CURRENT TOPICS (3)

不均一系における高速反応測定法の開発とその応用

佐々木 実・安 永 達 也

広島大学理学部物性学科 〒730 広島市中区東千田町 1-1-89

(1984年7月23日 受理)

Development of New Techniques for Measurements of Fast Reactions in Heterogeneous Systems and Their Application

Minoru SASAKI and Tatsuya YASUNAGA

Department of Material Science, Faculty of Science,
Hiroshima University, Hiroshima 730

(Received July 23, 1984)

New Techniques are described for determining dynamic properties on fast reactions in heterogeneous systems; solid-liquid, gas-liquid, and gas-solid interfaces. Various kinds of relaxations were observed by these techniques and the detailed mechanisms on proton adsorption-desorption, counterion formation reaction, specific adsorption, and intercalation-deintercalation of alkali metal ions at solid-solution interface, surfactant adsorption-desorption and complex formation reaction at gas-solution interface and coadsorption-desorption of methanol in channel of H-ZSM-5, were clarified.

吸着・イオン交換・固体触媒反応などのように、界面における反応は基礎のみならず、応用的にも興味深いものが多い。このような反応においては、界面が特異な反応場として重要な役割を演じているが、界面と言われる領域は極めて薄いために、測定手段も限られ、均一系反応に比べその取扱いは複雑である。その複雑さのために、これらの研究の大半が現象論に終始し、本質の把握にまで至っていないというのが現状である。では、いかにこのような問題を解決していけばいいのであろうか。著者らは、不均一系で起こる現象を、静止した死の世界として見るのではなく、生き活きた動いている世界として見ることに、本質の理解により近づきうるという観点から、種々の不均一系における高速反応測定法を開発してきた。不均一系の場合、界面の種類によって測定原理が全く異なり、固一液・気一液・気一固界面に大別し、これらの界面で起こる高速反応の測定原理および得られた興味ある動的知見について以下に述べる。

1. 固液界面における高速反応

1.1 圧力ジャンプ法および電場パルス法

圧力ジャンプ法とは¹⁾、微粒子けん濁液のような不均

一系に圧力を加え、その後、圧力を急激に降下させて系中に存在する平衡を攪乱することにより、攪乱された平衡が新しい平衡へと移行する過程、いわゆる緩和過程を電導度あるいは濁度の変化として検出する方法で、本装置のブロックダイアグラムを Fig. 1 に示す。電導度検出の場合、本体には試料けん濁液を入れたサンプルセル

Fig. 1 Block diagram of the pressure-jump apparatus with electric conductivity detection and turbidity detections¹⁾.

および試料と同じ電導度を有する塩溶液を入れた参照セルが組み込まれており、水圧ポンプで圧力が約 100 気圧まで上昇すると、本体に取り付けた金属薄膜が破れ、両セルに加えられた圧力が 1 気圧に降下する。この時の両セルの電導度の差の時間変化を交流ブリッジで、濁度検出の場合には、けん濁液を透過する単色光の光量の時間変化をフォトマルで検出する。いずれの場合も測定時間限界は約 100 μ 秒と極めて速く、これよりも遅い緩和現象は観測可能である。

Fig. 2 (a) および **(b)** はそれぞれ酸化チタンけん濁液系で見出した電導度および濁度の時間変化であり、**Fig. 2 (a)** は著者らにより世界で初めて不均一系で見出した緩和である²⁾。これらの図からわかるように、緩和過程は濁度の著しい変化を伴うような物理現象、例えば粒子の凝集ではなく、イオンの関与した固一液界面における反応に基づくものである。

圧力ジャンプ法による測定条件として、まず、微粒子等が安定に分散していること、および、バルク相中のイオン濃度が $10^{-4} \sim 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ の範囲であることが望ましい。

一方、電場パルス法とは¹⁾、約数十 kV の高電圧により平衡を攪乱する、いわゆる解離場効果（第二 Wien 効果ともいう）を測定する方法であり、本装置のブロック

Fig. 2 Typical relaxation curve in the $\text{TiO}_2\text{-HCl}$ system observed by the pressure-jump apparatus with conductivity (a) and turbidity (b) detections. Sweeps, 5 msec/div.²⁾

Fig. 3 Block diagram of the electric field pulse apparatus with electric conductivity detection.

