

実験 C (QCM 法による銀イオンの定量)

共同実験者:藤田悠介, 古川絢深

1. 目的

微量の質量変化を測定することのできる水晶振動子の共振周波数が、電極上に付着した物質の質量に比例して変化することを確認し、その感度を求める。また水晶振動子マイクロバランス(QCM)法により溶液中の銀イオン濃度の定量を行う。

2. 操作

- ① 硝酸銀を 0.0422 g 秤量し, 25 ml メスフラスコにおいて 0.1 M NaNO₃ 水溶液で溶解した。
- ② 各グループに別れ, それぞれが 10 ml メスフラスコで試料を調整した。
- ③ 各グループが調製した試薬を右の設定で EQCM 測定した。
- ④ 電解開始時と終了時の電気量及び周波数の変化量を記録した後, 濃度未知の試料 X 及び Y に対しても同様に EQCM 測定し, 測定結果を記録した。
- ⑤ 濃度既知の試料 No.1-4 の $M-\Delta F$ の関係を示した検量線を作成し(図 3.1.), 濃度未知の試料 Y について濃度を求めた。

① 自然電位設定		初期電位	REST	サンプリング間隔	1 s
② モードをクロノクーロメトリとする。					
③ 周波数を安定させる		初期電位	REST	初期電位保持時間	5 s
	第1設定電位	+0.5 V		第1電位保持時間	15 s
	第2設定電位	+0.5 V		第2電位保持時間	5 min
	サンプリング間隔	1 s			
④ 還元測定		初期電位	+0.5 V	初期電位保持時間	5 s
	第1設定電位	+0.5 V		第1電位保持時間	15 s
	第2設定電位	-0.5 V		第2電位保持時間	1 min
	サンプリング間隔	1 s			
⑤ 酸化測定		初期電位	REST	初期電位保持時間	5 s
	第1設定電位	REST		第1電位保持時間	15 s
	第2設定電位	+0.5 V		第2電位保持時間	5 min
	サンプリング間隔	1 s			

注: ここで, 設定電位はすべて Ag wire に対する値である。

3. 結果

3.1. 濃度 M と振動数の変化量 ΔF の関係

表 3.1.のように測定されたものを, 図 3.1.に検量線として示した。これを用いて未知試料の濃度を求め, 表 3.1.に示す。

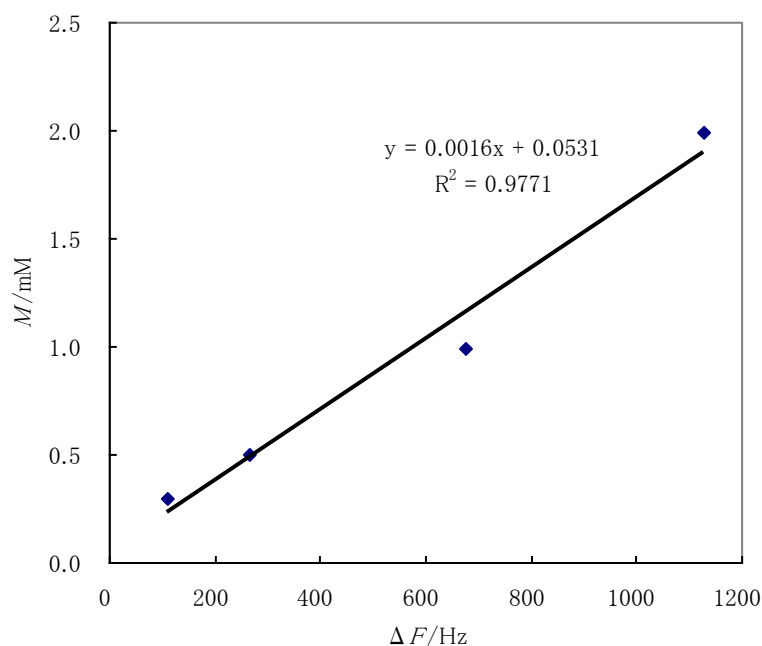


図3.1. $M-\Delta F$ の関係

表 3.1. 測定結果

No.	濃度	周波数変化量	電気量変化量
	M/mM	$\Delta F/\text{Hz}$	$\Delta Q/\text{mC}$
1	0.298	110.0	3.112
2	0.497	266.3	4.745
3	0.994	676.1	8.859
4	1.99	1129.5	14.99
未知 B	0.747	425.1	7.481

