総合論文

イオン選択性液膜界面における電位発生機構 の分子レベルでの解釈

遠田 浩司*

Studies on the mechanism of the potential generation at the surface
of ion-selective liquid membranes at the molecular level (Accounts)

Koji TOHDA*

*Department of Chemistry, School of Science, The University of Tokyo, 7-3-1, Hongo,
Bunkyo-ku, Tokyo 113

(Received 1 September 1995, Accepted 9 March 1996)

Ion-selective charge separation at the surface of ionophore-incorporated liquid membranes was studied by observing optical second harmonic generation (SHG) and by using lipophilic photoresponsive ionophores as a molecular probe. It was found that SHG signals from the ionophore-incorporated membranes in contact with aqueous primary cation chloride solutions generally increased with increasing cation concentration and then leveled off. This can be explained by the formation of oriented and therefore SHG active cation-ionophore complexes at the membrane surface. It was found that the membrane potential and SHG signal changed in parallel. This result suggests that the observed membrane potentials were primarily governed by SHG active oriented cation complexes at the membrane surface. To further clarify the influence of the surface charge density on the phase boundary potential, photoresponsive ionophores were used as a molecular probe because the ratio of the ionophore conformers with different complexation affinities is controlled quantitatively by light irradiation without any change in the membrane composition. The photoinduced changes in the potentiometric responses were analyzed as a function of the surface charge density by using a surface model based on a double-diffuse layer. As a result, it was found that the photoinduced changes in the potentiometric response behaviors, even when the deviations from a Nernstian response were observed, are in good agreement with the values calculated on the basis of the proposed model. This agreement leads to the important conclusion that the sub-Nernstian response slope is attributed to the low surface charge density due to lower ionophore concentrations.

Keywords : liquid membrane-type ion-selective electrodes (ISE); ion-selective charge separation; optical second harmonic generation (SHG); photoresponsive ionophore.

1 緒 言

* 東京大学大学院理学系研究科化学専攻: 113 東京都文
京区本郷 7-3-1

選択性に優れた液膜型イオン電極(液膜 ISE)の開発
は, 1966 年の Simon ら¹⁾による一連の電荷を持たない

中性イオノフォア抗生物質を感応素子とする電極をきっかけに始まった。特にバリノマイシンをジフェニルエーテルに溶解させた液膜をミリポアフィルターに含浸させた液膜 ISE は、同じ強度の電位応答を起こす K^+ と Na^+ イオンの濃度比が 1:4000 という優れた K^+ イオン選択性を示した^{1)~3)}。その後バリノマイシンを用いた K^+ イオン選択性電極の研究は盛んに行われ、ポリ塩化ビニル (PVC) を ISE 液膜の支持材とすることや、テトラフェニルホウ酸誘導体等の脂溶性の高い陰イオン性サイトの膜中への添加、使用する有機溶媒の選択等により、 K^+/Na^+ 選択性は一万倍以上にまで改善された^{4)~6)}。現在市販実用化されている K^+ イオン選択性電極の大半は、バリノマイシンに基づくものである。一方、1967 年の Pedersen によるクラウンエーテルの最初の報告をきっかけにして⁷⁾、ホスト-ゲスト化学が Cram ら、Lehn らをはじめとする数多くのグループによって急速に展開され⁸⁾⁹⁾、バリノマイシンと同じく金属イオンを電荷-双極子相互作用により捕そく、抽出、輸送する環状、非環状イオノフォアが開発され、これらが次々と液膜 ISE の感応素子として用いられた¹⁰⁾。その結果、金属イオンに対する数多くの優れたイオン選択性を有する液膜 ISE が報告されてきている。そして現在の液膜 ISE 開発研究の流れは、測定対象とする物質の範囲をこれまでの金属イオンから無機陰イオン、更に複雑な構造を持つ有機イオンにまで拡張することとなりつつある。

一方、電位応答機構の基礎論に関する研究としては、これまで主に膜相と水相バルク間の熱力学あるいは速度論的な記述がなされてきた。例えば速度論的記述としては、液/液界面の平衡電位をボルタンメトリーにおける零電流電位として取り扱い、膜電位やイオン選択性、イオノフォアの効果を定量的に表現する理論式が報告されている¹¹⁾。しかし、ほとんどの場合、液膜 ISE の電位応答に関する一般的な説明はバルク間の目的イオンの熱力学的平衡に基づき以下のように表現されている¹²⁾：膜電位 E_M は、膜内部で発生する電位差（いわゆる拡散電位） E_D 及び液膜と試料溶液、内部参照溶液界面で発生する電位差（いわゆる界面電位） E_B' 、 E_B'' の和、

$$E_M = E_B' + E_B'' + E_D \quad (1)$$

として表現される。内部参照溶液濃度が一定であり、又膜中イオン濃度がどこでも変わらず一定であるという仮定の下では、膜電位は界面電位変化として表され、

$$E_M = E_{\text{const}} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{k_i a_i}{[i]} \quad (2)$$

というネルンスト式が成立する。ここで a_i は、試料溶

液中の目的イオン i の活量、 z は目的イオンの電荷数、 $[i]$ は界面膜側の目的イオンの活量、 k_i は、目的イオンの水相と膜相間の分配係数である。この界面電位は、電気透析、放射線同位体¹³⁾¹⁴⁾などを用いる実験、及び Mori¹⁵⁾、Pungor¹⁶⁾らの詳細な議論によって、膜界面でイオノフォアが陽イオンと選択的に高脂溶性の錯体を形成し、対陰イオンを試料溶液水相界面に残したまま、正電荷を帯びた錯体が膜内に浸透するいわゆる陽イオン-パームセレクトイビティーによって生じるものと考えられている。しかし、膜相バルクと水相バルク間の目的イオンの熱力学的平衡論に基づき導出された式(2)では、液膜界面の陽イオン-パームセレクトイビティーに関与するイオノフォア錯体陽イオンの量、分布と界面電位との関係といった液膜界面の分子レベルでの機構は一切記述されておらず、又実際の液膜 ISE でしばしば観測されるネルンスト電位応答からのずれ、検出下限を支配する因子、コンディショニング時に液膜界面で生起している現象などについての説明は困難である。もし、この ISE 液膜界面における電位発生機構を分子レベルで記述できれば、上述の問題に関する明りょうな解答が得られ、更に優れた液膜 ISE 開発のための理論的な裏付けを与えるものと期待される。

このような液膜 ISE 研究の現状を踏まえ、本論文ではレーザー光第二高調波発生 (SHG) や分子プローブを用いる新しい手法によって、ISE 液膜界面における電荷分離を分子レベルで解釈するために行った研究の成果を述べる。

2 レーザー光 SHG 法による ISE 液膜界面の電荷分離の直接観察¹⁷⁾¹⁸⁾

膜界面を観測する方法の一つに全反射赤外吸収分光法 (FTIR-ATR) がある。この手法によって、0.3~1.8 μm の厚さの領域の膜界面情報（赤外スペクトル）を得ることができる。Pungor らは、FTIR-ATR 法を用いることにより、イオノフォア含有液膜/試料溶液界面の観察を行い、膜を試料溶液に浸すことにより生成した膜界面のイオノフォア-陽イオン錯体由来の IR 吸収が、膜を水でリンスすることによって容易に消失することを見だしている。彼らは、この液膜界面での挙動が膜電位応答と対応することから、膜電位応答を支配しているのは本質的には膜バルクではなく、界面であると結論した¹⁹⁾。梅澤らは液膜界面の陽イオン-パームセレクトイビティーを、界面における錯体陽イオン及び対陰イオンの化学量論比として定量的に検証することを目的に、液膜 ISE 界面の FTIR-ATR 観察を行った。陽イオンと錯体

を形成すると IR 吸収バンドが変化する中性イオノフォアと赤外活性な対陰イオンを用い、液膜を試料溶液に浸した後の膜界面の ATR スペクトルを測定すると、親水性の対陰イオンを用いた場合、約 $1\ \mu\text{m}$ の膜界面深さにおいてイオノフォア-陽イオン錯体の存在が確認されたが、対陰イオン由来の IR 吸収は観測されなかった。この結果は、 μm オーダーの深さの液膜界面でイオノフォア-陽イオン錯体の選択的輸送が達成されていることを初めて分光的に検証するものである²⁰⁾。

上述のように FTIR-ATR 法は、 μm オーダーの厚みの膜界面における化学種の状態及び分布を知る有効な手法であるが、膜界面での電荷分離現象を分子レベルで総合的に記述するためには、更により薄い界面層の情報を得る必要がある。この目的のため著者らは、非線形光学現象である SHG (second harmonic generation) 現象を液膜界面観測に適用した¹⁷⁾¹⁸⁾。

