

## 第8回石橋雅義先生 記念講演会講演

### 非水溶液電気化学分析法の研究

伊豆津 公 佑 \*



信州大学理学部教授伊豆津公佑先生は、1987年度分析化学会学会賞を標記の業績により受賞されました。それを記念いたしまして昭和63年4月18日に開催されました第8回石橋雅義先生記念講演会にて御講演いただきました。ここにその内容をもとに、御寄稿いただきましたので掲載いたします。

#### 1. はじめに

筆者が石橋・藤永両先生のもとで「ポンタクロムバイオレットSWを用いるアルミニウムのポーログラフ分析法の研究とその海水への応用」というテーマで卒業研究を行ったのは30年以上も前のことである。以来、微量電気分析法と非水溶液電気化学分析法の二つの分野で電気分析化学に関する研究を続けてきた。1988年4月の石橋雅義先生記念講演会で「非水溶液電気化学分析法の研究」についてお話しさせていただいたが、本稿はその概要である。海洋化学との関連性が少ないが御承いただきたい。

近年、非水溶液電気化学分析法の利用される機会が一段と増加しているように思われる。そこで、まず電気化学分析法における非水溶媒の効用について考えよう。

水は比誘電率が大きく、適度の酸性度（電子(対)受容性）と塩基性度（電子(対)供与性）を持つ優れた溶媒で、多量に存在することから、最も普遍的に用いられている。しかし、水の酸塩基的

\* 信州大学理学部教授

な両性が、溶媒としての水の限界を決める要因にもなっている。水が溶媒として不適な場合には、他の溶媒を用いなければならない。電気分析化学においても、水の代わりに適当な非水溶媒を用いて、水溶液中では不可能な分析や計測を可能にすることがよく行なわれている。適当な溶媒中では、水に不溶な物質が溶け、水溶液中で不安定な物質が安定化し、また、測定可能なpH、電位、温度などの範囲が広がるためである。

溶媒の特性は主として、その比誘電率と酸性・塩基性によって規定される。電気分析化学で使用する溶媒には、比誘電率の比較的高い極性溶媒が多いため、これらの特性を決める最大の要因は酸塩基的な性質である。たとえば、酸性、塩基性の弱い溶媒における酸化還元反応および酸塩基反応は以下ようになる。

(i) 酸性の弱い溶媒：溶媒が還元され難い。強い還元剤が溶媒と反応せずに溶存でき、電位領域が負電位側に広がる。また、強い塩基が水平化せずに溶存でき、pH領域は塩基性側に広がる。

(ii) 塩基性の弱い溶媒：溶媒が酸化され難い。

強い酸化剤が溶媒と反応せずに溶存でき、電位領域が正電位側に拡る。また、強い酸が水平化せずに溶存でき、pH領域は酸性側に拡る。

極性溶媒には、水に似た両性溶媒のほかに、酸性、塩基性とも水より著しく弱いもの、塩基性は比較的強いが、酸性が非常に弱いもの〔通常、両者をまとめて極性非プロトン溶媒と呼ぶ〕があり、目的に応じた溶媒の選択が可能である。また近年、極微小電極の発展によって、トルエンやヘキサンのような非極性溶媒までポーラログラフイー、ボルタンメトリーの測定の可能性が拡がってきた。

非水溶液系の電気化学分析法・計測法は、非水溶液化学の基礎的研究手段としても非常に有用であり、イオンの溶媒和、化学種の電子状態や酸化還元性、不安定物質の反応性などの研究に広く利用されるようになってきた。また、応用面でも、最新のハイテク分野（電解合成、電解重合、電池、コンデンサー、液晶、電解発光、エレクトロクロミズム、電気精練、メッキなど）において非水溶液の有用性が次第に認識されるようになり、その研究・開発に非水溶液電気化学分析法が重要な役割を果たしている。

筆者は、非水溶液系での研究において、電気分析法の新しい応用面を見出すことを第一の目標にしてきた。しかし、非水溶液系には水溶液と異なる測定法上の難問題があるため、それらを解決することにもかなりの時間を費やしてきた。以下には、それらの研究から四つのテーマを選んで記述する。

## 2. 支持電解質カチオンによる電気化学的マスキング効果

非水溶液系において無機および有機物質のポーラログラフ分析を行なう場合、電極反応に対する影響を考慮して最適の溶媒を選ぶことは勿論であるが、支持電解質の適切な選択も非常に重要であ

ある。次の例は、非水溶液電気化学分析法における支持電解質として最もよく用いられている第四級アンモニウム塩が電極反応に及ぼす効果である。

このマスキング効果は、塩基性の非常に強い溶媒であるヘキサメチルリン酸トリアミド（HMPA）をポーラログラフ分析にはじめて用いた際に、金属イオンの還元波が電気化学的にマスクされることから見出したものである。