3.3. Δm_{Elec} と Δm_{QCM}

測定結果から、 Δm_{Elec} と Δm_{QCM} の値を以下のように算出した。

3.3.1. Δm_{Elec}

$$\Delta m_{\text{Elec}} = \frac{\Delta Q}{F} \times G / A$$

ΔQ :電気量変化量, A_g 原子量: $G=107.87/\text{g mol}^{-1}$ 電極面積: $A=1.45/\text{cm}^2$

3.3.1. Δm_{QCM}

Sauerbrey の式より,

$$\Delta F = \frac{F^2 (\Delta m_{\text{QCM}} A)}{NA\rho}$$

$$\therefore \Delta m_{\text{QCM}} = \frac{N\rho \Delta F}{F^2}$$

基本周波数: $F=6/\text{MHz}$, 電極面積: $A=0.28/\text{cm}^2$, 振動数定数: $N=167/\text{kHz cm}$, 水晶の密度: $\rho=2.65/\text{g cm}^{-3}$

表 3.2. Δm_{Elec} と Δm_{QCM}

No.	質量変化量 $\Delta m / \mu\text{g}$	
	Δm_{Elec}	Δm_{QCM}
1	3.479	0.379
2	5.305	0.917
3	9.904	2.327
4	16.75	3.89
未知 B	8.364	1.463

比較用に, 表 3.3. に単位面積当たりの Δm を算出しておく.

表 3.3. Δm_{Elec} と Δm_{QCM} の単位質量変化量とその誤差

No.	単位質量変化量 $\Delta m / \mu\text{g cm}^{-2}$		誤差	
	Δm_{Elec}	Δm_{QCM}	絶対 / μg	相対 / %
1	2.40	1.35	1.05	77.4
2	3.66	3.37	0.385	11.8
3	6.83	8.31	-1.48	-17.8
4	11.6	13.9	-2.34	-16.8
未知 B	5.77	5.23	0.542	10.4

3.2. 単位反応銀量と実測質量感度, 未知試料の析出銀量

表 3.3. 中の Δm_{Elec} から以下の値を算出した.

表 3.4. 単位反応銀量と実測質量感度

No.	単位反応銀量 /nmol cm^{-2}	実測質量感度 /ng $\text{Hz}^{-1} \text{cm}^{-2}$
	1	22.2
2	3.4.9	13.7
3	63.4.	10.1
4	107	10.2
未知 B	53.5	13.6

表 3.4. の資料 No.1-4 の実測質量感度の平均値を用いて未知試料の析出銀量を求めた.

