

1B07 分配により電位制御した液液界面の電気毛管曲線に基づく界面活性イオンの吸着における電位依存性の評価

(京大院工) きたずみ ゆう き に し な お や か き う ち た か し
○北隅優希・西直哉・垣内隆

【緒言】液液二相系において界面活性イオンは相間電位差($\Delta_0^W\phi$)に応じて両相に分配し、界面に吸着する。我々は典型的な界面活性イオンについて、水相に分配する電位における吸着の電位依存性を定量的に評価し、吸着したイオンの電荷が水相側の電気二重層の外側に位置することを示した[1]。今回、ドデシル硫酸(DS^-)の分配により $\Delta_0^W\phi$ を制御することで記録した電気毛管曲線から、油相に分配する電位における DS^- の吸着の電位依存性を検討した。

【実験】 $x \text{ mmol dm}^{-3}$ のドデシル硫酸ナトリウム(SDS)および 100 mmol dm^{-3} NaCl を含む水溶液と $(y-x) \text{ mmol dm}^{-3}$ のドデシル硫酸テトラペンチルアンモニウム(TPnADS)および 50 mmol dm^{-3} のテトラペンチルアンモニウムテトラフェニルボレートを含む1,2-ジクロロエタン(DCE)溶液を接触させた。25°Cで1日放置し、ペンダントドロップ法を用いて界面張力(γ)を測定した。 $\Delta_0^W\phi$ を系内の各イオンの初期濃度と標準イオン移動電位($\Delta_0^W\phi_i^0$)より算出した。その際、 DS^- の $\Delta_0^W\phi_i^0$ はイオン移動ボルタモグラムの中点電位を可逆半波電位と仮定して見積り、他のイオンについては文献値[2]を参照した。

【結果】図に $y = 0.2$ (1)、 0.5 (2)、 1 mmol dm^{-3} (3) の場合に記録された電気毛管曲線および DS^- 非共存の場合に外部からの電位規制で記録された電気毛管曲線(白丸)を示した。 DS^- の DCE|水界面における吸着量が少ない -40 から 60 mV の電位領域において、 DS^- の水相からの吸着の標準 Gibbs エネルギー($\Delta G_{\text{ads}}^{W,0}$)を Langmuir 型の吸着等温式を仮定して見積ったところ、 $\Delta G_{\text{ads}}^{W,0}$ は $\Delta_0^W\phi$ に線形に依存し、その傾きは $57 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ V}^{-1}$ であった。また、イオン移動ボルタモグラムと同時に記録した電気毛管曲線より決定した $\Delta_0^W\phi_{\text{DS}}^0$ より十分に正電位側における $\Delta G_{\text{ads}}^{W,0}$ の電位依存性は $6 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ V}^{-1}$ であり、正電位側に比べ負電位側で $\Delta G_{\text{ads}}^{W,0}$ の $\Delta_0^W\phi$ 依存性は大きくなった。負電位側では吸着した DS^- の電荷中心が DCE 相側の電気二重層内に位置すると考えられる。

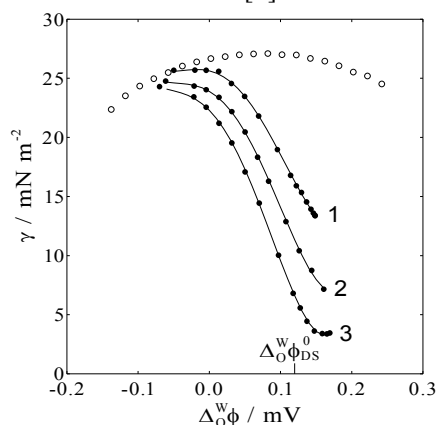


図 DS^- の全濃度が 0.2 (1)、 0.5 (2)、 1 mmol dm^{-3} (3) の場合に分配により $\Delta_0^W\phi$ を制御した電気毛管曲線。白丸は DS^- が共存しない場合。実線は測定値を滑らかに接続したもの。

[1] Y. Kitazumi and T. Kakiuchi, *Langmuir* **2009**, *25*, 8062-8068.

[2] T. Osakai, *Rev. Polarogr.* **2006**, *52*, 3-12.