図1は、HMPA中で $\text{Et}_4\text{NClO}_4$ を支持電解質として、アルカリ金属イオンの還元波を測定した結果である。 $\text{Cs}^+$ や $\text{Rb}^+$ イオンは可逆で拡散律速の還元波を生じるのに対して、 $\text{Na}^+$ や $\text{Li}^+$ イオンは最後まで還元波を生じない。 $\text{K}^+$ イオンの還元波は、波高がほぼ半分で、反応電流の性質を示す。

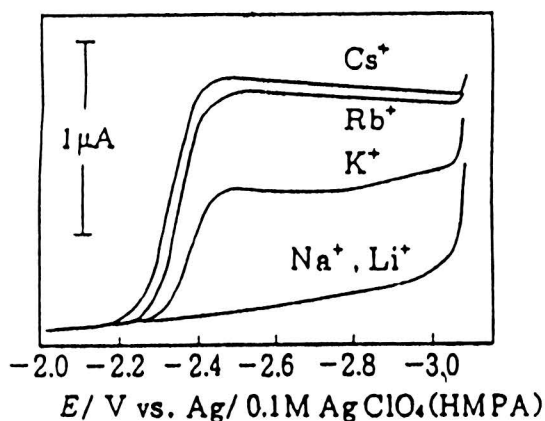


図1 HMPA-0.05M  $\text{Et}_4\text{NClO}_4$ 中のアルカリ金属イオンのポーラログラフ還元波。  
 $\text{Cs}^+$ 、 $\text{Rb}^+$ (可逆、拡散支配);  $\text{K}^+$ (反応電流);  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Li}^+$ (還元波を生じず)。

図2は、支持電解質のカチオンの種類を変えて $\text{Na}^+$ の還元波を測定した結果である。支持電解質カチオンが変わると、段々と還元波が生じるようになり、 $\text{Li}^+$ イオンや $\text{Hept}_4\text{N}^+$ イオンの場合には、拡散律速の波が得られる。

図3は、支持電解質に $\text{LiClO}_4$ を用いた場合の $\text{Na}^+$ 還元波が、少量の $\text{Et}_4\text{N}^+$ イオンの添加により消滅することを示したものである。

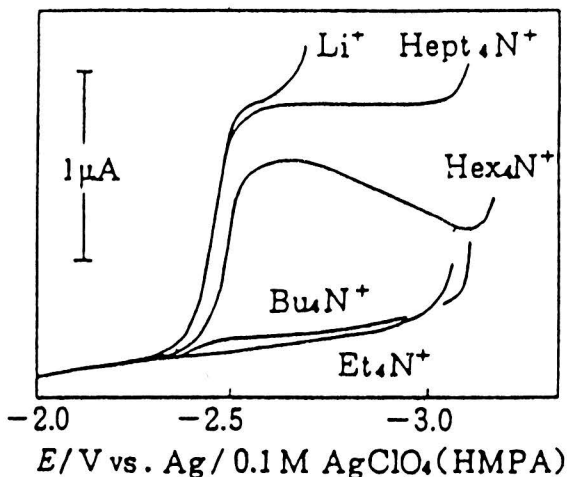


図2 HMPA中の $\text{Na}^+$ の還元波に及ぼす支持電解質カチオンの効果.  
支持電解質(各0.05M過塩素酸塩)のカチオンを曲線上に示す.

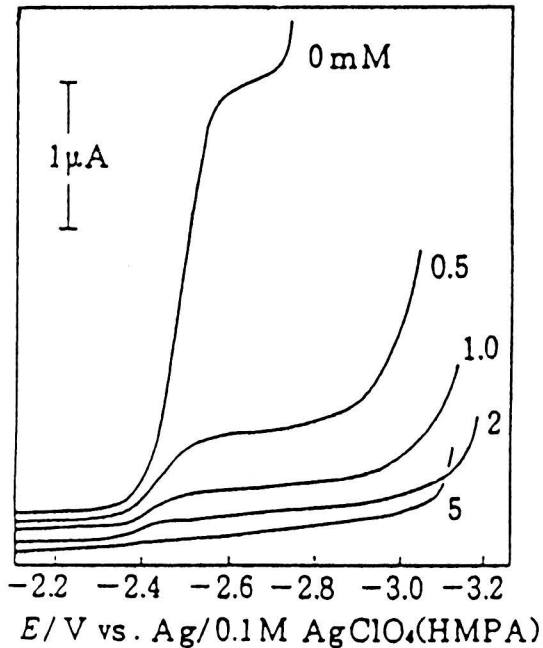


図3 HMPA-0.05M  $\text{LiClO}_4$ 中の $\text{Na}^+$ の還元波に及ぼす $\text{Et}_4\text{N}^+$ イオンのマスクング効果.  
(曲線上に添加 $\text{Et}_4\text{N}^+$ 濃度を示す).

