

pH応答性ガラス電極電位に関するEisenman式の矛盾について

石川 徳久*, 古田 慎作*

On the Contradiction of Eisenman Equation Concerning the pH-Sensing Glass Electrode Potential

Norihiisa ISHIKAWA* and Shinsaku FURUTA*

(Received August 25, 2006)

At present, Eisenman equation combining a diffusion potential difference in the glass with a phase boundary potential difference in solution-glass interface tends to have been accepted widely as a theoretical equation of pH-sensing glass electrode potential. In this paper, it is clarified that there are a physiochemical mistake of using the concentration instead of the activity to be originally used in the ionic flux equation and a mathematical mistake of applying a definite integral on the discontinuous phase. Potential equation obtained by correcting these mistakes, is the isomorphic one which is similar to the equation reported by Nikolsky, and it does not coincide with the experimental data.

Keywords: Eisenman equation, pH-sensing glass electrode

1. 緒言

pH応答性ガラス電極の電位発生機構について、従来いろいろ提案されてきたが、現在では(1)相界電位差、(2)相界電位差と拡散電位差の組み合わせ、の二つに大別されるようである。(1)の説は、ガラス膜の両側において、「溶液 | ガラス」界面に相界電位差が発生するという考え、(2)の説は相界電位差に加えガラス膜内部において拡散電位差が発生するという考えである。

相界電位差に基づく理論式はNikolsky¹⁾によって提案され、ガラス電極電位差は次式で表される。

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln[a_H + K a_M] \quad (1)$$

ここで、 E は「試料液 | ガラス」の界面に発生する電位差、 E^0 は使用するガラスの種類によってきまる標準電位差である。 R は気体定数、 F はファラデー定数、 T

は絶対温度、 a_H と a_M はそれぞれ試料液中の水素イオン活量とアルカリ金属イオン活量、 K は「試料液 | ガラス」の界面における $H^+ - M^+$ 間のイオン交換平衡定数である。(1)式の導出過程では、溶液中ではイオン活量を用い、ガラス表面層中ではイオン活量ではなくイオン濃度を用いている点に問題があり、事実、実験データを定量的に説明することができなかった。この点を修正し、松下ら²⁾は溶液中およびガラス表面層（いわゆるゲル層）中で、いずれもイオン活量を用いた次式を提案した。

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{f_H^g} \left[a_H + K \frac{f_H^g}{f_M^g} a_M \right] \quad (2)$$

ここで、 f^g はガラス表面層中におけるイオン活量係数である。

これに対し、相界電位差と拡散電位差の組み合わせに基づく理論式はEisenmanら³⁾によって提案され、次式で表される。

*応用化学科 (Department of Applied Chemistry)

$$E = E_c + \frac{nRT}{F} \ln \left[a_H^{1/n} + \frac{u_M^g}{u_H^g} K^{1/n} \cdot a_M^{1/n} \right] \quad (3)$$

ここで, u^g はガラス膜内部におけるイオン移動度, n はガラスの種類によってきまる経験定数である. また, E_c は, 一定組成のガラス電極内部液に対して(3)式右辺第2項の式を適用して得られた値に負号を付けたものであり, 通常の電極の標準電位差とは異なる.

(3)式(以下, Eisenman式という)はガラス膜内部における拡散電位差を考慮したという点で, 現在でも多くの論文⁴⁾, 著書⁵⁾に引用されている. しかしながら, Eisenman式の導出に当たっては理論の展開にいろいろな矛盾点ないし本質的な誤りがある. ここでは, 先ず二つの説の基本的な考え方を比較検討する. 次いでEisenman式の誤りを指摘し, 考え方として相界電位差説の方がより妥当であることを明確にする.

2. 考 察

相界電位差説は, ガラス膜の界面状態を次のように考える.

$$\begin{array}{c} \text{試料液} \mid \text{表面ゲル層 1} \mid \text{ガラス本体} \mid \text{表面ゲル層 2} \\ \mid \text{内部液} \end{array} \quad (4)$$

ガラス膜の両面に表面ゲル層が形成され, 「表面ゲル層 1 | ガラス本体 | 表面ゲル層 2」の全体がガラス膜を構成する. 全膜電位は, 「試料液 | 表面ゲル層 1」と「表面ゲル層 2 | 内部液」の相界電位差の和で表される. ガラス本体の部分は, 単なる伝導体である.

相界電位差・拡散電位差説は, ガラス膜の界面状態を次のように考える.

$$\text{試料液} \mid \text{ガラス膜 (均質ゲル層)} \mid \text{内部液} \quad (5)$$

すなわち, ガラス膜全体をイオンが拡散しうる均質ゲル層とみるわけである.

(4)式と(5)式とでは, ガラス膜の取り扱い方に根本的な差異がある. (4)式では, イオンが移動しうるのはガラスの表面ゲル層内だけであり, (5)式では, 全ガラス膜内でイオンが移動しうるものである. しかしながら, 均質のイオン交換液体を用いる液体膜電極の場合と異なり, 固体であるガラス膜に(5)式を適用するには無理があるようである.

