

## 熔融塩と塩橋

— ここで会ったが百年目

垣内 隆\*

### 1 はじめに

電池の溶液相に KCl 水溶液を挟むと液間電位差をほぼゼロにすることができることを Tower<sup>1</sup> が示したのは、1896年のことであった<sup>1)</sup>。それ以来、電気化学、とくにガラス電極を用いる pH のポテンシオメトリーなど電気分析化学の分野では、百年以上にわたって今にいたるまで KCl 塩橋は使い続けられている。百年というのは、相当に長い。19世紀中頃から出て来た電球や蓄音機が今では、それぞれ、蛍光灯を経て LED、テープレコーダを経て DVD に形を変えてしまったのと比べると、KCl 塩橋が未だに現役であるというのはギネスブックものである。しかし、その長寿は、その性能の優秀さ故ではない。KCl 塩橋はすこし放置しておくと KCl 結晶が析出するなど扱いが厄介であるし、KCl の流入による試料の汚染、内部液の補充・更新の必要性、雨水など低イオン強度溶液試料に対する電位の不安定さなど、問題点はたくさんある。今だに使われ続けているのは、それに変わる本質的な技術革新がなかった<sup>2, 3)</sup> ということに過ぎない。しかし、Tower の論文から百年有余を経て新たに出てきたイオン液体塩橋は、こうした問題点の多くを解決する。

### 2 塩橋はどうして出てきたか

#### 2.1 KCl 塩橋の誕生

Tower は米国から Leipzig の Ostwald のところに留学し、MnO<sub>2</sub> を電極として各種の酸水

溶液の研究に取り組んだ<sup>4, 5)</sup>。このころ、電池の起電力（端子間電圧）には、両極での酸化還元反応による電位差の他に、組成の異なるそれぞれの酸化還元対を含む二つの溶液間に液間電位差が存在することは知られていた。また、液間電位差の大きさは、たとえば濃淡電池の場合では、カチオンとアニオンの移動度の差で決まることも Nernst によって明らかにされていた<sup>6)</sup>。彼の論文に出ている液間電位差の式を再掲すると

$$E_1 - E_2 = 0.02347 \frac{u-v}{u+v} \ln \frac{p_1}{p_2}$$

ここで  $E_1 - E_2$  は液間電位差 (Volt)、 $u$  と  $v$  はカチオンとアニオンの移動度、 $p_1$  と  $p_2$  は濃淡電池を構成する 1 : 1 電解質の濃度である。また、係数は現在では  $RT/F$  で、18°C だと 0.02501 (V) である。 $u$  と  $v$  の値は、当時すでに Kohlrausch によって測定されており、K<sup>+</sup> と Cl<sup>-</sup> では 18°C で、それぞれ、52 と 54 であると報告されていた<sup>7)</sup>。

Tower は 1 N KCl 水溶液を濃度の異なる二つの酸水溶液 (HCl, HNO<sub>3</sub> など) の間に挟むと液間電位差がゼロに近くなることに注目し、それを Planck の理論および上の Nernst の濃淡電池の式を用いて説明した<sup>1)</sup>。

こうすることで、液間電位差を実用的にゼロにすることができることを広く推奨したのは、1902年に出た Ostwald 物理化学実験書 Hand- und Hilfsbuch の第 2 版<sup>7)</sup> であった。この、当

\*京都大学大学院工学研究科物質エネルギー化学専攻教授、現京都大学名誉教授

「pH 計測科学ラボラトリー」

第238回京都化学者クラブ例会（平成22年4月3日）講演

時、よく知られまた利用されていたと思われる実験書に掲載されたことによって、塩橋<sup>iii</sup>は世に広く知られるようになった<sup>iv</sup>。さらに綿密なKCl塩橋の実験的研究がBjerrumによって1905年に行われており<sup>9</sup>、続いて1909年にはHaberとKlemensiewiczが1N KClを塩橋とするカロメル電極とガラス膜による酸性度のポテンシオメトリーを報告している<sup>10</sup>。

