

イオンを選択的に透過する膜があれば、その膜を隔てて濃淡電池を形成させることができる。一方の濃度が既知であれば、他方の濃度は膜電位測定から求める事ができる。これがイオン電極の原理である。たとえば、フッ化ランタン結晶膜はフッ化物イオンを選択的に透過させ得るので、これを用いるフッ化物イオン電極が考案された。Ag<sub>2</sub>S-AgIなどの難溶性銀塩を膜状に加圧成形したものは、ヨウ化物イオン電極となる。硫化銅を含む膜では銅イオン電極となる。このような固体膜型電極は、ガラス電極と同じような感覚でイオン濃度を簡単に測定できることから、広く利用されるようになった。

水と混じらない溶媒中にカプリコートのような液体イオン交換体を溶解して、対アニオンを取り込ませるとそのアニオンの選択透過性膜となり、各種アニオンのセンサーを作ることができる。過塩素酸イオン、硝酸イオン、チオシアン酸イオンなどの疎水的アニオンについては実用的な液膜型イオン電極が作成されている。

生体内電解質で重要なNa<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>についてはイオノフォアによる膜輸送能に着目した、いわゆるニュートラルキャリア型電極が考えられている。抗生物質のバリノマイシンをイオノフォアに用いるカリウム電極がはじめに考案された。バリノマイシンはK<sup>+</sup>を包み込むような結合サイトを形成し、その内側を向いた酸素原子とのイオン・双極子相互作用で錯形成する。この種の弱い相互作用による錯形成は、空孔へのイオンの適合性 (fitness) が安定度を決定する。人工のイオノフォアであるクラウンエーテルもポリオキシエチレン鎖が環状の空孔を形成したもので、その選択性は空孔のサイズによって決まる。すなわち、14-クラウン-4誘導体はLi<sup>+</sup>に、15-クラウン-5誘導体はNa<sup>+</sup>に、そして、18-クラウン-6誘導体はK<sup>+</sup>に適合した空孔

径で、1:1の錯体を形成する。クラウンの空孔径よりもイオン半径の大きなイオンのときは2:1(クラウン環/イオン)のサンドイッチ構造の錯体もできる。木村らは二つのクラウン環が協同してイオンを捉えるようなビスクラウン化合物を合成した。あたかも、キレート試薬が金属を挟み込むように、アルカリ金属イオンを二つのクラウン環で捕捉することができる。人工のイオノフォアを用いるイオン電極は、ビスクラウンの出現によって、はじめて実用の域に到達したといえる。ビスクラウンによる金属イオンの捕捉では、K<sup>+</sup>イオンに対して、15-クラウン-5、Na<sup>+</sup>に対して12-クラウン-4のように小さい環が利用されている。Li<sup>+</sup>については、むしろ単環錯体のみが生成するように分子設計して、選択性を向上させている。

イオン電極の選択性イオン電極の性能は応答範囲の直線性と共存イオンに対する選択係数で表わされる。液膜型イオン電極では通常10<sup>-5</sup>mol/l 付近まで、ネルンスト式に従う直線的応答を示す。選択性はイオン電極の電位が次の式に従うことを前提にして求められる。

$$E_M = \text{const.} + (RT/Z_i F) \ln (a_i + K_{ij} a_j^{Z_i/Z_j})$$

ここで a<sub>i</sub> は測定対象イオン i, a<sub>j</sub> は共存する異種イオン j の活量を示す。Z<sub>i</sub>, Z<sub>j</sub> はそれぞれのイオンの価数である。K<sub>ij</sub> は選択係数で異種イオンに対する選択性の程度を示す。K<sub>ij</sub> が 10<sup>-3</sup> ということは目的イオンに対して異種イオン j は 1000 倍量共存するときに、同程度の電位応答が期待される。K<sub>ij</sub> = 1 ということは目的イオンと異種イオンが全く区別できないことを意味する。1 より大きいときには、むしろ異種イオンに反応しており、妨害が大きいことを意味する。

#### 参考文献

- 1) H. Tamura, K. Kimura, T. Shono, "Thallium(I)-selective PVC Membrane Electrodes Based on Bis(crown ethers)", *J. Electroanal. Chem.*, **1980**, 115, 115.
- 2) 田村裕, 木村恵一, 庄野利之, cis-ビス(クラウンエーテル)を用いるセシウムイオン選択性電極, 日本化学会誌, **1980**, 70, 1648.
- 3) H. Tamura, K. Kimura, T. Shono, "Coated Wire Sodium- and Potassium-Selective Electrodes Based on Bis(Crown Ether) Compounds", *Anal. Chem.*, **1982**, 54, 1224.
- 4) R. A. Bartsch, B. P. Czech, S. I. Kang, L. E. Stewart, W. Walkowiak, W. A. Charewicz, G. S. Heo, B. Son, "High Lithium Selectivity in Competitive Alkali-Metal Solvent Extraction by Lipophilic Crown Carboxylic Acids", *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, 4997.
- 5) H. Sakamoto, K. Kimura, T. Shono, "Lithium Separation and Enrichment by Proton-Driven Cation Transport through Liquid Membranes of Lipophilic Crown Nitrophenols", *Anal. Chem.*, **1987**, 59, 1513.