

イオン液体塩橋搭載ガラス複合電極を用いた低導電率試料のpH値の決定

芝田 学

KCl比較電極タイプのガラス複合電極を用いて低導電率試料のpHを正確に安定して測定することは、難しいといわれている。その理由は、比較電極からの高濃度KClの流出による比較電極内部液と被験溶液との液間電位差の変動と、KClによる試料のpH変化である。この本質的な問題解決のために、イオン液体を液絡材料に用いた新しい比較電極が提案された。イオン液体型比較電極タイプのpH電極(PUREIL電極)を用いると、試料の汚染が無く、純水やボイラー水などの 10 mS m^{-1} 以下の低導電率試料のpHを正確に安定して測定できる。本稿では、イオン液体型pH電極を用いて 10 mS m^{-1} の希薄硫酸のpH測定例を紹介する。

はじめに

pHの正確な決定は、科学技術だけでなく我々の生命や環境において重要である。濃厚KCl溶液に基づいた塩橋*1(以下、KCl塩橋と記す)を備えた比較電極とガラス電極から成る電気化学セルを用いた電位差測定が、信頼ある簡便なpH測定として用いられてきた^[1, 2]。しかし、KCl塩橋を用いた電位差測定は、低イオン強度の試料に対して十分に正確でない。これは、高濃度KCl塩橋と希薄溶液の液間電位差、KClの流出による試料の導電率変化が原因である。1970~1990年代にかけての多くの研究において、その問題点が指摘されてきたが、いまだ解決されずにいる^[3-16]。KCl塩橋の問題点を解決する塩橋として、イオン液体*2を用いた新しい塩橋(以下、イオン液体塩橋と記す)が提案されている^[17-20]。イオン液体塩橋の基礎や原理については、本稿のp. 59を参照されたい。本論文では、イオン液体塩橋を用いたガラス複合電極(堀場製作所製、PUREIL, 9600-10D)を用いることにより、希薄溶

液の正確なpHが決定できることを報告する。

*1: 塩橋とは、異なる二種の溶液間に発生する液間電位差を除去するために、二つの溶液間に挿入された第三の液体のこと

*2: イオン液体とは常温で融解状態にある塩のこと

実験

試薬

イオン液体、tributyl(2-methoxyethyl)phosphonium bis(pentafluoroethanesulfonyl)amide(TBMOEPC₂C₂N)は、関東化学から購入し、精製せずに用いた。20 $\mu\text{mol dm}^{-3}$ 硫酸溶液は、水酸化ナトリウムを用いた滴定によって濃度が確定された $(5.00 \pm 0.01) \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ の硫酸溶液をMilliQ水で希釈して調整した。リン酸塩標準液(0.025 mol kg^{-1} KH₂PO₄+0.025 mol kg^{-1} Na₂HPO₄, pH=6.865 at 25 °C)は、関東化学から入手した。0.05 mol kg^{-1} クエン酸塩緩衝液(pH=3.776 at 25 °C)は、KH₂C₆H₅O₇(関東化学製、99%)の11.41 gを純水に溶かして1.0000 $\pm 0.0004 \text{ dm}^3$ に希釈した。



Figure 1 The picture of PUREIL electrode

イオン液体塩橋型複合電極(PUREIL電極)

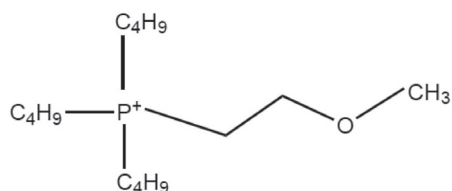
Figure 1にゲル化したイオン液体塩橋を実装した比較電極とガラス電極から成る複合電極の外観を示す。イオン液体塩橋には、TBMOEPC₂C₂Nを用いた。Figure 2にTBMOEPC₂C₂Nを構成するカチオンとアニオンの構造を示す。0.1 dm³アセトン中にP(VdF-HFP)の8 gと0.008 dm³ TBMOEPC₂C₂Nを溶解させた後、アセトンを揮発させることでTBMOEPC₂C₂Nをゲル化した。ゲル化されたTBMOEPC₂C₂Nのシートから、リング状に切り出した^[21]。ゲル化TBMOEPC₂C₂Nのリング状膜をシリコンOリングを用いて、複合電極の円筒ボディに実装した。イオン液体塩橋型複合電極の内極は、従来のガラス複合電極と同様に、Ag | AgCl電極を用いた。比較電極の内部液は、0.1 mol dm⁻³ KCl溶液を用いた。ガラス電極の内部液は、AgClを飽和させた0.1 mol dm⁻³ KCl溶液と0.04 mol dm⁻³ KH₂PO₄+0.16 mol dm⁻³ Na₂HPO₄溶液を用いた。ガラス応答膜の組成は、ガラス電極(堀場製作所製, 9618)と同じ組成とした。