表 3.5. 未知試料の析出銀量

No.	実測質量感度	析出銀量
	平均	/ μg
未知 B	14.0	8.61

4. 考察

単位面積あたりの質量変化量 Δm は理論値と実測値で異なる値をとっていた。表 3.3. にその値と誤差を示し、図 4.1. にグラフとして示す。

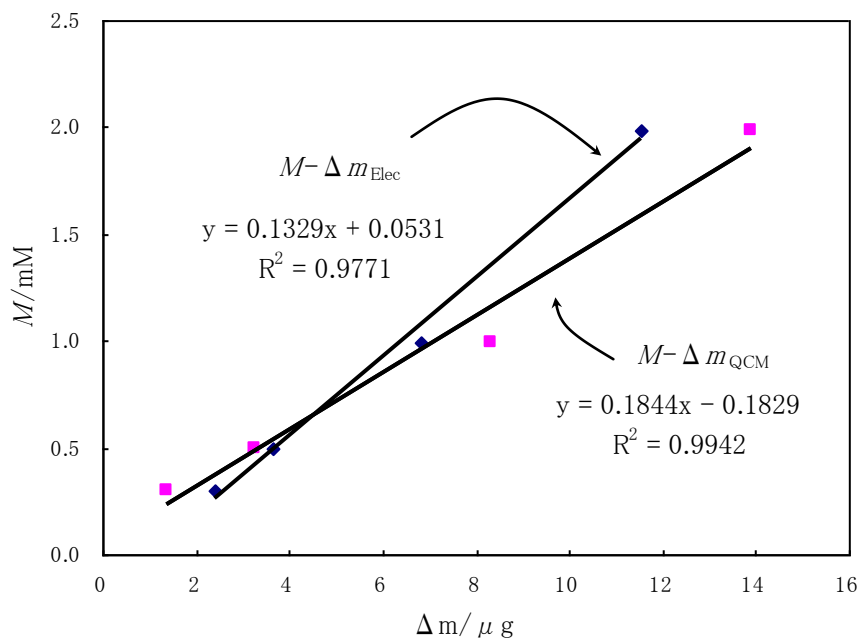


図4.1. $M-\Delta m$ の関係

4.1. 図 4.1. の直線性

相関係数 R^2 が 1 に近い値をとっていることから、直線性は高いと考えられる。しかし、直線に完全に乗っているわけではなかった。したがって、以下から直線性について考察する。

図 4.2. を見て欲しい。このグラフは、図 4.1. を濃度の低い 3 点のみでプロットしグラフ化したものである。明らかに相関係数が良くなっていることが分かり、直線性は濃度が低い測定時の精度の方が良いと分かる。

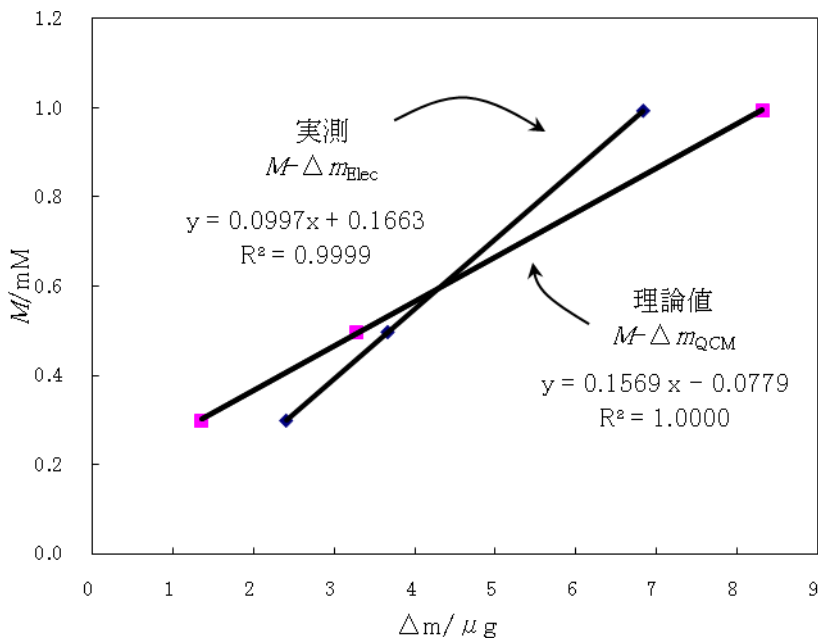


図4.2. $M-\Delta m$ の関係

この原因について、以下の点が考えられる。

1. 析出量の増加による精度の低下
2. 電極面への気泡の付着
3. 共洗い時の誤差

水晶板が液体に対して水平方向へ振動するため液体との間に剪断応力を生じ、周波数は電極表面の粘性や密度に依存する。

$$\Delta F = \frac{-F^3}{2\pi\sqrt{\rho_L\eta_L\rho_Q\eta_Q}}$$

ρ_L : 溶液の密度, η_L : 溶液の粘度, ρ_Q : 水晶の密度, η_Q : 水晶の弾性率

この式から、溶液の粘性や密度が上がるのに比例して、周波数は減少する^[2.1.]と分かる。

また、周波数は温度変化に鋭敏な反応を示すため、今回のように恒温条件下でない場合、その影響が考えられる。しかし、温度変化は濃度の高いときの誤差に直接的な関わりは無いため、この現象による誤差は後述する。

