脂質膜のエタノール応答

正員 塚谷 忠之 (福岡県工業技術センター)
正員 都甲 潔 (九州大学)

Response of a lipid membrane to ethanol
Tadayuki Tsukatani, Member (Fukuoka Industrial Technology Center)
Kiyoshi Toko, Member (Kyushu University)

Response mechanism of a membrane made of trioctylmethylammonium chloride (TOMA) to ethanol was studied. The response of the TOMA membrane to ethanol increased linearly with increasing ethanol concentration (0 - 20 %) at constant KCl concentration. The slope of response to ethanol was -1.73 (mV / ethanol %) using the multiple regression analysis (0 - 20 % ethanol, 1 - 100 mM KCl). The value of this slope calculated using the transfer activity coefficient of chloride ion from water to ethanol showed a good agreement with the experimental value. On the other hand, the results obtained in AgCl and anion exchange membrane disagreed with the theoretical values.

キーワード：脂質膜, トリオクチルメチルアンモニウム塩, エタノール, 溶媒間移行活量係数, 溶媒和

1. まえがき

生体膜を模倣した人工脂質膜を用いたマルチチャネル型味覚センサは、複数の脂質膜からの信号をパターン認識することで味を識別するものであり、これまでビールやコーヒーなど様々な食品の味の識別及び定量化が試みられてきた^{(1),(2)}。またこの味覚センサを用いて日本酒の味の識別がなされ⁽³⁾、さらに清酒もろみにおいてカチオン性脂質膜電極の出力とエタノール濃度との間に良好な相関性が認められることが指摘されている⁽⁴⁾。このカチオン性脂質膜電極のエタノール応答は清酒もろみ中のエタノール濃度の増加による塩化物イオン活量の変化に起因すると考えられている。しかし、この仮説を実証するには他のイオン種やアルコール類を用いてさらに詳細な検討を行う必要があると思われる。加えて他の電極系の応答性についても検討を行うことで、カチオン性脂質膜電極のエタノール応答機構がより明確になることが期待される。

そこで、本報ではカチオン性脂質膜としてトリオクチルメチルアンモニウム塩 (TOMA) 膜を用い、エタノールの溶媒和による各種陰イオンの活量変化、さらに溶媒として直鎖アルコール類を用いた際の塩化物イオンの活量変化に対する応答性を調べた。また、カチオン性脂質膜のエタノール応答は塩化物イオンの活量変化によるものと考えられることから、他の塩化物イオン電極においても同様な応答性が得られる可能性がある。そこで、電極系の対照として難溶性塩膜型の塩化銀電極及び第4級アンモニウム塩を有する陰イオン交換膜電極に関しても応答性の検討を行った。

2. 実験

< 2・1 > 試薬 脂質には第4級アンモニウム塩であるトリオクチルメチルアンモニウム塩 (TOMA, 東京化成) を、可塑剤 (膜溶媒) にはジオクチルフェニルホスホネート (DOPP, Aldrich), アジピン酸ジオクチル (DOA, 東京化成), フタル酸ジオクチル (DOP, 東京化成), セバシル酸ジオクチル (DOS, 東京化成), エーテル化合物の α -ニトロフェニルオクチルエーテル (NPOE, 同仁化学研究所), 2-フルオロ-2-ニトロジフェニルエーテル (FNDPE, 同仁化学研究所) 及びアルコール化合物の n -デシルアルコール (n -DA, 和光純薬工業) を用いた。マトリックスには平均重合度が1100のポリ塩化ビニル (PVC, 和光純薬工業) を、陰イオン交換膜にはスチレン-ジビニルベンゼン共重合体を骨格とし、トリメチルアミンにより4級化されているネオセプタAM-1 (トクヤマ) を使用した。その他の試薬はすべて特級品 (和光純薬工業) を用いた。