電池の起電力に関する関心と研究の進展の中で意識され、明らかにされてきた液間電位差の存在とその由来、その実用的消去の必要性が、当時すでに報告されていたイオンの移動度の測定値と出会ったとき、塩橋が生まれたと言えるだろう。Towerの塩橋の論文<sup>11</sup>は、彼が学位を得て米国のWesleyan大学に戻った後に執筆されたようであるが<sup>5</sup>、その元となった研究はOstwaldのグループでなされたものであるから、その出会いの場所がLeipzigであることは確実である。

## 2.2 イオン液体と塩橋 — 百年目の出会い

塩橋の中身を濃厚KCl水溶液から水と混じり合わない疎水性イオン液体<sup>v</sup>に入れ替えると、イオン液体塩橋ができる<sup>11, 12</sup>。この入れ替えは、以下に述べるように電位を一定に保つメカニズムを変えるので、饅頭の中身を小豆あんから白あんに替えるのとは異なり、本質的な違いをもたらす<sup>12</sup>。それによって、後述のようにKCl塩橋ではうまくできなかったことができるようになる。

イオン液体の研究は近年、とくに2000年代中頃から急速に盛んになってきた。これは、大気中で安定な多くのイオン液体が作られ、そのユニークで興味深い性質がわかってきたからであるが、イオン液体あるいは常温付近で融解状態にある塩の存在そのものは古くから知られてい

た<sup>13, 14</sup>。文献学的に遡及できるところでは、1876年には、W. Ramsayが融点の低いpicolinium塩の存在を報告しているし、その後も19世紀末から20世紀初めにキラルなアンモニウム塩について同様の報告が少なからず存在する。つまり、KCl塩橋が誕生した頃、イオン液体の存在も知られていたわけである。にもかかわらず、両者が出会うことはなかった。その頃のイオン液体は、すべて親水性で水と混じり合うものであったことが、その主な理由であると思われる。

水と完全に混じり合わずに相分離する疎水性のイオン液体が現れ始めたのは、20世紀の後半からのことであり<sup>15</sup>、それを用いたイオンの抽出・分配が試みられたのは1999年になってからであった<sup>16</sup>。それ以降、イオン液体-水2相系を用いた中性物質およびイオンの抽出・分離に関するたいへん多くの研究がおこなわれ、関連論文の数は年々、増加している。

イオン液体と水溶液が作る液液2相系には、イオン液体自身が塩であることによって、相界面電位差を帯びるという特徴がある。われわれがその研究を報告した2003年<sup>11</sup>には、このことは全く注目されていなかったし、今も、それほど注目されてはいないようである。

塩橋としてのイオン液体の可能性は、しかし、それに着目することから生まれた<sup>11</sup>。KCl塩橋の登場からほぼ百年を経て出て来たイオン液体塩橋は、イオン液体の新しい研究の展開と、塩橋をめぐる同時代的状況（電気分析化学の問題意識、pHの精密測定のためのニーズ、電解質溶液論の今だに繰り返される不毛な論争）との出会いが可能としたものであると言えよう。

### 3 イオン液体塩橋

#### 3.1 イオン液体塩橋の働き

KCl 型塩橋<sup>vi</sup>では、カチオンとアニオンの移動度がほぼ等しい塩の濃厚水溶液を塩橋として用いることにより、他のイオンの有無にかかわらずそれらイオンによる拡散電位差が液間電位差を支配し、その値をほぼゼロにするという原理を利用する<sup>12)</sup>。

それに対し、イオン液体塩橋では、KCl の代わりに疎水性のカチオンとアニオンからなる適度に疎水性のイオン液体を用いる。水相と接触すると、イオン液体を構成するイオンは水相に溶け出す。水も幾分かイオン液体相に溶解してくる。2相が分配平衡の状態にある時は、水相とイオン液体相の間に分配平衡が成立し、界面には分配電位差が生じている。この界面を横切る電子移動がなければ、界面電位差  $\Delta\phi$  は、この分配電位差で決まっている。