SHG は、周波数 ω の 2 光子を吸収し、それを周波数 2ω の 1 光子として放出する現象であり、これは中心対称性を持たない場のみで発生するために、本質的に界面現象に対して感度の高い手法である。従って、2 種類の液体が接している場においては、界面で配向した非中心対象性を持つ分子のみが SHG 発生に寄与する。この液/液界面で発生する SHG 強度 $I(2\omega)$ は、界面における二次的非線形電気感受率 $\chi^{(2)}$ の二乗に比例する²¹⁾。

$$I(2\omega) \propto |\mathbf{e}(2\omega) \cdot \chi^{(2)} \cdot \mathbf{e}(\omega)\mathbf{e}(\omega)|^2 I^2(\omega) \quad (3)$$

$$\chi^{(2)} = N \langle T \rangle \alpha^{(2)} \quad (4)$$

ここで、 $I(\omega)$ は入射光の強度、 $\mathbf{e}(\omega)$ と $\mathbf{e}(2\omega)$ はそれぞれ入射光と放射光の電気分極ベクトルである。又、 N は SHG 活性種の界面における濃度、 $\alpha^{(2)}$ はその二次的非線形分極率、 $\langle T \rangle$ はその分子配向の平均である。式(3)及び(4)より、SHG 強度の二乗根 $\sqrt{I(2\omega)}$ は、 N 、 $\langle T \rangle$ 、 $\alpha^{(2)}$ に比例することが分かる。すなわち、

$$\sqrt{I(2\omega)} \propto N \langle T \rangle \alpha^{(2)} \quad (5)$$

従って、液膜/試料溶液界面における SHG 強度を測定することによって、界面における SHG 活性種の濃度、分子配向及び分極率に関する情報が得られる。

Fig. 1 に、SHG 測定系の概略図を示す。光源としてナノ秒パルス Nd:YAG レーザー (パルス幅 10 ns : 10 Hz) の基本波 (1064 nm) を用いた。試料溶液と接している ISE 液膜に、 $50\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ の強度のパルスレーザー

Fig. 1 Schematic diagram of the present SHG measuring system and detailed structure of the optical cell

a, 45° right angle prism; b, glass plate reflector; c, infrared transparent filter ($> 690\ \text{nm}$); d, aqueous CuSO_4 filter; e, spherical quartz lens; f, interference filter (530 nm, 10 nm of FWHM); g, beam damper; h, stainless cover; i, silicone rubber packing; j, solvent polymeric membrane; k, slide glass; l, sample cuvette

光を 45° の角度で入射し、発生した SHG 光 (532 nm) を光電子増倍管を用いて検出した。

2・1 液膜界面のイオノフォア-陽イオン錯形成に伴う SHG 発生

Fig. 2 に、 Li^+ イオノフォアであるジベンジル-14-クラウン-4、膜溶媒としてのセバシン酸ジオクチル (DOS) 及び PVC からなる ISE 液膜の Li^+ イオンに対する SHG 応答を示す。試料溶液中の Li^+ イオン (LiCl) 濃度が増加するに従って SHG 強度も増加し、高 Li^+ イオン濃度領域でほとんど一定の強度に達していることが分かる。参照実験としてイオノフォアを含まない DOS と PVC のみからなる液膜からの SHG 測定を同様の条件下で行ったが、ほとんど無視しうる強度の SHG しか観測されなかった。この結果は、生成したイオノフォア- Li^+ イオン錯体が界面を介して配向し SHG

Fig. 2 Dependence of the square root of the SHG intensity ($\sqrt{I_{(2\omega)}}$) on Li^+ ion concentrations with a membrane based on dibenzyl-14-crown-4 ($\square$, ionophore concentration $1.0 \times 10^{-2} \text{ M}$) or with a membrane without dibenzyl-14-crown-4 ($\circ$)

Error bars show standard deviations.

Fig. 3 Plots of the reciprocal of the square root of the SHG intensities ($1/\sqrt{I_{(2\omega)}}$) versus the reciprocal of Li^+ ion concentrations in the adjacent aqueous solutions (the Langmuir isotherm) as obtained with a membrane based on dibenzyl-14-crown-4

The ionophore concentrations were $3.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ (Δ), $1.0 \times 10^{-2} \text{ M}$ ($\circ$) and $3.0 \times 10^{-2} \text{ M}$ ($\square$), respectively. The data points present averages for three sets of measurements. Error bars show standard deviations.

活性種となっていること、試料溶液中の Li^+ イオン濃度の増加に従って界面で配向した SHG 活性な錯体の数も増加していることを示唆している。

この ISE 液膜の Li^+ イオンに対する SHG 応答が Li^+ イオンの高濃度領域で飽和するという現象に着目し、膜界面における錯形成の過程をラングミュア等温吸着式に基づいて解析した。Fig. 3 に、ジベンジル-14-クラウン-4 を 3, 10 及び 30 mM 含む液膜の SHG 強度の逆数と水溶液バルク中の Li^+ イオン濃度の逆数の関係を示す (ラングミュアプロット)。ラングミュア式によれば、吸着分子数 N の逆数はバルク濃度 C_b の逆数に正比例し、切片は最大吸着量 $N_{\max}$ に対応する。すなわち、

$$\frac{1}{N} = \left(\frac{1}{N_{\max} K} \right) \left(\frac{1}{C_b} \right) + \frac{1}{N_{\max}} \quad (6)$$

ここで、 K は結合定数 (M^{-1}) (膜界面における陽イオン-イオノフォア錯体の安定度定数) である。式 (6) において、SHG 活性な陽イオン錯体の非線形分極率 $\alpha^{(2)}$ 及び分子配向 $\langle T \rangle$ が、水溶液バルク中の Li^+ イオン濃度に依存せず一定であると仮定すれば、SHG 強度の二乗根 $\sqrt{I(2\omega)}$ と SHG 活性な陽イオン錯体の量 N は比例する。実際、膜中イオノフォア濃度が 10 及び 30 mM の場合、ラングミュアプロットに直線関係が見られることから、膜界面でラングミュア型の錯形成が起きているものと考えられる。又、イオノフォア濃度が 10

mM の場合、ラングミュアプロットの傾きから求めた結合定数 K は、30 mM の場合の約 3 倍であった (イオノフォア濃度 10 mM の場合 4.2 M^{-1} , 30 mM の場合 11.5 M^{-1})。結合定数 K は、膜界面に存在する吸着サイトの量 (イオノフォアの界面濃度) を反映し、イオノフォアの膜中濃度に比例するものと考えられるので、この結果はラングミュア式による解析の妥当性を示すものである。更に、膜中イオノフォア濃度が 10 mM の場合と 30 mM の場合、最大吸着量を示すラングミュアプロットの切片がほぼ同じ値となった。この結果は、水溶液バルク中の Li^+ イオン濃度を十分に高くすると膜界面で配向したイオノフォア-陽イオン錯体が高密度の分子層を形成し、その表面濃度がどちらのイオノフォア濃度の液膜の場合でもほぼ一定となっていることを示唆している。一方、膜中イオノフォア濃度が 3 mM の液膜のラングミュアプロットは、その切片の値が全く異なり、こう (勾) 配も非常に小さい。これは膜界面における吸着サイトの量 (イオノフォアの界面濃度) が少ないために、陽イオン錯体が膜界面で分子層を形成するほど生成しなかったためと考えられる。後で述べるように、この液膜の Li^+ イオンに対する電位応答は非常に小さかった。

この SHG 応答のラングミュア等温吸着式に基づいた

Fig. 4 Dependence of the square root of the SHG intensity ($\sqrt{I_{2\omega}}$) for a membrane based on bis(benzo-15-crown-5) without $KTpClPB$ (a) and with $KTpClPB$ (b) on K^+ ion concentrations in the adjacent aqueous solution containing KCl (○) and $KSCN$ (●), respectively.

Inset: The corresponding observed potentiometric responses to KCl (○) and $KSCN$ (●), respectively. The concentrations of bis(benzo-15-crown-5) and $KTpClPB$ were $3.0 \times 10^{-2} M$ and $1.0 \times 10^{-2} M$, respectively for both SHG and membrane potential measurements. The data points present averages for three sets of measurements. Error bars show standard deviations.