図4は、負電位における電極表面の電荷密度を、支持電解質カチオンを変えて測定したもので、 $\text{Et}_4\text{N}^+$ イオンの場合に最も電荷密度が高くなっている。ここで、電導度測定法によって得られたHMPA中のStokesイオン半径は、 $\text{Et}_4\text{N}^+$ で最小となることから、この現象はStokes半径の小さいカチオンが電極表面に多く集まるとすると理解できる。

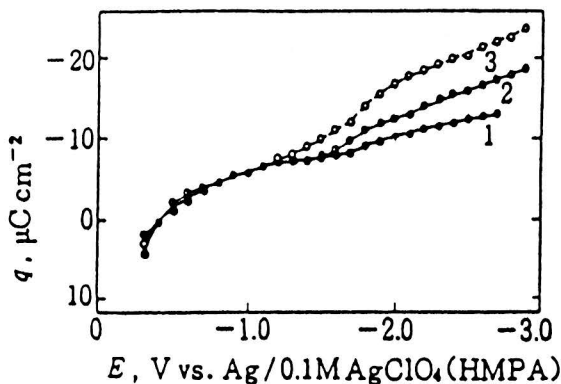


図4 滴水水銀電極表面の電荷密度に及ぼす支持電解質カチオンの効果.  
支持電解質(各0.05M): 1  $\text{LiClO}_4$ , 2  $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$ , 3  $\text{Et}_4\text{NClO}_4$ ; 溶媒: HMPA.  
(HMPA中におけるカチオンのStokes半径:  $\text{Et}_4\text{N}^+ < \text{Me}_4\text{N}^+ < \text{Pr}_4\text{N}^+ < \text{Cs}^+ < \text{Rb}^+ \sim \text{K}^+ < \text{Bu}_4\text{N}^+ < \text{Na}^+ < \text{Li}^+ < \text{Hex}_4\text{N}^+$ )

以上のことから、この効果は、 $\text{Et}_4\text{N}^+$ イオンによるいわゆる電気化学的マスクングであることがわかる。図5は模式的にこのマスクング効果を説明したものである。滴水水銀電極の電位がかなり負で、電極表面が強く負に帯電するようになると、溶液中からカチオンが静電引力により電極面に引き寄せられる。この場合、当然、小さいカチオンほど電極面に強く引かれるが、HMPA中でStokes半径の最も小さいカチオンは $\text{Et}_4\text{N}^+$ イオンであるため、 $\text{Et}_4\text{N}^+$ イオンが支持電解質カチオンである場合には、これが優先的に電極面に近づき、大きな金属イオンが電極に近づいて還元されるのを妨害する。すなわち、金属イオンの還元を電気化学

的にマスクする。金属イオンが還元されるためには、電極近傍で脱溶媒和反応などが起きることが必要で、これが $K^+$ イオンの場合に反応電流の観測される原因であると思われる。

支持電解質カチオンが強く電極表面に引き寄せ

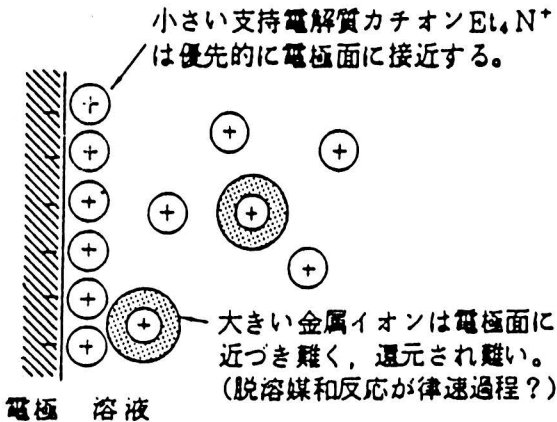


図5 支持電解質カチオンによる電気化学的マスクング効果の模式的説明図

られるのは、非プロトン溶媒のうちでもとくに酸性（電子受容性）の弱い溶媒中である。溶媒の酸性度が増すと、溶媒分子自身が電極面に引かれ、支持電解質カチオンが強く引き寄せられるのを妨げる。他方、金属イオンが強く溶媒和されて大きなイオンになるのは、塩基性の強い溶媒中である。両方の条件を満たす溶媒であるHMPAやジメチルアセトアミド(DMA)中では、 $Na^+$ 、 $Li^+$ 、アルカリ土類金属イオンなどの還元が電気化学的にマスクされる。しかし、ここで注目したいのは、電極面に引き寄せられたStokes半径の小さい支持電解質カチオンが、多くの非プロトン溶媒中で電極反応に影響を及ぼすことである。金属イオンの還元の場合には、典型的なマスクング現象は起きなくても、多少とも反応速度を抑制し、還元波の可逆度を低下させる。また、アニオンや中性分子の還元の場合には、逆に反応を促進する働きがある。この支持電解質カチオンの効果は、いまでは