水相にはじめから含まれているイオンが親水性でその水相への分配が無視出来るほど小さければ、その  $\Delta\phi$  は、イオン液体構成イオンの分配で決まる。この分配電位差はゼロとは限らない。KCl 型塩橋とは異なりイオン液体塩橋と水相間の  $\Delta\phi$  は一般にゼロではない。しかし、 $\Delta\phi$  がゼロでなくても、塩橋として果たす機能には何ら問題がない。まず、第1に、



と二つの水相をイオン液体で橋渡しすると、塩橋の右側と左側の  $\Delta\phi$  は、値が(ほぼ)同じで符号が逆であるから相殺されて、結果として、水相1と2の間の液間電位差は(ほぼ)ゼロになる。第2に、電気分析化学の目的には、 $\Delta\phi$  の値は何であれ、それが試料溶液の組成によらずに一定でさえあればよいから<sup>8)</sup>、 $\Delta\phi$  の値が

ゼロであるかどうかは、塩橋にとって本質的な問題ではない。

#### 3.2 イオン液体塩橋の特徴

イオン液体塩橋は、上述のように分配電位差に基づいているので、その動作原理は平衡論的である。それゆえ、KCl 型塩橋の場合とは異なり、 $\Delta\phi$  は界面の形状には依らない。イオン液体相をゲル化しても、電位は変わらない<sup>12)</sup>。KCl 型塩橋では、ダブルジャンクション型、スリーブ型、ピンホール型、フリー流入型など、さまざまな形が考案され、その優劣が繰り返し議論されてきた。今でも、液絡がさまざまな形状の参照電極が売られている。このことを考えると、イオン液体塩橋のメリットは大きい。また、動作原理からして、希薄電解質溶液でも、電位が安定であることがイオン液体塩橋の大きな特長である。

上で、平衡論「的」といったのは、実際の測定では、完全な分配平衡になるとは限らないからである。水相に接触直後から、イオン液体構成イオンが水側に溶け出していく。その際には、分配平衡はイオン液体 | 溶液界面のごく近傍だけで成立している。それでも液間電位差は安定である<sup>17)</sup>。

イオン液体構成イオンの溶け出し過程では、カチオンとアニオン移動度に差があれば、それによる拡散電位差の液間電位差への寄与は、ありうる<sup>12, 18)</sup>。この効果は、試料溶液のイオン強度がイオン液体の溶解度より低いときに効いてくる。それを避けるには、イオン液体塩橋用には、イオン液体の構成カチオンとアニオンの水中での移動度がほぼ同じものを用いる<sup>19, 20)</sup>。

イオン液体塩橋には、水への溶解度が数百  $\mu\text{M}$  から数  $\text{mM}$  程度のものが適している。イオン液体の溶解度が限られているので、試料の

汚染が少ない。沈殿電位差滴定などに、そのまま使える。KCl 型塩橋では、雨水など低イオン強度試料のイオン強度が KCl の流入で大きく変化することにより測定される pH の値が元の値とは違ってしまう、血液の pH 測定では KCl の流入によって試料中のタンパク質成分などが変化する、などの問題点がある。イオン液体塩橋にはそうした問題はない。

### 3.3 イオン液体塩橋の有用性

イオン液体塩橋と試料溶液の液間電位差の安定性は、間接的にはあるが、確かめることが出来る。たとえば、イオン液体塩橋を挟む次の形の電池の電池電圧を片方の溶液の濃度を変えて測定すれば良い。



ここで ILSB はイオン液体塩橋のことである。MX が HI, LiI, NaI, KI の場合について、塩橋にイオン液体 tributyl (2-methoxyethyl) phosphonium bis (pentafluoroethanesulfonyl) amide (TBMOEPC2C2N) を使うと、濃度が 1 μM ~ 1 mM の範囲で、Δφ が一定であることが、示されている<sup>19)</sup>。

