma_{i,j}$  と等価である.

$$\theta = \Gamma_{i,j} \quad (72)$$

Fig. 8 に示した分配実験の結果と, 式(70) を用いて見積もった  $\Gamma_{i,j}$  を Table 4 にまとめた.  $i^+$  化学種と  $j^+$  化学種の拡散定数は等しいと仮定した.  $\Gamma_{i,j}$  は,  $\Delta G_{tr}^0$ ,  $K_{st,NB}$  から見積もった  $\theta$  とほぼ一致した.

上記の議論は,  $\theta$  の代わりに  $\Gamma_{i,j}$ , 各相中での  $\mu$ , 各相のイオン濃度を式(69) に代入すれば,  $E_{ISE}$  を理論的に予測できることを示している. ここで, 注目すべきことは, 式(70) で示した  $\Gamma_{i,j}$  が分配実験で用いた対イオンに関する定数を含まないこと, すなわち分配実験で用いた対イオンが ISE 膜内にある対イオンと異なる場合でも,  $\Gamma_{i,j}$  を ISE の選択性或電位の予測に用い得ることである<sup>26)</sup>.

**4.4.3 イオンの液液分配の選択性とイオン選択性電極電位の選択性** LM-ISE の選択係数は, Nicolsky-Eisenman 式が成立する条件下で決定されるが, 実際には 4.4.1 で示したように, 非 Nernst 応答する場合も多く, この場合 Nicolsky-Eisenman 式は適用できないので, 正確な選択係数を見積もることもできない. ここでは, Nicolsky-Eisenman 式の適用範囲を議論し, ISE の選択係数を見積もるための条件について考察する. また, ISE の選択係数とイオンの液液分配における選択性との関係について述べる.

ISE の選択係数 ( $K_{i,j}^{pot}$ ) は, 従来, Nicolsky-Eisenman 式に基づいて二つの方法で見積もられている<sup>53)54)</sup>.

一つは, 単独溶液法であり,  $W_s$  が  $i^+$  のみを含むときの  $E_{ISE,i}$  と  $W_s$  が  $i^+$  と同じ活量の  $j^+$  のみを含むときの  $E_{ISE,j}$  との差  $\{ \Delta E(\text{sep}; \gamma_{j,ws} C_{j,ws} = \gamma_{i,ws} C_{i,ws}) \}$  から選択係数  $\{ K_{i,j}^{pot}(\text{sep}) \}$  を評価する.

$$K_{i,j}^{pot}(\text{sep}) = \exp \left\{ (F/RT) \Delta E(\text{sep}; \gamma_{j,ws} C_{j,ws} = \gamma_{i,ws} C_{i,ws}) \right\} \quad (73)$$

詳細は既報<sup>26)</sup>に委ねるが,  $C_{j,ws}$  が  $C_{i,LM}^T$  よりもかなり大きい条件下 (例えば, Type A の応答を示す  $j^+$  については  $C_{j,ws}/C_{i,LM}^T > 200$ , Type B の応答を示す  $j^+$  については,  $C_{j,ws}\theta/C_{i,LM}^T > 400$ ) では,  $C_{j,ws}$  を変化させたとき, Nicolsky-Eisenman 式に従った電位応答が得られる. このとき,  $K_{i,j}^{pot}(\text{sep})$  は, 式(74) のようになる.

$$K_{i,j}^{pot}(\text{sep}) = \left\{ \left( \frac{\mu_{j,LM}}{\mu_{i,LM}} \right)^{1/2} \left( \frac{\gamma_{j,ws} \gamma_{(Y),LM} K_{st,(Y),LM}}{\gamma_{i,ws} \gamma_{(Y),LM} K_{st,(Y),LM}} \right) \right\} \times \exp \left\{ \frac{1}{RT} (\Delta G_{tr,i}^0 - \Delta G_{tr,j}^0) \right\} \quad (74)$$

