

実験 G (液膜型イオン選択電極の作成と陰イオンの定量)

共同実験者：藤田悠介，古川絢深

1. 目的

陰イオン交換体の一つである塩化トリドデシルメチルアンモニウム(TDDMACl)をキャリアーとする液膜型イオン選択電極を作成し、三種類の陰イオン(F^- , Cl^- , Br^-)に対する応答挙動を調べるとともに、実試料中の塩化物イオンの定量に適用する。

2. 操作と観察

[I] 感応膜の調製

- ① TDDMACl, PVC, DOS を表1のように秤量した。

表1 試料の質量

試料名	質量/mg
TDDMACl	2.4
PVC	64.8
DOS	138.1

- ② TDDMACl は、極めて量が少なかったので 0.5 mL の THF により DOS の入っているビーカーへ流し込み、PVC を加え、さらに THF を 2.5 mL 加え攪拌した。
 ③ この溶液を小型シャーレへ移し、加熱を開始した。

[II] 標準溶液の調製

- ① KF, KCl, KBr を秤量し、表 2 にまとめた。

表 2 標準溶液のまとめ

試料名	質量/g	分子量 ¹⁾ /g mol ⁻¹	物質量/mmol
KF	0.31	58.10	5.3
KCl	0.37	74.55	5.0
KBr	0.58	119.01	4.9

1) 今回用いた試料容器に記載してあった分子量を用いている。

- ② 蒸留水を用いて KF を 50 mL とし、この溶液の濃度を $C_{F^-,-1}$ と呼ぶこととした。
 ③ ディスペンサーピペットを用い 5 mL 取り 50 mL に希釈した。同様に、この溶液の濃度を $C_{F^-,-2}$ とする。以下同様に希釈し、 $C_{F^-,-3}$, $C_{F^-,-4}$ の溶液を作成した。
 ④ Cl^- , Br^- についても同様に $C_{i^-,-1} \sim C_{i^-,-4}$ ($i = Cl^-, Br^-$) の溶液を作成した。この溶液について表 3 にまとめる。

表 3 標準溶液のまとめ

n	log $C_{i,n}^{2)}$		
	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻
-1	-1.0	-1.0	-1.0
-2	-2.0	-2.0	-2.0
-3	-3.0	-3.0	-3.0
-4	-4.0	-4.0	-4.0

2) $C_{i,n}/\text{mol dm}^{-3}$ である。

[III] 実試料の調整

① 以下を 100 mL に希釈した。

- ・醤油 1 mL
- ・味ポン 1 mL

[IV] 電極の調整

- ① [I]の感応膜をホットプレート上で32分加熱しTHFを揮発させた。すると、シンナー系のTHFの臭いが失われていたので、加熱をやめた。
- ② ピンセットを用いて感応膜をシャーレから外し、アクリル板の上に置き、加熱したコルクボーラーを用いて丸く切断し、ガラス板の上に置いた。
- ③ PVC製筒の断面にガラス棒で接着剤(PVCをTHFに溶解させたもの)を用いて感応膜と接着させた。
- ④ ドライヤーを用いてTHFを揮発させ、PVC製筒の小さい穴を塞ぎ、筒の反対の穴を軽く押し、膜が外側に膨らみ持続することを確認した。

[V] 電位差測定

- ① [IV]の電極と参照電極をセットし、蒸留水により2回コンディショニングを行った。
- ② 3. 結果の表 4⁴⁾に示す順で各溶液の測定を行った。

4) サイズの都合上、本書後部に添付した。

3. 結果

3.1. 各イオンについて電位と濃度の関係

表 4 における各試料の 5 分後の電位 E_i と $\log C_i$ の関係をグラフとして図 1⁴⁾ に示す。
さらに、その検量線を最小二乗法により一次式で表すと、

・F⁻の検量線 (n=-1, -4 は除く)

$$E_{F^-} = 142 - 43.8 \log C_{F^-} \quad (1)$$

・Cl⁻の検量線 (n=-4 は除く)

$$E_{Cl^-} = 38.8 - 52.7 \log C_{Cl^-}, R^2 = 0.9999 \quad (2)$$

・Br⁻の検量線 (n=-4 は除く)