< 2・2 > 脂質膜作製 溶剤としてテトラヒドロフラン (18ml) を用い、これに高分子支持材であるPVC (800mg) を超音波下で溶解させた。さらに脂質としてTOMA (0.27ml) 及び可塑剤 (1ml) を混合して30分間静置した。次に本混合液をシャーレに流し込み、ホットプレート (約30℃) 上で2時間以上保ち、溶剤を除去して脂質膜とした⁽⁵⁾。作製した膜は1% PVC (テトラヒドロフラン溶液) を用いて塩化ビニル管の先端に接着してTOMA膜電極とした。膜厚は約200 μ mであった。

< 2・3 > 膜電位測定 膜電位の測定にはエレクトロメータ (R8240, アドバンテスト) を使用した。また、参

照電極（ダブルジャンクション型）には塩橋（飽和 KCl 含有寒天）を装着したものを用いた。両電極からなる電池系は

とした。

また、固体型電極には塩素イオン電極（CL-125B, 東亜電波工業）を使用した。

3. 結果及び考察

<3・1> 電極のエタノール応答性 塩化物イオンに対する電極系としては、第4級アンモニウム塩を用いた高分子液膜型である TOMA（可塑剤：DOPP）膜電極、難溶性塩膜型である塩化銀（AgCl）電極及び炭化水素系の陰イオン交換（"AIE" と略）膜電極を使用した。これらの電極を用いて各 KCl 濃度におけるエタノール応答性を調べた。結果を図-1に示した。

TOMA 膜電極については各 KCl 濃度においてエタノール濃度が0~30%の範囲で応答電位との間に直線性が得られたが、それ以上の濃度では直線からはずれる傾向にあった。そこで、エタノール濃度0~20%及び KCl 濃度1.0~100mM におけるデータを重回帰分析に供したところ

$$\text{TOMA} : E = -51.02 \log [\text{Cl}^-] - 1.73 [\text{EtOH}] + 1.643$$

$$\text{AgCl} : E = -54.64 \log [\text{Cl}^-] - 0.50 [\text{EtOH}] + 1.852$$

$$\text{AIE} : E = -54.93 \log [\text{Cl}^-] - 0.45 [\text{EtOH}] + 0.409$$

という関係式が得られた。ここで E は応答電位、 $[\text{Cl}^-]$ と $[\text{EtOH}]$ はそれぞれ塩化物イオン濃度、エタノール濃度を表す。

塩化物イオンに対しては、1.0~100mM濃度範囲においていずれも -50 (mV/decade) 以上のネルンスト応答に従う直線性を示した。一方、エタノールに対するスロープはそれぞれ -1.73, -0.50, -0.45 であり、各電極において大きな差がみられた。

図-1 エタノール及び KCl に対する応答性

□ 0.1, ■ 0.3, ◇ 1.0, ◆ 3.0, ○ 10, ● 30, △ 100 mM KCl

(a) 脂質 (TOMA) 膜, (b) 塩化銀 (AgCl), (c) 陰イオン交換 (AIE) 膜

Fig. 1. Responses to ethanol and KCl.

(a) TOMA, (b) AgCl and (c) AIE membranes.

<3・2> イオンの溶媒和 図-1の結果より、TOMA膜電極のエタノール応答性はAgCl電極及びAIE膜電極とかなり異なるものであった。この原因としてTOMA膜電極のみがエタノール溶媒和によるイオン活量変化に応答していることが予測される。イオンの溶媒和はそのイオン種によって挙動が異なることから、TOMA膜電極が的確にイオンの溶媒和を捉えているならイオン種によってその応答性も異なるはずである。そこで、混合溶媒（エタノール-水）系における各種陰イオンの溶媒和に対する応答性を調べた。