電気分析化学にイオン液体塩橋を使うと良いことは、いろいろあるが、とりわけ大事なものは、低イオン強度水溶液の pH を正確に見積もることができる、ということである。これにより、より高電解質濃度での単独イオン活量がわかる<sup>21)</sup>。

イオン液体塩橋のメリットがわかる良い例は、ポテンシオメトリーによる pH 測定への応用である。硫酸の希薄水溶液の pH を、カチオンとアニオンの移動度がほぼ等しいイオン液体 TBMOEPC2C2N を隔てた二つの水素電極を用

いて測定した結果<sup>22)</sup> を表 1 に示す。

表 1

| $m_{\text{H}_2\text{SO}_4}/\mu\text{M}$ | $\text{pH}_{\text{calc}}$ | $\text{pH}_{\text{expt}}$ | $\text{pH}_{\text{expt}} - \text{pH}_{\text{calc}}$ |
|---|---------------------------|---------------------------|---|
| 10                                      | 4.406                     | 4.412                     | 0.006   |
| 50                                      | 4.010                     | 4.009                     | -0.001  |
| 100                                     | 3.712                     | 3.714                     | 0.002   |
| 150                                     | 3.540                     | 3.544                     | 0.004   |
| 200                                     | 3.418                     | 3.422                     | 0.004   |

KCl 塩橋を使ったこれまでの綿密詳細な実験では常に  $\text{pH}_{\text{expt}} - \text{pH}_{\text{calc}}$  は、0.05 から 0.1 程度アルカリ側に下駄を履いた値が測定されていたのに対して<sup>2, 3, 23)</sup>、イオン液体塩橋は、より確度の高い（真値との差が小さい）値を与えることがわかる。

### 3.4 イオン液体塩橋の課題と展望

イオン液体塩橋の本質的な弱点は、疎水性イオンの妨害を受けることである。疎水性イオンが存在する溶液では、Δφ が変化し、その程度は、疎水性イオンの濃度と疎水性に依る。

溶液側に疎水性イオンがほとんど含まれていなければ、イオン液体塩橋をイオン強度の高い溶液にも適用できる。たとえば、海水試料（イオン強度 0.7M 程度）には、疎水性イオンが含まれていたとしても、イオン液体塩橋による pH 測定の妨害になるほどではないと思われる。その一方、イオン強度が高いために通常の pH 標準液（イオン強度は 0.05M）でガラス電極-KCl 塩橋の電池を校正する方法は、うまくいかない。標準液と海水試料とでは、KCl 塩橋の液間電位差が異なることが問題である。一方、イオン強度が高い pH 標準液を作ろうとすると、Cl<sup>-</sup> の活量係数の信頼度の良い計算ができない。

イオン液体塩橋は、この点で、どちらのアプローチにも有望である。

#### 4 結 論

100年目の出会いは上に説明した通りだが、出会ったからといってうまくいくとは限らないのが世の常である。イオン液体塩橋には、できることはできるということをより広範な対象について証明すること、イオン液体塩橋のいっその最適化と再現性の向上、それらを通じて、圧倒的かつ網羅的に確立されているかに見える既成の pH 測定の枠組みにチャレンジしそれを変革すること、実用的立場からイオン液体塩橋が広く使われるための方策を推進すること等々が、求められている。出会いの成否は今後の研究開発の展開如何に懸かっているのである。

#### 5 謝 辞

イオン液体塩橋に関する研究のうち、2005–2007年度は JST 先端計測分析技術・機器開発事業「要素技術プログラム」の支援を、また、2008–2010年度の研究は、同「プロトタイプ実証・実用化プログラム」の支援を受けている。イオン液体塩橋に関するそれ以降の研究の展開、およびイオン液体の基礎的研究の部分に関しては、科学研究費補助金（基盤研究A（21245021）：2009–2011年度）の援助を受けている。記して謝意を表す。

