

界面におけるイオンの局所構造と分離選択性

岡 田 哲 男

1 はじめに

界面は分離場、計測場として注目されており、様々なアプローチが提案されている。近年、レーザー分光法の発達により、界面での分子の配向や溶媒とダイナミクスなどに関する情報が得られるようになった^{1)~3)}。しかし、これらの分光法では、その適用に都合の良い特殊な分子を測定対象として選ぶ傾向がある。一方、界面を分離場として利用することは、古くから行われており、溶媒抽出やクロマトグラフィーなど様々な観点から熱力学的データが蓄積されている。これらの分離法では、イオン、錯体、生体分子などが研究の対象になっており、このような分子の界面での挙動や構造を知ることができれば、これまでに蓄積されてきた分離データの解釈や活用が促進され、さらには新しい分離場の構築戦略の確立にもつながるはずである。

筆者は、主に無機イオンの分離を通じて、界面でのイオンの局所構造、溶媒和とイオンの分離選択性の関連を明らかにする必要性を感じるようになった。たとえば、イオンの分離法として最も一般的なイオン交換とイオンの溶媒和には密接な関係がある。図1に、イオン交換の分離選択性とイオンの溶媒和の関係を示す。選択係数の対数とイオンの溶媒和エネルギーの間には直線関係があり、水和の弱いイオン程選択性が高いことがわかる。また、直線の傾きから、溶媒和エネルギーによるイオンの識別は、陰イオン、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオンの順に小さくなっている。このような差は、イオン交換樹脂中でのイオンの局所構造に起因していることは明らかだが、検討例はほとんどなかった。また、両性イオン性の表面は、共存陰イオンによってその表面の性質が大きく変化し、その変化は陰イオンの溶媒和エネルギーに密接に関係しているこ

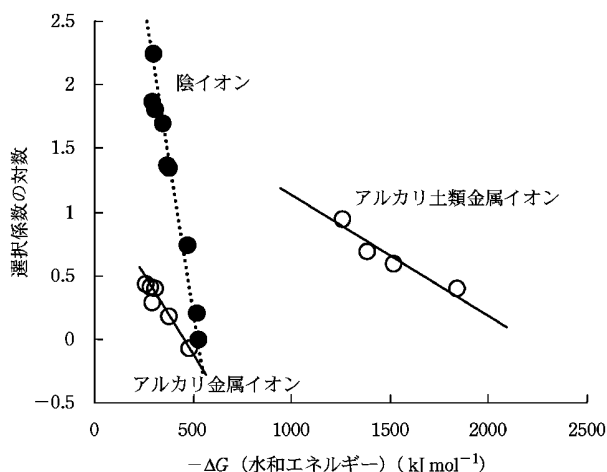


図1 イオン交換選択係数とイオンの溶媒和エネルギーの関係

とがわかっている。しかし、分離法の結果からだけでは、イオンの溶媒和状態が分配により変化しているのか、イオンと両性イオン性分子が直接相互作用し、イオン会合体を形成しているのかなどの構造的側面はわからない。