$$E_{Br^-} = -28.1 - 50.8 \log C_{Br^-}, R^2 = 0.9999 \quad (3)$$

となる。

3.2. 試料原液中の塩化物イオン濃度

式(2)と、表4の値から試料原液中の塩化物イオン濃度 M を求め、表5に記す。

表5 試料原液中 1 dm³あたりに含まれる物質量 M と質量 G

試料名	M/mol dm ⁻³	G/g dm ⁻³
醤油	3.70	131
味ポン	2.17	77

3.3. 塩化物イオンに対するフッ化物及び臭化物イオンの選択係数

25 °Cにおいて、

$$\log K_{ij} = (E_i - E_j) / 0.05915^{[1.1]} \quad (4)$$

式(4)より、10⁻¹ M 時の選択定数を求めると、

表6 塩化物イオンに対するフッ化物及び臭化物イオンの選択係数

測定イオン i	妨害イオン j	K _{ij}
Cl ⁻	F ⁻	10 ^{-1.6}
Cl ⁻	Br ⁻	10 ^{1.2}

である。

4. 考察

4.1. 低濃度から各試料を測定する理由

液膜型イオン選択電極の膜電位とは、試料溶液からのイオンの膜透過に基づく拡散電位、膜境界付近の相境界電位が含まれている^[2.1]。したがって、測定を進めるにつれ、内部液の濃度は変化してしまうこととなる。このため、試料溶液濃度が内部液よりも十分大きい場合、物質拡散は比較的大きくなり内部液の試料濃度を増加させる。

したがって、低濃度から測定させ、可能ならば毎回コンディショニング^[3.1]することが望ましい。

4.2. 電位差滴定法の精度

今回の実験では、時間の都合上、正確に膜電位の測定が行えず、表4に示したようにほとんどの測定値が安定していなかった。そこで、電位が数 mV ずれた場合の醤油の Cl⁻ のモル濃度及び質量濃度を比較する。

表7 醤油の測定値が 1 mV ずれた場合の M 及び G

試料名	ΔE/mV	M/mol dm ⁻³	G/g dm ⁻³
醤油	0	3.70	131
	-1	3.87	137
	-2	4.04	143
	-3	4.22	150
	-4	4.41	157
	-5	4.61	164

表 8 醤油の測定値が 1 mV ずれた場合の M 及び G の誤差

試料名	$\Delta E/mV$	絶対誤差		相対誤差	
		$\Delta M/mol\ dm^{-3}$	$\Delta G/g\ dm^{-3}$	$\Delta M/M_0$	$\Delta G/G_0$
醤油	0	0.00	0	0.0	0.0
	-1	-0.17	-6	-0.04	-0.04
	-2	-0.34	-12	-0.09	-0.09
	-3	-0.52	-18	-0.14	-0.14
	-4	-0.71	-25	-0.19	-0.19
	-5	-0.91	-32	-0.24	-0.24

表 8 の絶対誤差より, 1 mV ずれるだけでも, 測定結果の有効数字まで十分届く誤差が発生することがわかる。よって, 表 4 のように測定電位に揺らぎがあるとき, 電位差滴定法の測定結果は十分信頼できるものとはいえない。

4.3. イオン半径の大きいイオンほど強く応答する現象について

ホフマイスター系列は, 電解質と水の相互作用が関与する多くの現象において, イオンの種類による影響は大体一定の順序が認められ, この系列は結局各イオンの水和の程度を表し^[4.1],



となる。

図 1 より, $\log C_i = -4 \sim -1$ のときの E_i の大小関係や, 表 6 に示すそれぞれの選択係数が, Br^- にとって他のフッ化物及び塩化物イオンが共存しても完全に無視できる値であることから, $Br^- > Cl^- > F^-$ の順に強く応答していることがわかる。これは, ホフマイスター系列の逆の傾向が見られている。

本実験では, 膜中でのアンモニウムイオンと陰イオンとの間の静電的相互作用を利用しているが, この系列から溶質の電子密度の大きく原子半径の小さいものほど水和されていることが分かります^[5.2], 特に, 陽イオンと異なり, イオンの認識に用いられる一般的なキャリアーとの相互作用が, 陰イオンの場合には陽イオンの場合ほど強くないため, 膜相への輸送に伴う脱水和の不利が生じた^[6.1]。このためにホフマイスター系列に従ったと考えられる。

4.4. 静電的相互作用以外の駆動力を採用し, ホフマイスター系列とは異なる選択性を持つ液膜型陰イオン選択電極の例と, そのキャリアーの構造と対象イオン間の相互作用の解説