- i Olin Freeman Tower (1872–1945)
- ii 単位は現代的に表すと  $\text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ 。これら移動度の値は、現在の値より一割程度小さい。
- iii 当時は「塩橋」という言葉はなかった。それについては、文献<sup>8)</sup> 参照。
- iv 本書では、興味深いことに、1 N KCl で

はなく 3.5 N KCl が推奨されている。

- v イオン液体は、常温で融解状態にある塩のことである。
- vi 以下、KCl だけでなく、 $\text{KNO}_3$ 、 $\text{NH}_4\text{NO}_3$  など、カチオンとアニオンの移動度がほぼ同じで拡散電位がゼロに近いことに依拠した塩橋を総じて KCl 型塩橋と呼ぶことにする。

#### 参考文献

- 1) O.F. Tower, *Z. phys. Chem.*, **20**, 198–206 (1896), Bates の “Determination of pH,” 2nd. ed., (1973) では、彼が前年に発表した論文 (*Z. phys. Chem.*, 18 (1895) 17–50) が塩橋の最初の試みとして引用されている (p. 311) が、こちらの論文では、塩橋の研究はなされていない。
- 2) R.C. Metcalf, *Analyst*, **112**, 1573–1577 (1987).
- 3) R. Kadis and I. Leito, *Anal. Chim. Acta*, **664**, 129–135 (2010).
- 4) O.F. Tower, *Z. phys. Chem.*, **18**, 17–50 (1895).
- 5) J.T. Stock, in “Ostwald’s American Students,” Plaidswede Pub., Concord, New Hampshire (2003) Chapter 9, この文献は Fritz Scholz 先生のご厚意で入手できた。
- 6) W. Nernst, *Z. phys. Chem.*, **8**, 129–181 (1891).
- 7) W. Ostwald and R. Luther, “Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung Physiko-chemischer Messungen,” 2 ed., Wilhelm Engelmann, Leipzig (1902).
- 8) T. Kakiuchi, *J. Solid State Electrochem.*, **15**, 1661–1671 (2011).

- 9) N. Bjerrum, *Z. phys. Chem.*, **53**, 428-440 (1905).
- 10) F. Haber and Z. Klemensiewicz, *Z. phys. Chem.*, **67**, 385-431 (1909).
- 11) T. Kakiuchi, N. Tsujioka, S. Kurita, and Y. Iwami, *Electrochem. Commun.*, **5**, 159-164 (2003).
- 12) T. Kakiuchi and T. Yoshimatsu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **79**, 1017-1024 (2006).
- 13) G. Laus, G. Bentivoglio, H. Schottenberger, V. Kahlenberg, H. Kopacka, T. Röder, and H. Sixta, *Lenzig. Ber.*, **84**, 71-85 (2005).
- 14) C.A. Angell, Y. Ansari, and Z. F. Zhao, *Faraday Discuss.*, **154**, 9-27 (2012).
- 15) J.S. Wilkes, *Green Chem.*, **4**, 73-80 (2002).
- 16) S. Dai, Y.H. Ju, and C.E. Barnes, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1201-1202 (1999).
- 17) T. Kakiuchi and N. Tsujioka, *J. Electroanal. Chem.*, **599**, 209-212 (2007).
- 18) T. Yoshimatsu and T. Kakiuchi, *Anal. Sci.*, **23**, 1049-1052 (2007).
- 19) H. Sakaida, Y. Kitazumi, and T. Kakiuchi, *Talanta*, **83**, 663-666 (2010).
- 20) Y. Fujino and T. Kakiuchi, *J. Electroanal. Chem.*, **651**, 61-66 (2011).
- 21) H. Sakaida and T. Kakiuchi, *J. Phys. Chem. B*, **115**, 13222-13226 (2011).
- 22) M. Shibata, H. Sakaida, and T. Kakiuchi, *Anal. Chem.*, **83**, 164-168 (2011).
- 23) T. Ozeki, Y. Tsubosaka, S. Nakayama, N. Ogawa, and T. Kimoto, *Anal. Sci.*, **14**, 749-756 (1998).