

## イオン液体塩橋を用いたpHの正確な決定

Accurate Determination of pH by Use of Ionic Liquid Salt Bridge

芝田 学

Manabu SHIBATA

電気化学計測において、塩橋は欠かせない重要なデバイスである。その発明以来、1世紀にわたって濃厚KClがその役割を果たしてきた。しかし、濃厚KCl塩橋のすぐれた性能は、常に満足のいくものではない。KCl塩橋が長く使用されてきた主な理由は、他に良いものがなかったからである。新たに現れた中程度に疎水性のイオン液体に基づいた塩橋は、KCl塩橋が抱える本質的な問題を解決し、pH計測のみならず電気分析化学に新たな展開を引き起こすものと期待される。本稿では、イオン液体塩橋の基礎からpH計測への応用を紹介する。

A salt bridge is a device indispensable in electrochemical measurement. Since the invention of that, a concentrated KCl solution has fulfilled the role over 100 years. The excellent performance of a concentrated KCl salt bridge (KCISB), however, does not always work satisfactory. The reason why a KCISB has been used for a long time is mainly the lack of better alternatives. It is anticipated that a newly proposed salt bridge based on moderately hydrophobic ionic liquids solves the intrinsic problems of a KCISB and bring a new dimension to not only pH measurement but also electroanalytical chemistry. In this paper, we introduce the fundamental property of an ionic liquid salt bridge and the application of it to pH measurements.

### はじめに

Towerが、電池の溶液相にKCl水溶液を挟むことで液間電位差をゼロにできることを示したのが1896年であった<sup>[1]</sup>。それ以来、電気分析化学の分野では、100年以上にわたってKCl塩橋が用いられてきた。本稿で紹介する技術は、この塩橋に関するものである。ここでは、本技術の応用として最も重要であるpH計測に限って説明する。

信頼性の高いpH計測は、環境から生体に至るまでの広範な被験体において重要である。ガラス電極を用いた電位差測定<sup>[2]</sup>が、その発明以来1世紀にわたって、pH計測法として広範に使用されている。電位差測定は、pHに応答するガラス電極と、電位差の基準となる比較電極(参照電極とも呼ぶ)の2本の電極の間の電位差を測定する。しかし、この方法には、比較電極の内部液と被験溶液と

の間に発生する液間電位差の変動という問題がある。この問題の解決のために、塩橋と呼ばれる異種の溶液の間の液間電位差を安定化する溶液が用いられる。この塩橋に高濃度KCl水溶液を用いる方法(以下、KCl塩橋)が、世界的に最も広く採用されてきた解決法である。しかしながら、KCl塩橋には、雨水やボイラー水などの低導電率試料の正確なpH測定が困難であることに加え、KClの流出による試料の汚染および比較電極の劣化など、高濃度KClを用いる以上避けがたい本質的な問題がある。

本技術は、水溶液との間に熱力学的に安定な電位差を発生する疎水性イオン液体を塩橋として用いることにより(以下、イオン液体塩橋)、原理的に新しい素材と方法で、これらの問題点の解決を図る。揮発性がなく耐熱性、電気伝導性などの優れた物性を有するイオン液体の特性を最大限に活かした高精度高安定なpH計測技術である。

本稿では、従来のKCl塩橋では解決できなかった課題が、イオン液体塩橋を適用することにより解決されることを紹介する。

## KCl塩橋の役割と限界

電位差測定ポテンシオメトリーを用いて、pHを測定するためには、ガラス電極は試料溶液中の水素イオン濃度に応答するのに対し、比較電極の電位は水素イオンを含め試料溶液の組成によって変化しないことが求められる。2本の電極間の電氣的導通を図るために、比較電極の内部液は、試料溶液と接触する必要がある。この内部液と試料溶液との接合部を液絡部と呼ぶ。しかし、組成の異なる電解質溶液が接触すると、一般にその界面には液間電位差が発生する。ポテンシオメトリーで測定される電位差への液間電位差の寄与をできるだけ小さくするために工夫されたのが、二つの溶液間に別の第3の溶液を挿入するという方法である。この第3の溶液を塩橋と呼ぶ(ただし、pH測定用に用いられている塩橋は、比較電極の内部液と塩橋を同一の溶液にしている)。この塩橋として、高濃度KCl溶液その発明以降、1世紀にわたって広く使用されてきた。塩橋に高濃度KClが使用される理由は、