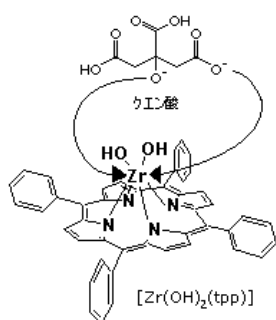


図 2 クエン酸の $[Zr(OH)_2(tpp)]$ への配位結合

ジルコニウム(IV)-ポルフィリン錯体のうち, 陽イオン性二量体は通常陰イオンに対してイオン交換による応答を示すのに対して, 中性単量体は配位子交換反応による応答を示す。特に, 水酸化物に置換されたキャリアーはクエン酸に対して高い選択性を示す。静電的相互作用以外の駆動力として, 図 2 に示すように中心金属と配位結合することによりホフマイスター系列とは異なる選択性を持たせることができる^[6.2]。

キャリアーの構造として, 図 2 の様にポルフィリン中心金属 Zr は, 立体的に対象イオンであるクエン酸のほうへ少し浮き上がっている。

4.5. F⁻の検量線について

10⁻¹M の測定値が、Nernst 応答限界(4.6.参照)以上の濃度であるのに Nernst 応答から外れ、また、表 4 に示すように 5 分間の電位測定でかなり変化があったので、測定を 2 度行った。2 度目は変化が安定していたものの、やはり似たような電位が観測された。したがって、10⁻¹M の測定値が Nernst 応答から外れるものとなったのは、そもそも溶液の調整の際に失敗していたのではないかと推測される。したがって、以下では Cl⁻, Br⁻の実験結果について考察する。

4.6. 実験結果と Nernst 応答

図1より、どの陰イオンにおいても、濃度 10⁻⁴の測定値では Nernst 応答から外れる傾向があった。これは、一般に、液膜活性物質を含む高分子膜型電極の PVC 膜電極の性能について、電極による違いは少々あるけれども、濃度 10⁻³~10⁻⁴以下の測定電位は Nernst 応答から外れていくからである(Nernst 応答限界)^[7.1.]。

また、Nernst 式(純溶媒法)の傾きは、測定電位/mV において、-59.19 となるはずであるが、Cl⁻, Br⁻の傾きは、それぞれ、-52.7, -50.8 とどちらも低く観測されていた。理論との差は、電極によりその電位勾配 mV/log a は変化するためであり^[7.1.]、2 つの測定結果間の差は、電位を安定させて測定できなかったため、これが生じたと考えられる。

もし F⁻の検量線の傾きが-59.19~-52.7の間に収まり、ホフマイスター系列に従うならば、4.3.と同様にイオンの水和の強度が関係していると考察できる。この場合、水和されているイオンほど理論値に近い値をとる。

5. 参考文献

[1.] テキスト

[1.1.] p G-2 式(5)

[2.] SELECTIVE ION SENSITIVE ELECTRODES

1971, G.J. Moody and J.D.R. Thomas

[2.1.] p9-10

[3.] 高純度化技術体系 第一巻 分析技術 初版

1996, 保母敏行

[3.1.] p 591

[4.] 化学大辞典

2001, 第 6 刷 東京化学同人

[4.1.] p 581

[5.] 基礎化学選書 22 コロイド化学

1986, 第一版 池田勝一

[5.1.] p 102, [5.2.] p188-9

[6.] BUNSEKI KAGAKU

2006, Vol. 55, No. 2 the Japan Society for Analytical Chemistry, Akio Yuchi

[6.1.] p 83, [6.2.] p 89-94

[7.] イオン電極と酵素電極

1981, 第 1 刷 鈴木周一

[7.1.] p20-21 (特に表 2.6)

表 4 各試料の 5 分間の測定結果

蒸留水(2回目)	0分後	1分後	2分後	3分後	4分後	5分後
	289.9	286.0	283.3	280.5	277.9	275.6

KF	0分後	1分後	2分後	3分後	4分後	5分後
10^{-4}M	299.4	292.5	286.9	281.5	277.8	274.5
10^{-3}M	278.0	277.6	277.0	276.3	275.4	273.4
10^{-2}M	229.8	229.8	229.7	229.7	229.6	229.6
$10^{-1}\text{M}^3)$	169.7	162.2	159.3	156.0	151.8	149.0
	151.7	149.9	147.9	145.9	144.2	144.2

3) 1度目の測定でかなり電位の変動が見られたので、もう一度測定を行った。グラフには、2回目のデータを用いている。

KCl	0分後	1分後	2分後	3分後	4分後	5分後
10^{-4}M	237.6	237.9	237.7	237.4	236.9	236.7
10^{-3}M	194.2	195.1	195.4	195.8	196.1	196.5
10^{-2}M	143.2	143.8	144.1	144.3	144.5	144.7
10^{-1}M	89.9	90.4	90.6	90.9	91.0	91.2

