

## 単独イオン活量は分析化学の対象たりえるか

単独イオン活量や単独イオン活量係数は、熱力学的には測定できない。しかし、国際純正応用化学連合の2002年勧告では、pHの概念的な定義は、水素イオンの単独イオン活量  $a_{\text{H}^+}$  を用いて、 $\text{pH} = -\log_{10} a_{\text{H}^+}$  であるとされている。熱力学的に測定できない量は、非科学かということ、そうではない。単独イオン活量や単独イオン活量係数は、電池の持つ本質的な非可逆性に依拠して電気化学的に、すなわち非熱力学的に測定できる量である。pHを例として、そのロジックを解説する。

垣内 隆

### 1 はじめに

単独イオン活量は測定できるの？と聞かれると、どう答えればよいだろうか。たとえば、水素イオン活量  $a_{\text{H}^+}$  の場合、

$$\text{pH} = -\log_{10} a_{\text{H}^+} \dots\dots\dots (1)$$

というpHの定義を2002年に国際純正・応用化学連合(International Union of Pure and Applied Chemistry)が勧告している(以下ではこの勧告を、IUPAC2002と記す)<sup>1)</sup>。pHは日常的に世界中で測定されているのだから式(1)に従えば、 $a_{\text{H}^+}$ は、当然測定できる。そう答えるのが、分析化学に携わる多くの人たちにとっては、とりあえずの正解であろう。

しかし、 $a_{\text{H}^+}$ は単独イオン活量なのだから、熱力学的には測定できないということを知ったこともあるはずだ<sup>2)~5)</sup>。それが正しいなら、逆に、式(1)から、pHは熱力学的な意味では測定できない量であると言わなければならない。「とりあえずの正解」は、不正解なのか？

実は、この厄介な問題は、電池の本質、したがってまた、それを用いる分析化学の一分野である電気分析化学の本質にかかわっている。この問題を徹底的に調べ上げたのは、式(1)の定義を掲げたpH測定、つまり、水素イオンの単独イオン活量測定である<sup>1)6)</sup>。その「仕組み」を見てみよう。

### 2 電気分析化学計測の枠組み

#### 2.1 電池は非可逆デバイス

電池を組むと、二つの電解質相が互いに接する境界ができる。これを液絡(liquid junction)という。それら電解質相のイオン組成は、互いに異なるから、液絡部分には液間電位差(liquid junction potential)が発生する。

そもそも、電池とは\*、何らかの酸化還元反応を二つの半電池反応に分割し、電子を外部回路を通して片方の半電池からもう片方の半電池に移動させることによって進行させ、その過程で化学エネルギー⇄電気エネルギーの変換を実現するデバイスである。液絡がない、したがって液間電位差が発生しない電池というのは、原理的にあり得ない。

そう言う、いや、pH計測に用いるpH標準液の値付けをするために用いる次の電池\*\*



は、液絡のない電池として知られているのでは、と思う人もいだろう。実際、IUPAC2002の冒頭にも“cell without transference, Harned cell”と記されている<sup>1)</sup>。しかし、Duncan A. MacInnesがずいぶん前に指摘しているように、実際には、この電池にも液絡は存在する<sup>7)</sup>。



ここで|は相界面を、:は液絡の存在を示す。

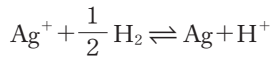
左側のHCl水溶液はAgClで飽和しているのに対し、右側のHCl水溶液はH<sub>2</sub>で飽和している。AgClの水相中の溶解度積は25℃では $1.7 \times 10^{-10}$ であるから、水相中のAg<sup>+</sup>濃度は、HCl濃度が0.001 mol kg<sup>-1</sup>の時を考えてみると、Ag<sup>+</sup>は、0.17 μmol kg<sup>-1</sup>程度、一方、水素ガスの水への溶解度は0.8 mmol dm<sup>-3</sup>弱で、どちらも僅かなものと思える。これらの成分の液間電位差への寄与が無視できるのは、確実である。とすると、MacInnesの指摘はあるものの、(A)の電池をpH標準液の値付けに液間電位差がなしというのは、許容できそうである。

しかし、この電池を作っただけでしばらく使っていると、電

\* ガルバニ電池

\*\* いわゆる Harned 電池

池の中央付近が黒ずんでくることがある。



の標準電極電位（標準水素電極に対するもう片方の半電池反応が進行する電極の標準電位）は、 $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ = 0.799 \text{ V}$  (25 °C) である。ということは、反応電子数を  $n$  と書く

$$\Delta G^\circ = -nFE_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ \dots\dots\dots (2)$$