- (1)水溶液中での $K^+$ と $Cl^-$ の移動度が等しいため、 $K^+$ と $Cl^-$ の移動による拡散電位が小さいこと。
- (2)KCl濃度が高いために $K^+$ と $Cl^-$ の移動が液間電位差を支配し、他のイオン種の液間電位への寄与を小さくするためである。

しかしながら、KCl塩橋による液間電位差の除去は、必ずしも万能ではない。Table 1は、希薄水溶液とKCl塩橋間の液間電位差の推定値を示したものである<sup>[3]</sup>。電解質溶液の濃度が低下するとともに、液間電位差が大きくなることが分かる。濃度が10  $\mu$ M以下では、液間電位差が6 mV程度に達するが、これはpHにして0.1に相当する。しかも、実際には液間電位差は時間的に変動し、安定し

ない。したがって、KCl塩橋の働きは、低イオン強度試料のpHを $\pm 0.1$  pH以上の精度で測定するためには、十分ではない。また、KCl塩橋を用いたpH複合電極の実用的な面においても、液絡部の目詰まりや、内部液の補充が必要などの問題がある。雨水や河川水、純水やボイラー水の正確なpH測定を阻害する最大の要因が、KCl塩橋のこのような動作であることは、pH計測や環境計測に関わる研究者、技術者の間ではよく知られている。

## イオン液体塩橋

### イオン液体塩橋の原理

垣内は、KClの代わりに疎水性のカチオンとアニオンからなる適度に疎水性のイオン液体を用いた塩橋(イオン液体塩橋)を提案した<sup>[4]</sup>。疎水性イオン液体と水相が接触すると、2相に分離するが、イオン液体を構成するイオンは、水相に僅かに溶け出す。水も幾分かイオン液体相に溶解してくる。2相が分配平衡の状態にあるときは、水相とイオン液体相の間に分配平衡が成立し、界面には分配電位差が生じている。水相に含まれているイオンが親水性であれば、水相とイオン液体相の間の界面電位差 $\Delta\phi$ は、イオン液体構成イオンの分配で決まる。以下のように、二つの水相の間にイオン液体を挿入すると、イオン液体の右側と左側の界面での $\Delta\phi$ は、値が(ほぼ)同じで符号が逆であるから相殺されて、結果として水相1と2の間の液間電位差は(ほぼ)ゼロになる<sup>[5]</sup>。

#### 水相1 | 塩橋 | 水相2

これが、イオン液体を塩橋に用いることができる理由である。

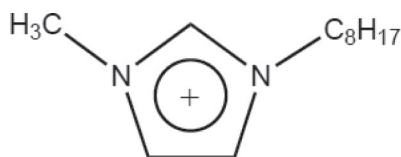
### イオン液体塩橋の特長

イオン液体塩橋では、水相側のイオン濃度が低くなればなるほど、水相側のイオンのイオン液体相への移動が少なくなるため、水相側のイオンの妨害影響が抑制される。したがって、イオン液体塩橋は、希薄水溶液の測定に適している。イオン液体塩橋には、水への溶解度が数百 $\mu$ Mから数mM程度のものが適している。イオン液体の溶解度が限られているので、試料

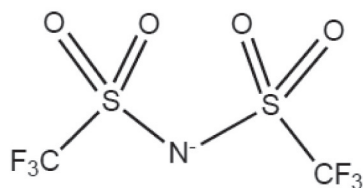
Table 1 Liquid junction potentials between dilute solutions and a saturated KCl solution at 25 °C in millivolts.