図-2に各種陰イオン(一定量)存在下のエタノールに対する応答を示す。TOMA膜電極では塩化物イオンより水和されやすい親水性陰イオン(HCO_3^- , SO_4^{2-} , HPO_4^{2-})はエタノールに対する応答が大きくなり、一方、水和されにくい親油性陰イオン(I^- , NO_3^- , Br^-)は応答が小さくなった。陰イオンの溶媒和では、陰イオンの水素結合受容能力と溶媒の水素結合供与能力とが大きな役割を演じている。 I^- , NO_3^- , Br^- などの水素結合受容性が弱い陰イオンは、水中において水分子による溶媒和が弱い状態にあるため、エタノール濃度が増加しても塩化物イオンほどエネルギー変化、すなわち活量変化は大きくないものと理解される。一方、 HCO_3^- , SO_4^{2-} , HPO_4^{2-} などの水素結合受容性が強い陰イオンの溶媒和は、水素結合供与性の大きい水やエタノールの濃度組成に大きな影響を受ける。これらの親水性陰イオンは水中において水分子による溶媒和を比較的強く受けている。したがって、エタノール濃度が増加して水分子による選択的溶媒和が弱められると、より大きな活量変化が起こるものと考えられる。

図-2 エタノールによる各種陰イオンの溶媒和

□ Cl^- , ■ HPO_4^{2-} , ◇ SO_4^{2-} , ◆ HCO_3^- , ○ Br^- , ● NO_3^- , △ I^-

(a) 脂質 (TOMA) 膜, (b) 陰イオン交換 (AIE) 膜

Fig. 2. Solvation of anions by ethanol.

(a) TOMA and (b) AIE membranes.

この結果は各陰イオンを水からエタノールへ移行させる場合の溶媒間移行ギブスエネルギー (kJ/mol), すなわち HPO_4^{2-} , SO_4^{2-} , $\text{HCO}_3^- > \text{Cl}^-$ (20.2) $> \text{Br}^-$ (18.2) $> \text{NO}_3^-$ (14.0) $> \text{I}^-$ (12.9) の順位に一致するものである。この順位は陰イオンの親油性が大きくなるほど水からエタノールへ移行する際のエネルギー変化が小さく、親水性が大きくなるほどエネルギー変化が大きいことを示している。つまり、図-2はTOMA膜電極が各種陰イオンの水からエタノールへ移行する際の溶媒和エネルギーの変化に的確に応答していることを意味する。

一方、AIE膜電極では陰イオンの種類に関わらずエタノールに対する応答はほぼ一定であり、その応答も非常に小さいものであった。

また、溶媒の違いによってもイオン溶媒和の程度に差がみられると考えられる。そこで、混合溶媒系として炭素数1~4の直鎖アルコール水溶液を用い、これらの溶媒和による塩化物イオンの活量変化に対する各電極の応答性を調べた。結果を図-3に示した。

TOMA膜電極では、溶媒の炭素数が多くなるにつれて応答が大きくなった。この順位は溶媒の水素結合供与性すなわち溶媒の酸性度の順位に一致するものである。水素結合供与性の大小は一般にアクセプター数^{(6),(7)}という尺度をもって表される。すなわちアクセプター数が多いほど溶媒の酸性が強く、陰イオンに対して強く溶媒和する。アクセプター数の順位は水 (54.8) $>$ メタノール (41.3) $>$ エタノール (37.9) $>$ 1-プロパノール (37.3) $>$ 1-ブタノールの関係にあり、水などのアクセプター数が多いもののほどより強く溶媒和するため、水中の塩化物イオンはより安定化されている。図-3に示すようにTOMA膜電極に関しては、溶媒のアクセプター数が多いほど応答は小さく、アクセプター数が小さくなるにつれて応答は大きくなるという結果を示している。このことからTOMA膜電極は溶媒の水素結合供与性(酸性)の相違によるイオン溶媒和の程度の違いにも応答していると考えられる。