であり、 $n=1$  では  $\Delta G^\circ = -77.1 \text{ kJ mol}^{-1}$  なので、標準状態では、この反応は右向きに進行する。つまり、(A') の電池の中央部付近の溶液中で  $\text{Ag}^+$  が  $\text{H}_2$  に出会うと、 $\text{Ag}^+$  が  $\text{H}_2$  に還元されて  $\text{Ag}$  が生じる。Ag は水に不溶なので沈澱する。これが上記の中央付近が黒ずんでくる理由である。

電池を組んだ容器が黒ずんでも測定上実害はないようであるが、隠された液絡の存在がこのように見えてくることもある。液絡では必ずイオン移動が起きる、つまり時間に依存する過程が存在する。したがって、液絡のある系は、熱力学の枠外にあると考えなければならない。つまり、電池は、例外なく、非熱力学的存在である。

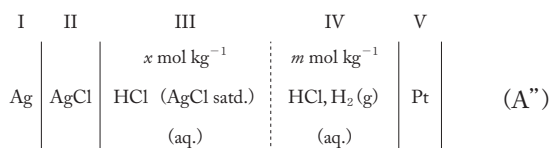
厳密には液絡が存在する以上、

$$\Delta G^\circ \simeq -FE_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ \dots\dots\dots (3)$$

であり、式 (2) は近似式であることを必要に応じて思い出さなければならない。

## 2.2 いわゆる液絡のない電池と単独イオン活量

具体的に、たとえば HCl 濃度が  $m \text{ mol kg}^{-1}$  の時の電池を考える。



この電池の端子間電圧（起電力）は

$$E_{\text{cell}} = \frac{RT}{F} \ln \left( \frac{a_{\text{H}^+}^{\text{IV}}}{(p_{\text{H}_2}/p^\circ)^{1/2}} \right) + \phi^{\text{IV}} - \phi^{\text{III}} - E_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^\circ + \frac{RT}{F} \ln (a_{\text{Cl}^-}^{\text{III}}) \dots\dots\dots (4)$$

と与えられる。ここで、 $R, T, F$  は、それぞれ、気体定数、絶対温度、ファラデー定数、 $p_{\text{H}_2}$  は  $\text{H}_2$  の分圧、 $p^\circ$  は標準圧力、 $a_i^\alpha$  は相  $\alpha$  ( $\alpha$  は III または IV) における化学種  $i$  の活量 ( $i$  は  $\text{H}^+$  または  $\text{Cl}^-$ )、 $\phi^{\text{IV}} - \phi^{\text{III}}$  は、相 III と IV 間の液絡を横切る液間電位差である。この液間電位差が無視できるほど小さく、また、相 III と IV の溶液は同一組成とみなせるとすると、式 (4) は、

$$E_{\text{cell}} \simeq E^\circ + \frac{RT}{F} \ln (a_{\text{H}^+}) + \frac{RT}{F} \ln (a_{\text{Cl}^-}) \dots\dots\dots (5)$$

$$= E^\circ + \frac{RT}{F} \ln (a_{\text{HCl}}^\pm)^2 \dots\dots\dots (6)$$

と書くことができる。ここで、 $-E_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^\circ + (RT/F) \ln (p_{\text{H}_2}/p^\circ)^{1/2} = E^\circ$  と置いた。式 (6) の  $a_{\text{HCl}}^\pm$  は、 $a_{\text{HCl}}^\pm = (a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-})^{1/2}$  で定義される HCl の平均活量である。式 (5)、(6) では、相 III と相 IV を区別しないので、活量の上付添え字は省略している。

式 (6) は、液間電位差が無視できれば、電池電圧から溶液相に溶けた電極反応にかかわる電解質の、その溶液中における平均活量を、また、HCl の濃度が既知の場合は、平均活量係数を測定することができることを示す。これは「平衡電気化学」という概念的枠組みの中での結果とみることでもできるが、 $\phi^{\text{IV}} - \phi^{\text{III}} \simeq 0$  という近似を含む式 (5) がその基礎であることに留意しよう。

塩の平均活量係数は中性の物質の活量係数と同様に、熱力学的に正確に測定できる量である。たとえば、HCl 水溶液の場合、HCl の蒸気圧、あるいは水の蒸気圧測定からその値を得ることができる。電池電圧測定の方が、蒸気圧測定よりも簡単であり、溶液組成はもちろん、温度や圧力を変えた測定も容易である。