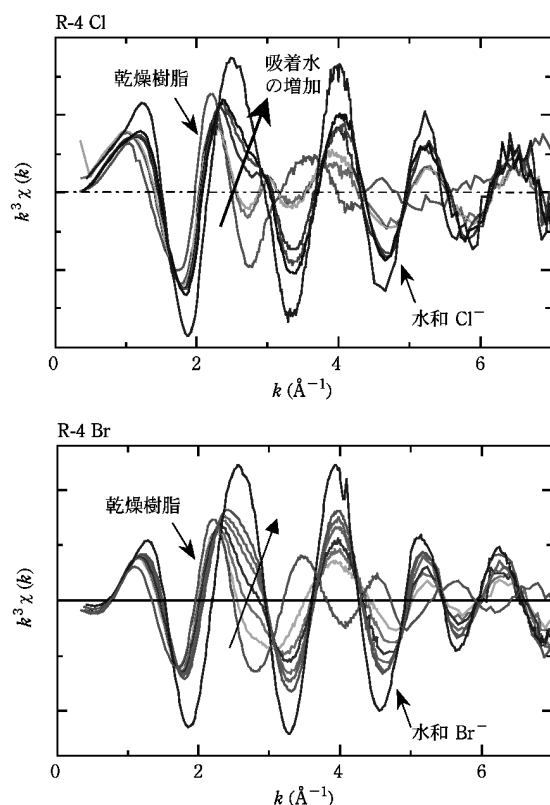
本稿では、筆者らが最近行っているX線吸収微細構造(XAFS)を用いた界面におけるイオンの局所構造解析と分離の選択性に関する研究において、これまでにどのようなことが明らかになったか、また今後どのような検討が必要かなどを解説する。

2 界面での XAFS

XAFSは、原子選択性が高く、試料の相を選ばず、構造と観測領域での濃度情報を与える等の点で優れた方法である。しかし、界面に適用するには、この方法に界面選択性を持たせる必要がある。筆者らは上述の観点からこの方法を有効に利用するために、二つのアプローチを取っている。一つは、通常の透過法による測定である。透過法を用いるとX線の光路にあるすべての被測定元素から情報を得てしまい、界面選択性は現れない。しかし、イオン交換体を試料にすると、簡単に界面情報が得られる。すなわち、電解質を含まない溶液に膨潤させた状態あるいは溶液に接していない状態であれば、イオン交換体の対イオンはすべてイオン交換基付近に存在していると考えられる。つまり、透過法による測定はイオン交換樹脂の分離性界面を見ていることに相当する。他の一つは、気液界面での全反射を用いる方法であり、気液界面直下数nm内の領域に存在するイオンからの情報を得ることができる。これらの方法を用いて得られた結果を以下に説明する。

3 イオン交換体対イオンの局所構造⁴⁾⁵⁾

トリメチルアンモニウム型のイオン交換基を持つ陰イオン交換樹脂を用いて、 Cl^- と Br^- について検討した例を紹介する。溶媒に膨潤させた樹脂について、(1)極性非プロトン性溶媒中では、対イオンがイオン交換基に直接結合していること、(2)アルコール、水中では、イオン交換基に結合した対イオンと溶媒和したものが共存していることなどが明らかになった。種々の水蒸気圧下で水の吸着量を制御した試料を用いて、水中での構造をより詳細に検討した。図2は、水の吸着数を制御して得られたXAFSスペクトルである。水の量が増えるにつれ、乾燥状態(対イオンがすべてイオン交換基に直接結合している)で得られたスペクトルから水和イオンのスペクトルにシフトしていく様子が見える。樹脂試料のスペクトルが二つの状態の共存によるものであると考え、両者の寄与を分離し、スペクトルの解析から対イオン周りの水和数(N)を求めた。図3には N と対イオン一つ当たりの吸着水分子数(n)の関係を示



樹脂が吸収した水の量と共に乾燥樹脂中のもの（dry）から溶媒とイオンのスペクトルに遷移している。 k は波数を表す。このスペクトルを解析することにより、吸収原子と散乱原子間の距離、散乱原子の種類と数を求めることができる。