実試料(100倍希釈)	0分後	1分後	2分後	3分後	4分後	5分後
醤油	117.0	116.3	115.5	115.0	114.6	114.2
味ポン	130.1	128.3	127.6	126.8	126.6	126.4

KBr	0分後	1分後	2分後	3分後	4分後	5分後
10^{-4}M	163.9	165.5	167.4	168.6	169.8	170.9
10^{-3}M	121.5	122.3	122.8	123.8	124.3	124.6
10^{-2}M	73.1	72.9	72.9	72.9	73.0	73.0
10^{-1}M	24.6	23.8	23.5	23.2	23.1	23.0

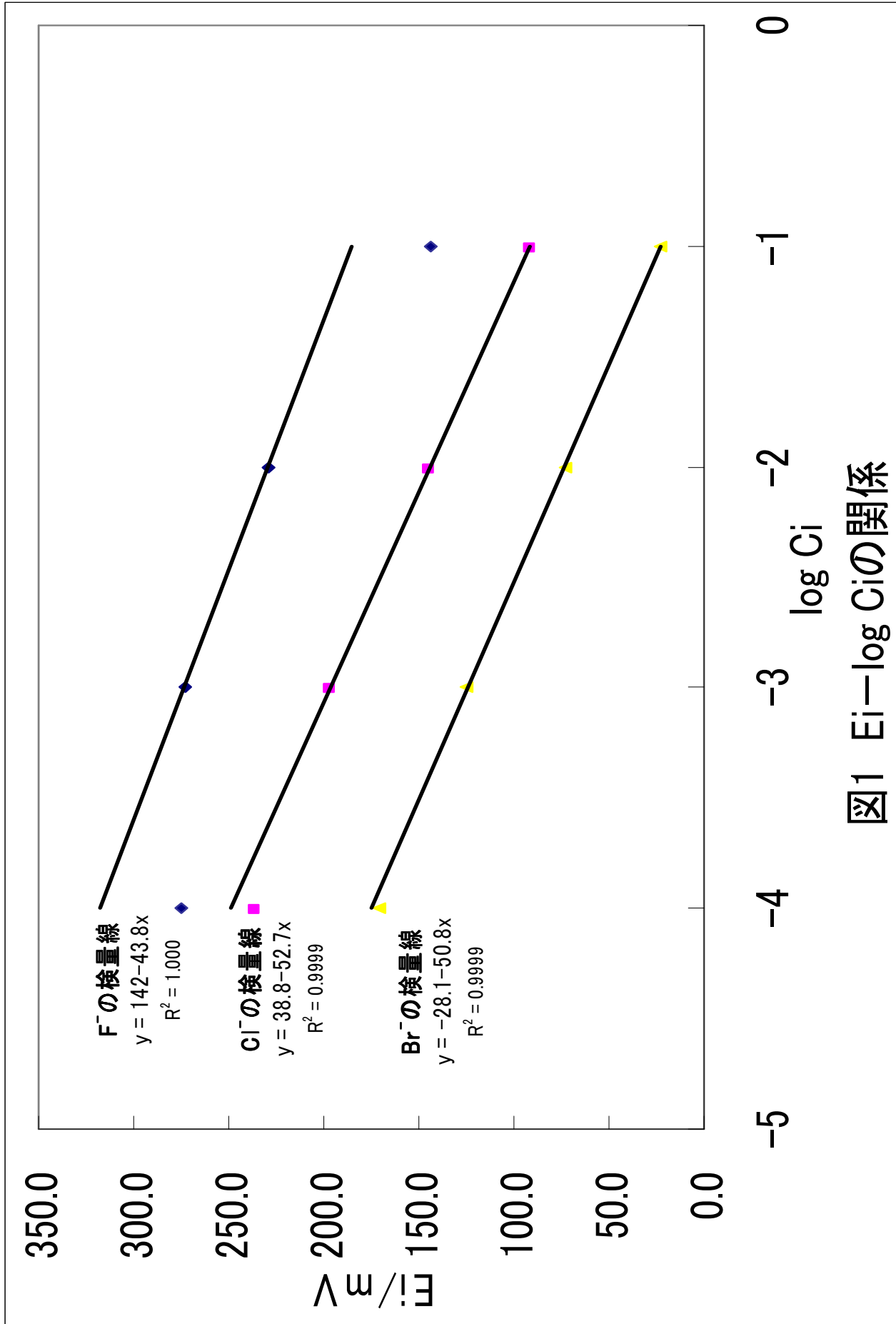


図1 $E_i - \log C_i$ の関係