だが、式 (1) で定義される pH を知るためには、 $\text{H}^+$  の単独イオン活量が必要である。式 (5) の右辺には、 $a_{\text{H}^+}$  が出ているので、 $a_{\text{Cl}^-}$  さえ分かれば、 $E_{\text{cell}}$  から HCl 水溶液の pH が求まりそうだが、 $a_{\text{Cl}^-}$  も単独イオン活量であるから熱力学的には、測定できない。すなわち、いわゆる液絡のない、より正確には液間電位差が無視できる (A) の電池の端子間電圧から、直接、電池を構成する溶液相の pH を知ることは不可能である。

## 3 電気分析化学法による pH 測定

### 3.1 pH 標準液の値付け

IUPAC2002 では、上述の式 (1) による pH の定義を、概念的な定義 (notional definition) とし、実用的に pH を測定する場合は、まず、その定義に沿う (可能な限り、定義値に近い) 値を持つ pH 標準液を用いて機器 (電池とその電位差を測定する装置) を校正する。そのあとに、目的とする試料溶液を含む電池 (後述、3.2.1 節) の端子間電位差から、pH を得るという手順を踏む。この測定操作にしたがって得られた pH の値は、概念的な pH に近いと期待される。このようにして得られる pH の値は、校正から実測への一連の測定操作によって得られるものであるので、操作的に定義された pH (operationally defined pH) と呼ばれる<sup>8)</sup>。

まず、pH 標準液として用いる pH 緩衝液の値付けをしなければならない。IUPAC2002 によると、pH の値付けする緩衝液に NaCl または KCl を加えた溶液を (A) の溶液相とする電池の端子間電圧を  $\text{Cl}^-$  の質量モル濃度 ( $m_{\text{Cl}^-}$ ) を変えて測定し、 $m_{\text{Cl}^-} \rightarrow 0$  に外挿する。

$m_{\text{Cl}^-} \rightarrow 0$  の時の  $\text{Cl}^-$  の活量係数を  $\gamma_{\text{Cl}^-}^0$  と書くと、 $a_{\text{Cl}^-} =$

$\gamma_{\text{Cl}^-}$ であるから  $\gamma_{\text{Cl}^-}^0$  が分かれば式 (5) より、その pH 緩衝液の pH がわかる。だが、 $\gamma_{\text{Cl}^-}^0$  は熱力学的には決まらない量である。

IUPAC2002 では、 $\gamma_{\text{Cl}^-}^0$  は、pH 緩衝液のイオン強度 ( $I$ ) が  $0.1 \text{ mol kg}^{-1}$  以下であれば緩衝液の種類によらず、次式で与えられるとした。

$$\log_{10} \gamma_{\text{Cl}^-}^0 = -\frac{A\sqrt{I}}{1+1.5\sqrt{I}} \dots\dots\dots (7)$$

ここで、 $A$  は電解質溶液の活量係数についての Debye-Hückel 理論の定数で、 $25^\circ\text{C}$ 、 $0.1 \text{ MPa}$  の水溶液の場合  $I$  を質量モル濃度で表すと  $0.5100$ 、モル濃度だと  $0.5108$  である。この式を用いる pH 緩衝液の値付けのやり方は、Bates-Guggenheim 規約 (Bates-Guggenheim convention) (以下、B-G 規約) と呼ばれる<sup>1)9)</sup>。もちろん、非熱力学的仮定である。

(A) の電池電圧からの pH 第一次標準液の値付けまで行くには、非熱力学的仮定が 2 回、用いられていることに注意しよう。さらに、未知試料の pH を知るためには、以下に示すように、もう一段階、非熱力学的な仮定が必要である。

### 3・2 実用的な pH の電位差測定

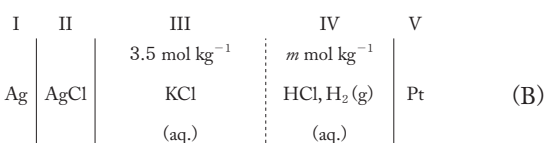
実際に組成が未知な試料溶液の pH を測定するには、上記の電池 (A) は使えない。試料溶液の組成によっては、 $\text{Ag} | \text{AgCl}$  電極の電位が変化する可能性がある。

