

# 界面張力測定に基づく液/液二相系におけるイオン移動機構の評価 手法の確立

Development of evaluation technique for ion transfer mechanism in liquid/liquid system  
based on interfacial tension measurement

助成年度 令和7年度研究助成  
助成番号 MZR2025007  
研究期間 2025/04/01 ~ 2026/03/31  
代表研究者 宮川 晃尚 (Name Name)  
広島大学大学院 先進理工系科学研究科 助教  
キーワード 界面張力測定、イオン移動機構、液/液界面、動的界面張力

## 1. 研究の背景と目的

液/液二相系は日常生活において普遍的に観測される。例えば、我々の細胞内では、細胞膜を隔てて、液/液二相界面が形成されている。他にも、化学の分野においても液/液二相界面は溶媒抽出や反応場として良く用いられている。生命活動や化学反応において、この二相界面の物質移動が重要な要因になることが知られている。したがって、二相界面で起こる物質移動機構を理解することで、生命現象や化学反応を理解し、応用することが可能となる。

溶媒抽出においても、液/液二相界面での物質移動は重要なファクターである。特に、金属錯形成を伴う、キレート抽出においては、界面反応が律速段階になることが知られている。したがって、律速段階での物質移動機構が理解できれば、溶媒抽出の効率化が可能となる。

溶媒抽出機構を解明するための方法として、簡便な測定が可能であることから分光法が用

いられる。しかし、物質移動は界面積に依存するため、バルクの分光法では物質移動が速すぎて観測できないことが多い。そこで、顕微分光法を用い、単一液滴を利用したアプローチにより、物質移動機構を明らかにされてきた。しかし、顕微分光やバルク分光のどちらにおいても、光応答性の分子の物質移動しか計測できず、イオンの物質移動の解明は困難であった。

先行研究において、水/リン酸トリブチル (TBP) 二相系で、Eu イオンの分配に伴う界面張力の変化を観測した。この界面張力の変化は、イオンの物質移動速度と関係することを見出した。そこで、界面張力測定を用いることで、上記の界面積、光応答性の課題を解決し、液/液二相系におけるイオンの物質移動の解析手法として提唱できると考えた。

本研究では、ランタノイドイオン、抽出剤の依存性を確認することで、汎用性を拡大させることを目的とした。また、ランタノイドイオンの TBP

による抽出の過程で、温度依存性を測定することで活性化エネルギーを算出できることを見出した。

## 2. 研究の内容・方法

### (1) 水/TBP 二相系における種々のランタノイドイオンの分配機構の解明

水/TBP 二相系における種々のランタノイドイオンの分配機構の解明を行った。ランタノイドイオンには Pr, Sm, Eu を用いた。200 mM のランタノイドを硝酸水溶液に溶解し、TBP で抽出を行った。また、逆抽出においては、抽出後の TBP 溶液を用い、硝酸水溶液で逆抽出を行った。

反応次数を評価するために、反応速度定数の硝酸イオン濃度の依存性、TBP 濃度の依存性を評価した。硝酸濃度は 0.5, 1.0, 2.0, 4.0 M、TBP 濃度は 3.65, 2.94, 2.19, 1.47 M のものを用いた。ここで、TBP はドデカンを用いて希釈した。

界面張力測定の実験概略図を図 1 に示す。界面張力測定は、協和界面科学の DMS-401 を用いた。シリンジを用いて、3-15  $\mu\text{L}$  の TBP 液滴を 8 mL の硝酸水溶液中に形成した。液滴が形成された時間を  $t = 0$  s とし、界面張力の経時変化を 60 s ごとに観測した。界面張力は、Young-Laplace 式を用い、液滴外形と密度を用いて算出した。

