

# 誘電応答スペクトル分析法による 動態としての水の微視的評価法の開発

森脇利文\*・秋重幸邦\*\*・坂本一光\*\*

---

Toshihumi MORIWAKI, Yukikuni AKISHIGE and Ikko SAKAMOTO  
Development of Estimation method of Structure and Dynamics of Water  
Based on Dielectric Relaxation Spectroscopy

---

## Abstract

Water plays an important role in the environment through the interaction with coexisting chemical species. In this study we developed the simple and easy method of dielectric relaxation spectroscopy for the final purpose of the estimation of structure and dynamics of water in the environment.

We made a Teflon disk cell for liquid. The disk is 11mm in diameter and 1.5 to 2.7mm in height. A hole of 5mm in diameter was hollowed out in the center of the disk and the bottom was sealed with copper leaf. In the measurement of electrical capacity, the cell filled with liquid (0.03 to 0.05 cm<sup>3</sup>) was inserted between two metal disk electrodes. We measured the electrical capacities of some solvents and solvent mixtures covering 1MHz to 1.8GHz frequencies by using this cell and correlated the values with dielectric constants in literatures.

We also discussed the dielectric relaxation of alcohols and the influence of solvent - solvent interactions on the electrical capacities of solvent mixtures.

We can measure the electrical capacities to precision of  $\pm 1.5\%$  by this method. The advantages of this method are as follows.

1. The measurement is simple and easy.
2. Only a small amount of liquid (0.03 to 0.05 cm<sup>3</sup>) is required.
3. The time of measurement is short.

## 1. 研究の目的

水の惑星・地球という言葉に象徴されるように、生命の存在する地球環境にとって、水は本質的に重要な決定的役割を果たしてきたし、また現に果たしている。したがって、地球環境における水の動態評価はきわめて重要な関心事であるが、その微視的評価法は未だ確立していない。環境中に存在する水が、共存するさまざまなイオンや分子といった多様な化学種と水素結合・配位結合・静電的相互作用などをすることによって複雑な構造をつくるからである。本研究では、環境による水の構造の違いが外部電場の時間的変化に対する応答速度の違いとしてあらわれていること(誘電緩和)に注目し、この原理

に基づく分析法による環境中の水の動態の微視的評価法を確立することをめざした。

誘電緩和という視点で動態としての水の運動を見た場合、水分子の回転や並進運動による誘電緩和周波数は、自由水で10~100GHz、高分子や蛋白質などの表面にとらえられた束縛水で1~1000MHzのラジオフリークエンス(RF)域に現れる。一方、高分子や蛋白質に由来する分散は概ね1MHz付近に現れる。電解質や蛋白質を含む環境系や生態系の水を取り扱う場合、電解質や蛋白質にとらえられた束縛水の運動の様子を知ることがきわめて重要となる。その意味で、RF域での水の誘電率の測定が簡便にでき、その評価法が確立すれば、環境科学、食品学、医学など広い分野での応用が期待される。本研究では、

RF域での主に水を対象とした誘電応答スペクトルの簡易測定法の開発を行った。

## 2. 測定装置および方法

動態としての水の誘電測定を行うためには、微量の試料を迅速に測定できることが重要となってくる。本研究では、固体のインピーダンス測定用に開発されたヒューレット・パッカード社のRFインピーダンス/マテリアル・アナライザ（HP4291A）と誘電体電極（HP16453A）を使用し、微量液体の誘電率測定を試みた。そのために、液体試料用セルを新たに考案した。なお、本装置では、1MHzから1.8GHz周波数帯で、1mHzの周波数分解能、0.8%の確度で、迅速なインピーダンス測定が、±0.65%の確度で電気容量測定が可能である。

### 2-1. 液体用セル

液体用セルとして、テフロン製のドーナツ状セル（図1）を試作した。直径11mmのテフロン棒を厚さ約2mmにカットし、円柱の中央部に直径5mmの穴を開けた。セルの両面を平行にするため、一方は面だしを行い、カットした面は、耐水ペーパーで平行になるように磨いた。このセルを4枚製作した。最終的なセルの厚さは2.07mmになった。また、面の一方を銅箔シールでシールした。

4枚のセルについて、セル自身の電気容量の値（ $C_0$ ）は $1.14 \pm 0.03 \text{ pF}$ であった。測定溶媒は注射器を用いてセル中央の穴に入れ、その溶媒の量は、セルの厚さとほぼ同じになるようにした（約0.05ml必要）。同一のセルに同一の溶媒を入れて4～7回の測定を繰り返しても電気容量はほぼ一定の値を示した。しかし、まれに極端に低い値を示すこともあった。データの解析は、そのような値を省いて行った。