解析の結果は、膜界面で SHG 活性な陽イオン錯体の凝縮単分子層形成を示唆するものである。しかし、もし陽イオン錯体が界面で生じている電場によって配向するならば、単分子層よりも厚い錯体陽イオン層が界面で形成されている可能性も考えられる。

2・2 SHG シグナルと膜電位の相関

次に SHG 応答と膜電位応答の相関について検討を行った。Fig. 4 に K^+ イオノフォアであるビスベンゾ-15-クラウン-5 に基づく ISE 液膜の $KSCN$ に対する SHG 応答と電位応答を示す。脂溶性の高い SCN^- イオンを対陰イオンとして用いると、応答電位は $KSCN$ 濃度が増加するに従って増加するが、いわゆる陰イオン効果のため、 $KSCN$ 濃度が 0.2 M 付近で最大電位に達し、それ以降は減少する。又、SHG 強度も同様に、 $KSCN$ 濃度の増加とともに大きくなるが、電位応答が減少し始める濃度とはほぼ同じ濃度のところで減少し始めていることが分かる。一方、膜中に脂溶性陰イオンであるテトラク

ロロフェニルボレート ($KTpClPB$) を膜中イオン性サイトとして添加すると、膜中への SCN^- イオンの侵入が抑えられるため、電位応答及び SHG 応答はいずれも改善された。この電位応答と SHG 応答の類似性は、膜界面で生成した SHG 活性な錯体が膜電位を支配していることを示唆している。

そこで、膜電位に対する SHG 活性な錯体陽イオンの寄与を評価するために、SHG 応答を、Gouy Chapman 理論に基づいた液/液界面の拡散二重層モデルを用いて解析した¹⁵⁾²²⁾。このモデルに則って考えると、界面膜側の界面電荷密度 σ^o 及び水溶液側の界面電荷密度 σ^a は、界面電位の関数として以下のように表される。

$$\sigma^o = \sqrt{8RTC_b\epsilon_0\epsilon} \sinh\left[\frac{F(\phi_0 - \phi_b)}{2RT}\right] \quad (7)$$

$$\sigma^a = \sqrt{8RTC_b\epsilon_0\epsilon} \sinh\left[\frac{F(\phi_0 - \phi_b)}{2RT}\right] \quad (8)$$

ここで、 $\bar{C}_b$ 及び C_b は、それぞれイオンの膜中、水溶液中での濃度、 ϵ_0 , $\bar{\epsilon}$, ϵ は、各々真空中の誘電率、膜及び水溶液中の比誘電率である。又、 $\bar{\phi}_b$, ϕ_b は、膜バルク、水溶液バルクの電位、 $\bar{\phi}_0$, ϕ_0 は、界面の膜側及び水溶液側の外部ヘルムホルツ面における電位である。ここで、親水性の対陰イオンの水溶液側から膜側への抽出が無視しうるほど少ないとすれば（すなわち陽イオン-パームセレクティビティーが達成されているとき）、膜中の錯体陽イオン濃度は、電気的中性条件より、液膜中の脂溶性陰イオン濃度 ($\bar{C}_R$) と等しくなる。

$$\bar{C}_b = \bar{C}_R = \text{const.} \quad (9)$$

電気的中性則により、界面を介して分布している陽イオンと陰イオンの数が等しいと考えられるので ($\sigma^0 = -\sigma^a$)、式(7)及び(8)より膜バルクと水溶液バルク間の電位差 ($\bar{\phi}_b - \phi_b$) は、界面の膜側及び水相側の外部ヘルムホルツ面間の電位差が非常に小さいと仮定すると ($\bar{\phi}_0 - \phi_0 \approx 0$)、以下のように表面電荷密度の関数として表される。

$$\bar{\phi}_b - \phi_b = \frac{2RT}{F} \left(\operatorname{arcsinh} \left[\frac{\sigma^0}{\sqrt{8RT\epsilon_0\bar{\epsilon}C_R}} \right] + \operatorname{arcsinh} \left[\frac{\sigma^0}{\sqrt{8RT\epsilon_0\epsilon C_b}} \right] \right) \quad (10)$$

式(10)は、界面電荷密度から界面電位差が算出できることを示している。そこで、SHG 活性な陽イオン錯体の量を界面電荷密度 σ^0 に対応させ、式(10)により算出した界面電位差 ($\bar{\phi}_b - \phi_b$) と実際の膜電位の相関を調べることににより、SHG 活性種の膜電位に対する寄与を定量的に評価することを試みた。しかし、SHG 強度は SHG 活性種の界面濃度だけではなく、その分極率や配向にも依存し、これらのパラメーターは一般には未知なので、直接 SHG 強度から SHG 活性な陽イオン錯体濃度を求めることはできない。そこで次善の策として、膜界面では SHG 活性な錯体陽イオン層が単分子膜状であると仮定して、以下の手順で SHG 強度から SHG 活性種の濃度を見積もった。まず SHG 強度の二乗根 $\sqrt{I(2\omega)}$ は、SHG 活性な陽イオン錯体の濃度のみに比例すると仮定した。次に CPK 分子模型を用いて見積もった陽イオン錯体の分子占有面積を用いて、ラングミュア等温吸着式における最大吸着量 $N_{\max}$ を求めた。 $N_{\max}$ の値及び式(5)、(6)を用いることにより、SHG 強度から SHG 活性な陽イオン錯体の濃度を見積もった。

Fig. 5 にジベンジル-14-クラウン-4 を 3, 10 及び 30 mM 含む液膜の、 Li^+ イオン (LiCl) に対する電位応答と、式(10)に基づいて SHG 応答から算出した電位

Fig. 5 Calculated potential differences, $\bar{\phi}_b - \phi_b$, across the membrane boundary of a membrane based on dibenzyl-14-crown-4 as a function of Li^+ ion activity, as calculated from eq. 10

The upper data sets show the corresponding observed potentiometric responses. Ionophore concentration: $3.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ ($\square$), $1.0 \times 10^{-2} \text{ M}$ ($\circ$) and $3.0 \times 10^{-2} \text{ M}$ ($\bullet$), respectively. The following parameters were used: $\bar{\epsilon} = 4.0$, $\epsilon = 78.3$, $T = 298 \text{ K}$, and $\bar{C}_R = 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$.

差 ($\bar{\phi}_b - \phi_b$) を示す。膜中イオノフォア濃度を 10 mM とした膜では、SHG 応答から算出した界面電位差 ($\bar{\phi}_b - \phi_b$) は Li^+ イオン濃度 2.0×10^{-3} から $3.0 \times 10^{-1} \text{ M}$ の範囲で 58 mV/decade の勾配であり、ネルンスト応答 (25°C で 59.2 mV/decade) に非常に近い値を示した。これは実際に測定した膜電位応答の結果ともほぼ一致する。この結果は、膜中イオノフォア濃度が 10 mM という条件下では、膜電位応答は SHG 活性な陽イオン錯体の量によって支配されていることを示唆している。一方、同じイオノフォアを用いた場合でも、その膜中濃度を 30 mM とした場合は、 Li^+ イオンの高濃度領域で SHG 応答の飽和が起こるため、SHG 応答から算出した電位応答の傾きも小さくなっている。これは、実際に測定した電位応答勾配が高 Li^+ イオン濃度領域でもネルンスト応答に近い勾配を維持しているのとは対照的な結果である。更に、イオノフォア濃度を 3 mM とした液

膜では、SHG 応答に基づいて算出した電位応答勾配はわずか 25 mV/decade であるが、この値は実際に測定した膜電位応答勾配の値とよく一致する。これらのイオノフォア濃度依存性の結果は、イオノフォア濃度の違いによって膜界面を覆う SHG 活性な陽イオン錯体の量が異なることを反映しているのであろう。特に、膜中イオノフォア濃度が高い場合は、比較的低い目的イオン濃度領域で SHG 活性な錯体の飽和が起きており、そのため SHG 強度から見積もった電位応答勾配は実際に測定した膜電位応答と比べて小さくなっているものと考えられる。従ってこの場合、膜電位を支配しているのは、SHG 活性な陽イオン錯体だけでなく、界面近傍の SHG 活性な陽イオン錯体層の内側に侵入した SHG 非活性な陽イオン錯体も関与しているものと考えられる。

ここで、SHG 強度から式(10)に基づいて算出した電位の結果のみから、界面で SHG 活性な錯体の層が単分子層であるとは言い切れないことを断わっておかなければならない。なぜなら上述の計算では表面電荷密度を CPK 分子模型の分子占有面積から求めたが、この表面電荷密度の値を何倍か変化させても、電位の絶対値は変化するものの応答勾配はほとんど変化しないからである。

以上、SHG 活性な錯体の膜電位に対する寄与を考察するために、SHG 活性陽イオン錯体の量が界面電荷密度 σ^0 に等しいと仮定して拡散二重層モデルに基づいた考察を行った。この拡散二重層モデルでは、表面電荷密度は拡散電気二重層内でボルツマン分布している点電荷の総和として取り扱う。もし、液膜界面において生成したイオノフォア-陽イオン錯体が、界面の電場により配向し SHG 活性種になっているのであれば、膜界面における電荷分布は拡散二重層モデルと矛盾しない。しかし、SHG 応答がラングミュア型の等温吸着式に従うことは、SHG 活性錯体陽イオンによる単分子層が膜界面で形成されていることを示唆しており、この場合、拡散二重層モデルとは異なる電荷分布を考えなければならない。すなわち、拡散二重層モデルでは取り扱われていない陽イオン錯体の大きさや、分子間の相互作用を考慮する必要がある。このように、液膜 ISE 界面の SHG 観測結果は、膜界面における SHG 活性なイオノフォア-陽イオン錯体の量に関する情報を与えるのみならず、拡散二重層モデルの改良についても電荷の分布という観点からの新たな情報を与えるものと考えられる。