ダイアグラムを **Fig. 3** に示す。高圧電源からの高電圧をサンプルおよび参照セルに印加し、その高電圧により両セル内で起こる解離場効果の差を差動アンプで検出する。本装置により測定可能な時間領域は $10^{-7} \sim 10^{-4}$ 秒で、圧力ジャンプ法に比べて極めて速く、低濃度の試料中における高速反応測定に適している。

1.2 不均一系反応速度論

固一液界面では、界面に電荷を帯びたサイトが存在するか、またはイオンの吸着により界面が電荷を帯び、界面近傍に電気二重層が形成される。このような層をイオンが通過する場合、イオンは静電場の影響を受け、イオンの動的挙動は変化する。固一液界面に静電場が存在している場合の速度論的取扱いについて、単純な反応である負に荷電した吸着サイト S^- への陽イオン M^+ の吸脱着反応について述べる。

ここで k_a および k_d はそれぞれ吸着および脱着速度定数を表わす。この反応の平衡定数 K は次式で与えられる³⁾。

$$K = \frac{[SM]}{[S^-][M^+]} = \frac{[SM]}{[S^-][M^+] \exp\left(\frac{e\bar{\Psi}_\beta}{kT}\right)} = K^{\text{int}} \exp\left(-\frac{e\bar{\Psi}_\beta}{kT}\right) \quad (2)$$

ここで

$$\bar{\Psi}_\beta = \zeta + \frac{11.74V/I}{C_2} \sinh\left(\frac{e\zeta}{2kT}\right) \quad (3)$$

上式の下付き s および上付き int はそれぞれ表面および固有を意味し、 ζ および $\bar{\Psi}_\beta$ はそれぞれゼータ電位および Davis らにより定義された β 面における電位³⁾、 C_2 は β 面における静電容量、および I はイオン強度を表わす。(2)式において H^+ のような電位決定イオンの場合には $\bar{\Psi}_\beta$ 電位よりむしろ表面電位 $\bar{\Psi}_0$ ($|\bar{\Psi}_0| > |\bar{\Psi}_\beta|$) を

用いる。平衡定数と同様に、吸着および脱着速度定数もまた $\bar{\Psi}_\beta$ 電位の影響を受け、著者らにより、次式が導びかれた⁴⁾。

$$\begin{aligned} k_a &= k_a^{\text{int}} \exp\left(-\frac{e\bar{\Psi}_\beta}{2kT}\right) \\ k_d &= k_d^{\text{int}} \exp\left(\frac{e\bar{\Psi}_\beta}{2kT}\right) \end{aligned} \quad (4)$$

これらの式からわかるように、 $\bar{\Psi}_\beta$ 電位が負になるにしたがい吸着速度定数は加速され、逆に脱着速度定数は減速される。

1.3 固-液界面における動的酸・塩基特性

金属酸化物表面には表面水酸基 SOH が存在し、次のような両性的特性を示す³⁾。

さらに、 SOH_2^+ および SO^- はそれぞれ対イオン B^- および A^+ とイオン対を形成し、次の反応が起こる。

反応(5)の例として、 Fe_2O_3 および Fe_3O_4 微粒子けん濁液系で観測された緩和時間 τ の pH 依存性は **Fig. 4** に示すように極小を持ち⁵⁾、その緩和時間は次式で与え

Fig. 4 pH dependence of the reciprocal relaxation time τ^{-1} obtained in the acidic hematite (○) and magnetite (●) aqueous suspensions at 25°C. The solid line is a best-fit parabolic curve for the data⁵⁾.