pH測定方法

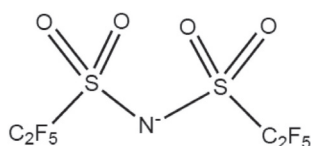
ガラス電極とイオン液体型比較電極を用いたpH決定に用いられた電気化学セルは、

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	VIV
Ag	AgCl	0.1 mol dm ⁻³ KCl saturated with TBMOEPC ₂ C ₂ N and AgCl	gelled TBMOEPC ₂ C ₂ N	pH standards or x μmol dm ⁻³ H ₂ SO ₄	glass	0.1 mol dm ⁻³ KCl saturated with AgCl 0.04 mol dm ⁻³ KH ₂ PO ₄ 0.16 mol dm ⁻³ Na ₂ HPO ₄	AgCl	Ag (A)

と表される。



Tributyl(2-methoxyethyl)phosphonium (TBMOEP⁺)



Bis(pentafluoroethanesulfonyl)amide (C₂C₂N⁻)

Figure 2 Structure of TBMOEPC₂C₂N

垂線は、相境界を、点線の垂線は、異なる組成の二つの電解質溶液の接合を示す。セル電圧、 E 、すなわち、セル(A)の左側の端子に対する右側の端子の電位は、pH計(堀場製作所製, F53)を用いて測定された。

20 dm³の試料溶液の入ったポリプロピレン容器を、恒温水槽中で、25.0±0.1 °Cで保った。セル(A)を、硫酸のpH測定の前に、二つのpH標準液を用いて校正した。

セル電圧からpH値の算出

セル(A)を標準液、pH_Sを用いて校正すると、硫酸溶液の未知のpH値、pH_x、は、

$$pH_x = pH_S - \frac{[E_{ex} - E_s - (E_{j(x)} - E_{j(s)})]F}{RT \ln 10} \dots\dots\dots (1)$$

のように記述される。ここで、 E_{ex} と E_S は、それぞれ、pH値がpH_xの硫酸溶液とpH値がpH_Sの標準液に対するpH電極が示す電圧値である。 $E_{j(x)}$ と $E_{j(s)}$ は、

塩橋 | x μmol dm⁻³硫酸と、塩橋 | 標準液の界面での液間電位差を表す。 F は、ファラデー定数、 R はガス定数、 T は絶対温度である。ガラス電極は、1 pH当たりの起電力の理論値より小さいpH応答を示す。したがって、一般的には、1 pH当たりの起電力の代わりに、操作的ネルンストスロープ、 k' を電極の2点校正から次の式を用いて求める。

$$k' = \frac{E_{S1} - E_{S2}}{pH_{S2} - pH_{S1}}, \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 E_{S1} と E_{S2} は、それぞれ緩衝液pH_{S1}とpH_{S2}に対するセル電圧を表す。 k' を用いると、式(1)は、

$$pH_x = pH_S - \frac{E_{ex} - E_s - (E_{j(x)} - E_{j(s)})}{k'} \dots\dots\dots (3)$$

のように表される。もし、イオン液体塩橋が理想的に働けば、 $E_{j(x)}$ は $E_{j(s)}$ と等しくなり、式(3)は、

$$pH_x = pH_S - \frac{E_{ex} - E_s}{k'} \dots\dots\dots (4)$$

のようになる。式(4)を用いて、測定した E から、試料のpHを求めた。

PUREIL電極との比較のために、KCl型pH複合電極(堀場製作所製, 9681)を用いて、同様の手順で硫酸のpH測定を行った。

希薄硫酸のpH測定結果

Figure 3に、PUREIL電極、KCl型pH電極を用いて $20 \mu\text{mol dm}^{-3}$ の硫酸のpHを測定したときの測定値の時間変化を示す。●と■は、それぞれPUREIL電極とKCl型pH電極を用いた場合のpH測定値である。Figure 3中の赤線は、 $20 \mu\text{mol dm}^{-3}$ の硫酸のpHの計算値^[20]である。PUREIL電極は、測定値が安定するまでの時間が早く、かつ計算値との差が0.03 pH以内で測定できる。一方で、KCl型pH電極は、安定するまでの時間が遅く、安定したときの測定値は、計算値と0.1 pHほど偏倚している。これは、KCl型pH電極では、測定中に高濃度のKClが比較電極の液絡部から流出し、試料のpHが時間とともに変化すること、比較電極内部液のKClと試料との液間電位差が不安定であるためである。このようにPUREIL電極では、試料への汚染が少なく、試料との液間電位差が安定であるため、従来のKCl型pH複合電極では、正確な測定が困難であった低導電率試料のpHを正確に安定に測定できる。