一方、AgCl電極及びAIE膜電極ではアルコール類にはほとんど応答せず、また溶媒の炭素数すなわち水素結合供与性の大きさによる応答の相違もみられなかった。

以上の結果は全てTOMA膜電極の応答が溶媒和による陰イオンの活量変化に起因するものであることを示唆する。ここで、清酒もろみ中のイオンの溶媒和を考えてみると、まず発酵初期のもろみ中では塩化物イオン(終濃度一定)は水分子により強く水和されており安定なエネルギー状態にあるが、発酵が進むにつれてエタノールが増加してくると水分子に代わってエタノール分子による溶媒和が生じる。エタノールは水より水素結合供与性(酸性)が小さいため、塩化物イオンはより不安定な状態、すなわち反応性に富んだ状態になり、塩化物イオン活量の増大が生じる。したがってTOMA膜電極はこの活量変化に応答を示したものと推察される。また、TOMA膜電極のエタノールに対する直線的応答は、エタノールによる塩化物イオンの

溶媒和の程度が水及びエタノールの量比と比例関係にあるためと考えられる。

図-3 アルコール類による塩化物イオンの溶媒和
 □ メタノール, ◇ エタノール, ○ 1-プロパノール,
 △ 1-ブタノール

(a) 脂質 (TOMA) 膜, (b) 塩化銀 (AgCl),
 (c) 陰イオン交換 (AIE) 膜

Fig. 3. Solvation of chloride ion by alcohol.

(a) TOMA, (b) AgCl and (c) AIE membranes.

一方, AgCl電極及びAIE膜電極の応答には, イオン及び溶媒の種類による明確な差は認められず, その応答も小さいものであった。これらの電極は単に異種溶媒間 (エタノール水溶液) で生じる参照電極の液間電位差を拾っていることが考えられる。そこで, ピクリン酸テトラエチルアンモニウム (Et₄N-picrate) を支持電解質とする塩橋^{(8)・(9)}を挿入して, 液間電位差をほとんど無視する方法, すなわち電池系

を用いてエタノールに対する応答性を検討したところ, AgCl電極及びAIE膜電極とも2.3節の電池系におけるエタノール応答と同様な結果が得られた。この結果からエタノール濃度0~20%の範囲では参照電極における液間電位差は無視できるほど小さいと思われる。また, AgCl電極及びAIE膜電極のエタノール応答性はその電極固有の性質によるものと考えられる。

<3・3> 理論値 以上の結果からTOMA膜電極のエタノール応答は混合溶媒系で生じるイオン溶媒和に起因するものと考えられる。そこでイオンの溶媒和を考慮して, TOMA膜電極のエタノール応答機構の理論的な説明を試みた。

一般にイオンの溶媒和を定量的に説明するために溶媒間移行ギブスエネルギーという尺度が用いられる^{(6)・(7)}。

溶質*i* (イオン) の濃度 C_i における水 (W) 及び非水溶媒 (S) 中の化学ポテンシャル $\mu_i(W)$, $\mu_i(S)$ は,

$$\mu_i(W) = \mu_i^0(W) + RT \ln C_i \cdot \gamma_i(W) \quad (1)$$

$$\mu_i(S) = \mu_i^0(S) + RT \ln C_i \cdot \gamma_i(S) \quad (2)$$

で表される。ここで μ_i^0 は標準化学ポテンシャル, γ_i は活量係数を示す。また, R は気体定数, T は絶対温度を示す。(2)式を変形して $\mu_i(S)$ を $\mu_i^0(W)$ を基準にして表すと

$$\mu_i(S) = \mu_i^0(W) + RT \ln C_i \cdot \gamma_i(S) + [\mu_i^0(S) - \mu_i^0(W)] \quad (3)$$

となる。右辺第3項は, 標準状態にある溶質*i* のW中及びS中の溶媒和エネルギーの差であり, Wを基準溶媒とする溶媒間移行ギブスエネルギーである。これを $\Delta G^0_i(i:W \rightarrow S)$ で表す。

$$\Delta G^0_i(i:W \rightarrow S) = \mu_i^0(S) - \mu_i^0(W) = RT \ln \gamma_i(i:W \rightarrow S) \quad (4)$$