られる。

$$\begin{aligned} \tau^{-1} &= k_a^{\text{int}} \exp\left(-\frac{e\bar{\Psi}_0}{2kT}\right) [\text{FeOH}] + [\text{H}^+] \\ &\quad + k_d^{\text{int}} \exp\left(\frac{e\bar{\Psi}_0}{2kT}\right) \frac{K_{\text{anion}} + [\text{FeOH}_2^+]}{K_{\text{anion}} + [\text{FeOH}_2^+] + [\text{B}^-]} \end{aligned} \quad (9)$$

ここで K_{anion} は反応(7)の平衡定数であり、緩和時間は非常に速い反応(7)がカップルしている。この式により解析した結果、緩和時間 τ の理論曲線は **Fig. 4** の実線で示すように実験値とよく一致し、速度定数 k_a^{int} および k_d^{int} が得られる。圧力ジャンプ法による、種々の固体の表面に存在する固体酸についての一連の速度論的研究から、固体酸性度 K_a と酸解離速度定数 k_d^{int} および会合速度定数 k_a^{int} との間に **Fig. 5** に示すような興味ある関係が存在する^{2,5-8)}。すなわち、 Fe_2O_3 や TiO_2 のような通常の固体酸の場合は、 k_d^{int} は K_a に比例し、 k_a^{int} はほとんど K_a に依存しないが、強い固体酸、例えば、シリカアルミナ・ γ 型のリン酸ジルコニウム等の場合は k_a^{int} および k_d^{int} はいずれもこれらの傾向からはずれる。さらに、Diethylaminoethyl (DEAE) 基のような陰イオン交換樹脂の場合は、樹脂の三次元網目構造のために k_a^{int} のみが小さな値を示す。

反応(7)および(8)はイオンとサイト間の相互作用が反応(5)および(6)の場合に比べかなり弱いことから、非常に速い反応と予想され、電場パルス法により、これ

Fig. 5 Relationship between k_a^{int} (○) and k_d^{int} (●) and intrinsic acidity constant K_a^{int} : (1) TiO_2 (ref.2), (2) Fe_2O_3 (ref. 5), (3) Fe_3O_4 (ref. 5), (4) silicaalumina (ref. 6), (5) α -zirconium phosphate (ref. 7), (6) γ -zirconium phosphate (ref. 7), (7) DEAE group (ref. 8).

Fig. 6 Electric field intensity dependences of the relaxation amplitude in α -FeOOH-HClO₄ (○) and α -FeOOH-HCl (●) systems. The dashed line shows the theoretical straight line evaluated by Onsager's theory for dissociation field effect^{4,9)}.

Fig. 7 Plots of the reciprocal relaxation time vs. the initial concentration of anion in α -FeOOH-HClO₄ (○) and α -FeOOH-HCl (●) systems⁴⁾.

らの反応に基づく緩和が観測された⁴⁾。FeOOH 酸性けん濁液において得られた緩和強度 $\Delta\kappa/\kappa$ (κ は電導度を表わす) の電場強度 E 依存性を Fig. 6 に示す。 $\Delta\kappa/\kappa$ の値は E に比例し、その依存性は解離場効果に関する

Fig. 8 pH dependences of τ_t^{-1} in the aqueous γ -Al₂O₃ and metal nitrate suspensions of $[M^{2+}] = 3 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$. The solid curves are theoretical ones estimated¹¹⁾.

Onsager の理論と一致している⁹⁾。

$$\frac{\Delta\kappa}{\kappa} = \frac{(1-\alpha)|u_1-u_2|}{(2-\alpha)(u_1+u_2)} \cdot \frac{e^3}{8\pi\epsilon_0\epsilon(kT)^2} E \quad (10)$$

ここで α は解離度、 u は易動度を表わす。このように不均一系でも Onsager の解離場効果の理論は成り立つ。得られた緩和時間の対イオン濃度依存性を Fig. 7 に示す。 τ^{-1} は対イオン濃度に大きく依存し、解析の結果、これらの依存性は反応機構(7)ではなく、次のような反応機構でのみ説明できる。