3 光応答性イオノフォアを分子プローブとして用いる電位応答機構解明のアプローチ

上述の ISE 液膜界面の SHG 観測における興味ある結果の一つはイオノフォア濃度依存性である。すなわち、膜中イオノフォア濃度が低く、目的イオンに対する電位応答がサブ-ネルンスト勾配を示す液膜では、その SHG 応答も小さい。この場合、SHG 強度から上述の界面電荷密度に基づくモデルで算出した応答勾配もサブ-ネルンストであり、これは実測の電位応答勾配とほぼ等しい (Fig. 5 参照)。この SHG 測定の結果は、たとえ非ネルンストの応答が観測される場合であっても、液膜 ISE の電位応答挙動を膜界面での目的陽イオンの取り込みあるいは放出量、すなわち界面電荷密度で記述できるという一つの実験的な証拠を与えている。

それでは具体的に、界面電荷密度に基づき液膜 ISE の電位応答挙動を正確に記述するために重要なことは何かというと、ISE 液膜界面に取り込まれる目的陽イオンの量と膜電位応答の関係を定量的に知ることである。この目的のために、上述の SHG 法は一つの有効な手段であるが、膜中イオノフォア濃度が高い場合、膜電位の上昇が観測される高目的陽イオン濃度領域で SHG 応答の飽和が見られることから、膜電位応答を支配している錯体陽イオンが常に SHG 活性であるとはいえない。又、SHG 強度は、界面における SHG 活性種の濃度だけでなく、その分子配向及び分極率にも依存し、これが膜電位と界面錯体濃度の相関の厳密な解析を困難にしている。

近年、アゾベンゼンを結合させたベンゾ-15-クラウン-5 に基づく PVC 液膜の膜電位が、紫外光又は可視光照射によって可逆的に変化することが、長らによって報告された^{23)~25)}。目的陽イオンを含む水溶液に接している光応答性イオノフォアに基づく液膜に可視、あるいは紫外光を照射すると、膜中イオノフォアの異性化に伴い、膜電位変化が観測される。彼らは、電位変化の方向が膜のどちら側に光を照射するかによって変化することから、光誘起膜電位変化は膜の片側のみを光照射することによる膜の非対称性の生起に由来すると説明している。

一方、もしあらかじめ光応答性イオノフォアの光異性化率と各イオノフォア異性体の目的イオンに対する錯体生成定数を実験的に見積もっておけば、光照射により膜界面でどれぐらいの数の目的陽イオンが取り込みあるいは放出され、それによって膜電位応答挙動がどう変わるのかを、膜の状態を一切変えることなく定量的に知ることができるであろう。従って著者らは、光応答性イオノ

Fig. 6 Structures of the photoresponsive ionophores used in the present study

フォアが液膜 ISE の電位応答機構を界面電荷密度の観点から調べる分子プローブの役割を果たすのではないかと考えた。しかし、長らの報告した光応答性イオノフォアは、脂溶性が十分ではなく、液膜から水溶液へのイオノフォア溶出のため、膜電位応答があまり安定でないことが報告されている。

そこで著者は、安定で再現性の良い光誘起膜電位応答を得るためにアゾビス(ベンゾ-15-クラウン-5)²⁶⁾の高脂溶性誘導体 **1**, **2**, **3** (Fig. 6) を合成し、膜界面での目的イオンの取り込み量の変化が、膜電位の絶対値、応答勾配にどのような影響を及ぼすのかを定量的に調べる分子プローブとして用いた。更に、界面の膜側、水溶液側の二つの拡散電気二重層からなり、界面の錯体形成平衡を取り扱った界面モデルを用いて光誘起電位変化を解析し、液膜 ISE の電位応答が、ネルンスト応答から逸脱する場合でも、液膜界面の電荷密度の観点から予測できるかどうかの検証を行った。

3・1 膜電位分子プローブの光応答特性

光応答性イオノフォアを膜界面における錯形成過程を調べる膜電位分子プローブとして用いるために、可視、

Table 1 The *cis* percentage of ionophores **1**, **2** and **3** at the photostationary state in the PVC liquid membranes[†]

ionophore	<i>cis</i> , %
1	42
2	39
3	50

[†] The ionophore concentration in the membrane was 1.0×10^{-3} M in all cases. The membrane thickness was 50 μm .

Table 2 Extraction of alkali metal picrates with ionophores **1**, **2** and **3** under visible and UV light irradiation[†]

Ionophore		Extracted picrate, %			
		Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺
1	visible	21.8	32.2	24.2	18.4
	UV	19.4	28.6	33.6	22.3
2	visible	34.4	36.7	12.3	13.1
	UV	33.1	29.2	22.0	21.5
3	visible	37.5	42.3	31.2	14.2
	UV	35.4	31.3	25.0	8.2

[†] Organic phase (DBP): [ionophore] = 1.0×10^{-3} M; aqueous phase: [picric acid] = 5.0×10^{-5} M, [metal hydroxide] = 1.0×10^{-3} M, [metal chloride] = 5.0×10^{-1} M.

紫外光照射時における膜中のシス体とトランス体イオノフォアの濃度、及びそのイオンに対する結合力(陽イオン錯体の安定度定数)を見積もった。光源として 150 W の Xe ランプを使用し、ガラスフィルターを用いて紫外光 (<420 nm) あるいは可視光 (>490 nm) を照射した。液膜中のイオノフォアのシス体とトランス体の濃度は、紫外光あるいは可視光照射後、トランス-アゾベンゼンの π - π^* 遷移に対応する吸収強度を測定することにより行った。これらのイオノフォアに基づく液膜はいずれも 1 分以内で光定常状態に達した。Table 1 に、イオノフォア **1**, **2**, **3** の紫外光照射によるシス体とトランス体間の異性化率を示す。この異性化率は液膜中のイオノフォア濃度を 0.01~10 mM の範囲で変化させても、ほとんど一定であった。

光応答性イオノフォアの陽イオンに対する錯形成安定度の評価は、対応する金属ピクレートを用いた溶媒抽出によって行った。なお、有機相としては膜溶媒であるフタル酸ジブチル (DBP) を用いた。Table 2 に、可視、

紫外光照射下での Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ イオンに対する抽出率を示す。アゾビス(ベンゾ-15-クラウン-5) 誘導体であるイオノフォア **1**, **2** を用いた場合は、紫外光照射により Rb^+ 及び Cs^+ イオンの抽出率が増加していることが分かる。これは、CPK 分子模型に基づいた考察により、アゾビスクラウンのシス異性体が Rb^+ 及び Cs^+ イオンと安定なサンドイッチ型の 1:1 錯体を形成するためであると考えられる。これに対し、 K^+ イオンに対する抽出率は、紫外光照射により減少する。 K^+ イオン存在下で、イオノフォア **2** 及び **3** のトランス-アゾベンゼンの π - π^* 遷移に対応する吸収バンドが、20~30 nm 短波長側にシフトすることを利用して連続変化法による滴定を行った結果、トランス-イオノフォア **1** 及び **2** が、 K^+ イオンと 2:1 (イオノフォア:陽イオン) 錯体を形成していることが明らかとなった。紫外光照射下で K^+ イオンの抽出率が減少するのは、シス異性体: K^+ イオン (1:1) 錯体よりもトランス異性体: K^+ イオン (2:1) 錯体のほうが安定であるためと考えられる。一方、単環のアゾクラウン誘導体であるイオノフォア **3** を用いた場合、いずれの金属イオンに対しても紫外光照射下での抽出率が減少した。この溶媒抽出実験の結果及び光定常状態における異性化率を用いて、各々の陽イオンに対するシス異性体とトランス異性体の錯形成定数の比 ($\beta_{\text{IS,cis}}/\beta_{\text{ISn,trans}}$) を見積もることができる。Table 3 にそれをまとめた。

Table 3 The ratio of complexation stability constants between *cis*- and *trans*-conformers of ionophores **1**, **2** and **3**

Ionophore	$\beta_{\text{IS,cis}}/\beta_{\text{ISn,trans}}$			
	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+
1	0.74	$3.11 \times 10^{-3\dagger}$	1.93	1.51
2	0.90	$5.25 \times 10^{-3\dagger}$	2.42	2.64
3	0.89	0.48	0.60	0.15

$\dagger$ The ratio was estimated under the assumption that the *trans*-ionophore forms a 2:1 (ionophore: cation) stoichiometric complex with K^+ ion.