(4) 式のように溶媒間移行活量係数 $\gamma_i(i:W \rightarrow S)$ を定義すれば, (3) 式は

$$\mu_i(S) = \mu_i^0(W) + RT \ln C_i + RT \ln \gamma_i(S) + RT \ln \gamma_i(i:W \rightarrow S) \quad (5)$$

となる。したがって, 溶質*i* の濃度 C_i における応答電位は

$$E = E_0 + (RT/zF) \ln C_i + (RT/zF) \ln \gamma_i(S) + (RT/zF) \ln \gamma_i(i:W \rightarrow S)$$

となり,

$$E = E_0 + (2.303RT/zF) \log C_i + (2.303RT/zF) \log \gamma_i(S) + (2.303RT/zF) \log \gamma_i(i:W \rightarrow S) \quad (6)$$

と表すことができる。ここで, 塩化物イオンの溶媒間 (水・エタノール) 移行活量係数 $\log \gamma_i(\text{Cl}^-: \text{Water} \rightarrow \text{EtOH})$ がエタノール濃度が上昇するにつれて直線的に増加することから^{(10)・(11)}, (6) 式は

$$E = E_0 + S \cdot \log C_{\text{Cl}^-} + S \cdot \log \gamma_{\text{Cl}^-}(S) + S \cdot \log \gamma_i(\text{Cl}^-: \text{Water} \rightarrow \text{EtOH}) \cdot 1/100 \cdot [\text{EtOH} (\%)] \quad (7)$$

となる。スロープ $S (= 2.303RT/zF)$ として, 実験値よりTOMA膜 -51.02, AgCl -54.64, AIE膜 -54.93を採用し, さらに水からエタノールへの溶媒間移行活量係数は $\log \gamma_i(\text{Cl}^-: \text{Water} \rightarrow \text{EtOH}) = 3.5$ ⁽⁶⁾ であるから, 理論式は

$$\begin{aligned} \text{TOMA} : E &= -51.02 \log [\text{Cl}^-] - 1.78 [\text{EtOH}] \\ &+ E_0 - 51.02 \log \gamma_{\text{Cl}^-} (\text{S}) \\ \text{AgCl} : E &= -54.64 \log [\text{Cl}^-] - 1.91 [\text{EtOH}] \\ &+ E_0 - 54.64 \log \gamma_{\text{Cl}^-} (\text{S}) \\ \text{AIE} : E &= -54.93 \log [\text{Cl}^-] - 1.92 [\text{EtOH}] \\ &+ E_0 - 54.93 \log \gamma_{\text{Cl}^-} (\text{S}) \end{aligned}$$

となる。TOMA 膜電極のエタノールに対するスロープ [EtOH] は実験値 -1.73, 理論値 -1.78 でありほぼ一致したが, AgCl 電極及び AIE 膜電極ではかなり大きな差がみられた。ここで, (7) 式の第 4 項は溶質が無限希釈された状態 (標準状態), すなわち溶質間相互作用が存在しない状態における溶媒間移行活量係数を示している。したがって, 標準状態では単に水中とエタノール水溶液中の活量係数の差が応答電位差になる。しかし, 実際の系では溶質はある濃度で存在するため, 第 3 項の活量係数で表される溶質間相互作用が生じる。各溶媒組成 (エタノール 0~20%) における溶質 (塩化物イオン) の活量係数を Debye-Hückel の理論式⁷⁾を用いて求めると, 式 (7) の第 3 項 $S \cdot \log \gamma_{\text{Cl}^-} (\text{S})$ の変化量は第 4 項の変化量に比べて微小であるため応答にはほとんど影響はないと考えられる。

以上の結果より, 3 電極間の明確な相違の原因は不明であるが, TOMA 膜電極のエタノール応答については溶媒間移行活量係数の変化から定量的に説明できることが示唆された。

<3・4> 可塑剤 (膜溶媒) の影響 可塑剤としてエーテル化合物の FNDPE, NPOE, エステル化合物の DOA, DOP, DOPP, DOS 及びアルコール化合物の n-DA を用いて KCl 及びエタノールの応答性に与える影響を検討した。結果を表-1 に示した。エーテル及びエステル化合物においては KCl に対する mV/decade が大きくなるにつれてエタノール応答も大きくなり, エタノールに対するスロープの実験値と理論値の間にも比較的良好な一致が認められた。

表-1 エタノール及び KCl 応答に与える可塑剤の影響
Table 1 Effect of plasticizer on ethanol and KCl response.