図2 イオン交換樹脂中の Cl^- および Br^- の χ スペクトル

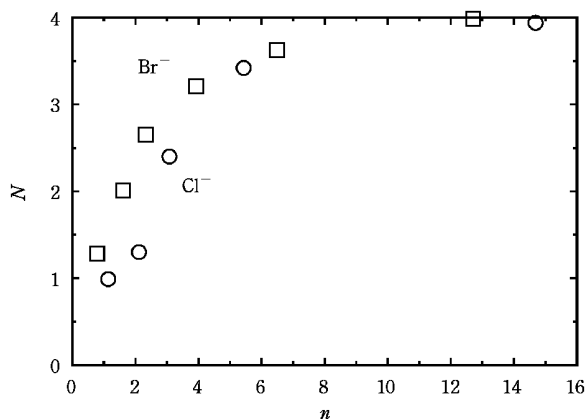


図3 イオン交換基当たりの吸着水分子数 (n) と XAFS によって決定されたイオンの水和数 (N) の関係

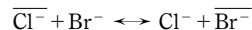
す。乾燥樹脂を一定の水蒸気圧下で保存し、水の吸着による重量増加から n を求めた。 n が小さいとき、 N は n が増加すると直線的に増加するが、 $n=3$ 付近を境にあまり増加しなくなる。すなわち、 $n=3$ 以下では、イオン交換樹脂が吸着した水のほぼすべてが対イオンに水和するのに対し、 $n=3$ を超えると対イオンには水和せず他のところに吸着していることが示唆される。また、 Cl^- 型の樹脂は Br^- 型に比べて水をよく吸着するが、図3ではほとんど差がない。このことはイオン周りの水和数には差がないことを示しており、直感的な予想とは異なる。しかし、 N の算出に複雑な方法を用いているために、

解析方法によって若干の差が生じることが予想される。

4 イオン交換の選択性と局所構造

上述のイオン交換樹脂内での対イオンの局所構造とイオン交換の選択性について以下のような考察が可能である。

Cl^- と Br^- 間のイオン交換平衡を考える。



ここで、上線はイオン交換樹脂相を表す。このイオン交換の選択係数はおおむね3程度である。大雑把な議論として選択係数を平衡定数として取り扱おうと、この過程の自由エネルギー変化は $-2 \sim -3 \text{ kJ mol}^{-1}$ 程度である。 Cl^- と Br^- の水和エネルギーはそれぞれ -347 kJ mol^{-1} 、 -321 kJ mol^{-1} であり、溶液相にあるイオンの水和による上の平衡に対する寄与は -26 kJ mol^{-1} である。また、XAFS によって決定されたイオン交換樹脂内での平均水和数は、水和が十分進んだときに約4であったので、この値からイオン交換樹脂内での水和による上の式への寄与は、 17 kJ mol^{-1} ($26 \text{ kJ mol}^{-1} \times 4/6$) である。したがって、対イオンの水和によるイオン交換平衡自由エネルギーへの寄与は約 -9 kJ mol^{-1} と見積もれる。ここには静電的な寄与が含まれていないので、それぞれのイオンがイオン交換基上にあるときのエネルギー差を半経験分子軌道法で計算すると Cl^- のほうが約 6 kJ mol^{-1} 安定であった。したがって、これらの総和は -3 kJ mol^{-1} となり、 Cl^- と Br^- 間の交換平衡をほぼ説明することができる。

図1は、陽イオンでは、陰イオンに比べて水和エネルギーによるイオン交換の識別が小さいことが示唆していた。上述の議論から、イオン交換樹脂中での水和状態がバルク溶液内の水和状態に近づくといオン交換平衡の自由エネルギー変化が増加し、しだいにイオンは識別されなくなることがわかる。つまり、陰イオンでは部分的に脱溶媒和しているために水和エネルギーによるイオン識別が大きくなる。それに対し、陽イオンでは脱溶媒和がほとんど起きず、静電的な寄与のみによって識別されていると考えることができる。