Molarity	Equimolar Na acetate + acetic acid	Potassium hydrogen phthalate	Sodium acetate	HCl	KOH	KCl
10 <sup>-2</sup>	3.20	3.49	3.23	2.85	1.92	2.78
10 <sup>-3</sup>	4.15	4.06	4.21	3.97	3.22	3.93
10 <sup>-4</sup>	5.00	4.87	5.27	4.77	4.48	5.02
10 <sup>-5</sup>	5.80	5.78	6.29	5.69	5.75	6.10
10 <sup>-6</sup>	6.72	6.71	7.23	6.70	6.88	7.07

の汚染が少ない。KCl塩橋では、低イオン強度試料への高濃度KClの流入で、試料のpH自体が変化してしまう。血液や生体試料では、KClの流出によってタンパク質成分などが変化する、などの問題があるが、イオン液体塩橋にはそのような問題は生じない。イオン液体塩橋の原理や特徴についての詳細は、垣内の塩橋に関する総説<sup>[6]</sup>に詳しく記述されているのでそちらを参照頂きたい。以下では、イオン液体塩橋の性能や、pH測定への応用を紹介する。



1-Methyl-3-octylimidazolium (C<sub>8</sub>mim<sup>+</sup>)



Bis(trifluoromethanesulfonyl) amide (C<sub>1</sub>C<sub>1</sub>N<sup>-</sup>)

Figure 1 Structure of C<sub>8</sub>mimC<sub>1</sub>C<sub>1</sub>N

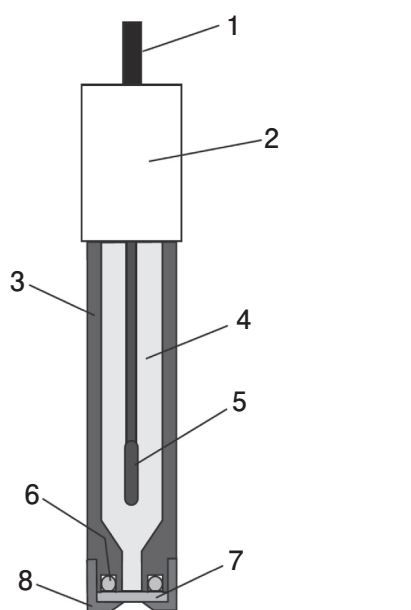


Figure 2 Schematic view of the ionic liquid-type reference electrode. 1, lead wire; 2, cap; 3, plastic tube; 4, 3.3 mol dm<sup>-3</sup> KCl aqueous solution; 5, Ag/AgCl electrode; 6, O-ring; 7, gelled ionic liquid; 8, cylindrical cap

## pH標準液中でのイオン液体塩橋の安定性

この節では、pH測定に用いられるpH標準液中でのイオン液体塩橋の安定性を示す<sup>[7]</sup>。pH標準液中でダブルジャンクション型KCl比較電極を基準として、ゲル化したイオン液体、1-methyl-3-octylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl) amide (C<sub>8</sub>mimC<sub>1</sub>C<sub>1</sub>N)を用いた比較電極の電位を測定した。Figure 1, 2にC<sub>8</sub>mimC<sub>1</sub>C<sub>1</sub>Nのカチオンとアニオンの構造とイオン液体型比較電極の構造をそれぞれ示す。電位差測定は、リン酸塩標準液、フタル酸塩標準液、クエン酸塩標準液、ホウ酸塩標準液の順に、リン酸塩からホウ酸塩までをひとつのシリーズとし、3回繰り返し測定した。Figure 3に、各標準液中でのダブルジャンクションKCl型比較電極を基準に測定したイオン液体型比較電極の電位を示す。Figure 3の各点は、測定開始から3分後の値である。フタル酸塩標準液を除いて、各標準液での電位の変動は、1 mV以内である。また、同じ標準液の3回の繰り返し測定での標準偏差は、0.4 mVであった。イオン液体塩橋の液間電位差の変動は、フタル酸塩標準液を除いてKCl塩橋と同等であることが分かる。フタル酸塩標準液では、液間電位差が4 mVほど変動している。その原因は、フタル酸塩標準液に含まれるフタル酸水素イオンが疎水性であるため、フタル酸水素イオンがイオン液体相側への移動し、イオン液体の分配平衡で決まる電位をシフトさせるためである。このようにイオン液体塩橋は、試料溶液に疎水性イオンが含まれていると、液間電位差が変動する。