支持電解質を選択する場合に考慮すべき条件の一つになっている。

### 3. TOPO修飾電極を用いるウランの濃縮ボルタンメトリー定量法

この研究は、修飾電極の高感度・高選択的な微量分析への応用を試みたものである。抽出試薬であるトリオクチルホスフィンオキシド(TOPO)のアルコール溶液の一定量をグラッシーカーボン円板電極上におせ、赤外線ランプで乾燥させてTOPOの一樣な薄層をつくる。この電極を希薄ウラニルイオン( $UO_2^{2+}$ )を含む電解液に入れると、 $UO_2^{2+}$ イオンは電極上のTOPO薄層に濃縮されるので、その還元波を測定すると、 $UO_2^{2+}$ を定量できる。図6はその還元波である。

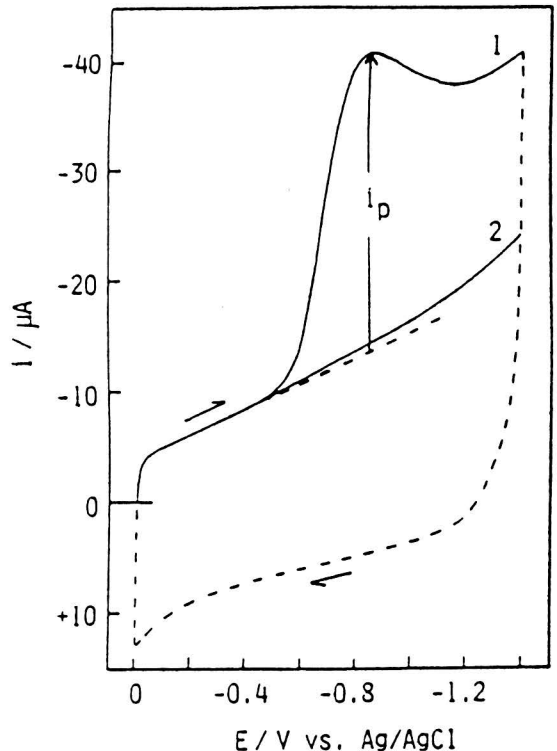


図6 TOPO被膜電極における $10^{-7}M UO_2^{2+}$ の濃縮ボルタモグラム。  
0.5M NaCl(pH 4.0)中、0 Vで10分前濃縮。  
電位走査速度  $10 V s^{-1}$ 。

ウラニルイオンの濃縮機構は、 $\beta$ -ジケトン類による協同効果の影響が見られることから、溶媒抽出であると考えられる。従って、この方法は抽出ポーログラフ法の新しい型といえる。

この方法は感度が高く、また海水中には妨害する物質が殆ど存在しないため、海水中のウランを、前もって分離・濃縮することなしに、直接定量できる(表1)。この方法は、TOPO膜の寿命が短いために毎日取り替える必要があるなど、実用上まだ改良すべき点が多く残っているが、修飾電極の有用性を示す一例であると思われる。

表1 海水中のウラン定量\*

試料海水(10~30mL)を電解セルにとる。  
HClでpH 4.0に調整。  
UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>をTOPO膜に前濃縮(0 V, 20~30分)  
ボルタモグラム測定(0 V~-1.2V)。  
標準添加法により定量。

\*酸素共存下での測定には、酸素波の影響をマイコンで除去。

#### 4. 溶媒和センサーとしてのイオン選択性電極の応用

水溶液中では多くのイオン選択性電極が、イオンの濃度や活量のポテンシオメトリー測定に利用されている。非水溶液中においても、使用できる電極は比較的限られるが、興味ある応用が可能である。ここでは、イオン選択性電極の新しい応用分野として、イオン溶媒和の研究への利用について述べる。

図7は、一価カチオン用ガラス電極がイオン溶媒和のセンサーとして利用できることを確かめるために、溶媒の変化に対するガラス電極とアマルガム電極の応答性を比較したものである。少数の例外を除いて、勾配1の直線によく乗っている。ここで、アマルガム電極が金属イオンの溶媒和エ