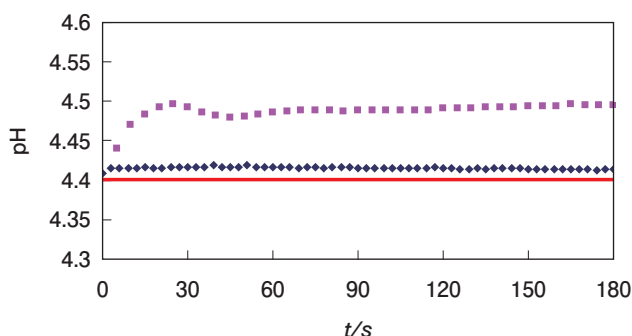


Figure 3 The time course of pH at 10 mS m^{-1} ($20 \mu\text{mol dm}^{-3}$) sulfuric acid solution. ●: PUREIL electrode, ■: KCl-type electrode, red line: the calculated pH value

おわりに

100年来の歴史がある濃厚KClを比較電極の内部液に用いる従来のpH複合電極では、正確な測定が困難であった低導電率試料のpHが、PUREIL電極を用いると、正確にかつ短い応答時間で測定できる。本稿では、測定例として希薄硫酸を挙げたが、雨水や河川水のような環境水や、ボイラー水、純水のような試料でも同様に正確かつ高安定な測定が可能である。PUREIL電極が、低導電率試料の標準電極となることが期待される。本稿では、紙面の都合上、実験結果の詳細などを割愛したが、それらについては現在投稿中の論文を参照して頂きたい^[22]。

参考文献

- [1] R. G. Bates, *Determination of pH*, Wiley, New York, 1973.
- [2] R. P. Buck, S. Rondinini, A. K. Covington, F. G. K. Baucke, C. M. A. Brett, M. F. Camoes, M. J. T. Milton, T. Mussini, R. Naumann, K. W. Pratt, P. Spitzer and G. S. Wilson, *Pure Appl. Chem.*, 2002, **74**, 2169-2200.
- [3] J. N. Galloway, B. J. Cosby and G. E. Likens, *Limnol. Oceanogr.*, 1979, **24**, 1161-1165.
- [4] S. Y. Tyree, *Atmos. Environ.*, 1981, **15**, 57-60.
- [5] G. Marinenko and W. F. Koch, *Environ. Int.*, 1984, **10**, 315-319.
- [6] A. K. Covington, P. D. Whalley and W. Davison, *Pure Appl. Chem.*, 1985, **57**, 877-886.
- [7] W. Davison and C. Woof, *Anal. Chem.*, 1985, **57**, 2567-2570.
- [8] W. Davison and M. J. Gardner, *Anal. Chim. Acta*, 1986, **182**, 17-31.
- [9] W. F. Koch, G. Marinenko and R. C. Paule, *J. Res. Natl. Bur. Stand(U.S.)*, 1986, **91**, 23-32.
- [10] R. C. Metcalf, *Analyst*, 1987, **112**, 1573-1577.
- [11] D. Midgley, *Atmos. Environ.*, 1987, **21**, 173-177.
- [12] W. Davison, A. K. Covington and P. D. Whalley, *Anal. Chim. Acta*, 1989, **223**, 441-447.
- [13] R. C. Metcalf, D. V. Peck and L. J. Arent, *Analyst*, 1990, **115**, 899-905.
- [14] R. A. Durst, W. Davison and W. F. Koch, *Pure Appl. Chem.*, 1994, **66**, 649-658.
- [15] T. Ozeki, Y. Tsubosaka, S. Nakayama, N. Ogawa and T. Kimoto, *Anal. Sci.*, 1998, **14**, 749-756.
- [16] R. Kadis and I. Leito, *Anal. Chim. Acta*, 2010, **664**, 129-135.
- [17] Kakiuchi, T.; Yoshimatsu, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2006**, **79**, 1017-1024.
- [18] Yoshimatsu, T.; Kakiuchi, T. *Anal. Sci.* **2007**, **23**, 1049-1052.
- [19] Sakaida, H.; Kitazumi, Y.; Kakiuchi, T. *Talanta* **2010**, **83**, 663-666.
- [20] M. Shibata, H. Sakaida and T. Kakiuchi, *Anal. Chem.*, 2011, **83**, 164-168.
- [21] M. Shibata, M. Yamanuki, Y. Iwamoto, S. Nomura, H. Sakaida and T. Kakiuchi, *Anal. Sci.*, 2010, **26**, 1203-1206.
- [22] M. Shibata, M. Kato, Y. Iwamoto, S. Nomura, and T. Kakiuchi, in preparation.



芝田 学

株式会社 堀場製作所
開発本部 アプリケーション開発センター
液体計測開発部
博士 (工学)