すなわち、対イオンはバルク相から β 面まで拡散し、表面を二次元拡散しながらサイトである SOH_2^+ に接近してイオン対を形成する。このような詳細な反応機構は静的には明らかにすることは出来ず、不均一系速度論によるところ大である。

1.4 金属酸化物表面への重金属イオン M^{2+} の特異吸着

重金属イオンが金属酸化物表面に特異的によく吸着されることは古くから知られており、様々な反応機構が提唱されているが、いまだ不明な点が多い。著者らは γ -アルミナけん濁液に種々の重金属イオンを添加した系において、圧力ジャンプ法により、二重緩和を見出した^{10,11)}。得られた速い緩和時間の pH 依存性を Fig. 8 に示す。遅い緩和の場合も全く同様な pH 依存性を示

Fig. 9 pH dependences of % adsorption of divalent metal ions to γ - Al_2O_3 . The solid curves are the theoretical ones on the basis of the coordinate adsorption model¹⁰⁾.

Fig. 10 Relationship between k_1^{int} and the rate constants for a release of water molecule from hydrated metal ion in the metal complex formation, $k_{\text{H}_2\text{O}}$, for the divalent metal ions¹¹⁾.

し、ここことは吸着エネルギーの異なる数種のサイトの存在を示唆している。一方、% 吸着量の pH 依存性は Fig. 9 に示すように、加水分解しやすい重金属イオンほど低 pH 領域で吸着する傾向がある。しかしながら、 τ^{-1} の pH 依存性にはそのような傾向は見い出せな

Fig. 11 Particle concentration dependences of the fast and slow relaxation times obtained in the aqueous suspensions of $\text{TiS}_2(\text{M})$ at 25°C ¹³⁾.

Fig. 12 Relationship between k_1 and d ¹³⁾.

い。このような違いは次の反応機構によって明らかにされる。

この反応機構からわかるように、全反応過程は金属酸化物表面上で起る吸着した金属イオンの加水分解反応である。しかしながら、観測された速い緩和は反応機構(12)の第1過程である金属イオンからの水分子脱離を伴う吸脱着反応に基づくものであり、得られた吸着速度定数は Fig. 10 に示すように、均一系における金属イオンからの水分子脱離の速度定数とよく対応している。この

ように、速度論的研究が不均一系で起る現象の理解に大いに役立つ。

1.5 層状化合物への陽イオン・インターカレーション

層状化合物はその層間に陽イオンおよびドナーをゲストとしてインターカレートさせ、インターカレートによりその化合物の物性が著しく変化し、吸着剤の他に触媒や固体電解質として応用性の面から注目されている。と

くに Li をインターカレートした TiS_2 は高性能なリチウム電池の材料として有望視されている。圧力ジャンプ法により、種々のアルカリ金属イオンをインターカレートした TiS_2 けん濁液において二重緩和を見出し、得られた速い緩和および遅い緩和の緩和時間は **Fig. 11** に示すような粒子濃度依存性を示す^{12,13)}。得られた結果は次のようなインターカレーション・デインターカレーション機構に帰属される。

ここで下付き i は層間を意味し、 TiS_2^- はアルカリ金属イオンが脱離したサイトを表わす。得られたデインターカレーション速度定数 k_1 の層間距離 d 依存性は **Fig. 12** に示すように、 Li^+ の場合が他のアルカリ金属イオンの場合に比べ 1 桁大きい。このことは Li がインターカレートした TiS_2 は他のものと異なり、イオン導電体であることを示唆している。

上述の系の他、ゼオライト細孔内でのアルカリ金属イオンおよびアミンと細孔内の Na^+ とのイオン交換反応速度定数が細孔容積に著しく依存すること^{14,15)}、シクロデキストリンポリマーと陰イオンとの包接反応の速度定数はシクロデキストリンモノマーの場合に比べ著しく異なることなど¹⁶⁾、固-液界面における様々な高速反応の機構が圧力ジャンプ法な電場パルス法で解明され、数多くの興味ある知見が得られている。

2. 表面波法および気-液界面反応への応用

Kelvin 卿は池のさざ波をステッキに仕組んだ油により消して民衆を驚かしたという有名な話がある。このように、様々な分子が水面に存在すれば、さざ波の減衰が

Fig. 13 Block diagram of the apparatus for measurements of the propagation characteristics of the capillary wave¹⁸⁾.