5 気液界面でのイオンの局所構造^{6)~8)}

次に気液界面でのイオンの局所構造について述べる。表面での XAFS 測定は最近の筆者らの総説に詳しく述べられているので、そちらを参照願いたい⁶⁾。この方法の測定対象は、界面活性剤による表面への自己吸着膜または不溶性物質の表面展開膜に下層液から吸着したイオンである。ここでは、両性イオン性界面活性剤の自己吸着膜に引きつけられた Br^- と Zn^{2+} について簡単に紹介する。DDABS (dodecyldimethylammoniumbutanesulfonate, 図4) に代表されるスルホベタイン型の両性イオン性界面活性剤を吸着させた固定相は、興味深い分離特性を示す。すなわち、 Cl^- などの水和の強い陰イオンを含む電解質中では陰イオンを識別するのに対し、 ClO_4^- のような陰イオンを含む電解質中では陽イオンを識別する⁹⁾¹⁰⁾。この際、電解質中の陽イオンの性質はあまり重要ではない。このことは、電解質の分配によって両性イオン性表面に誘起される静電ポテンシャルで理解することができる。前者ではアンモニウムイオンとスルホン酸イオン間の正のポテンシャルによって陰イオンが取り

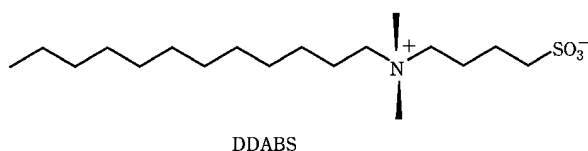
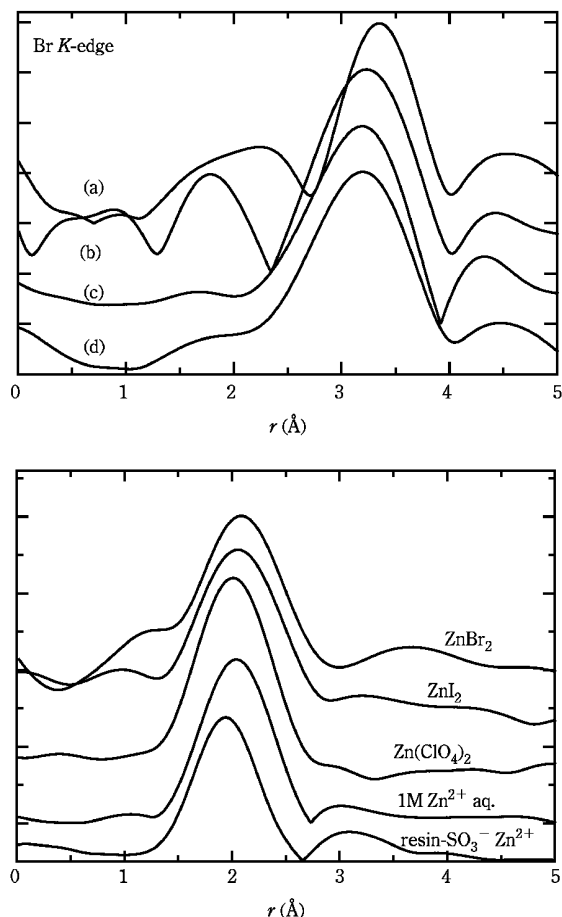


図4 両性イオン性界面活性剤 DDABS



下層液 (上) : (a) 10 mM, (b) 20 mM, (c) 40 mM, (d) 80 mM の Br^- を含む $\text{Zn}(\text{Br})_2$ 水溶液。下層液 (下) : 10 mM の亜鉛塩。

図5 DDABS 表面単分子膜に引き寄せられた Br^- (上) と Zn^{2+} (下) の XAFS スペクトルのフーリエ変換図

込まれるのに対し、後者では ClO_4^- の分配によって全体のポテンシャルが負の方向に下がることで陽イオンの識別が可能になると考えられる¹⁰⁾¹¹⁾。陰イオンの溶媒和変化あるいはアンモニウムイオンとのイオン会合のいずれを分配選択性の発現機構として仮定しても、この分離特性を説明することができ、静電モデルからでは真の機構を特定できない。図5に、DDABS 表面単分子膜に引きつけられた Br^- と Zn^{2+} の XAFS スペクトルのフーリエ変換を示す。上述の透過法に比べて振動や表面からの水の蒸発によるノイズの影響が大きく、構造に関する精度の良い解析は困難であった。しかし、図5から、(1) Br^- は下層液の濃度上昇とともに短い相互作用距離を与えること、(2) Zn^{2+} の表面への吸着量は共存陰イオンによる影響を強く受け、吸着量が多いときにはやや短い相互作用距離を与えるが、おおむね水とイオンの相互作用距離に一致することなどが明らかになった。 Br^- の場合、下層液中の Br^- 濃度が高いときに