#### 3・2・1 電気分析化学用の電池

電気分析化学では、作用電極と参照電極を組み合わせた電池を用いて、電池電圧、電流、電気量などを測定する。電池が本質的に非可逆系というのであれば、はっきりと二つの電極系を分けて考えればよいではないか、というわけである。ここで、作用電極と参照電極は、それぞれ、電子導電体とそれが浸された電解質溶液 (より一般にはイオン伝導相) を含む。電極だけでは電子伝導体のみを表す場合もあるので、以下では、電子伝導体が浸された溶液相を含めるときは、系を付して、作用電極系、参照電極系ということにする。

#### 3・2・2 濃厚 KCl 水溶液塩橋+作用電極の枠組み

未知試料の pH の電位差測定のために、一例として、次のタイプの電池 (B) を考える。



相 I ~ III が参照電極系、相 IV ~ V が作用電極系である。

この電池は、先の電池 (A) と異なり、相 III と相 IV

間には液絡があからさまに存在する。いつかは、両相は混じり合って均一になるはずだが、そうなるまでに測定する。相 III の左端の銀塩化銀近傍の組成と、相 IV の右端の白金電極近傍の組成は、両相が最初に接触してから、ある程度の時間は、接触以前の組成を保つと期待する。その時間内では、両相の電極近傍の組成は別々である。分断されているということもできる。分断されている間に、参照電極をそのままにしておいて、作用電極の溶液組成を変えていろいろ測定すると、電池の片方の電極で起きていることだけに注目して、作用電極における電気化学過程を調べることができる。

分断が実現されている状態で、電池 (B) の電池電圧  $E_{\text{cell}}$ 、すなわち、左端の Ag にたいして右端の白金が持つ端子間電位差は次式で表される。

$$E_{\text{cell}} = \frac{RT}{F} \ln(x\gamma_{\text{H}^+}^{\text{IV}}) + \phi^{\text{IV}} - \phi^{\text{III}} - E_{\text{AgCl|Ag}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln(3.5 \times \gamma_{\text{Cl}^-}^{\text{mKCl}=3.5}) \dots\dots\dots (8)$$

ここで、 $\gamma_{\text{H}^+}^{\text{IV}}$  と  $\gamma_{\text{Cl}^-}^{\text{mKCl}=3.5}$  は、それぞれ、当該イオンの所与の電解質濃度における活量係数、 $\phi^{\text{IV}} - \phi^{\text{III}}$  は、相 III に対して相 IV が持つ内部電位差、つまり相 III と IV を横切る液間電位差である。

相 III に KCl 水溶液を用いるのは、 $\text{K}^+$  と  $\text{Cl}^-$  の水中での移動度がほぼ等しいために、KCl が相 IV に流れ込んだ際に生じる液間電位差は小さい、と期待できるからである。一方、相 IV からは、相 III に試料溶液中の HCl が流れ込んでくる。その液間電位への寄与は、HCl 濃度が KCl 濃度に比べて小さければ、無視できる、と期待する。相 III の KCl 濃度を濃くするのは、このためである。この濃厚 KCl 水溶液は、試料溶液との間の液間電位差を小さくし、かつ、試料溶液と混じり合わない時間内では、試料溶液が浸された作用電極系と参照電極系の分断を実現している。

このように、二つの電極系を分断しながら電気的には導通を保ち、かつ、それがなければ発生する液絡における電位差、液間電位差、を小さくする仕掛け (デバイス) のことを塩橋という。相 III は塩橋であると同時に、 $\text{Cl}^-$  の活量を一定にして参照電極系の電位を決める役割も兼ねている。

この塩橋が、試料溶液や pH 標準液の組成にかかわらず理想的に液間電位を消去する、あるいは一定値をとり (1)、かつ、 $\gamma_{\text{Cl}^-}^{\text{mKCl}=3.5}$  が既知 (2) であれば、上述のように (B) の電池電圧の測定によって単独イオン活量係数  $\gamma_{\text{H}^+}^{\text{IV}}$  を、したがってまた、単独イオン活量  $a_{\text{H}^+}^{\text{IV}}$  を知ることができる。

実際には、1 はある程度は達成されていると考えられてはいるが、試料溶液組成によっては数 mV の誤差がありうる。2 の値は 0.5 近辺であることぐらいしか分からない。また、試料溶液側に絶えず流れ込む KCl が試料

の性質を変えてしまう場合もある（後述）。

それでも、(B) の電池や、より一般的には白金電極をガラス電極に置き換えた電池 (B' とする) を用いて、試料溶液の pH の値が測定されてきた。しかし、この「測定」は、直接式 (8) を使って  $a_{H^+}^V$  を求めるのではない。1 と 2 の問題があるから直接は無理である。