ネルギーの変化に対して熱力学的に応答することが一般に認められているため、ガラス電極も熱力学的に応答すると考えることができる。筆者らは、この電極をアセトニトリル中の一価カチオン(アルカリ金属イオン、アンモニウムイオンなど)と他のドナー性溶媒分子との逐次錯形成反応の研究に應用して、好結果を得ることができた。また、この電極は、一価カチオンの溶媒間移行自由エネルギーの測定や混合溶媒中におけるイオンの溶存状態の研究にも便利である。測定の信頼性がアマルガム電極より優れていることも確かめられている。

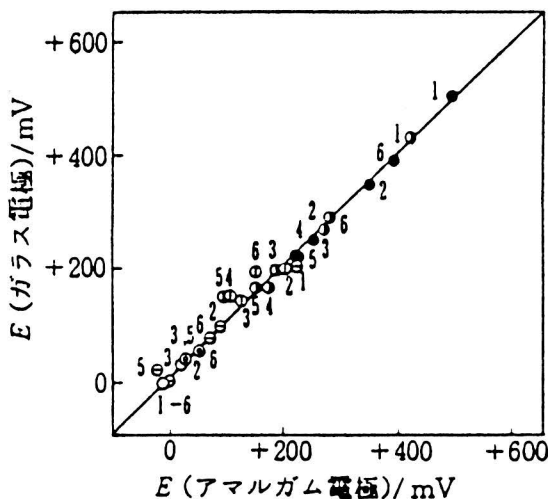


図7 一価カチオン用ガラス電極とアマルガム電極のイオン溶媒和に対する応答性の比較(アセトニトリルを基準とする)。  
溶媒: ○ AN, ◎ PC, ⊕ H<sub>2</sub>O, ⊖ MeOH,  
● DMF, ● DMSO;  
一価カチオン: 1 Li<sup>+</sup>, 2 Na<sup>+</sup>, 3 K<sup>+</sup>, 4 Rb<sup>+</sup>, 5 Cs<sup>+</sup>, 6 Tl<sup>+</sup>

ガラス電極の電位応答は、電極表面層と溶液の間で起きる一価カチオンの交換平衡M<sup>+</sup>(soln) ⇌ M<sup>+</sup>(glass)によると考えられている。ここでガラス電極がイオン溶媒和のセンサーとして働くことは、溶媒変化によるM<sup>+</sup>(glass)の状態の変化がM<sup>+</sup>(soln)の状態の変化よりもずっと小さいため

であると思われる。ガラス電極や固体膜電極には、このような条件が満たされる場合が多いようである。イオン電極をイオン溶媒和のセンサーとして用いる研究は、近年徐々に増加している。表2はそれらの研究例を示したものである。

筆者らは、非水溶媒中で使用できる新しい電極を開発し、利用する研究も進めているが、表2の最後の例は、非水溶媒用に開発した機能性高分子

膜電極を用いて、アセトニトリル中のBa<sup>2+</sup>及びMg<sup>2+</sup>イオンと他のドナー性溶媒との逐次錯形成について研究したものである。この高分子膜電極は、ポリアクリルアミドと非環状ポリオキシエーテルが結合した高分子の膜を白金電極上にcoatingしたもので、各種の非プロトン性溶媒中でアルカリ土類金属イオンに対しネルンスト応答する。

表2 イオン選択性電極の溶媒和センサーとしての応用

1. 一価カチオン用ガラス電極：a) 一価カチオンの溶媒和に対する応答性；AN中の一価カチオンとドナー溶媒との逐次錯形成(伊豆津, 中村)；b) PC中のNa<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>とDMSO, DMAとの逐次錯形成；PCからPC-DMSO混合溶媒へのNa<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>の移行自由エネルギー(Coxら)；c) Acac中のNa<sup>+</sup>とドナー溶媒との逐次錯形成；Acacから他溶媒へのNa<sup>+</sup>の移行自由エネルギー(坂本, 岡崎)
2. 銅イオン選択性電極：Cu<sup>2+</sup>の水/有機溶媒間の移行自由エネルギー(Coetzeeら)
3. フッ化物イオン電極：F<sup>-</sup>の水/AN間の移行自由エネルギー(間接法, Coetzeeら)
4. 超イオン伝導性ガラス電極：Cl<sup>-</sup>の溶媒和に対する応答性；AN中のCl<sup>-</sup>への水の逐次錯形成(伊豆津ら)
5. アルカリ土類金属イオン応答性高分子膜電極：AN中のBa<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>とドナー溶媒との逐次錯形成(中村, 伊豆津)