	Slope [KCl] (mV/decade)	Slope [EtOH] (mV/%)	
		Theory	Experiment
FNDPE	-52.6	-1.84	-1.97
NPOE	-54.0	-1.89	-2.13
DOA	-46.6	-1.51	-1.63
DOP	-44.2	-1.48	-1.54
DOPP	-50.3	-1.76	-1.74
DOS	-46.2	-1.61	-1.64
n-DA	-53.6	-1.87	-1.03

FNDPE : 2-fluoro-2-nitrodiphenyl ether ; NPOE : o-nitro-phenyl octyl ether ; DOA : dioctyl adipate ; DOP : dioctyl phthalate ; DOPP : dioctyl phenyl phosphonate ; DOS : dioctyl sebacate ; n-DA : n-decyl alcohol.

一方, アルコール化合物である n-DA においては KCl に対する応答は -53.6 (mV/decade) であるにもかかわらず, エタノールに対するスロープは -1.03 と最も低い値を示した。これはエーテル及びエステル化合物が非プロトン性溶媒であるのに対して n-DA はプロトン性溶媒であるため陰イオンに対する溶媒和能が高いことから, イオン溶媒和に基づくエタノール応答機構に何らかの影響を与えているものと推察される。

4. まとめ

TOMA 膜電極のエタノール応答機構に対してイオンの溶媒和から考察を試みた。本電極は溶媒間移行ギブスエネルギー変化による各種陰イオンの活量変化に的確に応答するものであった。また, TOMA 膜電極は溶媒の水素結合供与性の相違による溶媒和の程度の違いにも応答を示した。

イオンの溶媒和に関与する因子の中で最も大きな部分を占めるのはイオン-溶媒間の静電的相互作用である^{8),9)}。しかし, 0~20% エタノール水溶液のような高誘電率の溶媒間でのイオンの溶媒和エネルギーを相互に比較する場合には, 静電的相互作用以外の因子が大きく寄与していると考えられる。陰イオンと水やアルコール類の相互作用を考慮すると, 溶媒からの水素結合供与による相互作用が主因となると思われる。

そこで, 以上の結果より清酒もろみ中のイオンの溶媒和を考えると, 水より水素結合供与性の小さいエタノールが増加し, エタノールに溶媒和される割合が大きくなると, 塩化物イオンはより反応性に富む状態となる。その結果, TOMA 膜電極はその溶媒和の程度, すなわち塩化物イオンの活量変化に従って応答を示すものと推察される。

さらに溶媒和による塩化物イオン活量の変化から, TOMA 膜電極のエタノール応答の定量的な説明を試みた。エタノール応答の理論式

$$\begin{aligned} E &= E_0 + S \cdot \log C_{\text{Cl}^-} \\ &+ S \cdot \log \gamma_{\text{Cl}^-} (\text{Cl}^- : \text{Water} \rightarrow \text{EtOH}) \cdot 1/100 \cdot [\text{EtOH} (\%)] \end{aligned}$$

を用いたエタノールに対するスロープの理論値と実験値の間には良好な一致がみられた。また, 使用した非プロトン性可塑剤の種類にかかわらず, 本理論式によりエタノール応答を定量的に説明できることが示された。一方, AgCl 電極及び AIE 膜電極に関しては溶媒和によるイオン活量変化にほとんど応答を示さなかった。