3・2 光で誘起される電位応答の変化とイオノフォア濃度変化の相関

光応答性イオノフォアに基づく液膜の膜電位測定のために、溶液/液膜界面を一つしか持たない、 BF_4^- 陰イオンをドーブしたポリピロール (PPy) 修飾白金電極に液膜をコーティングしたものを ISE として用いた²⁷⁾。この電極の電位安定性は良好で、例えばイオノフォア **2** に基づく液膜の 0.1 mM RbCl 溶液に対する応答電位のドリフトは 0.3 mV/h 以下であり、同じ組成の液膜をコーティングした場合の絶対電位のばらつきは ± 3.0 mV 以下であった。この結果は、PPy 修飾白金電極が安定な疑似内部参照電極となっていることを示している。

Fig. 7a に、0.1 M KCl 溶液に接しているイオノフォア **1** に基づく液膜 ISE に、紫外光及び可視光を照射した場合の光誘起膜電位応答を示す。この液膜に紫外光を

Fig. 7 Photoreponse of the membrane potential induced by UV and visible light irradiation for the membrane with ionophore **2** in contact with 0.1 M of aqueous KCl (a) and RbCl (b)

The concentration of ionophore **2** was 1.0 mM.

Table 4 Photoinduced potential changes, $\Delta emf (emf_{u.v.} - emf_{vis})$, for membranes^{a)} based on ionophores **1**, **2** and **3**

Ionophore	Δemf					
	KCl(0.1 M)			RbCl(0.1 M)		
	Observed/ mV	Calculated ^{b)} / mV	Calculated ^{c)} / mV	Observed/ mV	Calculated ^{b)} / mV	Calculated ^{c)} / mV
1	-17.1	-41.0	-20.4	7.5	16.7	8.24
2	-12.6	-26.6	-13.2	11.0	22.8	11.3
3	-7.9	-16.0	-7.7	-7.4	-12.0	-5.73

a) The ionophore concentration in the membrane was 1.0×10^{-3} M in all cases. b) The potential changes were calculated from eq. 12. c) The potential changes were calculated from eq. 19.

照射すると膜電位は速やかに減少し、1分以内でほぼ一定の電位に達した。その後可視光を照射すると膜電位は上昇し、最初の膜電位の値に戻った。光によって誘起された膜電位変化の大きさ、すなわち $\Delta emf = emf_{u.v.} - emf_{vis}$ は -17.1 mV であった。一方、この液膜 ISE を 0.1 M RbCl 溶液に浸した場合は、紫外光を照射すると膜電位は増加した。一定電位に達した後可視光を照射すると電位は減少し、完全に元の電位に戻った (Fig. 7b)。この場合、光誘起による膜電位変化は、+7.5 mV であった。光照射による膜電位変化は可逆であり再現性の良いものであった。Table 4 にイオノフォア **1**, **2**, **3** に基づく液膜の光誘起膜電位変化をまとめて示す。これらの液膜の光照射による膜電位変化の方向が、溶媒抽出実験における陽イオン抽出挙動と対応しており、又光応答性イオノフォアでないビス(ベンゾ-15-クラウン-5)に基づく液膜 ISE が、光誘起膜電位変化を一切示さなかったことから、光応答性イオノフォアに基づく液膜における光誘起膜電位変化は、イオノフォアのシス、トランス異性体変化及びそれに伴う陽イオンとの錯形成能変化によって引き起こされる、膜界面への陽イオンの取り込み-放出によるものと考えられる。

次に、光照射によって光応答性イオノフォアに基づく液膜の目的イオンに対する電位応答勾配がどう変化するのかについて調べた。Fig. 8a, b に、イオノフォア **2** を 1 mM 及び 10 mM 含む液膜の紫外及び可視光照射下における RbCl に対する電位応答を示す。この場合、紫外及び可視光照射下いずれも電位応答勾配はほとんど同じであり Rb^+ イオン濃度が 10^{-4} M 以上の濃度領域でほぼネルンスト応答を示した。又、紫外光照射下での膜電位の絶対値が可視光照射の場合よりも大きいのは、イオノフォア **2** のシス異性体とトランス異性体の Rb^+ イオンに対する錯形成能の違いを反映しているものと考えられる。一方、膜中イオノフォア濃度をサブ-mM まで

減少させると、光照射下の電位応答勾配はいずれも減少しサブ-ネルンスト応答を示したが、紫外光照射下での電位応答勾配が、可視光照射の場合より大きいことが見いだされた (Fig. 8c, d)。膜中イオノフォア濃度が低い場合、紫外光照射下では膜中のシス異性体濃度の増加に伴って Rb^+ イオンに対する錯形成能が大きくなり、膜界面に取り込まれる Rb^+ イオンの量が増え、電位応答勾配が大きくなったものと考えられる。これらの結果より、膜中イオノフォア濃度の増加は膜電位の絶対値を増加させるとともに、電位応答勾配をネルンスト理論勾配まで増加させることが分かった。

イオノフォア濃度の減少に伴って、目的イオンに対する電位応答勾配が減少する(サブ-ネルンスト応答)ことは、実験的によく知られた ISE 液膜の電位応答挙動である²⁸⁾。しかし、これまでネルンスト応答を示すための膜中イオノフォアの限界濃度に関する議論は実用面だけに止まり、その理論的考察はほとんどされていない。一方、サブ-ネルンスト応答の理由の一つとして、試料水溶液中の対陰イオンの膜中への共抽出による陽イオン-バームセレクトイビティーの阻害が指摘されている¹²⁾。これによれば、対陰イオンの膜中への抽出により膜内の拡散電位が変化し、これがサブ-ネルンスト応答の由来であると説明されている。しかし、イオノフォア濃度の低い液膜においては、この拡散電位変化に基づく説明は適切ではない。なぜなら、低イオノフォア濃度の液膜におけるサブ-ネルンスト応答は、共抽出がほとんど起こらないと考えられる親水性の陰イオンを対陰イオンとして使用した場合でも一般に観測されるからである。これに対し、光応答性イオノフォアを膜電位分子プローブとすることによって得られた上述の知見は、膜中イオノフォア濃度が低い結果、膜界面への目的陽イオンの取り込み量が十分でなく、これがサブ-ネルンスト応答勾配の原因であるという結論をもたらすであろう。こ

Fig. 8 Potentiometric responses toward RbCl of membranes **2** with various concentrations of ionophore **2** under UV and visible light irradiation

The ionophore concentrations were (a) 10 mM, (b) 1 mM, (c) 0.1 mM, (d) 0.01 mM, respectively, and (e) 0.1 mM with 10 mol% (relative to the ionophore) of KTpClPB.

の結論は、低イオノフォア濃度の液膜において観測された SHG 応答挙動、すなわち SHG 活性錯体濃度が低いほど、観測される電位応答勾配が小さくなるという結果によっても支持されている (2 章参照)。

このサブ-ネルンスト応答に関する考察に関連して、液膜系ではなく LB 膜系ではあるが、興味ある結果が長らによって報告されている²⁹⁾。彼らは、両親媒性のベンゾ(18-クラウン-6)誘導体に基づく LB 膜を被覆したグラシーカーボン電極が、目的陽イオンに対して電位応答することを見いだしているが、ここで重要なのは観測された電位応答がすべてサブ-ネルンスト応答勾配を示すことである。例えば、 K^+ イオンに対する電位応答勾配は、わずか 15 mV/decade にしかすぎない。更に彼らは、20 層のベンゾ(18-クラウン-6)誘導体に基づく LB 膜で覆った電極も単分子 LB 膜で覆った電極も電位応答勾配がほとんど変わらず、いずれもサブ-ネルンスト

ト応答勾配を示すことを見いだしている。この結果から、彼らは LB 膜被覆電極の電位応答は、LB 膜の最上層に位置するイオノフォアと目的陽イオンの錯形成平衡によって主に支配されていると結論している。このような LB 膜被覆電極のサブ-ネルンスト応答挙動は、おそらく低イオノフォア濃度の液膜と同様に、LB 膜の最上層のイオノフォアのみが目的陽イオンと錯形成可能であり、従って膜界面において目的陽イオンと錯形成できるイオノフォアの量が少なく、結果として膜界面への目的陽イオンの量が少なくなること起因しているものと考えられる。膜界面における錯体陽イオンの深さ方向への分布も電位応答勾配に影響を与えているのかもしれない。

3.3 液膜界面の電荷密度変化に基づく光誘起膜電位変化の解析

上述のようにして求めた光応答イオノフォアのシス、トランス異性体濃度及びイオンに対する安定度定数の比 ($\beta_{IS,cis}/\beta_{ISn,trans}$) を用いて、ISE 液膜電位応答挙動の膜中イオノフォア濃度依存性の定量的な解析を行った。この解析のため、液膜/試料水溶液界面の拡散電気二重層を取り扱う 2 種類の界面モデル (界面モデル I と II) を考えた。