## 5. 異種溶媒間の液間電位差

上述のようにイオン溶媒和の研究を行なう場合、異種溶媒間の液絡を含むセルがよく用いられる。例えば図8で、セルの起電力E、液絡Jにおける液間電位差E<sub>J</sub>、イオンM<sup>+</sup>の溶媒間移行自由エネルギー(溶媒和エネルギーの差に当たる)ΔG<sub>i</sub><sup>°</sup>(M<sup>+</sup>, S<sub>1</sub>→S<sub>2</sub>)の間には、式(1)の関係があり、

$$\Delta G_i^\circ(M^+, S_1 \rightarrow S_2) = F(E - E_J) \quad (1)$$

もし、E<sub>J</sub>が無視できるか、または、その値が分かれば、ΔG<sub>i</sub><sup>°</sup>(M<sup>+</sup>, S<sub>1</sub>→S<sub>2</sub>)が求められる。逆に言えば、この方法においては異種溶媒間の液間電位差に関する知見が不可欠である。

また、非水溶液電気化学分析法では、水溶液用の参照電極がそのまま参照電極としてよく用いられる。この場合には水溶液/非水溶液間の液絡に

おける液間電位差の大きさや安定性が測定結果に大きな影響を及ぼす。

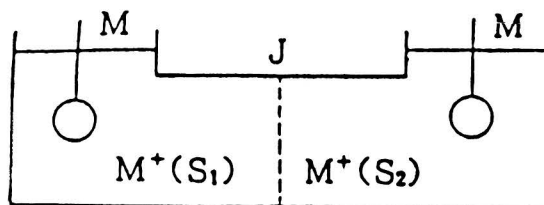


図8 イオン溶媒和の研究のための異種溶媒間の液絡を含むセル。

このように異種溶媒間の液間電位差の問題は、理論的にも、実際測定においても、非常に重要である。しかし、その本質はまだあまり解明されていない。

液間電位差に関する従来の研究の多くは、式(1)の関係を逆に利用して、セルの起電力とイオンの移行自由エネルギーから、液間電位差の値を見積もることであった。ここで、イオンの移行自由エネルギーは、非熱力学的(extrathermodynamic)な仮定に基づいて求められるものであり、液間電位差の見積もり値は、その仮定の妥当性に左右される。また、この研究から液間電位差の発生機構などについて知ることは殆んど不可能である。

一部の研究者は、異種溶媒間の液間電位差の内容に関心を示し、次の三成分からなると考えた：

- a) 液絡の両側の電解質濃度の差や電解質を構成する陰陽両イオンの移動度の差による成分
- b) 液絡の両側でのイオンの溶媒和エネルギーの差による成分
- c) 異種溶媒間の相互作用による成分

成分b), c)は異種溶媒間に特有のものである。しかし、これらの成分の存在やその特性については殆んど未確認のままであった。

筆者は、図9のような液体クロマトグラフ用の(二連)四方コックを用いて作った測定セルを使って、異種溶媒間の液間電位差に関する研究を行なった。このセルで、溶媒や電解質をいろいろ変化させて、液絡 $J_1$ ,  $J_2$ における液間電位差の変化による起電力の変化を測定した。このセルの特長は、繰り返し測定が簡単で、測定値の再現性が非常によいことである。

この研究で筆者等は、セル起電力の変化の中に、1) 電解質の種類や濃度に殆んど無関係で、異種溶媒間の相互作用と密接に関連した部分と、2) 電解質の濃度には無関係であるが、電解質を構成するイオンの溶媒和の強さと密接に関連した部分、があることを見出した。そして、前者は液間電位差の成分c), また後者は成分b)の変化に対応すると考えた。これによると、適当な構成のセルを用いて起電力を測定すると、液間電位差の三成分

分の変化をそれぞれ別々に追跡することができ、またそれによって、各成分の特性をある程度まで知ることが可能である。

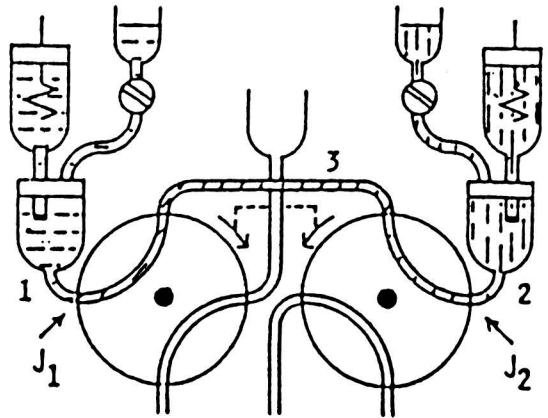


図9 液間電位差研究のための起電力測定セル ( $J_1$ と $J_2$ に自由拡散型の液絡).