### 3・3 pH 標準液を用いる電池の較正

(B) で測定される pH 値は、式 (1) の定義ではなく、IUPAC2002 が定めた pH の第一次標準液が持つ pH 値を元にして値付けられて市販されている pH 第二次標準液が持つ pH 値を使って、pH メータを較正した後に、測定された値である。この較正では、試料溶液相が pH 標準液でも試料溶液でも、参照電極系と作用電極系間の液間電位差は同じであると見なせると仮定する（第 3 の非熱力学仮定）。そうすると、相 IV が pH 標準液である時の電池電圧  $E_s$  と 試料溶液である時の電池電圧  $E_x$  との差は、それぞれの溶液の pH の差、 $pH(S) - pH(X)$ 、に比例すると考えてよい。

$$pH(X) = pH(S) + \frac{E_x - E_s}{k} \dots\dots\dots (9)$$

白金電極では、 $k = \ln(10) RT/F$ 、作用電極がガラス電極である場合は、pH の異なる 2 種類の pH 標準液を用いてガラス電極と参照電極からなる電池の較正を行い、 $k$  を実験的に決める。ここでは省略する。

こうして得られる pH というのは、したがって pH 標準液に依存する operational な（実験操作の手順に依存した、定められた一連の手順を踏むことによって得られる）値である。式 (1) で定義される単独イオン活量を測るわけではない。これは、もちろん、非熱力学的な操作である。その枠内での pH の不確かさは、0.001 の桁であると考えられている<sup>10)11)</sup>。これを電圧に換算すると 25 °C では 0.06 mV 程度になる。

濃厚 KCl 塩橋のアイデアは、Ostwald-Tower に遡るので<sup>12)</sup>、130 年以上にわたって、(B) の電池構成は電気分析化学における最良かつ唯一の存在であった\*\*\*。この枠組みでの最良の結果がこれなので、電池電圧からイオンの活量ないしは活量係数を小数点以下三桁目までの精度で求めることは至難の業だ、とすることが分かるだろう。作用電極系と参照電極系が理想的に分離されていたとしても、である。

### 3・4 濃厚 KCl 塩橋を用いる pH 測定がうまくいかない例

作用電極系と参照電極系が理想的に分離されていない場合がある。その典型は、雨水や河川水などで試料溶液

のイオン強度が低い ( $I < 100 \mu\text{mol kg}^{-1}$ ) 場合、(B) の構成の電池で測定した pH は、真値よりも 0.05 ~ 0.1 pH アルカリ側になる現象である<sup>13)~15)</sup>。これは、KCl の試料溶液側への流入によって試料溶液のイオン強度が上昇し、測定された pH がよりアルカリ側に振れることによる。

血液や海水試料では、イオン強度が pH 標準液のイオン強度よりも高いので、それぞれに応じた pH 標準液を用意する必要がある。

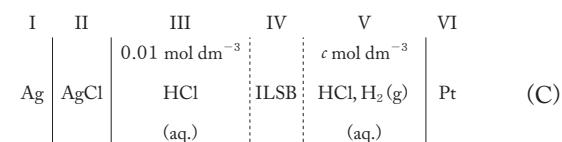
### 3・5 濃厚 KCl 水溶液塩橋の本質的弱点

(B) のように、作用電極系と参照電極系を切断して接続し、液間電位差と濃厚 KCl 水溶液中の塩化物イオンの活量係数が分かれば、そもそも、pH 標準液を使わなくても式 (1) の定義による pH を測定できるはずである。それができないのは、濃厚 KCl 水溶液を使った場合、上記の 1 も 2 も満足されないからである。もう一つの弱点は、試料溶液との間の液間電位差が 0 にはならないこと、すなわち、残余液間電位差が存在し、その値が試料溶液組成に依存することである。

### 3・6 イオン液体塩橋を用いる電位測定

濃厚 KCl 水溶液に変わる新しい塩橋として、水への溶解度が  $0.1 \sim 1 \text{ mmol dm}^{-3}$  の疎水性イオン液体を用いることができる<sup>16)</sup>。イオン液体塩橋 (ILSB) が隣接する水相に溶け込むと、イオン液体構成イオンのイオン液体相と試料溶液相間の分配による分配電位差が発生する。この分配過程は非平衡であるが、水相側に存在するイオンが十分に親水性で ILSB 側へのそれらイオン種の溶込みが無視できる程度であれば、分配電位差は ILSB 構成イオンの分配で決まり、その値は時間的に安定である。

