

学位論文題名

A Mechanistic Study on Ion-Exchange Processes in Single Resin Microparticles Based on Spectroscopic Techniques

(分光学的手法による単一微粒子中におけるイオン交換過程に関する研究)

学位論文内容の要旨

イオン交換樹脂は身近な基礎研究実験から、産業界や日常生活にも用いられる基盤的かつ重要な基幹材料であり、その研究・応用の歴史は古い。これまでの研究において、イオン交換の素過程については、1) 溶液内におけるイオン拡散、2) 溶液/イオン交換樹脂界面におけるイオン拡散（境膜拡散）、3) イオン交換樹脂内におけるイオン拡散（樹脂内拡散）、4) イオン交換反応、の4つに大きく分類することができるが、多くの場合、イオンの樹脂内拡散が交換反応の律速段階とされてきた。しかしながら、これらは樹脂周囲の溶液のイオン濃度の減少量の測定から得られた知見であり、樹脂内のイオン拡散速度を直接観測して得られた結果では無い。イオンの樹脂内拡散を詳細に議論するためには、単一樹脂微粒子ごとにイオン拡散を直接測定することが必要不可欠である。このような中、Kimらは、単一イオン交換微粒子を対象とした樹脂内拡散の直接測定法を提案した。実際に、Kimらは、共焦点型レーザー顕微鏡や単一微粒子の顕微分光法を駆使し、20 μm サイズの単一イオン交換微粒子中におけるカチオン性ローダミンB色素 (RB^+) およびマラカイトグリーン色素 (MG^+) の拡散過程を直接測定し、その拡散定数は $10^{-13} \sim 10^{-11} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ であると報告している。しかしながら、ほぼ同一分子サイズであるにもかかわらず、 RB^+ と MG^+ の拡散定数が2桁近く異なることなど、樹脂内拡散を律する因子については不明な点も多い。そこで、本研究においては、単一イオン交換樹脂を直接測定可能な上記の手法を駆使し、樹脂内拡散を律する種々の因子について直接的な情報を得ることを目的として研究を行った。特に、 RB^+ および MG^+ の酸解離定数 (K_a) および溶液 pH 値に着目することにより、樹脂内拡散を律する因子として、イオンの酸塩基平衡ならびに溶液 pH に依存する溶液/微粒子界面に発生するドナン膜電位の役割を明らかにしている。

本研究では、スチレンージビニルベンゼン共重合型高分子をベースとした強酸性陽イオン交換樹脂（イオン交換基: $-\text{SO}_3^-\text{M}$, $\text{M} = \text{H}^+, \text{Na}^+, \text{Li}^+$ 他、架橋密度: 8あるいは10%, 微粒子直径 $\sim 16 \mu\text{m}$ ）を対象とした。まず、用いたイオン交換樹脂 (20 mg) のイオン交換容量以下に濃度設定した RB^+ 水溶液に樹脂を投入した。この条件下、溶液中の全ての RB^+ 分子は用いた微粒子のそれぞれの表面層に直ちに吸着し、この後、溶液から微粒子への RB^+ の供給は無い。微粒子を RB^+ 水溶液に投入後2 h時の、共焦点蛍光顕微鏡による微粒子の直径方向に沿った RB^+ 蛍光強度プロファイルを図1に示す。 RB^+ 水溶液投入直後には、 RB^+ は微粒子表面に吸着していることが微粒子表面層からのみ蛍光が観測されることで分かる。図1には示していないが、時間経過とともに蛍光ピークの半値幅（図中の $W^{1/2}$ ）は増加し、表面に吸着した RB^+ が微粒子内部に拡散する様子を観測することができた。 $W^{1/2}$ 値は各浸漬時間 (t) における RB^+ の樹脂内拡散距離 (θ) に対応する。 RB^+ の微粒子内拡散初期においては、 RB^+ は微粒子内部への1次元拡散と仮定できるとすると、 D を RB^+ の微粒子内拡散定数として、 θ は $\theta = (2Dt)^{1/2}$ で与え

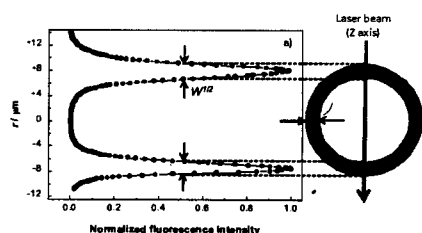


図1 単一イオン交換微粒子の RB^+ 蛍光強度プロファイル

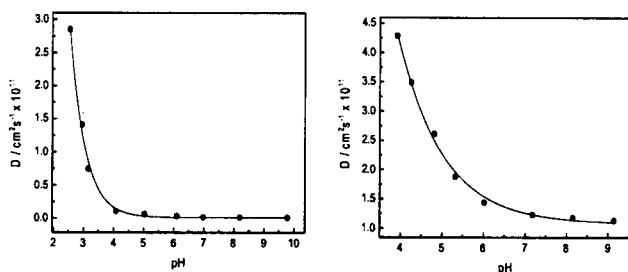


図2 RB^+ (左) および MG^+ (右) の拡散定数の溶液 pH 依存性 ($-SO_3^- Na^+$ 樹脂)