は表面単分子膜と相互作用していない水とイオンからのスペクトルへの寄与が大きく、その濃度低下とともにこの寄与が小さくなる。すなわち、下層液が低濃度のときの構造は、表面単分子膜と Br^- の相互作用をよりよく表している。低濃度での相互作用距離は約 $3.4 \text{ \AA}$ であり、上述のイオン交換基と Br^- の相互作用距離に相当する。このことから、DDABS 表面単分子膜に引きつけられた Br^- は部分的に DDABS 中のアンモニウムイオンと直接会合していることが示唆された。詳細な解析の結果、直接会合の寄与は約 40% 程度であり、アンモニウムイオンとのイオン会合体と水とイオンが共存していることがわかった。この傾向は、上述のイオン交換樹脂中の局所構造との類似性を示しており、 Br^- についてこのような構造が普遍的に存在することを暗示している。それに対し、 Zn^{2+} は DDABS 表面単分子膜に引きつけられても直接スルホン酸基と相互作用しておらず、静電的な相互作用が水を挟んだ形で起きていることを示している。

6 おわりに

このように、イオン交換樹脂、表面単分子膜など異なる界面におけるイオンの局所構造を調べたところ、界面の種類によらず類似の構造を取っていることがわかってきた。また、検討例が少なく、イオンの分離選択性と局所・溶媒和構造を完全に結びつけ、一般則を導いたとは言い難いが、今後検討を進めることでより明確な結論に至ることができると考えている。偶然最初に着手した Br^- の水和構造とアンモニウムイオンとの会合体の間に構造的な差が大きかったことが、解析を進める上で幸いした。陽イオンの場合このような差が明確ではなく、今後測定と解析に更なる工夫と革新が必要であろうと考えている。

文 献

- 1) 原田 明, ぶんせき, **1997**, 384.
- 2) 寺前紀夫, 内田達也, 山口 央, 能智公久, 山下智富, 塩谷武, 分析化学, **48**, 1063 (1999).
- 3) 石坂昌司, ぶんせき, **2000**, 217.
- 4) M. Harada, T. Okada, I. Watanabe : *J. Phys. Chem. B*, **106**, 34 (2002).
- 5) M. Harada, T. Okada : *J. Ion Exchange*, **14** (Supplement), 25 (2003).
- 6) 原田 誠, 岡田哲男, 谷田 肇, 渡辺 巖, 分析化学, **52**, 405 (2003).
- 7) M. Harada, T. Okada, I. Watanabe : *J. Phys. Chem. B*, **107**, 2275 (2003).
- 8) M. Harada, T. Okada, I. Watanabe : *Anal. Sci.*, **18**, 1167 (2002).
- 9) J. M. Patil, T. Okada : *Anal. Commun.*, **36**, 9 (1999).
- 10) T. Okada, J. M. Patil : *Langmuir*, **14**, 6241 (1998).
- 11) K. Iso, T. Okada : *Langmuir*, **16**, 9199 (2000).



岡田哲男 (Tetsuo OKADA)

東京工業大学大学院理工学研究科 (〒152-8551 東京都目黒区大岡山2-12-1)。京都大学大学院理学研究科博士課程修了。理学博士。《現在の研究テーマ》分離選択性発現機構、新分離原理の開拓。《主な著書》“クロマトグラフィーによるイオン性化学種の分離分析”(エス・ティエー・エス)。

E-mail : tokada@chem.titech.ac.jp