2.1 Eisenman式の導出過程における物理化学的誤り

Eisenman式では,

全電位差 = 試料液 | ガラス膜 (均質ゲル層) の界面

における相界電位差 + ガラス膜 (均質ゲル層) 内における拡散電位差 + ガラス膜 (均質ゲル層) | 内部液の界面における相界電位差

として理論式を提示している. 相界電位差については, 相界電位差説と同じであるため省略する. 各イオン種 i (1価陽イオンとする) に働く唯一の駆動力が, それらの電気化学ポテンシャル $\bar{\mu}_i$ の勾配に依存すると考え, ガラス膜内の拡散電位差を次のイオンフラックス式 (いわゆるNernst-Planck式) に基づいて計算した.

$$J_i = -\frac{c_i^g u_i^g}{F} \frac{\partial \bar{\mu}_i^g}{\partial x} = -\frac{c_i^g u_i^g}{F} \left[\frac{\partial \mu_i^{g0}}{\partial x} + RT \frac{\partial \ln a_i^g}{\partial x} + F \frac{\partial \Psi^g}{\partial x} \right] \quad (6)$$

ここで, J_i はイオンフラックス, c_i^g はイオン濃度 (mol m^{-3}), u_i^g はイオン移動度, a_i^g はイオン活量, μ_i^{g0} はイオンの標準化学ポテンシャル, Ψ^g は電位である. 上付き記号 g はガラス膜内における値を表す.

Eisenmanらが用いたイオンフラックス(6)式の問題点は, 右辺第一項で濃度 c_i^g を用いていることである. すなわち, 電気化学ポテンシャルに対しては活量を用いながら, イオン量に対しては濃度を用いるのは矛盾している. 適用する種は中性種ではなく, 電荷を持つイオン種であるため, 実際に本来のイオンとして機能するイオン量は, 濃度ではなく活量 a に基づかなければならない. すなわち, (6)式においてイオンの量は, c_i^g ではなく $a_i^g c^0$ でなければならない ($c^0 = 1 \text{ mol m}^{-3}$ は標準濃度). (6)式で, c_i^g の代わりに $a_i^g c^0$ を用い, Eisenmanらの計算手続きをそのまま使用して再計算すると, 最終的に(3)式の代わりに次式が得られる.

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_H + \frac{u_M^g}{u_H^g} K a_M}{a_H^r + \frac{u_M^g}{u_H^g} K^r a_M^r} = E_c + \frac{RT}{F} \ln \left[a_H + \frac{u_M^g}{u_H^g} K a_M \right] \quad (7)$$

$$E_c = -\frac{RT}{F} \ln \left[a_H^r + \frac{u_M^g}{u_H^g} K^r a_M^r \right] \quad (8)$$

ここで, a , K は試料液側における値, a^r , K^r は内部液側における値である.

(7)式で u^g は一定と仮定しているため, $u_M^g K / u_H^g$ も定数となる. したがって, 式の形からみると, (1)式の定数 K を定数 $u_M^g K / u_H^g$ で置き換えたものが(7)式である. すなわち, Nikolsky式ではアルカリ誤差のpH依存性データを定量的に説明できないので, Eisenmanはガラス内拡散を考慮して説明しようとしたわけであるが, 上記のように拡散式を取り入れても, やはり従来の実験データと合致しないのである.

ここで, Eisenmanらは(3)式中に因子 n が入っている

ので、(1)式と異なり実験データを定量的に説明することができるとした。しかしながら、これは(6)式で活量を使用すべきところを誤って濃度を用いたためである。そのため、ガラス膜内のイオン濃度をイオン活量と関係付ける必要があり（活量を用いたイオン交換平衡定数を使用するために）、活量が濃度の n 乗に比例すると仮定したために、経験因子 n が導入されたのである。

以上のように、(6)式で濃度 c_i^0 を使用したために因子 n が入っただけで（(3)式参照）、本来正しい活量に基づく濃度 $a_i^0 c_i^0$ を用いれば結局(1)式のNikolsky式と同型になり、従来の実験データを説明する新しい電位式は導出されないのである。

2.2 Eisenman式の導出過程における数学的誤り

ガラス膜内に発生する拡散電位差を計算するためには、(6)式中の電位 ψ をガラス膜の両端にわたって定積分する必要がある。(5)式で、ガラス膜内がイオン交換樹脂のような連続均質相であれば定積分可能である。しかし、(4)式のようにガラス膜内が表面ゲル層1、ガラス本体、表面ゲル層2の3相から成るときには、ガラス本体中には濃度分布はなく、ガラス本体は単なる伝導体とみられる。すなわち、ガラス膜内の濃度分布はガラス本体で途切れることになり、この部分で濃度分布は不連続関数となる。したがって、ガラス本体の領域は積分領域から除外されなければならない。膜内に不連続相が存在するため、Eisenmanらが行ったようにガラス膜両端にわたって一挙に定積分することは、数学的に誤りである（積分は連続関数に対してのみ適用される）。