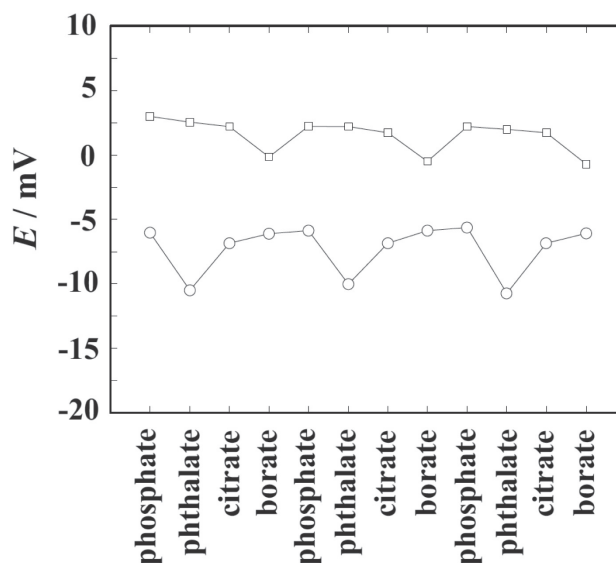


Figure 3 E of IL-type and KCl-type electrodes after 3 min for measurements of pH standard solutions. open circle, IL-type; open square, KCl-type.

これは、イオン液体塩橋の本質的な弱点である。この疎水性イオンによる変動は、完全に除去はできないが、イオン液体構成イオンの疎水性を調節することで、疎水性イオンの影響を減少できる<sup>[8]</sup>。

## イオン液体塩橋を用いた希薄溶液のpH決定

イオン液体塩橋の得意とする試料のうちのひとつが、純水、ボイラー水、雨水や河川水などの低イオン強度試料である。イオン液体塩橋を実装したガラス複合電極を用いて、希薄硫酸のpHを正確にかつ短い応答時間で測定できることは、本号のp. 22でも紹介しているので、そちらを参照して頂きたい。ここでは、水素電極とイオン液体塩橋, tributyl (2-methoxyethyl)phosphonium bis (pentafluoroethanesulfonyl)amide (TBMOEPC<sub>2</sub>C<sub>2</sub>N) 塩橋, からなる電気化学セル(Figure 4)で、イオン液体塩橋の正確さを示した報告を紹介する<sup>[9]</sup>。Table 2は、Figure 4の電気化学セルを用いて20-200 μmol dm<sup>-3</sup>硫酸溶液のpHを測定した結果である。Table 2中のpH<sub>ex</sub>が測定値で、pH<sub>cal</sub>が計算値である。20-200 μmol dm<sup>-3</sup>の濃度範囲で測定値と計算値の差が0.01 pH以内であった。Metcalfは、KCl塩橋型ガラス複合電極を用いた50 μmol dm<sup>-3</sup>硫酸のpHの測定値と計算値との差が0.06 pHと報告している<sup>[10]</sup>。このように、イオン液体塩橋は、KCl塩橋よりも正確に低イオン強度試料を測定できる。この結果は地球化学や環境科学だけでなく産業にも新たな展開を招くと予想される。

## イオン液体塩橋を用いた生理学的溶液のpH決定

血液や血漿の正確なpH測定は、臨床診断において重要不可欠である。KCl塩橋型ガラス複合電極を用いた血漿のようなイオン強度、 $I=0.16 \text{ mol kg}^{-1}$ 、の等張食塩水溶媒のpH測定において、KCl塩橋と等張食塩水溶媒間の液間電位差は、0.03–0.05 pHに達する誤差を生む<sup>[11]</sup>。臨床化学者や生物学者は、血液や体液のpH測定に対して、体液と適合性のあるイオン強度、 $I=0.16 \text{ mol kg}^{-1}$ の参照標準液を用いてきた。イオン液体塩橋は、等張食塩水溶媒との液間電