最初のモデル (界面モデル I) では、液膜界面における錯体陽イオン層 (錯体陽イオンの単分子膜形成を仮定して) と水相側界面の拡散二重層からなる界面を想定する。これは外部から電場に加えられた場合の、金属/電解質界面に対する Gouy Chapman 理論と類似のモデルであり、同様なモデルが長らによって、光応答性イオノフォアに基づく液膜の光誘起電位応答と界面電荷密度の相関を記述するために用いられている²⁵⁾。界面モデル I において、界面電荷密度 σ^0 と界面電位 ϕ_s は式 (11) で表される。

$$\sigma^0 = \sqrt{8RT\bar{C}_b\epsilon_0\epsilon} \sinh\left[\frac{F\phi_s}{2RT}\right] \quad (11)$$

ここで界面電位が大きい場合 ($\phi_s \gg RT$)、界面電荷密度の光誘起変化 $\Delta\sigma$ は、界面電位変化と式 (12) で関連付けられる。

$$\Delta\phi_s = \frac{2RT}{F} \ln(\Delta\sigma) \quad (12)$$

まず、このモデル I を用いて光誘起電位応答の解析を行った。例えば、0.1 M の RbCl 溶液に接している、イオノフォア 1 を 1.0 mM 含む液膜に紫外光を照射すると、トランス異性体は 1.0 mM から 0.58 mM に減少し、シス異性体は 0 mM から 0.42 mM まで増加する。又、溶媒抽出より見積もったイオノフォア異性体間の Rb^+ イオンに対する安定度定数の比は 1.93 である。これは、紫外光照射により Rb^+ イオン錯体の量が 39% 増加することに対応している。界面電荷密度が 39% 増加した場合の膜電位変化は、式 (12) を用いることにより +16.7 mV と計算された。これは、実際に観測された光誘起膜電位変化 (+7.5 mV) と比べて 2 倍以上大きな値である。Table 4 に式 (12) を用いて計算した膜電位変化の値をまとめた。いずれの場合にも、計算で求めた電位変化の絶対値は、実測値よりも大きかった。このモデルに基づいて計算した膜電位変化と観測された光誘起膜電位変化の違いは、モデル I における膜界面で

Fig. 9 Schematic representation of (a) the concentration and (b) the electric potential profiles at the membrane/sample solution interface

$x=0$ and $\bar{0}$ are positions of ions in planes of closest approach (outer Helmholtz planes) at the aqueous and the membrane side, respectively.

の錯体陽イオン単分子膜形成という仮定に由来しているのであろう。液/液界面を取り扱う電気化学の最近の展開によれば、一般に界面の水相側及び有機溶媒相側の両方に拡散電気二重層が形成されることが示されている³⁰⁾。従って、界面モデル I は、界面で生成した錯体陽イオンが、その高い界面活性のため界面に強く吸着するか、あるいはイオノフォア包埋 LB 膜のようにイオノフォアが膜界面に固定化されている場合のみ適用が可能であるものと考えられる。

そこで、水相側の外部ヘルムホルツ面にある陽イオンと膜側の外部ヘルムホルツ面にあるイオノフォア間で錯形成平衡が達成されており、すべてのイオン種が液膜/試料水溶液界面でボルツマン分布するモデルを考えた (界面モデル II, Fig. 9)。このモデルでは、膜側の外部ヘルムホルツ面における陽イオン錯体濃度 $\bar{C}_{IS(\bar{0})}$ 及び膜中脂溶性陰イオン濃度 $\bar{C}_{R(\bar{0})}$ と界面電荷密度 σ^0 の関係は式 (13) で表される。

$$\bar{C}_{IS(\bar{0})} + \bar{C}_{R(\bar{0})} = 2\bar{C}_R + \frac{(\sigma^0)^2}{2RT\epsilon_0\epsilon} \quad (13)$$

ここで、膜中脂溶性陰イオンが水相側へ溶け出さず、又、水相側の対陰イオンも膜中に侵入しない場合は、式

(13) は式(14) に書き直すことができる.

$$\sigma^0 = \sqrt{2RT\epsilon_0\epsilon} \left(\sqrt{\bar{C}_{IS(0)}} - \sqrt{\frac{\bar{C}_R}{\bar{C}_{IS(0)}}} \right) \quad (14)$$

ここで, 全イオノフォア濃度 $\bar{C}_{S,tot}$ が膜中脂溶性陰イオン濃度 $\bar{C}_R$ より十分高く, 膜中の錯形成していないイオンフリーなイオノフォア濃度 $(\bar{C}_{S,tot} - \bar{C}_R)$ が膜中どこでも一定である場合, 外部ヘルムホルツ面における陽イオン錯体濃度 $\bar{C}_{IS(0)}$ は,

$$\bar{C}_{IS(0)} = \beta_{IS} \bar{C}_{I(0)} (\bar{C}_{S,tot} - \bar{C}_R) \quad (15)$$

と表される. ここで, β_{IS} はイオノフォア錯体 IS の安定度定数, $\bar{C}_{I(0)}$ は目的陽イオン I の膜側の外部ヘルムホルツ面における濃度である. 試料水溶液が目的イオン塩しか含まない場合, この $\bar{C}_{I(0)}$ は水溶液バルクの目的イオン濃度 C_b を用いて以下のように表される.

$$\bar{C}_{I(0)} = k_1 C_{I(0)} = \frac{k_1 (C_b \sqrt{\epsilon \beta_{IS} k_1 (\bar{C}_{S,tot} - \bar{C}_R)} + \bar{C}_R \sqrt{\epsilon})}{\sqrt{\epsilon \beta_{IS} k_1 (\bar{C}_{S,tot} - \bar{C}_R)} + \sqrt{\epsilon}}$$

$$k_1 = \exp \{ (\mu_i^0(aq) - \mu_i^0(org)) / RT \} \quad (16)$$

ここで, $\bar{C}_{I(0)}$ は, 水相側の外部ヘルムホルツ面における目的イオン濃度, $\mu_i^0(aq)$, $\mu_i^0(org)$ は, 目的イオンの水相及び膜相における標準化学ポテンシャルである. 式(14), (15), (16) 及び界面電荷密度と界面電位の関係を記述する式(10) を用いて, 膜界面電位の水溶液バルクの目的イオン濃度依存性を算出することができる.

Fig. 10 に膜中イオノフォア濃度を変化させた場合の膜界面電位の計算結果を示す. いずれのイオノフォア濃度の場合も, ネルンスト理論式と一致した界面電位の目的イオン濃度依存性が見られる. これは界面モデル II では, すべてのイオン種がボルツマン分布則に従うと仮定し, 従って拡散電気二重層中のイオン種は化学ポテンシャルがいたるところで一緒であると取り扱うため, 結果として膜相バルクと水相バルク間のイオンの熱力学的平衡で記述されるネルンスト式と一致するのである. 又, 膜中イオノフォア濃度が増加すると, 膜界面での目的イオン取り込み量の増大, すなわち界面電荷密度の増大を反映して界面電位が増加していることが分かる.

次に, このモデルに基づいて光誘起膜電位変化の解析を行った. 光応答性イオノフォアを含む液膜に可視光を照射した場合, 膜中イオノフォアはすべてトランス異性体であり, このトランス異性体が目的イオンと $n:1$ (イオノフォア: 陽イオン) の化学量論の錯体を形成するとき, 界面電位 E_{vis} は,

Fig. 10 Calculated potential differences, $\bar{\phi}_b - \phi_b$, as a function of the primary cation concentration, C_b , with (a) 10 mM, (b) 1 mM and (c) 0.1 mM of the total ionophore concentration, respectively.