図2に、セルを電極にはさんだときの模式図を示す。この測定では、セルを電極ではさんだときに電極表面が直接液面に触れるため、一回の測定の際に電極表面についた溶媒をキムワイプで拭取るようにした。セルの電気容量（ $C_0$ ）とセルに溶媒を満した時の電気容量（ $C$ ）を数回測定し、平均値を求め、 $C/C_0$ を計算した。

また、原理的にセルの厚さは $C/C_0$ の値に影響しないが、そのことを確認するため、厚さの異なる1.55mmと2.70mmのセルを作成し、厚さの影響について検討した。

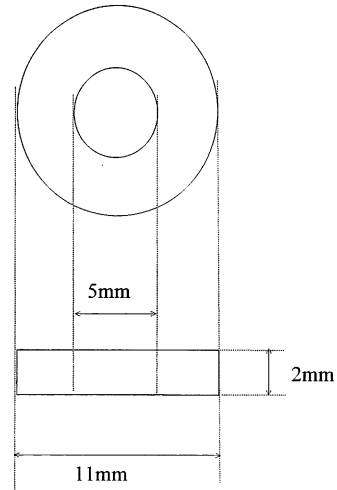


図1 テフロンセルの構造

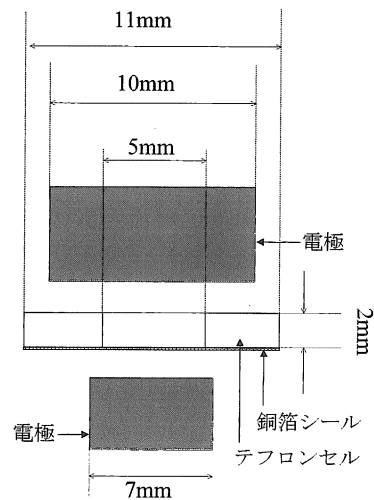


図2 電極とテフロンセル

### 2-2. セルの電気容量の補正

セルの電気容量 $C_0$ はテフロンの容量 $C_1$ と間隙である空気の容量 $C_a$ の和として、また、セルに液体を満したときの電気容量 $C$ はテフロンの容量 $C_1$ と間隙に満たされた液体の電気容量 $C_s$ の和として表わされる。すなわち、

$$C_0 = C_a + C_1 \quad (2-1-1)$$

$$C = C_s + C_1 \quad (2-1-2)$$

この2式を用いて比 $C/C_0$ を求めると

$$\begin{aligned} \frac{C}{C_0} &= \frac{C_s + C_1}{C_a + C_1} \\ &= \frac{C_s/C_a + C_1/C_a}{1 + C_1/C_a} \end{aligned} \quad (2-2)$$

ここで  $C_1/C_a = \alpha$ ,  $C_s/C_a = \varepsilon$  とすると

$$\frac{C}{C_0} = \frac{\varepsilon + \alpha}{1 + \alpha} \quad (2-3)$$

この式(2-3)は  $C/C_0$  が  $\varepsilon$  に関して傾き  $1/(1+\alpha)$ , 切片  $\alpha/(1+\alpha)$  の直線で表せることを示す。セル定数  $\alpha$  が決まれば  $C/C_0$  の値から液体の誘電率  $\varepsilon$  を決定することができる。

### 2-3. セルの厚さの補正について

図2に示すような少し大きめの穴あきテフロンセルが電極の間にはさまれた場合の電気容量  $C_0$  について考える。試料の入る空隙部分の電極面積を  $S$ , テフロン部分の電極面積を  $S'$  とし, 並列接合の等価回路を仮定すると,

$$C_0 = \varepsilon_0 \frac{S}{d} + \varepsilon_T \frac{S'}{d} \quad (2-4-1)$$

となる。ここで, 真空の誘電率を  $\varepsilon_0$ , テフロンの誘電率を  $\varepsilon_T$ , 電極間距離を  $d$  とした。同様にして, 誘電率  $\varepsilon$  の液体試料がこの空隙に入ったときの電気容量  $C$  は,

$$C = \varepsilon \frac{S}{d} + \varepsilon_T \frac{S'}{d} \quad (2-4-2)$$

となる。ここで,  $C$  と  $C_0$  の比をとると

$$\begin{aligned} \frac{C}{C_0} &= \frac{(\varepsilon S + \varepsilon_T S')/d}{(\varepsilon_0 S + \varepsilon_T S')/d} \\ &= \frac{\varepsilon S + \varepsilon_T S'}{\varepsilon_0 S + \varepsilon_T S'} \end{aligned} \quad (2-5)$$