次の電池は、(B) の電池の KCl 塩橋部分を ILSB とそれに隣接する Ag | AgCl 電極の内部溶液 ( $0.01 \text{ mol dm}^{-3}$  NaCl) に置き換えたものである。境田らは、tributyl (2-methoxyethyl) phosphonium bis(pentafluoroethanesulfonyl) amide ILSB に用いた次の電池の電圧を HCl の濃度を変えて測定した<sup>17)</sup>。



相 I ~ III が参照電極系、相 V ~ VI が作用電極系である。

参照電極側の内部溶液は、Ag | AgCl の電位を決めればよいので、十分低くすることができる。また、相 V の HCl 濃度を  $\text{mmol dm}^{-3}$  の桁まで低くしても物理的に意味のある測定が可能である。電池 (C) の電池電圧は

\*\*\* KCl 以外に、カチオンとアニオンが同程度の移動度を持つ他の無機塩も使われている。

$$E_{\text{cell}} = \frac{RT}{F} \ln(\gamma_{\text{H}^+}^{\text{V}} c_{\text{HCl}}^{\text{V}}) + (\phi^{\text{V}} - \phi^{\text{IV}}) + (\phi^{\text{IV}} - \phi^{\text{III}}) - E_{\text{AgCl|Ag}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln(0.01\gamma_{\text{Cl}^-}^{\text{III}}) \dots\dots\dots (10)$$

これより

$$E_{\text{cell}} - \frac{RT}{F} \ln c_{\text{HCl}}^{\text{V}} = \frac{RT}{F} \ln \gamma_{\text{H}^+}^{\text{V}} + (\phi^{\text{V}} - \phi^{\text{IV}}) + (\phi^{\text{IV}} - \phi^{\text{III}}) - E_{\text{AgCl|Ag}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln(0.01\gamma_{\text{Cl}^-}^{\text{III}}) \dots\dots\dots (11)$$

実験的に  $c_{\text{HCl}}^{\text{V}}$  を変化させて  $E_{\text{cell}}$  を測定して、 $E_{\text{cell}} - (RT/F) \ln c_{\text{HCl}}^{\text{V}}$  を相 V のイオン強度 ( $I$ ) の平方根に対してプロットすると、ILSB 両側の液間電位差 (右辺の第 2 項と第 3 項の和) が  $c$  に依存しない、つまり、塩橋として機能していれば、 $I \rightarrow 0$  に従って漸的に傾きが  $-A \ln(10) RT/F$ ,  $I=0$  の切片が  $-E_{\text{AgCl|Ag}}^{\circ} + (RT/F) \ln(0.01\gamma_{\text{Cl}^-}^{\text{III}})$  の直線に近づくはずである。(A の値については (3・6) 式参照)。

実験的には、Debye-Hückel 極限則の傾きを示し、 $-0.3430 \text{ V}$  の切片を持つ直線に乗る。その 95 % 信頼区間は  $\pm 0.5 \text{ mV}$  である<sup>18)</sup>。切片の、 $-E_{\text{AgCl|Ag}}^{\circ} + (RT/F) \ln(0.01\gamma_{\text{Cl}^-}^{\text{III}})$  の計算値は、 $E_{\text{AgCl|Ag}}^{\circ} = -0.22249 \text{ V}^{19)}$ ,  $\gamma_{\text{Cl}^-}^{\text{III}} = 0.904^{17)}$  より、 $-0.3439 \text{ V}$  であるので、実験誤差内で、実験的に得た切片と計算値は一致している。

この一致は、第一に、 $\phi^{\text{V}} - \phi^{\text{III}} \approx 0$ 、つまり ILSB が少なくとも  $c_{\text{HCl}} \leq 0.01 \text{ mol dm}^{-3}$  の範囲で液間電位差を無視しうるほど小さくしていることを示している。

Debye-Hückel 極限則が成り立つ低イオン強度領域までのポテンシオメトリーは、強電解質水溶液の標準電位決定のみならず、低イオン強度での  $\text{pH} = -\log_{10} a_{\text{H}^+}$  測定<sup>20)~22)</sup>、弱酸の  $\text{p}K_{\text{a}}$  決定<sup>23)</sup> などへと展開されている。