以上の結果から, 単一のカチオン性脂質膜を用いたポータブル型エタノールセンサの開発が期待される。

また, AIE 膜電極はエタノールに対してはほとんど応答しないものの, 塩化物イオンに対してはカチオン性脂質膜電極と同様にネルンスト応答に従う直線性を示した。これは AIE 膜がカチオン性脂質膜と同様にイオン交換基として第 4 級アンモニウム塩を有しているためと考えられる。さらに, 両者の応答機構は同種のイオン交換反応に基づくものであるため, 他の陰イオン類に対しても同程度の応答性

を示すことが予測される。実試料系を想定した場合、共存物質(陰イオン類)による測定妨害が考えられるため、両者を併用することによりその影響を除去しうる可能性が考えられる。

おわりに、本研究を進めるに際し有益な御助言をいただいた島根大学坂本一光教授に深謝いたします。

(平成9年9月25日受付, 同9年12月10日再受付)

文 献

- (1) K. Toko : "Taste sensor with global selectivity", Mater. Sci. & Eng., **C4**, 69 - 82 (1996)
- (2) K. Toko, T. Matsuno, K. Yamafuji, K. Hayashi, H. Ikezaki, K. Sato, R. Toukubo and S. Kawarai : "Multichannel taste sensor using electric potential changes in lipid membranes", Biosens. Bioelectr., **9**, 359 - 364 (1994)
- (3) Y. Arikawa, K. Toko, H. Ikezaki, Y. Shinha, T. Ito, I. Oguri and S. Baba : "Analysis of sake taste using multielectrode taste sensor", Sens. & Materials., **7**, 261 - 270 (1995)
- (4) Y. Arikawa, K. Toko, H. Ikezaki, Y. Shinha, T. Ito, I. Oguri and S. Baba : "Analysis of sake mash using multichannel taste sensor", J. Ferment. Bioeng., **82**, 371 - 376 (1996)
- (5) K. Oohira and K. Toko : "Electrical characteristics of lipid/PVC/DOPP membrane and PVC/DOPP membrane used as transducers in chemical sensor", Sens. & Materials., **9**, 57 - 68 (1997)
- (6) 伊豆津公佑 : 非水溶液の電気化学, 第I部 (1995) 培風館
- (7) 坂本一光, 岡崎 敏 : 溶媒とイオン - 非水電解質溶液の化学, 1, 2, 7章 (1990) 谷口印刷
- (8) R. Alexander, A. J. Parker, J. H. Sharp and W. E. Waghorne : "Solvation of ions. XVI. Solvent activity coefficients of single ions. A recommended extrathermodynamic assumption", J. Am. Chem. Soc., **94**, 1148 - 1158 (1972)
- (9) K. Izutsu : "Electrochemical approach to ion solvation. Application of ion-selective electrodes as sensors for ion solvations and the problem of the liquid junction potential between different solvents", Anal. Sci., **7**, 1 - 8 (1991)
- (10) O. Popovych and A. J. Dill : "A single seal for ion activities and electrode potential in ethanol-water solvents based on the trisoamylbutylammonium tetraphenylborate assumption", Anal. Chem., **41**, 456 - 462 (1969)
- (11) Y. Marcus : "Ion Solvation", p.212 (1985) A Wiley-Interscience Publication

塚谷 忠之

(正員) 1970年12月29日生まれ。95年九州大学大学院農学研究科食糧化学工学専攻修了。同年福岡県工業技術センター生物食品研究所技師, 現在に至る。日本分析化学会, 日本食品科学工学会会員。

都甲 潔

(正員) 1953年2月23日生まれ。80年九州大学大学院工学研究科電子工学専攻博士後期課程修了。工学博士。97年九州大学大学院システム情報科学研究科教授, 現在に至る。応用物理学会, 膜学会, 生物物理学会, 電子情報通信学会, 味と匂い学会, 日本食品科学工学会, 官能検査学会, 日本コーヒー文化学会, 物理学会会員。