二つ目は, 混合溶液法である. この方法は, 更に二つに分類できる. (a) 様々な  $\gamma_{i,ws} C_{i,ws}$  の  $i^+$  と一定の  $\gamma_{j,ws} C_{j,ws}$  の  $j^+$  とを含む  $W_s$  を用いて  $E_{ISE,(i+j)}$  を測定する. (b) 一定の  $\gamma_{i,ws} C_{i,ws}$  の  $i^+$  と様々な  $\gamma_{j,ws} C_{j,ws}$  の  $j^+$  を含む  $W_s$  を用いて  $E_{ISE,(i+j)}$  を測定する. 以下では, (b) を例とする. 方法 (b) では,  $E_{ISE,(i+j)}$  が  $\log \gamma_{j,ws} C_{j,ws}$  に対して Nernst 応答している部分の直線の延長と Nernst 応答していない部分の直線の延長の交点に当たる  $\gamma_{j,ws} C_{j,ws}$  を用いて, 式(75) で定義される選択係数  $\{ K_{i,j}^{pot}(\text{fix}) \}$  を計算する.

$$K_{i,j}^{pot}(\text{fix}) = \gamma_{i,ws} C_{i,ws} / \gamma_{j,ws} C_{j,ws} \quad (75)$$

詳細<sup>26)</sup>は省略するが,  $C_{j,ws}$  が  $C_{i,LM}^T$  や  $C_{i,ws}$  よりかなり大きい場合 (例えば, Type A の応答を示す  $j^+$  については  $C_{j,ws}/C_{i,LM}^T > 200$  かつ  $C_{j,ws}/C_{i,ws} > 100$ , Type B の応答を示す  $j^+$  については,  $C_{j,ws}\theta/C_{i,LM}^T > 400$  かつ  $C_{j,ws}\theta/C_{i,ws} > 100$ ) では,  $C_{j,ws}$  の変化に対して Nicolsky-Eisenman 式に従った電位応答が得られる. このとき, 混合溶液法によって求めた  $K_{i,j}^{pot}(\text{fix})$  は,  $K_{i,j}^{pot}(\text{sep})$  と同様に式(76) のようになる.

$$K_{i,j}^{pot}(\text{fix}) = \left\{ \left( \frac{\mu_{j,LM}}{\mu_{i,LM}} \right)^{1/2} \left( \frac{\gamma_{j,ws} \gamma_{(Y),LM} K_{st,(Y),LM}}{\gamma_{i,ws} \gamma_{(Y),LM} K_{st,(Y),LM}} \right) \right\} \times \exp \left\{ \frac{1}{RT} (\Delta G_{tr,i}^0 - \Delta G_{tr,j}^0) \right\} \quad (76)$$

Table 4 には, 上記の条件下で見積もった  $K_{i,j}^{pot}$  を示す. もし,  $i^+$  と  $j^+$  との間で  $W_s$  中と LM 中での拡散係数と活量係数の差を無視できるなら, 式(74), (76) で示された右辺は,  $E_{ISE}$  の予測に重要な  $\theta$  {式(68) 参照} あるいはイオンの液液分配における選択性を示す  $\Gamma_{i,j}$  {式(70) 参照} と等しい.

## 5 結 言

本研究では, Fig. 1 機構 b に基づいてイオンの液液分配

平衡を考察した。その結果、①分配比は、目的イオンと対イオンの溶液化学的特性 ( $\Delta G_{tr}^0$ ,  $K_{st}$ ,  $K_{ip}$ ) で表現できること、したがって、②他の測定法によって既に蓄積されている  $\Delta G_{tr}^0$ ,  $K_{st}$ ,  $K_{ip}$  などのデータを利用して分配比を予測できることが分かった。また、逆に、③イオンの液液分配によって分配比を得れば  $\Delta G_{tr}^0$ ,  $K_{st}$ ,  $K_{ip}$  を決定することも分かった。このことは、新規な抽出系の論理的設計の基礎となると考えられる。

一方、イオンの液液分配比と ISE 電位との関係を、両法にかかわる理論式に立脚して考察し、イオンの液液分配における選択性と ISE での選択性を定量的に関係付けることができた。このことは、ISE データを基にしたイオン対抽出系の設計あるいはイオン対抽出データを基にした ISE の設計の理論的基盤になると考えられる。

本研究で紹介した研究は、文部科学省科学研究費補助金特定領域研究「液液界面ナノ領域の化学」(平成 13 年度及び平成 14 年度: No.13129204) による研究経費の補助を受けて行われた。ここに謝意を表す。