The curves were obtained by using eqs 10, 14, 15 and 16. The following parameters were used: $\beta_{IS} = 1.0 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}$, $k_1 = 1.3 \times 10^{-8}$, $\epsilon = 78.3$, $\epsilon = 4.0$, $\bar{C}_R = 0.05 \text{ mM}$.

$$E_{vis} \approx \frac{RT}{F} \operatorname{arcsinh} \left[\frac{\bar{C}_{IS_n(0),trans}}{2\bar{C}_R} \right] \approx \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{k_1 \beta_{IS_n,trans} (\bar{C}_{S,tot} - \bar{C}_R)^n C_b}{\bar{C}_R} \right] \quad (17)$$

で表される. 一方, 液膜に紫外光を照射した場合, 膜中では, イオノフォアのシス異性体とトランス異性体が混在しており, シス異性体が目的イオンと 1:1 錯体を形成するとき, その界面電位 $E_{u.v.}$ は以下のように表される.

$$E_{u.v.} \approx \frac{RT}{F} \operatorname{arcsinh} \left[\frac{\bar{C}_{IS_n(0),trans} + \bar{C}_{IS(0),cis}}{2\bar{C}_R} \right] \approx \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{k_1 (\beta_{IS_n,trans} (y \bar{C}_{S,trans,tot}^{u.v.})^n + \beta_{IS,cis} y \bar{C}_{S,cis,tot}^{u.v.}) C_b}{\bar{C}_R} \right] \quad (18)$$

ここで, $y = \frac{\bar{C}_{S,tot} - \bar{C}_R}{\bar{C}_R}$

$\beta_{IS_n,trans}$, $\beta_{IS,cis}$ は, イオノフォアのトランス異性体及びシス異性体の目的イオンに対する錯形成安定度定数, $\bar{C}_{S,trans,tot}^{u.v.}$, $\bar{C}_{S,cis,tot}^{u.v.}$ は紫外光照射下でのトランス異性体及びシス異性体の膜中濃度である. 式(17) と (18) から光誘起膜電位変化 ($emf_{u.v.} - emf_{vis}$) は次式のように表される.

$$emf_{u.v.} - emf_{vis} \approx E_{u.v.} - E_{vis}$$

$$\approx \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{y^{n-1} (\bar{C}_{S,trans,tot}^{u.v.})^n + \frac{\beta_{IS,cis}}{\beta_{IS,n,trans}} \bar{C}_{S,cis,tot}^{u.v.}}{y^{n-1} (\bar{C}_{S,tot})^n} \right] \quad (19)$$

すなわち、光応答性イオノフォアの目的イオンに対するシス、トランス異性体の錯形成安定度定数の比 ($\beta_{IS,cis}/\beta_{IS,n,trans}$)、及び紫外光照射下でのシス、トランス異性体の膜中濃度 $\bar{C}_{S,cis,tot}^{u.v.}$, $\bar{C}_{S,trans,tot}^{u.v.}$ を用いて、式(19) から光誘起膜電位変化を計算することができる。例えば、紫外光照射下での 0.1 M の RbCl 溶液に接している、イオノフォア 1 を 1.0 mM 含む液膜のトランス異性体濃度は 0.58 mM、シス異性体濃度は 0.42 mM であり、溶媒抽出より見積もった異性体間の Rb^+ イオンに対する錯形成安定度定数の比 ($\beta_{IS,cis}/\beta_{IS,n,trans}$) は 1.93 である。すなわち、膜界面での Rb^+ イオン錯体濃度 $\bar{C}_{IS(0)}$ が 39% 増加することに対応する。このデータを用いて式(19) から計算した膜電位変化は +8.2 mV であり、実際に観測された光誘起膜電位変化の値 (+7.5 mV) に近い。Table 4 に式(19) を用いて計算した膜電位変化の値をまとめて示す。いずれの場合にも、計算で求めた膜電位変化の値は、実際に観測された光誘起膜電位変化の値にかなり近いことが分かる。

それでは、液膜 ISE においてイオノフォア濃度が低い場合しばしば観測されるネルンスト理論勾配からのずれは、どのように考えられるのであろうか。上述の界面モデル II は、すべてのイオン種がボルツマン分布をしているという仮定の下では、その界面電位の目的イオン濃度依存性はネルンスト理論式による結果と等価であり、従って、計算電位勾配のイオノフォア濃度依存性は見られない (Fig. 10)。しかし実際には、膜中イオノフォア濃度が低い場合、サブ-ネルンスト応答勾配が観測される (Fig. 8c, d)。一方、サブ-ネルンスト応答が観測される液膜にごく少量の脂溶性陰イオンである $KTpClPB$ を添加すると、電位応答勾配は大きくなりネルンスト勾配に近づく (Fig. 8e)。脂溶性陰イオンを添加していない液膜中のイオン性サイトの由来が、液膜の支持材である PVC に結合したイオン性不純物 (スルホン酸やカルボン酸残基として) であることが知られているので³¹⁾³²⁾、おそらくサブ-ネルンスト応答の理由の一つは液膜中の陰イオン性サイトが膜中で移動できず、膜界面でボルツマン則に従わない分布をしているためであ

Fig. 11 Calculated surface charge density, σ^o , as a function of the primary cation concentration, C_b . The curves (a) and (b) were obtained by using eqs 20 and 14, respectively. The following parameters were used: $\beta_{IS} = 1.0 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}$, $k_1 = 1.3 \times 10^{-8}$, $\epsilon = 78.3$, $\bar{\epsilon} = 4.0$, $C_R = 0.05 \text{ mM}$.

Fig. 12 Calculated potential differences, $\bar{\phi}_b - \phi_0$, as a function of the primary cation concentration with (a) 10 mM, (b) 1 mM and (c) 0.1 mM of the total ionophore concentration, respectively. The curves were obtained by using eq 20. The following parameters were used: $\beta_{IS} = 1.0 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}$, $k_1 = 1.3 \times 10^{-8}$, $\epsilon = 78.3$, $\bar{\epsilon} = 4.0$, $C_R = 0.05 \text{ mM}$.

ろう。そこで、膜中で固定化された陰イオン性サイトが均一に分布している場合について考察を行った。膜中での固定陰イオン濃度 $\bar{C}_R$ がイオノフォア濃度に比べて十分低い場合、界面電荷密度は次式のように表現される。

$$\sigma^o = \pm \sqrt{2RT\epsilon_0\bar{\epsilon}} \sqrt{\bar{C}_{IS(0)} - \bar{C}_R \left(1 + \ln \frac{\bar{C}_{IS(0)}}{\bar{C}_R}\right)} \quad (20)$$

Fig. 13 Slope of the calculated potential differences, $\phi_b - \phi_b$, as a function of the surface concentration of the ionophore-primary complex cation, $\bar{C}_{IS(0)}$. The curve was obtained by using eq 20. The following parameters were used: $\epsilon = 78.3$, $\epsilon = 4.0$, $\bar{C}_R = 0.05$ mM.

膜中陰イオンが固定されている場合とボルツマン分布している場合について、式(20)及び(14)を用いて計算した界面電荷密度と目的イオン濃度 C_b の関係を Fig. 11 に示す。目的イオン濃度が高い場合、式(20)及び(14)を用いて計算した界面電荷密度の値はほぼ一致するが、目的イオン濃度が低い場合、膜中脂溶性陰イオンがボルツマン分布に従うモデルでは界面電荷密度が負側に大きくなるのに対し、固定陰イオンサイトモデルでは界面電荷密度は非常に小さくほぼ一定の値となっていることが分かる。Fig. 12 に式(20)に基づいて計算した界面電位の水溶液中目的陽イオンの濃度依存性を示す。高目的イオン濃度領域では、膜中イオン種がすべてボルツマン分布則に従っていると仮定して算出した界面電位 (Fig. 10) と一致しているが、低目的陽イオン濃度領域ではその電位応答の挙動が大きく異なっている。すなわち、目的陽イオンの低濃度領域で電位応答勾配の減少、すなわちサブ-ネルンスト応答が見られ、又その検出下限はイオノフォア濃度が高いほど、低くなっていることが分かる。この計算結果は、実際に観測された光応答性イオノフォアに基づく液膜における電位応答挙動の膜中イオノフォア濃度依存性とよく一致している。Fig. 13 に、式(20)に基づいて計算した界面錯体濃度 $\bar{C}_{IS(0)}$ と電位応答勾配の関係を示した。計算により求めた応答勾配は、界面錯体濃度の増加に伴ってネルンスト理論勾配まで増

大し、それ以上界面錯体濃度が増加しても増加せず一定の値になっていることが分かる。そこでこの固定陰イオンサイトモデルを用いて、光応答性イオノフォアに基づく液膜の、光照射によって誘起される電位応答勾配の変化について解析した。イオノフォア 2 を 0.1 mM 含む液膜の場合、可視光照射下での Rb^+ イオンに対する電位応答勾配は、その 1×10^{-3} から 1×10^{-2} M の濃度領域で 38.5 mV/decade である。この場合、Fig. 13 から対応する界面錯体濃度 $\bar{C}_{IS(0)}$ は 1.74×10^{-5} M と読み取れる。この液膜に紫外光を照射すると膜中シス-イオノフォア 2 濃度の増加に伴って界面錯体濃度 $\bar{C}_{IS(0)}$ が 55.4% 増加する。この界面錯体濃度の増加により、電位応答勾配が 44.8 mV/decade に増大することが Fig. 13 から読み取られ、これは実際に観測された紫外光照射下での電位応答勾配 (44.1 mV/decade) に近い。一方、イオノフォア 2 を 1 mM 含む液膜では、可視光照射下での Rb^+ イオンに対する電位応答勾配はネルンスト理論勾配に近く、 Rb^+ イオン濃度が 1×10^{-3} から 1×10^{-2} M の領域で 58.2 mV/decade である。この場合、対応する界面錯体濃度 $\bar{C}_{IS(0)}$ は約 8×10^{-5} M と見積もられる。ここで重要なことは、モデルより計算した電位勾配は、Fig. 13 に示すように、更に界面電荷密度が増加したとしてもネルンスト応答勾配よりも大きくなることである。実際、イオノフォア 2 を 1 mM 含む液膜では、可視及び紫外光照射下での電位応答勾配はいずれもほぼ等しい。この計算電位勾配と観測された電位勾配がよく一致するという結果より、膜中陰イオン性サイトが可動でない場合、電位応答勾配及び検出下限を決定する重要な要因は界面における目的イオンの取り込み量であり、その大きさは膜中イオノフォア濃度によって支配されていると結論できる。