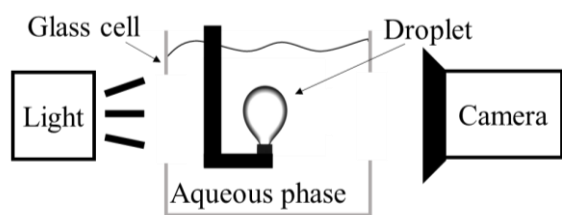


図 1 界面張力測定概略図

### (2) 水/TBP 二相系におけるランタノイドの界面反応速度定数の温度依存性

界面反応速度定数の温度依存性を評価するために、銅セルホルダーを作成した。水溶液と液滴が入るガラス容器を覆う形状で作成した。銅はホットプレートに接し、セル内を恒温にするよ

うにした。温度は熱電対温度計で測定し、25, 35, 45, 55 $^{\circ}\text{C}$  で測定を行った。溶液条件、使用装置は (1) の実験と同様である。

### (3) ランタノイドイオンの種々の抽出剤溶液への分配機構の解明

ランタノイドの抽出によく用いられる CMPO と TODGA を抽出剤として用いた。Eu を用いて検討を行った。抽出剤は、1-10 mM、硝酸濃度は 4 M、Eu は 40 mM で実験を行った。実験装置は (1) と同様の条件で行った。

## 3. 研究の成果

### (1) 水/TBP 二相系における種々のランタノイドイオンの分配機構の解明

図 2 に Pr における、界面張力の経時変化の結果を示す。時間が経過するにつれて、界面張力が増加することがわかった。また、硝酸濃度が大きいとき、より多くの界面張力の変化が観測されている。逆抽出系においては、順抽出とは逆に、時間経過にともない界面張力が減少する結果を得た。また、TBP の依存性においても、順抽出では、界面張力が増加し、逆抽出では界面張力が減少した。これらの挙動は Pr だけでなく、Sm, Eu においても観測された。したがって、ランタノイドの抽出にともなう界面張力の変化を観測した。

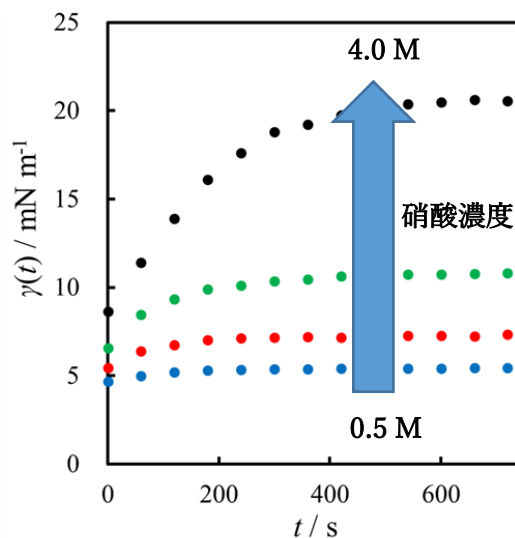


図2 Prの界面張力の経時変化

界面張力の増加の要因として、界面枯渇と電気毛管現象の二つが考えられる。界面枯渇では、界面に存在するTBPがランタノイドとの界面錯形成により枯渇し、バルクと比較してTBP濃度が減少することで、界面張力が増加すると考えられる。電気毛管現象は液/液二相間の液間電位が変化すると界面張力が変化する現象である。ランタノイド錯体がTBP中で解離することが知られており、これによりTBPと水の液間電位が変化することで界面張力は増加すると考えられる。主要因を特定することは出来ないが、これらの効果で界面張力が増加したと結論付けた。

界面張力を界面濃度に変換し、界面濃度の経時変化から、反応速度定数を算出した。抽出挙動はランタノイドの一次の反応速度式で表せるため、一次の反応速度式を用いて解析した。図3, 4に反応速度と硝酸濃度およびTBP濃度の関係を示す。見かけの抽出速度定数 $k_1'$ は硝酸濃度とTBPに依存しており、界面反応に硝酸とTBPが関与していることが示唆された。一方で、逆抽出の速度定数 $k_{-1}$ は硝酸及びTBP濃度には依存せず、界面反応に関与していないことがわかった。濃度と $k_1'$ の傾きは反応次数を示すため、解析したところ、全てのランタノイドイオンについて、硝酸3分子、TBP2分子が界面反応に関与していることがわかった。