位差を抑制し、また試料への汚染が少ないため、血液や体液のpH測定に有用であると期待される。

本稿では、イオン液体塩橋を用いて、生理学的な溶液のpH測定のためのイオン強度、 $I=0.16 \text{ mol kg}^{-1}$ 、の参照標準液のpH測定を紹介する。TBMOEPC<sub>2</sub>C<sub>2</sub>Nのイオン液体塩橋と水素電極から成る電気化学セルを用いて、参照標準液のpHを測定した結果をTable 3に示す<sup>[8]</sup>。

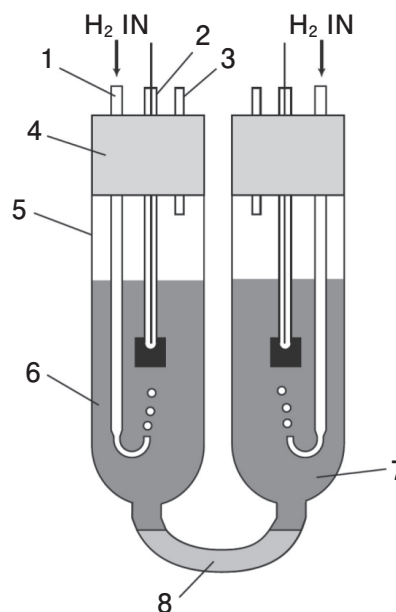


Figure 4 Illustration of the electrochemical cell using a ILSB sandwiched by two hydrogen electrodes. 1: glass tube for introducing hydrogen gas; 2: hydrogen electrode; 3: glass tube for exhausting hydrogen gas; 4: silicon rubber stopper; 5: U-type glass cell; 6: 500 μmol dm<sup>-3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 7: x μmol dm<sup>-3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 8: TBMOEPC<sub>2</sub>C<sub>2</sub>N

Table 2 The experimental and calculated pH value of 20-200 μmol dm<sup>-3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Molarity of H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / μmol dm <sup>-3</sup>	Molarity of H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / μmol kg <sup>-1</sup>	$m_{\text{H}^+}$ / μmol kg <sup>-1</sup>	$\gamma_{\text{H}^+}$	pH <sub>cal</sub>	Mean pH <sub>ex</sub> ± 95% confidence interval	pH <sub>ex</sub> -pH <sub>cel</sub>
20	20.06	40.04	0.9910	4.401	4.410 ± 0.021	0.009
50	50.15	99.85	0.9860	4.007	4.008 ± 0.018	0.001
100	100.30	198.87	0.9804	3.710	3.713 ± 0.026	0.003
150	150.45	297.12	0.9762	3.538	3.543 ± 0.020	0.005
200	200.59	394.67	0.9727	3.416	3.421 ± 0.029	0.005

Table 3 Experimental pH values obtained by use of ILSB and pH values by use of a Harned cell or KCISB at reference buffer solutions studied at 37 °C.

buffer solution	pH <sub>Harned</sub>	pH <sub>KCISB</sub>	Mean pH <sub>ex</sub> ± 95% confidence interval	pH <sub>KCISB</sub> -pH <sub>Harned</sub>	pH <sub>ex</sub> -pH <sub>Harned</sub>
1:3.5 phosphate	7.297	7.267	7.282 ± 0.012	-0.030	-0.015
1:3 Tris	7.427	7.381	7.395 ± 0.015	-0.046	-0.032
1:2 HEPES	7.661	7.631	7.613 ± 0.008	-0.030	-0.048
1:2 TES	7.535	7.503	7.484 ± 0.017	-0.032	-0.051