従って,  $C/C_0$  の値は, 原理的には, 極板距離  $d$  に依存しないことになる。

### 2-4. 測定に用いた各種試薬

今回の測定には既に誘電率が知られている次の溶媒を標準試薬として用いた。

水 ( $H_2O$ ), ジメチルスルホキシド (DMSO), エタノール (EtOH), 1-プロパノール (1-PrOH), 1-ブタノール (1-BuOH), 2,2,2-トリフルオロエタノール (TFE), ベンゼン ( $C_6H_6$ ), アセトン (AC), アセトニトリル (AN), プロピレンカーボネート (PC)

これらの溶媒の誘電率は低周波, 25°C で測定されており, その値を表1に示す。測定に用いる溶媒は蒸留したものを使用した。あわせて溶媒の蒸留方法も示す。

#### 溶媒の蒸留方法

- $H_2O$  : 水道水を蒸留して得た蒸留水をイオン交換した。
- DMSO : 水素化カルシウム ( $CaH_2$ ) で予備乾燥後, 窒素気流中約12mHg減圧下, 68°C で蒸留した。
- EtOH : 酸化カルシウム ( $CaO$ ) で予備乾燥後, 金属カルシウムを加え蒸留した。
- 1-PrOH :  $CaO$  で予備乾燥後, 金属カルシウムを加え蒸留した。
- 1-BuOH :  $CaO$  で予備乾燥後, 金属カルシウムを加え蒸留した。
- $C_6H_6$  : 無水硫酸カルシウム ( $CaSO_4$ ) で予備乾燥後, 蒸留した。
- AC :  $CaH_2$  で予備乾燥後, 蒸留した。
- AN :  $CaH_2$  で予備乾燥後, 蒸留した。
- PC :  $CaH_2$  で予備乾燥後, 窒素気流中約13 mHg減圧下, 115°C で蒸留した。

表1 溶媒と誘電率

溶媒	誘電率 <sup>1)</sup>
$H_2O$	78.30
DMSO	46.70
EtOH	24.55
1-PrOH	20.33
1-BuOH	17.51
TFE	26.70
$C_6H_6$	2.27 <sup>2)</sup>
AC	20.70
AN	35.95
PC	64.40

### 3. 結果と考察

#### 3-1. 周波数とC/Coの関係

表1に示した溶媒のC/Coの値を周波数が1MHz~1.8GHzの範囲で測定した。その中で、周波数を変化させてもC/Coの値がほぼ一定となる溶媒をC/Coと $\epsilon$ の相関を調べるための基準溶媒とした。基準とした溶媒のC/Co値と周波数の関係を図3に、また、アルコール溶媒のC/Co値と周波数の関係を図4に示した。次に、周波数の代表値として選んだ40MHzにおけるC/Coの値とその溶媒の誘電率(文献値)の相関を調べ検量線を作成した。検量線の作成には、基準溶媒とアルコール溶媒のEtOH, 1-BuOHを用いた。検量線のグラフを図5に示す。どの溶媒のC/Coの値も直線に乗っているとみなせる。この直線を解析するとセル定数の値は $\alpha=11.30$ であり、直線は式(3-1)で表わせる。

$$C/Co = 0.0813\epsilon + 0.9187 \quad (3-1)$$

この式(3-1)を変形して溶媒の誘電率 $\epsilon$ が求められる。それを式(3-2)に示す。

$$\epsilon = \frac{C/Co - 0.9187}{0.0813} \quad (3-2)$$

この式(3-2)を用いて、測定したC/Coを誘電率 $\epsilon$ に換算した。

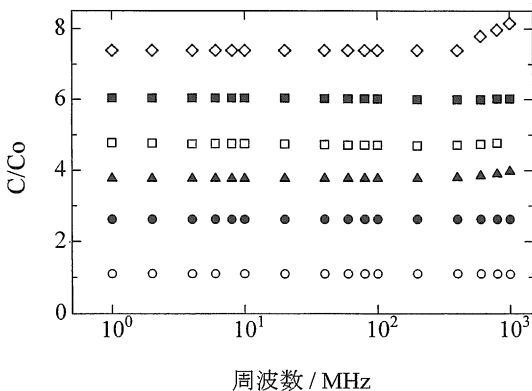


図3 周波数による溶媒のC/Co変化  
(○) : C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (●) : AC (▲) : AN  
(□) : DMSO (■) : PC (◇) : H<sub>2</sub>O