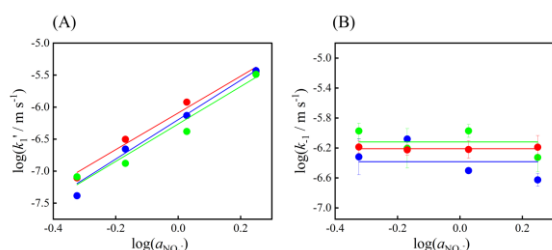


図3 反応速度の硝酸濃度依存性。(A)見かけの抽出速度 $k_1'$  (B)見かけの逆抽出速度 $k_{-1}$ 。緑:Pr, 青:Sm, 赤:Eu

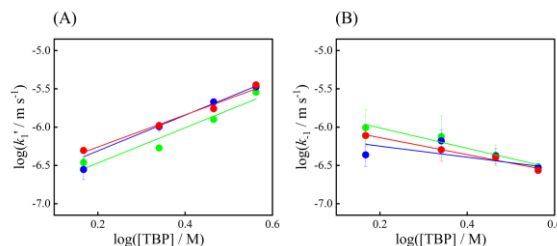


図4 反応速度のTBP濃度依存性。(A)見かけの抽出速度 $k_1'$  (B)見かけの逆抽出速度 $k_{-1}$ 。緑:Pr, 青:Sm, 赤:Eu

$k_1'$ は $k_1' = k_1 [\text{NO}_3]^3 [\text{TBP}]^2$ で表される。ここで、 $k_1$ は界面における錯形成速度定数である。Pr, Sm, Euにおける $k_1$ の値は $(4.8\text{--}9.0) \times 10^{-8} \text{ m M}^{-2} \text{ s}^{-1}$ であり、元素ごとの大きな違いは観測されなかった。これはランタノイド収縮により、ランタノイドイオンの物理化学的性質が類似していることが要因であると考えられる。

以上のことから、界面張力測定を用いることで、ランタノイドイオンの抽出機構を明らかにすることができた。

## (2) 水/TBP二相系におけるランタノイドの界面反応速度定数の温度依存性

本系における界面張力は、界面吸着ではなく、界面での反応速度を観測することができる。界面吸着系の界面張力の温度依存性を評価する場合、界面エンタルピーを評価することになる。しかし、界面張力によって得られた反応速度定数の温度依存性を評価できれば、活性化エネルギーの評価が可能となる。そこで、Pr, Sm, Euの三種のランタノイドにおいて、25, 35, 45, 55°Cにおける反応速度定数を算出し、熱力学的挙動を評価した。

図5に $k_1$ と $k_{-1}$ におけるArrheniusプロットを示す。どちらも温度の増加に伴い、反応速度が増加した。活性化エネルギーは6.6–15.5 kJ mol<sup>-1</sup>であり、元素ごとに大きな差はなかった。錯形成の平衡定数 $K$ は $K = k_1/k_{-1}$ であるため、平衡定数の温度依存性からエンタルピーとエントロピー変化を評価した。エンタルピー変化は-3.3~ -5.5 kJ mol<sup>-1</sup>、エントロピー変化は??? J mol<sup>-1</sup> T<sup>-1</sup>であ

った。バルクの溶媒抽出系でも同様に錯形成定数の温度依存性を評価し、解析したところ、同程度の値であった。したがって、界面張力測定により得られた反応速度定数の温度依存性は、界面の錯形成反応の熱力学的挙動を反映していることを明らかにした。

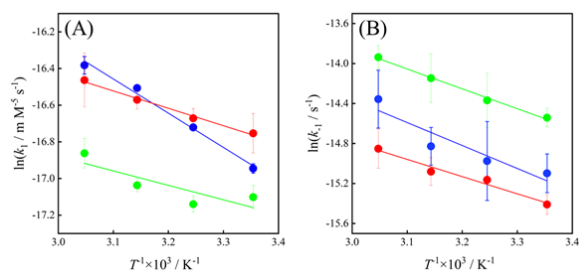


図5 Arrhenius プロット。(A) 見かけの抽出速度  $k_1'$  (B) 見かけの逆抽出速度  $k_{-1}$ 。緑:Pr, 青:Sm, 赤:Eu