## 文 献

- G. H. Morrison, H. Freiser: "Solvent Extraction in Analytical Chemistry", p. 59 (1957), (John Wiley & Sons, New York).
- Y. Marcus, A. S. Kertes: "Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes", p. 425 (1969), (Wiley-Interscience, New York).
- J. Ryberg, C. Musikas, G. R. Choppin: "Principles and Practices of Solvent Extraction", p. 209 (1992), (Merck Dekker, New York).
- L. Q. Hung: *J. Electroanal. Chem.*, **115**, 159 (1980).
- T. Kakutani, Y. Nishiwaki, M. Senda: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **33**, E175 (1984).
- H. L. Friedman, G. R. Haugen: *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 2060 (1954).
- M. Kyrš, S. Podešva: *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **27**, 289 (1962).
- J. Rais, M. Kyrš, M. Pivonkova: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **30**, 611 (1968).
- J. Rais: *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **36**, 3253 (1971).
- S. Kihara, M. Suzuki, K. Maeda, K. Ogura, S. Umetani, M. Matsui, Z. Yoshida: *Anal. Chem.*, **58**, 2954 (1986).
- H. H. Girault, D. J. Schiffrin: "Electrochemistry of Liquid-Liquid Interface, (Electroanalytical Chemistry)", Edited by A. J. Bard, p. 1 (1989), (Marcel Dekker, New York).
- S. Kihara, K. Maeda: *Prog. Surf. Sci.*, **47**, 1 (1994).
- Y. Yoshida, M. Matsui, O. Shirai, K. Maeda, S. Kihara: *Anal. Chim. Acta*, **373**, 213 (1998).
- L. Q. Hung: *J. Electroanal. Chem.*, **149**, 1 (1983).
- H. Nishida, N. Takada, M. Yoshimura, T. Sonoda, H. Kobayashi: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **57**, 5545 (1992).
- S. R. Bahr, P. Boudjouk: *J. Org. Chem.*, **57**, 5545 (1992).
- Y. Yoshida, Z. Yoshida, H. Aoyagi, Y. Kitatsuji, A. Uehara, S. Kihara: *Anal. Chim. Acta*, **452**, 149 (2002).
- 上野景平, 齊藤幹彦, 玉奥克己: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **17**, 1548 (1968).
- H. Aoyagi, Z. Yoshida, S. Kihara: *Anal. Chem.*, **59**, 400 (1987).
- Y. Kato, T. Kimura, Z. Yoshida, N. Nitani: *Radiochim. Acta*, **74**, 21 (1996).
- Y. Kitatsuji, H. Aoyagi, Z. Yoshida, S. Kihara: *Anal. Chim. Acta*, **387**, 181 (1999).
- K. M. Kadish, J. E. Anderson: *Pure Appl. Chem.*, **59**, 703 (1987).
- H. Ohde, A. Uehara, Y. Yoshida, K. Maeda, S. Kihara: *J. Electroanal. Chem.*, **496**, 110 (2001).
- M. C. Osborne, Y. Shao, C. M. Pereira, H. H. Girault: *J. Electroanal. Chem.*, **364**, 155 (1994).
- A. J. Parker: *Chem. Rev.*, **69**, 1 (1969).
- Y. Yoshida, M. Matsui, K. Maeda, S. Kihara: *Anal. Chim. Acta*, **374**, 269 (1998).
- S. B. Savin: *Talanta*, **11**, 1 (1964).
- G. Taylor, H. H. Girault: *J. Electroanal. Chem.*, **208**, 179 (1986).
- Y. Shao, M. D. Osborne, H. H. Girault: *J. Electroanal. Chem.*, **318**, 101 (1991).
- M. I. Montenegro: *Port. Electrochim. Acta*, **3**, 165 (1985).
- J. Koryta, P. Vanýsek, M. Březina: *J. Electroanal. Chem.*, **75**, 211 (1977).
- J. Koryta: *Electrochim. Acta*, **24**, 293 (1979).
- Z. Samec, V. Mareček, J. Weber, D. Homolka: *J. Electroanal. Chem.*, **99**, 385 (1979).
- T. Shedlovsky, R. L. Kay: *J. Phys. Chem.*, **60**, 151 (1956).
- R. M. Fuoss, D. Edelson: *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 269 (1951).
- K. Ogura, S. Kihara, S. Umetani, M. Matsui: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **66**, 1971 (1993).
- T. Kakutani, Y. Nishiwaki, T. Osakai, M. Senda: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **59**, 781 (1986).
- H. Matsuda, Y. Yamada, K. Kanamori, Y. Kudo, Y. Takeda: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **64**, 1497 (1991).
- R. Modin, G. Schill: *Acta Pharm. Suecica*, **4**, 301 (1967).
- K. Gustavii: *Acta Pharm. Suecica*, **4**, 233 (1967).
- S. S. Davis: *Separat. Sci.*, **10**, 1 (1975).
- J. A. Biles, F. M. Plakogiannis, B. J. Wong, P. M. Biles: *J. Pharm. Sci.*, **55**, 909 (1966).
- S. M. J. Harris, T. Higuchi, J. H. Rytting: *J. Phys. Chem.*, **77**, 2694 (1973).
- 本水昌二: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **38**, 147 (1989).
- S. Kihara, M. Suzuki, M. Sugiyama, M. Matsui: *J. Electroanal. Chem.*, **249**, 109 (1988).
- S. Ahrland: "The Chemistry of the Actinide Elements Vol. 2", 2nd ed., Edited by J. J. Katz, G. T. Seaborg, L. R. Morss, Chap. 20, (1986), (Chapman & Hall, London).
- E. M. Rakhman'ko, V. V. Yegorov, A. L. Gulevich, Y. F. Lushchik: *Selective Electrode Rev.*, **13**, 5 (1991).
- O. Shirai, S. Kihara, Y. Yoshida, M. Matsui: *J. Electroanal. Chem.*, **389**, 61 (1995).
- T. Fujinaga, S. Kihara, Z. Yoshida: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **31**, E301 (1982).
- S. Kihara, Z. Yoshida: *Talanta*, **31**, 789 (1984).
- T. Kakiuchi, M. Senda: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **57**, 1801 (1984).