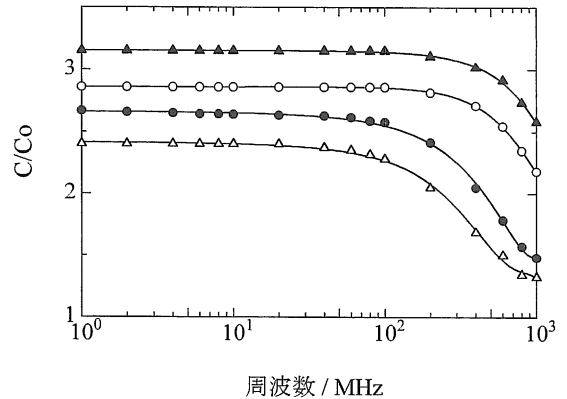


図4 周波数によるアルコール溶媒のC/Coの変化

(○) : EtOH (●) : 1-PrOH  
(△) : 1-BuOH (▲) : TFE

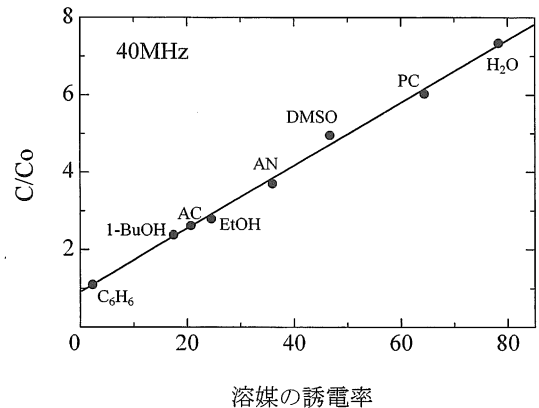


図5 40MHzにおける溶媒のC/Coと誘電率の関係

#### 3-2. セルの厚さとC/Coの関係

セルの厚さによるC/Coの違いと、同じ形状のセルであっても、セルの機械的精度からくるC/Coの値のばらつきについて検討した。表2は厚さが異なる3種類(1.55mm, 2.07mm, 2.70mm)のセルを複数用いて測定した基準溶媒のC/Coの値である。例えば、厚さ2.07mmのセルを3個用いて、溶媒DMSOを測定した結果は、3つのセルでC/Coの値が最大で0.1違うことを示している。このことから、機械的精度からくるセル間のばらつきとして、 $\pm 0.1$ の誤差があると言える。

次にセルの厚さによるC/Coの違いを見るために、表2の結果を基に各溶媒でC/Coの平均値を求め、図5と

同様の検量線のグラフを作製した (図 6)。この図より、それぞれのセルの厚さで求めた  $C/Co$  と溶媒の誘電率  $\epsilon$  との関係式は次のようになる。なお、セル定数  $\alpha$  を括弧内に示す。

- 1.55mm  $C/Co = 0.0878\epsilon + 0.9121$  ( $\alpha = 10.4$ )
- 2.07mm  $C/Co = 0.0813\epsilon + 0.9187$  ( $\alpha = 11.3$ )
- 2.70mm  $C/Co = 0.0791\epsilon + 0.9209$  ( $\alpha = 11.6$ )

原理的には  $C/Co$  には、厚さの影響がないはずであるが、測定をしてみると厚さによっての違いが生じた。したがって、この測定には多少の厚さの効果があるといえる。

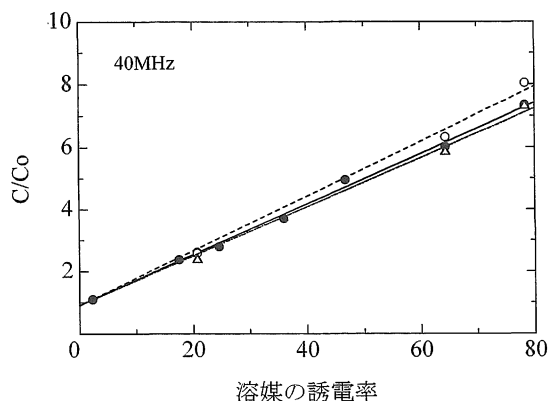


図 6  $C/Co$  とセルの厚さの関係  
セルの厚さ [mm]  
(○) : 1.55 (--)  
(●) : 2.07 (—)  
(△) : 2.70 (-·-)