また、得られた値の妥当性を評価するために、DFT 計算の結果と比較した。La+3NO<sub>3</sub><sup>-</sup>+2TBP ⇌ La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 2TBP の反応において、B3LYP 関数で、配位子は def2SVP レベル、ランタノイドは SDD のレベルで構造最適化を行った。また、長距離相互作用を考慮し、gd3bj を組み込んだ。溶媒条件はランタノイドは水、錯体はジクロロエタンの条件とした。ジクロロエタンを選んだのは、誘電率の物性が TBP に一番近いためである。結果として、エンタルピー変化が 40 kJ mol<sup>-1</sup> の計算結果を得ており、オーダーで一致した。

以上のことから、界面張力測定による反応速度の温度依存性から、熱力学的挙動を明らかにできることを世界で初めて実証している。

### (3) ランタノイドイオンの種々の抽出剤溶液への分配機構の解明

ランタノイドの抽出剤として、CMPO および TODGA を用いて、同様の検討を行った。抽出にともなう界面張力の減少が観測された。本系では水/ドデカン系を用いており、ドデカンは誘電率が低く、金属錯体がイオンとして解離しにくい。したがって、液間電位に伴う界面張力の増加は観測

されず、錯体の吸着に伴う、界面張力の減少が観測された。TODGA や CMPO の濃度に依存して、界面張力の低加速度が早くなっている現象も観測されており、界面張力測定が溶媒抽出の抽出機構解明に幅広く利用できることが示唆された。現在、反応速度式を用いた解析や濃度条件の検討などを行っている。

## 4. 結び

本研究では、界面張力測定を用いることで、ランタノイドイオンの物質移動機構を明らかにできることを証明した。反応次数、反応速度、平衡定数などを評価し、メカニズム解明を可能にしている。従来の分光測定では、光応答性の分子しかイオンの移動機構を解明できないという課題があったが、本手法では、その課題を克服している。また、温度依存性を評価することで、活性化エネルギーやエントロピー、エンタルピー変化などの熱力学的パラメータも取得できることを世界で初めて実証している。配位子、溶媒系を変えても評価が可能であることを示しており、本測定法が幅広く溶媒抽出系の評価に利用可能であることを実証した。

## 5. 今後の研究方向性・課題

溶媒抽出系の多くは、抽出の時間が早く、数秒スケールのことが多い。対して今の手法は、数十秒以上のスケールの速度論解析に適している。したがって、より早い速度の抽出現象や物質移動現象を観測する場合、別の手法での測定が必要になると考えている。そこで、キャピラリーを用いたラプラス圧に基づく界面張力測定法を用いることを検討している。

## 6. 参考文献

### 7. 論文・発表

1. K. Nishino, A. Miyagawa\*, S. Nagatomo, K.

- Nakatani, *Talanta*, **2026**, *302*, 129371.
2. K. Nishino, A. Miyagawa\*, S. Nagatomo, K. Nakatani, S. Ishiazaka *J. Colloid Interface Sci.*, **2026**, *717*, 140403
  3. K. Nishino, A. Miyagawa\*, S. Nagatomo, K. Nakatani, S. Ishiazaka, 執筆中
  4. K. Nishino, A. Miyagawa, S. Nagatomo, K. Nakatani, Pacifichem 2025 (Hawaii, USA, December 2025)
  5. K. Nishino, A. Miyagawa, S. Nagatomo, K. Nakatani, S. Ishizaka, RSC Tokyo International Conference (Chiba, Japan, September 2025)
  6. 西野光太郎, 宮川晃尚, 長友重紀, 中谷清治, 石坂昌司, 日本分析化学会第 74 年会(北海道, 2025 年 9 月)
  7. 西野光太郎, 宮川晃尚, 長友重紀, 中谷清治, 第 85 回分析化学討論会(愛媛, 2025 年 5 月)