1. について、析出量が増加すると、振動子は電極に接する液体も引きずって振動するため、電極付近の溶液の密度や粘度が上昇すると振動数が下がる。他にも、電極表面の親媒性が上がると周波数が低下し、電極表面が粗くなり周波数が低下する^[1.1.]。また、得られる質量変化は電極面内の平均値であり、実際には中心部ほど感度が高い。したがって、析出量が多くなると、この影響を低析出量時より比較的受けるようになる^[1.1.]。

この現象(濃度の上昇により周波数が低下していること)は、図 3.1.から非常に良く分かる。

2. 一般に、電極面に気泡が付着すると周波数は下がる^[1.1.]。これは、銀の付着できる表面が減少し、他の部分へ銀が析出することにより密度が上昇し、周波数の上昇につながることに起因する。

3. について、測定は、次の濃度の測定に移るときに毎回行った。しかし、その試料溶液間の濃度差は次第に上昇している。大体の濃度で表すと、初めから、0.3, 0.5, 1.0, 2.0 mM のように測定したため、次第に濃度差が開いていることが分かる。したがって、特に濃度差の大きい 4 回目の測定時に誤差が大きく出たのは、共洗いが不十分だったとも考えられる。

4.2. Δm_{Elec} と Δm_{QCM} の誤差

表 3.3.に、 Δm_{Elec} と Δm_{QCM} の単位面積あたりの質量変化量とその誤差を示した。

ここで、 Δm_{Elec} とでは算出方法が異なっている。つまり、3.3. 結果中の Δm_{Elec} と Δm_{QCM} の導出の式より、それぞれ ΔQ , ΔF に依存していることが分かる。

4.2.1. $\Delta m_{\text{Elec}} \propto \Delta Q$

Δm_{Elec} が ΔQ によって誤差が生じるならば、電極付近で Ag^+ と競合する還元体の副反応が同時に起こっていると考えられる。この系の中には Ag の他に NO_3^- , H_2O が存在しているが、還元反応を起こすような化学種は存在しない。したがって、 ΔQ による誤差は考えにくい。

4.2.2. $\Delta m_{\text{QCM}} \propto \Delta F$

Δm_{QCM} は ΔF に依存している。周波数は、前述したとおり周囲の環境の変化を受けやすい。実際の実験では周波数は温度に依存するため、セルは恒温にしなければならないなど、慎重に実験を行う必要があるため^[1,2.]、周波数の変化は、考察 4.1. 中の 1. と 2. に以下の 3. を付け加えたものとなる。

1. 析出量の増加による精度の低下
2. 電極面への気泡の付着
3. 温度変化

の影響により、 Δm_{QCM} は理論から外れていく。

4.2.3. 表 3.3. の No.1 における Δm の誤差について

表 3.3. の Δm の誤差は、特に No.1 における誤差が著しく大きいことがわかる。今回は、実験条件が整っていなかったため、銀が少量しか析出していないときほど、得られる周波数変化量 ΔF は小さいものである。結果 3.2.1. 式より、 Δm_{QCM} は ΔF によって記述されるため、誤差がとくに大きくなったと考えられる。

4.3. 測定中の振動数のばらつき

測定時に、機器の振動数表示を見続けていると、いつまでも一定値とならず、常に微小だが周波数が変化していることが観察された。これは、銀イオンの析出は平衡反応であることに由来している。銀が電極表面に析出したとしても、他の沈殿しようとするイオンと常に入れ替わりながら反応は進行していく。したがって、一定値は示しにくいのである。

また、周囲の環境の変化に鋭敏であるため、温度変化による影響や人の歩く振動などにも影響されている。

7. 参考文献

[1.] 電気化学測定マニュアル

2002, 初版, 電気化学会 著, 丸善

[1.1.] p 39, [1.2.] p 37

[2.] 電気化学

2007, 初版, 渡辺正ら 著, 電気化学会

p 113-115

・全体を通して参考にしたもの

[A.] 先端分析化学

1994, 初版, 鈴木信夫 著, 電気化学協会

p 383.4.85

[B.] 電気化学測定マニュアル

2002, 初版, 電気化学会 著, 丸善

[1.1.] p 39, [1.2.] p 37