異種溶媒・同種電解質の二つの溶液間の液絡  $C_1MX(S_1): C_2MX(S_2)$ における液間電位差について各成分の特性をまとめると以下ようになる。**成分a)**: この成分は同種溶媒間の液間電位差とほぼ同じ原因によって起き、その概略値は式(2)により求められる。

$$E_j(a) = (-RT/F) \int_{S_1}^{S_2} (t_M - t_X) d \ln C \quad (2)$$

この式は同種溶媒間の液絡  $C_1MX(I): C_2MX(II)$ における液間電位差の式

$$\begin{aligned} E_j &= (-1/F) \int_1^II \Sigma (t_i / z_i) d \mu_i \\ &= (-1/F) \int_1^II [ t_M d \mu^{\circ}_M - t_X d \mu^{\circ}_X ] \\ &\quad + (-RT/F) \int_1^II (t_M - t_X) d \ln C \quad (3) \end{aligned}$$

の右辺第二項を転用したもので、 $t$ ,  $\mu$ ,  $\mu^{\circ}$ はイオンの輸率、化学ポテンシャル、標準化学ポテンシャルである。同種溶媒間の場合には $\mu^{\circ}$ が液絡で変化しないため、式(3)右辺第一項はゼロとなる。しかし、異種溶媒間の場合にはイオンの溶媒



和エネルギーの変化によって $\mu^\circ$ が変化し、これが成分b)の発生原因であると考えられる。異種溶媒間の場合には、液絡で $t$ も変化する。式(2)を積分するためには、 $t$ 及び $C$ が液絡部分で直線的に変化すると仮定する。

液絡の両側の電解質が同種類・同濃度のとき、成分a)はほぼゼロになる。また、そうでない時でも数10mV以下のことが多い。

**成分b)**: この成分は両溶媒間のイオンの溶媒和エネルギーの差に依存し、カチオンは溶媒和し易い溶媒側の電位をより正に、アニオンはより負にするように働く。

図10は、水/有機溶媒間の液絡における成分b)の計算値(横軸)とこの成分の実際の変化に対応するセル起電力(縦軸)との関係である。ここで計算値は式(4)を積分することにより得た。

$$E_j(b) = (-1/F) \int_{S_1}^{S_2} [t_{M^+} \mu^\circ_{M^+} - t_{X^-} \mu^\circ_{X^-}] \quad (4)$$

$S_1/S_2$ のいずれの組み合わせについても良好な直線関係が得られている。また、この関係は電解質MXの濃度によって殆んど変化しない[成分b)の特徴]。ただ、直線の勾配は溶媒の組み合わせによって異っている: 互いに混じり合わない水/ニトロベンゼンの場合には、勾配が1.0となり、式(4)が成り立つと考えられるが、溶媒が一部分または自由に混じり合う液絡では、勾配は1よりもかなり小さな値になる(この原因は現在検討中である)。しかし、この直線関係を利用して、成分b)の実際の値を(計算値) $\times$ (直線の勾配)により見積もることができると思われる。

この成分は、200mV以上にも達することがあり、三成分中で最も大きな値になりうるものである。

**成分c)**: この成分の真の発生機構はまだ不明である。しかし、この成分は電解質の種類や濃度にはほぼ無関係で、液絡の両側の溶媒が強く相互作用

するほど大きな値になる。また、その電位差の向きは、図11のように液絡部分で溶媒が互いにルイスの酸および塩基として相互作用し、一部の分子が配向すると仮想した場合、ルイス酸となる溶媒側がより負電位になると考えると理解できる。成分c)の値は、その変化に対応するセル起電力の変化と溶媒の相互溶解熱との関係から、大略ではあるが予測することができる。H<sub>2</sub>O/DMSO, H<sub>2</sub>O/DMFのように強く相互作用する場合には約80mVにも達するが、相互作用の弱い非プロトン溶媒間では、通常20mV以下の値である。