表 2 セルの違いによる  $C/Co$  の値

	セル 1	セル 2	セル 3	セル 4
「1.55mm」				
H <sub>2</sub> O	7.9283 ± 0.0139(3)	8.1487 ± 0.0150(4)		
PC		6.3914 ± 0.0110(3)	5.9278 ± 0.0137(2)	6.1240 ± 0.2218(7)
AC	2.5695 ± 0.0216(3)	2.6121 ± 0.0135(3)		
「2.07mm」				
H <sub>2</sub> O*	7.4423 ± 0.0596(19)			
DMSO	4.7901 ± 0.0137(3)	4.7356 ± 0.0316(5)	4.6884 ± 0.0324(3)	
AN*	3.7685 ± 0.0138(6)			
AC*	2.6194 ± 0.0177(6)			
PC*	6.0393 ± 0.0323(5)			
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> *	1.1048 ± 0.0053(6)			
「2.70mm」				
H <sub>2</sub> O	7.5318 ± 0.0429(5)	7.066 ± 0.0103(3)		
PC	5.8903 ± 0.0109(3)	5.8009 ± 0.0667(3)		
AC	2.3588 ± 0.0329(4)	2.3789 ± 0.0430(3)		

\* : ランダムにセルを使用した。また、( ) の中の数字は測定回数を、± の数値は測定値の平均誤差を示す。

### 3-3. アルコール溶媒の誘電率変化

アルコール溶媒では EtOH, 1-PrOH, 1-BuOH, TFE を測定に用いた。図 7 に周波数と誘電率の関係を示した。40MHz 付近の誘電率を文献値と比較しても、誤差は +0.4 ~ +1.42 であり、文献値に近い値が得られた。また、

各アルコール溶媒で、周波数が高くなるにつれ誘電率の減少 (誘電緩和) が見られる。一分子中の炭素鎖が長くなるにつれて、誘電緩和を示す周波数が低周波側へ移動している。これは、炭素鎖が長くなると速い周波数の変化に分子運動がつかないためと考える。

誘電損失と周波数の関係は図8に示す。このグラフからもわかるように、EtOHとTFEは極大値が測定周波数域に入らなかったが、1-PrOHと1-BuOHは極大値がみられ、炭素鎖が長いアルコールほど極大値が低周波側にきている。その極大値をとるときの周波数(緩和周波数)は、1-PrOHが600MHz、1-BuOHが458MHzである。このことから、一分子中の炭素鎖の長さが誘電損失に影響していると考えられる。

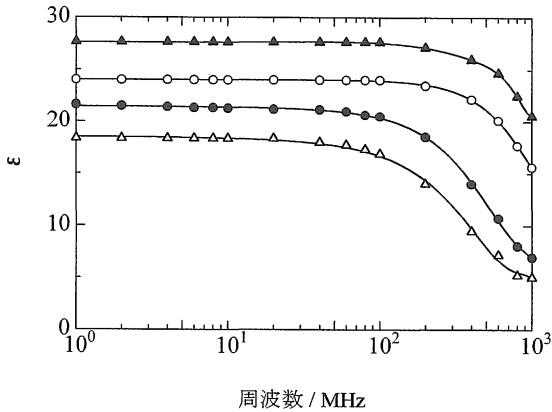


図7 アルコール溶媒の誘電率変化  
(○) : EtOH (●) : 1-PrOH  
(△) : 1-BuOH (▲) : TFE

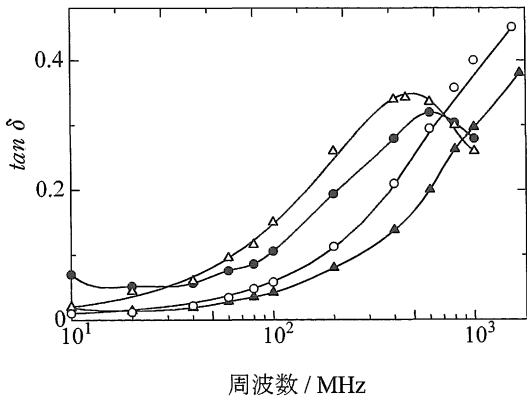


図8 アルコール溶媒の誘電損失  
(○) : EtOH (●) : 1-PrOH  
(△) : 1-BuOH (▲) : TFE

### 3-4. 混合溶媒の誘電率について

混合溶媒の誘電率 $\epsilon'$ に関しては、Onsagerが次の理論式<sup>3)</sup>を導いている。

$$\frac{(\epsilon' - 1)(2\epsilon' + 1)}{9\epsilon'} = \frac{\phi_A(\epsilon'_A - 1)(2\epsilon'_A + 1)}{9\epsilon'_A} + \frac{\phi_B(\epsilon'_B - 1)(2\epsilon'_B + 1)}{9\epsilon'_B} \quad (3-3)$$