第二に、得られた値、 $-0.3430 \text{ V}$  を元にして、相 IV 中の  $\text{H}^+$  イオンの単独イオン活量を HCl 濃度の関数として見積もることができる<sup>17)</sup>。ただし、 $c_{\text{HCl}} > 0.01 \text{ mol dm}^{-3}$  の範囲で  $\phi^{\text{V}} - \phi^{\text{III}} \approx 0$  が成り立つという保証はないのであるが。

最近、NaCl および  $\text{MgCl}_2$  水溶液中の  $\text{Cl}^-$  の単独イオン活量係数が、ILSB 付き参照電極を用いて測定され、その挙動が濃厚 KCl 塩橋経由の値とはかなり異なることが示された<sup>24)</sup>。

## 4 結 論

Robert de Levie は、IUPAC2002 の水素イオンの単独イオン活量に基づいた式 (1) による pH の定義を、「水素イオン活量は、科学と非科学を分ける分界線の向こう側にある」と批判した<sup>24)25)</sup>。単独イオン活量や単独イオン活量係数は、幽霊や神と同じ側にある、という主張である。本講義では、幽霊や神の質量、体積、温度、等々を測定できないのに対して、単独イオン活量は、pH も含めてある程度までは絞り込める物理的存在であ

る、ということ IUPAC2002 に沿って解説した。幽霊の体重が 100 kg であっても、1 mg と主張しても何ら問題ではないのに対して、水素イオンや塩化物イオンの活量係数が 100 とか 1 万分の 1 というのはありえない。単独イオン活量や単独イオン活量係数は、科学と非科学を分ける分界線のこちら側にある、それゆえ分析化学の対象であるのは確実である。

以前、Bates は、「熱力学が活量を導く指針にはならないということが強調されすぎたのであって、それは、かつて考えられていたほどに深刻な限界ではなかったと、それなりの根拠を持って、言ってよいであろう」と述べた<sup>26)</sup>。熱力学的に測定できない、というよりは、非熱力学的な仮定を用いなければ値を推し量ることができない、と言う方がより正確であろう。言い換えれば、単独イオン活量係数は、非熱力学的にであれば計測可能である。ただし、非熱力学的仮定のゆえに、その信頼度は、おそらく良くて二桁程度にとどまる。

100 年以上にわたって詳しく吟味されてきた pH の場合でも、日常的に使われているガラス電極と KCl 塩橋からなる電池から得た pH 値の拡張不確かさは、 $\pm 0.02 \sim 0.03$  ( $25^\circ\text{C}$  では  $1 \sim 1.5 \text{ mV}$ ) である<sup>1)</sup> から、 $\text{H}^+$  の活量の拡張不確かさは、割合にして  $\pm 5\%$  程度である (付録の表参照)。その他のイオンの活量について、その不確かさの幅が、これより小さい場合はまずないであろう。

未知試料に含まれるイオンの活量は、適当な作用電極をもちいれば、電位測定法で上記の幅で、知ることができる。しかし、その値からそのイオンの濃度を知ることはできない。分光法などイオン濃度測定法の結果との対応付けは、一般には困難である。試料溶液の組成がある程度の幅におさまる場合は、標準液をもちいて較正することによって、ある程度の対応を得ることが期待できる。

イオン液体塩橋は、濃厚 KCl 塩橋の弱点を補い、単独イオン活量に新しい知見を与える。

### 付録：pH の誤差の単独イオン活量の誤差への伝播

pH の誤差、 $\Delta\text{pH}$  が、活量にどの程度の誤差をもたらすかは、式 (1) より得られる

$$\frac{\Delta a_{\text{H}^+}}{a_{\text{H}^+}} = -\ln(10) \Delta\text{pH} + \frac{1}{2!} [\ln(10)]^2 (\Delta\text{pH})^2 - \frac{1}{3!} [\ln(10)]^3 (\Delta\text{pH})^3 + \dots \dots\dots (12)$$

から見積もることができる。

以下の表に、 $\Delta\text{pH}$  の変動による  $a_{\text{H}^+}$  の変動割合  $\Delta a_{\text{H}^+}/a_{\text{H}^+}$  を示す。

誤差の伝播<sup>てんぱ</sup>を考える際、たいてい<sup>てんば</sup>の場合は、誤差が小さいとして一次微分項の寄与だけを考える。しかし、pH は  $a_{\text{H}^+}$  の対数であるので、pH の実用的な変動幅を考

えると,  $\Delta\text{pH} > 0.01$  では高次微分項の寄与も考慮する必要がある. 表の第3列は,  $\Delta\text{pH}/a_{\text{H}^+}$  が表示されている桁で収束するのに必要な式(12)右辺の項の数を示す. また,  $\Delta\text{pH}$  が大きいと, その負側への振れに対する  $a_{\text{H}^+}$  の変動は, 正側への振れに対する変動より大きくなる.