- 52) R. A. Robinson, R. H. Stokes: "*Electrolyte Solution*", p. 452, (1955), (Butterworths, London).  
 53) G. J. Moody, J. D. R. Thomas: "*Selective Ion Sensitive Electrodes*", Chap. 2, (1971), (Marrow, Watford).

- 54) Commission of Analytical Nomenclature, Analytical Chemistry Division, International Union of Pure and Applied Chemistry: *Pure Appl. Chem.*, **48**, 127 (1976).

---

 要 旨

水相 | 有機相 (W|O) 界面でのイオンの分配平衡は, 目的イオン ( $i^{+}$ ) と対イオン ( $x^{-}$ ) が W と O の電気的中性を保ちながら, それぞれの標準 W|O 界面移動自由エネルギー ( $\Delta G_{tr}^0$ ) に従って界面を移動することによって達成されると考えて,  $i^{+}$  の W|O 界面分配比 ( $D$ ) を表す理論式を誘導した. 同理論式は,  $i^{+}$  及び  $x^{-}$  の  $\Delta G_{tr}^0$ , W 及び O 中での  $i^{+}$  と  $x^{-}$  とのイオン対生成定数 ( $K_{ip}$ ),  $i^{+}$  と疎水性中性配位子 (Y) との O 中での錯生成定数 ( $K_{st}$ ), O 中での錯体 [ $(iY_p)^{+}$ ] と  $x^{-}$  との  $K_{ip}$  によって構成されている.  $\Delta G_{tr}^0$ ,  $K_{st}$  を液液界面イオン移動ボルタンメトリー,  $K_{ip}$  を電気伝導度測定法によって決定し, それらを誘導した理論式に代入して求めた  $D$  は, 分配実験で得られた  $D$  と一致した. 一方, この研究成果を基に, 親水性イオンの  $\Delta G_{tr}^0$  の決定法を提案した. 更に, イオン選択性電極 (ISE) の液膜を O と見なせば, ISE 電位 ( $E_{ISE}$ ) や選択係数 ( $K_{ij}^{pot}$ ) は  $D$  や分配における選択係数 ( $\Gamma_{ij}$ ) と同様に  $\Delta G_{tr}^0$ ,  $K_{st}$ ,  $K_{ip}$  で表せると考え,  $E_{ISE}$  及び  $K_{ij}^{pot}$  を  $D$  及び  $\Gamma_{ij}$  に定量的に関係付けた.