著しく増大する。もし、さざ波を自由に制御出来れば、波の伝播特性（伝播速度 C および減衰係数 α ）から気-液界面の動的情報が得られるであろう。このような観点から、表面波法が開発された¹⁷⁾。その装置のブロックダイアグラムを **Fig. 13** に示す。振動子により気-液界面に生じた平行表面波をその周波数と同期したストロボ光で照明すると、表面波の静止像を得る。これを顕微鏡で観測すると、表面波の山または谷の部分からのストロボ光の反射によるシャープな焦点像が見える。その像間距離および焦点距離の減衰からそれぞれ伝播速度および減衰係数が得られる。 C および α は水面ではそれぞれ次式で与えられる。

$$\frac{C^3}{f} - \frac{g\lambda^2}{2\pi} = \frac{2\pi\gamma}{\rho} = \text{一定} \quad (14)$$

$$\frac{\alpha}{f} = \frac{8\pi\rho\nu}{3\gamma} = \text{一定} \quad (15)$$

ここで g は重力加速度、 γ は表面張力を表わす。界面活性剤水溶液表面や水面に単分子膜を展開した系では C に分散および α に吸収が現われる。とくに後者の場合は顕著である。この場合、 α は表面熱力学および二次元緩和理論に基づいて次式で与えられる¹⁸⁾。

$$\frac{\alpha}{f} = \frac{\alpha_d}{f} + \frac{2\pi\gamma k}{3\rho C^3} \cdot \frac{\omega'\tau\delta'}{1+\omega'^2\tau^2} \quad (\omega' = 2\omega) \quad \text{または} \quad (16)$$

$$\frac{3\rho C^3}{2\pi\gamma k} \left(\frac{\alpha}{f} - \frac{\alpha_d}{f} \right) = \frac{\omega'\tau\delta'}{1+\omega'^2\tau^2}$$

ここで α_d はバルク相と気-液界面との間のイオンの拡散に基づく α であり、 ω は表面波の角振動数、 δ' は緩和強度を表わす。表面波法により、種々の界面活性剤水溶液表面における α の周波数依存性を **Fig. 14** に示す。

Fig. 14 The plots of $(3\rho C^3/2\pi\gamma k) \cdot (\alpha/f - \alpha_d/f)$ vs. f in $8 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ SDS (○), $1.5 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ DAC (●), and $1.21 \times 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$ OAC (◐) solutions. The solid lines show the theoretical curves calculated¹⁹⁾.

Fig. 15 The plots of τ^{-1} vs. c_m in SDS (○), DAC (●), and OAC (■) solutions¹⁹⁾.

実験結果は実線で示される理論曲線によくのっており、これらの曲線のピークにおける周波数と強度からそれぞれ τ および δ' の値を得る。得られた緩和時間は Fig. 15 に示すように界面活性剤濃度 C_m に依存しており、解析の結果、緩和は次の反応機構に帰属された。

ここで S は界面活性剤分子を表わし、下付き sub および b はそれぞれ表面近傍の sub 相およびバルク相を意味する。得られた吸着速度は HLB (hydrophile liophile

Fig. 16 The changes in α/f and π with A on the stearic acid monolayer spread on the clean water (squares) and on $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ SDS solution (circles)²⁰⁾.

balance) 値と次のような関係にある¹⁹⁾。

$$\log k_a = 0.25 \text{ HLB} + 1.8 \quad (18)$$

HLB 値は界面活性剤の特性を評価するのに用いられる指数であり、この関係はその特性が吸着速度定数と密接に関係していることを示すものとして興味深い。さらに、 δ' の濃度依存性から、標準モル表面張力変化も得られる。