$\Delta\text{pH}$	$\Delta a_{\text{H}^+}/a_{\text{H}^+}$	$n^*$
+0.001	-0.0023	1
-0.001	0.0023	1
+0.01	-0.0228	2
-0.01	0.0233	2
+0.02	-0.0450	2
-0.02	0.0471	2
+0.05	-0.1087	4
-0.05	0.1220	3
+0.1	-0.2057	4
-0.1	0.2589	3
+0.2	-0.3690	6
-0.2	0.5849	5
+0.5	-0.6838	7
-0.5	2.162	7

#### 文 献

- 1) R. P. Buck, S. Rondinini, A. K. Covington, F. G. K. Baucke, C. M. A. Brett, M. F. Camões, M. J. T. Milton, T. Mussini, R. Naumann, K. W. Pratt, P. Spitzer, G. S. Wilson: *Pure Appl. Chem.*, **74**, 2169 (2002).
- 2) R. de levie: *Electrochim. Acta*, **135**, 604 (2014).
- 3) T. Kakiuchi: *Rev. Polarogr.*, **60**, 99 (2014).
- 4) R. de Levie: *Rev. Polarogr.*, **63**, 69 (2017).
- 5) T. Kakiuchi: *Rev. Polarogr.*, **63**, 89 (2017).
- 6) R. G. Bates: "Determination of pH (2nd edition)", (1973), (Wiley, New York).
- 7) D. A. MacInnes: "The Principles of Electrochemistry", Chapter

- 14 (1961), (Dover, New York).
- 8) A. K. Covington, R. G. Bates, R. A. Durst: *Pure Appl. Chem.*, **57**, 531 (1985).
- 9) R. G. Bates, E. A. Guggenheim: *Pure Appl. Chem.*, **1**, 163 (1960).
- 10) 大畑昌輝: 産総研計量標準報告, **3**, 657 (2005).
- 11) 日置昭治: *Electrochemistry*, **78**, 678 (2010).
- 12) T. Kakiuchi: *J. Solid State Electrochem.*, **15**, 1661 (2011).
- 13) R. C. Metcalf: *Analyst*, **112**, 1573 (1987).
- 14) 松本光弘: 環境技術, **22**, 576 (1993).
- 15) T. Ozeki, Y. Tsubosaka, S. Nakayama, N. Ogawa, T. Kimoto: *Anal. Sci.*, **14**, 749 (1998).
- 16) T. Kakiuchi, T. Yoshimatsu: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **79**, 1017 (2006).
- 17) H. Sakaida, T. Kakiuchi: *J. Phys. Chem. B*, **115**, 13222 (2011).
- 18) T. Kakiuchi: *Electrochem. Commun.*, **45**, 37 (2014).
- 19) R. G. Bates, J. B. Macaskill: *Pure Appl. Chem.*, **50**, 1701 (1978).
- 20) M. Shibata, H. Sakaida, T. Kakiuchi: *Anal. Chem.*, **83**, 164 (2011).
- 21) M. Shibata, M. Kato, Y. Iwamoto, S. Nomura, T. Kakiuchi: *J. Electroanal. Chem.*, **705**, 81 (2013).
- 22) Y. Kudo, M. Shibata, S. Nomura, N. Ogawa: *Anal. Sci.*, **33**, 739 (2017).
- 23) R. Nakamura, R. Hashimoto, M. Yamamoto, T. Kakiuchi: 投稿準備中.
- 24) T. Kakiuchi, M. Hiaszumi, Y. Moriyama, M. Yamamoto: *Electrochem. Commun.*, **124**, 106953 (2021).
- 25) R. de Levie: *J. Chem. Educ.*, **87**, 1188 (2010).
- 26) R. G. Bates: *Denki Kagaku*, **46**, 480 (1978).



垣内 隆 (Takashi KAKIUCHI)  
 pH計測科学ラボラトリー (〒640-8453 和歌山市木ノ本1058). 京都大学大学院農学研究科博士課程単位修得退学. 農学博士. 《現在の研究テーマ》イオン液体塩橋. 《主な著書》“分析化学の基礎”(共著)(化学同人).  
 E-mail: Kakiuchi.takashi.55e@st.kyoto-u.ac.jp