そこで、ここで問題になるのは、ガラス膜の状態が果たして(4)、(5)式のいずれで表されるかである。この点は電位発生争点となるべき事項であるが、従来の膜状態に関する実験事実からみると、(4)式を支持するものが多い。例えば、ガラス膜部の電圧降下の時間的变化を測定した実験⁶⁾、ガラスの表面をHF溶液で徐々に溶解していき、表面層中のNaとBaを蛍光法で、Hを放射性トリチウム法で定量した実験⁷⁾、リチウムけい酸塩ガラスの表面層中のLi含量をイオンスパッタリング法によって測定した実験⁸⁾、 $20\text{Na}_2\text{O} \cdot 6\text{CaO} \cdot 74\text{SiO}_2$ ガラスについて、ガラスからのNa溶出量を蛍光法で、ガラスに入った水の量を赤外吸収法で測定した実験⁹⁾、MacInnes-Doleガラスの表面をHF溶液で少しずつ溶解し、このときの溶出アルカリ量を蛍光法で、Si量を比色法で決定した実験¹⁰⁾、周波数によるガラス膜のインピーダンス変化を解析した実験¹¹⁾、ガラス中に侵入しないイソプロパノールを用いた実験¹²⁾、アイソトープ²³H、²⁴Na、⁴²K、¹³⁴Cs、³⁸Cl、⁸²Brでラベルした緩衝液およ

び放射化したナトリウムガラスを用いたガラスのアルカリイオン交換実験¹³⁾、トリチウムを使用した実験¹⁴⁾¹⁵⁾、ナトリウムガラスを用いて、溶液への浸漬時間とガラスからのSiとNaの溶出量（前者はモリブデン青法、後者は蛍光法で測定）の関係を調べた実験¹⁶⁾、ガラスの耐水性とゲル層生成の関係を調べた実験¹⁷⁾、Corning 015ガラスを用い、HF処理によってガラス表面層中のイオン濃度分布を調べた実験¹⁸⁾、などである。

以上の結果からみると、pH応答性ガラス膜は全体にわたって均一なゲル相とは考えられず、したがって膜内濃度分布が膜全体にわたって連続関数になっていないため、膜両端にわたって定積分を行うのは数学的に間違いと考えられる。物理的にもゲル層1とゲル層2は接触していないため、膜両端にわたって定積分を行って得られるような拡散電位差は発生しえないであろう。

3. 結 言

ガラス電極電位差についてのEisenmanらの理論的取り扱い、次のような矛盾が存在することを明らかにした。

- (1) Nernst-Planck式を用いてガラス膜内拡散電位差を計算するに当たって、電荷を持つイオン種の量を表すのに活量ではなく濃度を用いており、物理化学的に明らかに間違いである。
- (2) ガラス膜全体が一つの均一な相になっていることを前提としている。実際には、ガラス膜内のイオンの濃度分布は不連続になっており、したがってガラス膜両端にわたって定積分して拡散電位差を求めるのは数学的に誤りである。

謝 辞

本論文をまとめるにあたり、松下 寛 博士（中部大学名誉教授）に御指導をいただきましたことを記して深く感謝の意を表します。

参 考 文 献

- 1) B.N.Nikolsky, *Acta Physicochim.* U.S.S.R., 7, 597 (1937).
- 2) 岡田辰三, 西 朋太, 高橋 寛（現姓, 松下）工業化学雑誌, 61, 931 (1958).
- 3) F.Conti, G.Eisenman, *Biophys.J.*, 5, 247 (1965).
- 4) F.J.Saez de Viteri, D.Diamond, *Analyst*, 119, 749 (1994).
- 5) G.E.Baiulescu, V.V.Cosofret, "Applications of In Selective Membrane Electrodes in Organic Analysis", John Wiley & Sons Inc., New York, p.9 (1977).

- 6) A.Wikby, G.Johansson, *J.Electroanal. Chem.*, **23**, 23 (1969).
- 7) S.Dobos, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, **69**, 43 (1971)
- 8) H.Bach, F.G.K.Baucke, *Electrochim. Acta*, **16**, 1311 (1971).
- 9) F.Steuerwald, R.Corbach, *Tonind. Ztg.*, **96**, 227 (1972)
- 10) B.Csakvari, Z.Boksay, G.Bouquet, *Anal. Chim. Acta*, **56**, 279 (1971).
- 11) M.J.D.Brand, G.A.Rechnitz, *Anal. Chem.*, **41**, 1788 (1969); 42, 304 (1970).
- 12) B.Karlberg, *J. Electroanal. Chem.*, **45**, 127 (1973).
- 13) K.Schwabe, H.Dahms, *Isotopen Tech.*, **1**, 34 (1960).
- 14) K.Schwabe, H.Dahms, *Z. Elektrochem.*, **65**, 518 (1961).
- 15) B.Lengyel, B.Csakvari, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, **50**, 119 (1966).
- 16) A.Wikby, *Electrochim. Acta*, **19**, 329 (1974).
- 17) A.Wikby, B.Karlberg, *Electrochim. Acta*, **19**, 323 (1974).
- 18) A.Wikby, *Talanta*, **22**, 663 (1975).