では、水や水溶液表面に不溶性単分子膜を展開した場合はどうであろうか。SDS のような界面活性剤水溶液にステアリン酸やアラキジン酸等の単分子膜を展開した表面における α/f は Fig. 16 に示すように、表面圧 π の分子表面積 A 依存性に現われる二次元転移点で起る α/f の異常性①および②以外に、 $\pi-A$ 曲線では何ら異常が見い出せない領域で α/f の値が水の値よりも大きくなる現象③が見い出された²⁰⁾。前者にはまだ理論的基礎が確立されていないが、後者は著者らが導いた二次元緩和理論で説明でき、解析の結果、次のようなステアリン酸二次元ミセルと吸着した SDS 分子との会合体形成反応機構に帰属された。

ここで $(S_1)_n$ および $(S_1)_{n-2}$ はステアリン酸二次元ミセル、 S_2 および S^* はそれぞれ SDS 分子および会合体を表わす。このように、気-液界面に反応が存在すれば、表面波法により反応に関する動的知見が得られる。さらに、この方法は二次元相転移現象の解明に有力な手段となりうる。

3. 気体濃度ジャンプ法および気-固界面反応への応用

固体表面での触媒反応、競争吸着による分離等は応用

Fig. 17 Block diagram (a) of the gas concentration-jump apparatus and the cross section of the cell (b)²¹⁾.

Fig. 18 The signal obtained in $\text{TiO}_2\text{-H}_2$ system and the relaxation curves obtained in $\text{H-ZSM-5-CH}_3\text{OH}$ system using the gas concentration-jump technique²¹⁾.

的に極めて重要であるが、まだ科学的触媒設計という段階に至っておらず、反応機構の詳細を解明するためには動的研究が必要不可欠である。そのためには、Fig. 17のブロックダイアグラムに示すような気体濃度ジャンプ法は有効である²¹⁾。図のように、試料粉末を電極間にはさみ、真空容器に入れ、この容器とガス容器とを真空電磁弁で連結する。試料容器を真空またはガス容器よりも低圧にした後、電磁弁を開くと、Fig. 18に示すように、1番目の矢印までの時間、すなわち約10ミリ秒(1mm厚の試料の場合)以内に気体の注入が完了する。その後2番目の矢印までの過程は試料粉体への気体の吸着および反応過程を電導度または静電容量の時間変化として観測したものである。本装置により測定されたメタノールからガソリン合成の触媒として注目されているH-ZSM-5とメタノールと反応に基づく二重緩和をFig. 18に示す(ただし、ここではメタノールの吸着に伴う測

Fig. 19 Methanol pressure dependences of the fast (○) and slow (●) relaxation times²¹⁾.

定限界内の極めて速い反応は存在しないので Fig. 1(a)のようなステップ状の変化は観測されない)。得られた緩和時間は Fig. 19に示すように、速い緩和の場合ではかなりメタノール圧力依存性を示すが、遅い緩和の場合には圧力依存性は小さい。解析の結果、H-ZSM-5のトンネル内に存在する固体酸サイトへのメタノール共吸着機構が提唱された。

および

ここでSはH-ZSM-5のトンネル内の強い固体酸とメタノールとの反応によりメトキシ化したサイトを表わし、CおよびC*はそれぞれメトキシ化したサイトに共吸着した状態およびその形態変化を表わす。反応機構(20)は最終生成物であるC*とサイト間の結合が切れることにより、ジメチルエーテルの生成と強い固体酸サイトSOHの再生の可能性を示唆しており、気体濃度ジャンプ法により、高温でH-ZSM-5のトンネル内でメタノールからジメチルエーテルを経てガソリンが生成される反応の初期過程に関する重要な知見が得られた。予備的ではあるが、本方法により、種々の緩和を見出ししており、その応用範囲も広く有効な手段となり得るであろう。