られるため、 θ 値と $t^{1/2}$ のプロットの傾きから RB^+ の D 値 ($D(RB^+)$) を決定することができる。このような手法により、様々な条件における $D(RB^+)$ 値を決定した。(第2章)

一方、 RB^+ 蛍光は非発光性の MG^+ により励起エネルギー移動消光される。そこで、あらかじめ RB^+ を吸着させてイオン交換微粒子を MG^+ 水溶液に投入し、微粒子内における MG^+ による RB^+ 蛍光の消光効率を通して、微粒子内の $D(MG^+)$ を見積もった。その結果、この方法により、上記の RB^+ に関する実験と同様に、各種条件下における $D(MG^+)$ の決定を行う事ができた。(第3章)

以上の様な手法に基づき、単一イオン交換微粒子レベルにおける $D(RB^+)$ および $D(MG^+)$ 値を、1) 溶液 RB^+/MG^+ 濃度、2) イオンの K_a 値、3) 溶液 pH およびイオン強度、4) 樹脂の架橋密度、5) イオン交換基の対イオンの種類、6) 温度等の観点から、樹脂内拡散過程を検証した。得られた代表的な結果として $D(RB^+)$ および $D(MG^+)$ に対する溶液 pH 効果を図2に示す。これらは、Kimらの報告には無い新たな結果である。図2から明らかなように、 D 値は溶液 pH に大きく依存する。 RB^+ および MG^+ の pK_a 値が各々 3.4, 6.9 であることから、Kimらによって報告されている各々 $pH=7$ および $pH=4$ で測定された D 値の解釈は必ずしも RB^+ あるいは MG^+ イオンの D 値では無く、色素イオンの酸塩基解離平衡を反映した結果であると結論される。一方、色素イオンの $pH < pK_a$ 以下 (酸性条件) においても、大きな D 値の pH 依存性が観測され、この結果は色素イオンの pK_a 値では説明することができない。種々の検討の結果、 $pH < pK_a$ における D 値の pH 依存性は、溶液/樹脂微粒子界面に発生する Donnan 膜電位 (溶液/微粒子間における移動イオン量の偏りによる膜 (界面) 電位発生) によるものであることを明らかにした。この結果は RB^+ および MG^+ に対する実験結果に対する共通した解釈であり、図2の実験結果を Donnan 電位モデル式でフィッティングすることができた (図2中の赤曲線)。その他、本研究において樹脂内拡散定数に対する 1) 樹脂の架橋度依存性 (架橋度の上昇とともに D 値は減少 (遅くなる))、2) イオン交換基の対イオン依存性 (対イオンの樹脂内における移動 (拡散) 度と水和性に依存)、3) 外部溶液のイオン強度依存性 (条件により異なる) 等を明らかにした。以上のように、イオン交換樹脂内のイオンの拡散過程を直接観測することによりイオンの拡散速度を律する因子を解明するした。

学位論文審査の要旨

主 査	教 授	喜多村	昇
副 査	教 授	石 森	浩一郎
副 査	教 授	加 藤	昌 子
副 査	教 授	坂 口	和 靖

学 位 論 文 題 名

A Mechanistic Study on Ion-Exchange Processes in Single Resin Microparticles Based on Spectroscopic Techniques

(分光学的手法による単一微粒子中におけるイオン交換過程に関する研究)

イオン交換樹脂は身近な基礎研究実験から産業界や日常生活にも用いられる基盤的かつ重要な基幹材料であり、その研究・応用の歴史は古い。これまでの研究によりイオンの樹脂内拡散が交換反応の律速段階とされてきた。しかしながら、これらは樹脂周囲の溶液のイオン濃度の減少量の測定から得られた知見であり、樹脂内のイオン拡散速度を直接観測して得られた知見では無い。イオンの樹脂内拡散を詳細に議論するためには、単一樹脂微粒子ごとにイオン拡散を直接測定することが必要である。Kimらは共焦点型レーザー顕微鏡や単一微粒子のレーザー捕捉・顕微分光法を用い、単一イオン交換微粒子中におけるローダミンB色素(RB^+)およびマラカイトグリーン色素(MG^+)の拡散定数($10^{-13} \sim 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$)を決定・報告している。しかしながら、 RB^+ と MG^+ の分子サイズはほぼ同じであるにもかかわらず拡散定数が2桁近く異なることなど、樹脂内拡散を律する因子については不明な点も多い。そこで本研究においては、単一イオン交換樹脂中のイオン拡散を直接測定可能な手法を駆使し、樹脂内拡散を律する因子を明らかにすることを目的として研究を行った。特に、 RB^+ および MG^+ の酸解離定数(K_a)および溶液pH値に着目し、樹脂内拡散を律する因子としてイオンの酸塩基平衡、ならびに溶液pHに依存して発生する溶液／微粒子界面のドナン膜電位の役割を明らかにしている。