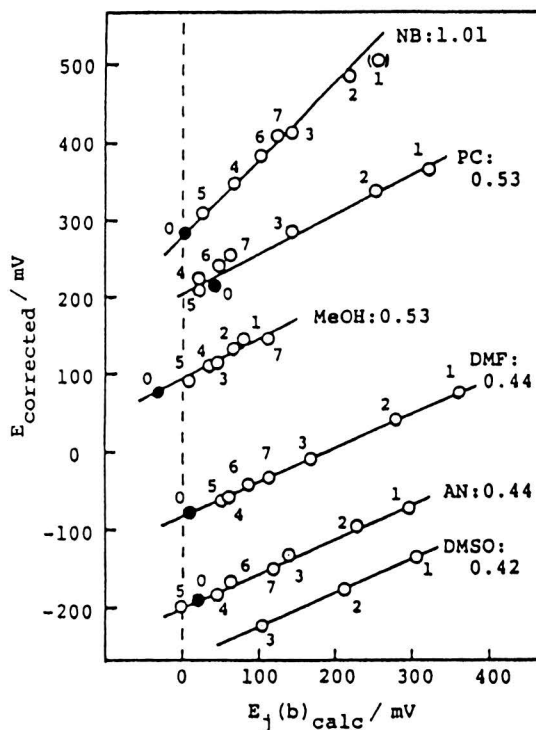


図10 液間電位差の成分b)の計算値と実際の変化との関係(本文参照)。MX=Et<sub>4</sub>NXのX: 0 Pic, 1 Cl, 2 Br, 3 I, 4 ClO<sub>4</sub>; MX=R<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub>のR: 5 Me, 6 Pr, 7 Bu; H<sub>2</sub>O/S<sub>2</sub>のS<sub>2</sub>と勾配を直線上に示す。



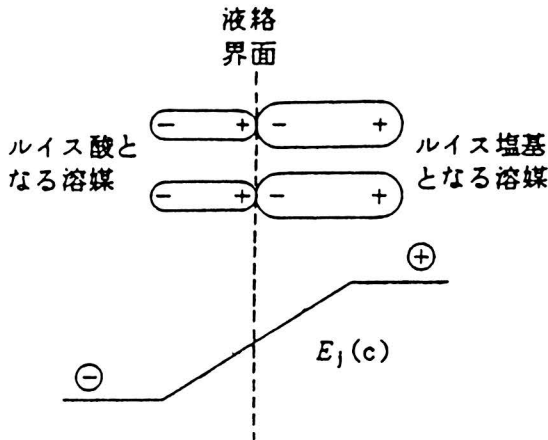


図11 異種溶媒間の液絡における仮想的な溶媒分子の配向と成分  $c$  の方向性

液間電位差の三成分の見積もり方にはまだ問題点が残っているが、それぞれの成分を別々に見積もることにより全体の値を予測する方法は、液間電位差が溶媒や電解質によってどのように変化するかを知り得る点で、従来法（間接法）よりも実用的に優れていると思われる。また、筆者らの最近の研究によると、本法により得られる液間電位差の値は従来法による値とほぼ一致する。

適当な条件下では異種溶媒間の液間電位差は意外に安定で再現性がよい。筆者らは図9のセルを用い、自由拡散型の液絡における液間電位差の安定性について研究した。その結果によると、液間電位差の全体の値が200mV以上に達する場合でも、その変化は通常 $\pm 2$  mV/h以内であった。液絡で溶液の混合が段階と進行するにも拘らず、液間電位差が安定な理由について知るために、図12(a)のように液絡部分を両溶液の混合溶液の塩橋により置き換えるシミュレーション実験を行なった。その結果、両溶液の混合比を変えても液絡 $J_1$ 、 $J_2$ における液間電位差の和は殆ど変化しなかった。これは三成分についてそれぞれ図12(b)のような加成性がほぼ成立するためである。この実験から、液絡部分での二液の混じり方は液間電位差に

あまり影響しないことが理解でき、またこれが液間電位差の時間的な安定性と良好な再現性の原因であると思われる。従来、液間電位差が安定であるのはその値が小さいためであると考えた人がいた。しかし、これは誤りである。

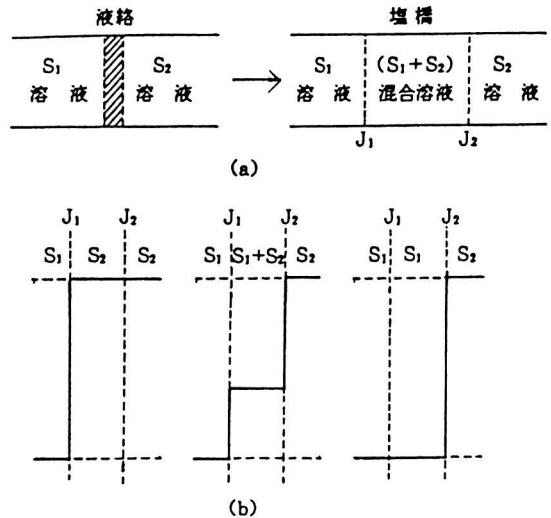


図12 異種溶媒間液間電位差の安定性に関するシミュレーション実験(本文参照)。

異種溶媒間の液間電位差の問題にはまだまだ不明の点が多い。しかし、多くの実験結果に基づいて、液間電位差の概略値の予測や、実際測定に適した液絡の設計が、段々と可能になりつつある。今後、この問題に関する理解が更に進んで、異種溶媒間の液間電位差が各種の溶媒を隔てる障壁でなく、溶媒間を結ぶかけ橋となることを期待したい。

(本稿の3.を除く部分については『表面』1989年3月号により詳細に記述した。)