( $\phi_A, \phi_B$ は溶媒A, Bの体積分率,  $\epsilon'_A, \epsilon'_B$ は溶媒の誘電率)この式は次のように近似される。

$$\epsilon' = \phi_A \epsilon'_A + \phi_B \epsilon'_B \quad (3-4)$$

この式は混合溶媒の誘電率が成分溶媒の体積分率に対して直線的に変化することを示している。また、この式に示されるように混合溶媒の誘電率が直線的になるのは、混合溶媒の溶媒間相互作用が弱いときである。溶媒間の相互作用が強い時には体積分率に対する直線から大きくずれることが知られている。

今回は、 $H_2O$ と有機溶媒の混合溶媒で測定を行った。成分溶媒間の相互作用が強い例としては $H_2O + DMSO$ 混合溶媒と $H_2O + TFE$ 混合溶媒を、成分溶媒間の相互作用が弱い例としては $H_2O + AN$ 混合溶媒と $H_2O + EtOH$ 混合溶媒を用いた。その結果を図9に示す。

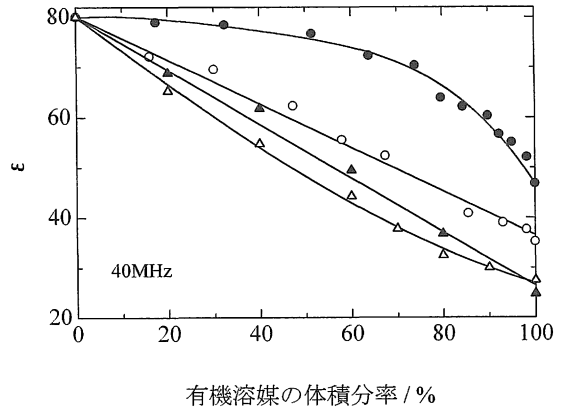


図9 水と有機溶媒との混合溶媒の体積分率と誘電率  
(●) : DMSO (○) : AN  
(▲) : EtOH (△) : TFE

$H_2O + DMSO$ 混合溶媒では、誘電率の変化は上に凸の曲線を示し、 $H_2O + TFE$ 混合溶媒では下に凸の曲線を示

し、成分溶媒間の相互作用が強い場合には、誘電率の変化は体積分率に対する直線から外れることを確かめられた。

$\text{H}_2\text{O} + \text{AN}$ 混合溶媒と $\text{H}_2\text{O} + \text{EtOH}$ 混合溶媒では、誘電率の変化が体積分率に対して直線的であり、溶媒間相互作用が弱いことがわかる。

本測定法からも混合溶媒中の誘電率の変化は、溶媒間相互作用の影響を受けていることが確認できた。

#### 4. まとめ

本測定方法での溶媒の誘電率測定における利点は、次のようなものが挙げられる。

1. 測定方法が簡便である。
2. 試料溶媒が微量（約0.05ml）でよい。
3. 一回の測定が短時間でできる。

また、誘電率の絶対値は厚さ2 mmのセルを用いれば、1.5%の精度で求められる。この精度では誘電率の正確な絶対値を求めるには不十分であるが、簡便に短時間で全体的な誘電率の変化の流れを把握するためには十分な誤差の範囲であると考えられる。この点が本測定方法の最大のメリットだといえる。

今後の課題としては、測定中の温度・湿度の制御の問題や測定周波数域（1～100MHz）で誘電緩和が見られる蛋白質を含んだ水溶液での実験を進めることが挙げられる。

#### 5. 参考文献

- 1) 岡崎敏, 坂本一光, 溶媒とイオン～非水溶媒電解質溶液の化学, pp.34-35, 谷口印刷出版部 (1990)
- 2) 日本化学学会編, 化学便覧(基礎編, 改訂2版) Vol. II, 第10章 電気的・磁気的性質, p.1166, 丸善(1980)
- 3) 伊豆津公佑, 非水溶液の電気化学, pp.31-32, 培風館 (1995)