本研究では、スチレンージビニルベンゼン共重合体をベースとした強酸性陽イオン交換樹脂(イオン交換基: $-\text{SO}_3\text{M}^+$ 、架橋密度: 8あるいは10%、微粒子直径 $\sim 16 \mu\text{m}$)を対象とした。まず、用いたイオン交換樹脂のイオン交換容量以下に濃度設定した RB^+ 水溶液に樹脂を投入する。この条件下では、溶液中の全ての RB^+ 分子は用いた微粒子のそれぞれの表面層に直ちに吸着し、この後、溶液から微粒子への RB^+ の供給は無い。微粒子を RB^+ 水溶液に投入後2時間後の共焦点蛍光顕微鏡による微粒子の直径方向に沿った RB^+ 蛍光強度プロファイルを図1に示す。 RB^+ 水溶液投入直後には、微粒子表面層からのみ蛍光が観測されることから、 RB^+ は微粒子表面に吸着していることが分かる。時間経過とともに蛍光ピークの半値幅(図中の $W^{1/2}$)は増加し、表面に吸

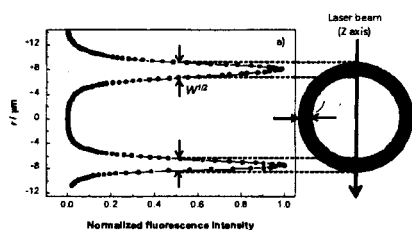


図1 単一イオン交換微粒子の RB^+ 蛍光強度プロファイル

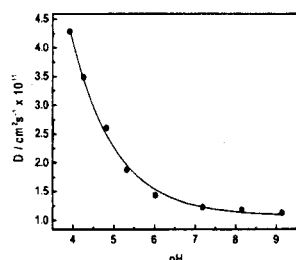
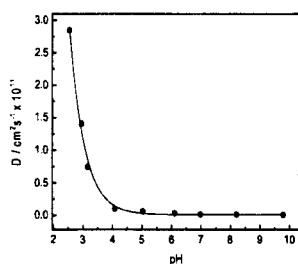


図2 RB^+ (左) および MG^+ (右) の拡散定数の溶液 pH 依存性 ($-\text{SO}_3^-\text{Na}^+$ 樹脂)

着した RB^+ が微粒子内部に拡散する様子を観測することができた。 $w^{1/2}$ 値は各浸漬時間 (t) における RB^+ の樹脂内拡散距離 (θ) に対応する。 RB^+ の微粒子内拡散初期においては、 RB^+ は微粒子内部への 1 次元拡散と仮定し、 D を RB^+ の微粒子内拡散定数とすると、 θ は $\theta = (2Dt)^{1/2}$ で与えられる。従って、 θ 値と $t^{1/2}$ のプロットの傾きから RB^+ の D 値 ($D(\text{RB}^+)$) を決定することができる。このような手法により、種々の条件における $D(\text{RB}^+)$ 値を決定した。一方、 RB^+ 蛍光は非発光性の MG^+ によりエネルギー移動消光される。そこで、 RB^+ を吸着させたイオン交換微粒子を MG^+ 水溶液に投入し、微粒子内における MG^+ による RB^+ 蛍光の消光効率を通して微粒子内の $D(\text{MG}^+)$ を見積もった。

以上の様な手法に基づき、単一イオン交換微粒子レベルにおける $D(\text{RB}^+)$ および $D(\text{MG}^+)$ 値を、1) 溶液 RB^+/MG^+ 濃度、2) 色素イオンの K_a 値、3) pH およびイオン強度、4) 樹脂の架橋密度、5) イオン交換基の対イオンの種類、6) 温度等の観点から検証した。得られた代表的な結果として $D(\text{RB}^+)$ および $D(\text{MG}^+)$ に対する pH 効果を図 2 に示すが、 D 値は pH に大きく依存することが分かる。特に、 $\text{pH} < \text{p}K_a$ の領域において大きな D 値の pH 依存性が観測されるが、これは溶液/樹脂微粒子界面に発生する Donnan 膜電位により説明できることを明らかにした。この結果は RB^+ および MG^+ の両方の実験結果に対する共通した解釈であり、図 2 の実験結果を Donnan 電位モデル式でフィッティングすることができた (図 2 中の赤曲線)。この他、本研究において樹脂内拡散定数に対する 1) 樹脂の架橋度依存性、2) イオン交換基の対イオン依存性、3) 外部溶液のイオン強度依存性等を明らかにしている。このような実験結果は単一樹脂微粒子レベルでの測定法・解析法によって初めて得られる結果であり、樹脂内拡散を律する種々の要因を明らかにすることに成功している。

以上を要するに、共焦点蛍光顕微鏡や単一微粒子のレーザー捕捉・顕微分光法を駆使し、単一イオン交換樹脂中におけるイオン拡散過程を直接測定するとともに、それを律する因子を解明した。これらの知見はイオン交換過程の基礎研究の更なる発展に大きな貢献をもたらすものである。

よって著者は、北海道大学博士 (理学) の学位を授与される資格あるものと認める。