中性イオノフォアに基づく液膜 ISE のネルンスト応答挙動からの逸脱の理由は、実際にはしばしば観測されるのにもかかわらず、これまで十分に説明されてこなかった。光応答性イオノフォアを分子プローブとする本研究のアプローチによって、サブ-ネルンスト応答が基本的には膜界面の目的陽イオンの取り込み量が少ないことに起因し、また膜中陰イオンの分布が膜電位応答挙動に大きな影響を与えていることが検証された。

4 おわりに

これまで、液膜 ISE の界面電位は試料水溶液バルク中の目的イオン活量と膜界面近傍の目的イオン活量の比として記述されてきた {式(2) 参照}。しかし、この界面電位の取り扱いでは、膜界面近傍というのは膜のどの

ぐらいの深さの領域を意味しているのか、あるいは、液膜界面で錯形成していない目的イオンの濃度はどれぐらいなのかといった点で、界面の描像は非常に不明りょうである。逆にこれが、これまで液膜界面における分子レベルでの電荷分離構造の重要性がほとんど議論されてこなかった理由であるとも言える。これに対し、SHG 及び分子プローブを用いるアプローチによって得られた、ISE 液膜界面のごく浅いデバイ長程度の領域で生成した陽イオン錯体が膜電位を支配しているという本研究結果は、液膜 ISE 界面のイオン選択的電荷分離が界面電位の本質であることを明らかにするとともに、その分子レベルでの理解に貢献するものである。又、SHG 及び分子プローブを用いた実験結果に基づいて本論文で提案した液膜 ISE の界面モデルは、液膜界面の陽イオン錯体濃度（界面電荷密度）と界面電位を関連付けるものである。しかしこのモデルでは、液/液界面で水分子と膜溶媒分子が入り混じった領域（いわゆる内部層）の問題、界面を横切るイオンの輸送速度の問題、イオンの溶媒和といった点を考慮しておらず、これらは今後の理論面、実験面での研究課題である。

この研究は梅澤喜夫教授（東京大学大学院理学系研究科）の下で行われたものであり、先生の御指導に対して深く感謝の意を表したい。研究成果は小田嶋和徳助教授（東京大学薬学部）、Philippe Buhlmann 博士（東京大学大学院理学系研究科助手）、片岡正光博士（現小樽商科大学教授）、吉谷川真司修士（現北海道警察）並びに北海道大学電子研究所の川崎昌博教授との共同研究によるものである。又、九州大学工学部の新海征治教授には、アゾビス（ベンゾ-15-クラウン-5）を提供していただいた。ここに関係者すべてに謹んで感謝申し上げる。

文 献

- 1) Z. Stefanac, W. Simon: *Chimia*, **20**, 436 (1966).
- 2) L. A. R. Pioda, W. Simon: *Chimia*, **23**, 72 (1969).
- 3) L. A. R. Pioda, V. Stankova, W. Simon: *Anal. Lett.*, **2**, 665 (1969).
- 4) U. Fiedler, J. Ruzicka: *Anal. Chim. Acta*, **67**, 179 (1973).
- 5) H. F. Osswald, R. Asper, W. Dimai, W. Simon: *Clin. Chem.*, **25**, 39 (1979).
- 6) H. B. Jenny, C. Riess, D. Ammann, B. Magyar, R. Asper, W. Simon: *Mikrochim. Acta*, **1980**, 309.
- 7) C. J. Pedersen: *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 2495 (1967).
- 8) D. J. Cram: *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **27**, 1009 (1988).
- 9) J. M. Lehn: *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **27**, 89 (1988).
- 10) Y. Umezawa, K. Umezawa: "CRC Handbook of Ion-Selective Electrodes: Selectivity Coefficients", (1990), (CRC Press, Boca Raton).
- 11) M. Senda, T. Kakiuchi, T. Osakai: *Electrochim. Acta*, **36**, 259 (1991).
- 12) W. E. Morf: "The Principles of Ion-Selective Electrodes and of Membrane Transport", (1981), (Elsevier, Amsterdam).
- 13) B. Doyle, G. L. Moody, J. D. R. Thomas: *Talanta*, **29**, 609 (1982).
- 14) A. P. Thoma, A. Viviani-nauer, S. Arranitis, W. E. Morf, W. Simon: *Anal. Chem.*, **49**, 1567 (1977).
- 15) W. E. Morf, W. Simon: *Helv. Chim. Acta*, **69**, 1120 (1986).
- 16) E. Pungor: *Pure Appl. Chem.*, **64**, 503 (1992).
- 17) K. Tohda, S. Yoshiyagawa, Y. Umezawa, S. Hashimoto, M. Kawasaki: *Anal. Chem.*, **67**, 570 (1995).
- 18) S. Yoshiyagawa, K. Tohda, Y. Umezawa, S. Hashimoto, M. Kawasaki: *Anal. Sci.*, **9**, 715 (1993).
- 19) K. Toth, E. Lindner, E. Pungor, E. Zippel, R. Kellner: *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **331**, 448 (1988).
- 20) K. Umezawa, X. M. Lin, S. Nishizawa, M. Sugawara, Y. Umezawa: *Anal. Chim. Acta*, **282**, 247 (1993).
- 21) D. A. Higgins, R. M. Corn: *J. Phys. Chem.*, **97**, 489 (1993).
- 22) R. P. Buck: *Anal. Chem.*, **48**, 23R (1976).
- 23) J. Anzai, H. Sasaki, A. Ueno, T. Osa: *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, 903 (1985).
- 24) J. Anzai, A. Ueno, T. Osa: *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, **1987**, 67.
- 25) J. Anzai, Y. Hasebe, A. Ueno, T. Osa: *J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem.*, **26**, 1519 (1988).
- 26) S. Shinkai, T. Nakaji, T. Ogawa, K. Shigematsu, O. Manabe: *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 111 (1981).
- 27) A. Cadogan, Z. Gao, A. Lewenstam, A. Ivaska, D. Diamond: *Anal. Chem.*, **64**, 2496 (1992).
- 28) U. Oesch, W. Simon: *Anal. Chem.*, **52**, 692 (1980).
- 29) J. Anzai, S. Sakasegawa, T. Hoshi, T. Osa: *Denki Kagaku*, **7**, 830 (1993).
- 30) Z. Samec: *Chem. Rev.*, **88**, 617 (1988).
- 31) P. Buhlmann, S. Yajima, K. Tohda, Y. Umezawa: *Electrochim. Acta*, **40**, 3021 (1995).
- 32) A. Hodinar and A. Jyo: *Anal. Chem.*, **61**, 1169 (1989).

要 旨

レーザー光第二高調波発生 (SHG) 及び分子プローブを用いる新しい手法によって、イオン選択性電極 (ISE) 液膜界面における電位応答機構を分子レベルで解釈する研究を行った。イオノフォア含有 ISE 液膜/試料水溶液界面にレーザー光を照射することにより SHG が発生し、その強度が試料水溶液中の目的イオン濃度が増加するに従って増加することを見いだした。この結果は、生成した陽イオン-イオノフォア錯体が ISE 液膜界面で配向し SHG 活性種となっていることを示唆している。又、ISE 液膜の目的イオンに対する SHG 強度変化と膜電位変化との相関より、膜界面で配向した SHG 活性な錯体陽イオン種が主に膜電位を支配していることを明らかにし、SHG 強度より見積もった界面電荷密度に基づいて解析した。更に、膜電位と界面電荷密度の関係を定量的に調べるために、光照射によって膜の状態を一切変えることなく、膜中のイオノフォア濃度及びそのイオノフォアに配位するイオンとの間の結合力 (錯体安定度定数) を変化させることができる光応答性イオノフォアを分子プローブとして利用し、光で誘起された膜電位の絶対値及び電位応答勾配の変化量を、液膜界面での錯形成平衡を考慮した拡散電気二重層に基づく界面モデルを用いて定量的に説明した。