4. おわりに

著者らが開発した不均一系高速反応の速度論的研究成果は最近世界で注目され始めてきており、さらに様々な系への適用が可能であり、また種々の新しい方法の開発

も必要であろう。特に気体濃度ジャンプ法は触媒反応の動的解明という観点からその適用性は大であろう。

文 献

- 1) K. Hachiya, M. Ashida, M. Sasaki, T. Inoue and T. Yasunaga: J. Phys. Chem. **83** (1979) 1866.
- 2) M. Ashida, M. Sasaki, H. Kan, T. Yasunaga, K. Hachiya and T. Inoue: J. Colloid Interface Sci. **67** (1978) 219.
- 3) J. A. Davis, R. O. James and J. O. Leckie: J. Colloid Interface Sci. **63** (1978) 480.
- 4) M. Sasaki, M. Moriya, T. Yasunaga and R. D. Astumian: J. Phys. Chem. **87** (1983) 1449.
- 5) R. D. Astumian, M. Sasaki, T. Yasunaga and Z. A. Schelly: J. Phys. Chem. **85** (1981) 3832.
- 6) T. Ikeda, M. Sasaki, K. Hachiya, R. D. Astumian and T. Yasunaga: J. Phys. Chem. **86** (1982) 3861.
- 7) M. Sasaki, N. Mikami, T. Ikeda, K. Hachiya and T. Yasunaga: J. Phys. Chem. **86** (1982) 5230.
- 8) K. Hachiya, M. Sasaki, Y. Nabeshima, N. Mikami and T. Yasunaga: J. Phys. Chem. **88** (1984) 1623.
- 9) L. Onsager: J. Phys. Chem. **2** (1934) 599.
- 10) K. Hachiya, M. Sasaki, Y. Saruta, N. Mikami and T. Yasunaga: J. Phys. Chem. **88** (1984) 23.
- 11) K. Hachiya, M. Sasaki, T. Ikeda, N. Mikami and T. Yasunaga: J. Phys. Chem. **88** (1984) 27.
- 12) H. Negishi, M. Sasaki, T. Yasunaga and M. Inoue: J. Phys. Chem. **88** (1984) 1455.
- 13) M. Sasaki, H. Negishi, H. Ohuchi, M. Inoue and T. Yasunaga: J. Phys. Chem. (submitted).
- 14) T. Ikeda, M. Sasaki and T. Yasunaga: J. Phys. Chem. **87** (1983) 745.
- 15) T. Ikeda, J. Nakahara, M. Sasaki and T. Yasunaga: J. Colloid Interface Sci. **97** (1984) 278.
- 16) M. Sasaki, T. Ikeda, N. Mikami and T. Yasunaga: J. Phys. Chem. **87** (1983) 5.
- 17) M. Sasaki, T. Yasunaga and N. Tatsumoto: Bull. Chem. Soc. Jpn. **50** (1977) 858.
- 18) M. Sasaki, T. Yasunaga and N. Tatsumoto: Bull. Chem. Soc. Jpn. **50** (1977) 852.
- 19) M. Sasaki, T. Yasunaga, S. Satake and M. Ashida: Bull. Chem. Soc. Jpn. **50** (1977) 3144.
- 20) M. Sasaki: J. Sci. Hiroshima Univ. Ser. A **41** (1977) 195.
- 21) H. Negishi, M. Sasaki, T. Iwaki, K. F. Hayes and T. Yasunaga: J. Phys. Chem. (in press).

Book Stand

局所分析——各種材料への応用——

黒崎和夫・佐藤公隆 編 発行所: 講談社 A 5 版 300 頁 定価 4,500 円

本書は1章の局所分析概論から始まって、金属材料、電子材料、セラミックス、触媒、有機・高分子材料、生物試料迄の7章から構成されている。各章は「どんな方法が使われるか」の節から始まり、用いられる方法の応用例が豊富に挙げられている。従来の機器分析に関する本の多くが分析原理と装置説明が中心であったのに対し、本書は、まず、材料の種類があり、それに対してどの分析方法が使用可能かを述べ、ついで解説が試みられている点が他にない特色となっている。これは、材料開発や研究に従事する現場の人々、特に企業関係者にとって当を得たものであろう。図や写真も豊富で読み易い解説書となっている。

(宮崎 栄三)