Table 3中の参照標準液の組成は、次の通りである。1 : 3.5phosphate :  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ (0.005217),  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ (0.018258),  $\text{NaCl}$ (0.1); 1 : 3 Tris : Tris-HCl(0.05), Tris(0.01667),  $\text{NaCl}$ (0.11); 1 : 2 HEPES : HEPES(0.02), NaHEPES(0.04),  $\text{NaCl}$ (0.12); 1 : 2 TES : TES(0.02), NaTES(0.04),  $\text{NaCl}$ (0.12). 括弧内の数字は、質量モル濃度  $\text{mol kg}^{-1}$ を表す。実験方法の詳細は、著者の博士論文を参照頂きたい<sup>[8]</sup>。Table 3の $\text{pH}_{\text{Harned}}$ ,  $\text{pH}_{\text{KClSB}}$ ,  $\text{pH}_{\text{ex}}$ は、それぞれHarnedセル, KCl塩橋, イオン液体塩橋を用いて得られたpH値である。Harnedセルは、塩橋のない電気化学セルであり、Harnedセルを用いて得られたpH値が液間電位を含まない値として、ここでは真値に最も近い値と考える。Table 3を見ると、1 : 3.5 phosphateと1 : 3 Trisでは、イオン液体塩橋がKCl塩橋よりもHarnedセルで得られた値に近い。しかし、1 : 2 HEPES, 1 : 2 TESでは、イオン液体塩橋の方が、KCl塩橋よりHarnedセルの値から偏倚している。これは、 $\text{HEPES}^-$ や $\text{TES}^-$ がイオン液体側に移動するためと考えられる。これらの影響を低減するには、イオン液体構成イオンの疎水性や溶解度を調節する必要がある。

## おわりに

pH計測において、KCl塩橋ではうまく測定できなかった試料を、イオン液体塩橋を用いることで、実用的に満足できる精度で測定可能となった。また、本稿では取り扱わなかったが、イオン液体ゲルを $\text{Ag}|\text{AgCl}$ 電極に直接コートすることで比較電極の小型化も可能である。イオン液体の最適化と、電極の小型化を推進し、イオン液体型電極のバリエーションを増やすことで、液体計測の多様なニーズにお応えできれば幸いである。

## 謝辞

本研究は、科学技術振興機構(JST)先端計測分析技術・機器開発プログラムの一環として京都大学と共同して行われました。本研究に際し、終始懇切丁寧なご指導を賜りました、京都大学大学院 工学研究科 名誉教授 垣内隆先生に深く感謝申し上げます。

## 参考文献

- [1] Tower, O. F.; *Z. phys. Chem.*, **1896**, *20*, 198-206.
- [2] Haber, F.; Klemensiewicz, Z. *Z. phys. Chem.* **1909**, *67*, 385.
- [3] Picknett, R.G. *Trans. Faraday Soc.* **1968**, *64*, 1059-1069.
- [4] Kakiuchi, T.; Yoshimatsu, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2006**, *79*, 1017-1024.
- [5] Kakiuchi, T. *Transactions of The Research Institute of Oceanography*, **2012**, *25*, 24-29
- [6] Kakiuchi, T. *J. Solid State Electrochem.* **2011**, *15*, 1661-1671
- [7] Shibata, M.; Yamanuki, Y.; Iwamoto, Y.; Nomura, S.; Sakaida, H.; Kakiuchi, T.; *Anal. Sci.*, **2010**, *26*, 1203-1206.
- [8] Shibata, M. Ph. D. Thesis, University of Kyoto, 2012
- [9] Shibata, M.; Sakaida, H.; Kakiuchi, T.; *Anal. Chem.*, **2011**, *83*, 164-168.
- [10] Metcalf, R. C. *Analyst* **1987**, *112*, 1573-1577.
- [11] Bates, R. G.; Vega, C. A.; D. R. White, *J. Anal. Chem.* **1978**, *50*, 1295-1300.



## 芝田 学

Manabu SHIBATA

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)