

平成 30 年 6 月 26 日現在

機関番号：34506

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05552

研究課題名(和文) 濃厚電解質水溶液中のイオン活量測定のための基盤形成と海水の酸性化精密計測への応用

研究課題名(英文) Formulation of the basis for measuring ion activity in concentrated aqueous solutions and its application to high precision measurements of ocean acidification

研究代表者

垣内 隆 (Kakiiuchi, Takashi)

甲南大学・理工学部・特別研究員

研究者番号：20135552

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、模擬海水の水素イオン活量に基づくpHをイオン液体塩橋(ILSB)を用いて95%信頼区間 $\pm 0.01$ で測定できることを示した。同時に、海水中のpHaの測定のための技術的課題を明確にした。また、高イオン強度のHCl-NaCl混合水溶液のpHa測定において混合比が0.5付近でH<sup>+</sup>活量が安定化される特異的挙動の発見、参照電極電位の変動要因としてのILSBを通じた水の動的輸送の存在、ILSB装着参照電極が水やイオン液体を溶媒とする電気化学において示す作用電極の電位の標準水素電極基準への一義的関連づけ、論争による水素イオン活量の可測性の明示、当初予期していなかった成果を得た。

研究成果の概要(英文)：The purpose aimed has been achieved by showing that using an ionic liquid salt bridge (ILSB) enables the determination of pH defined in terms of the hydrogen ion activity of artificial seawater with the precision of 0.01 pH unit as 95 % confidence interval. Related technical problems to be solved for practical pH monitoring of seawater have been identified. In addition, other findings originally not intended include the stabilization of hydrogen ion in the high ionic strength HCl-NaCl mixtures, the dynamic transport of water through ILSB as a source of drifting the potential of the reference electrode, the unique correlation between the potential exhibited by the ILSB-equipped reference electrodes in water as well as ionic liquid with that of the standard hydrogen electrode, and the clarification of the nonthermodynamic measurability of pH on the basis of hydrogen ion activity through polemics.

研究分野：分析化学

キーワード：pH 海水 イオン強度 塩橋 イオン液体 イオン液体塩橋 液間電位差 参照電極

## 1. 研究開始当初の背景

pH がわれわれの生活のあらゆる面において重要であることは論を待たない。国際純正応用化学連合の2002年の勧告では、pH を水素イオン活量  $a_{H^+}$  を用いて、 $-\log_{10}(a_{H^+})$  とする定義を推奨している(以下、IUPAC 2002) [1]。しかし、単独イオン活量は熱力学的に測定出来ない量であるために、その概念的、物理化学的、分析化学的根拠は、必ずしも確かなものではない。IUPAC 2002では、pH 標準液の値付けを水素電極とAg|AgCl電極からなるいわゆる液間電位差のない電池の起電力(実測値)と塩化物イオンの活量係数を

Bates-Guggenheim 近似(非熱力学的仮定)を援用して行う。さらに、実試料では、液間電位差を飽和KCl水溶液など濃厚KCl水溶液からなる塩橋用いて最小化しそれをガラス電極と組み合わせた電池の起電力を利用する。このIUPAC2002の2段階構えのpH測定プロトコルは、試料溶液と濃厚KCl水溶液間の液間電位差が無視出来るほど小さい場合は、大きな問題はないと考えられてきた。しかし、KClの流入が試料溶液のイオン強度に影響を与える場合は、問題である。酸性雨の pH やボイラーの冷却水などイオン強度( $I$ )の低い水溶液( $I < 0.001 \text{ mol dm}^{-3}$ )の pH を正確に測定することができないのはその端的な例である。また、地球温暖化と大気中炭酸ガス濃度の増加に密接に関連して重要な海洋の pH の正確な測定は、イオン強度が高いゆえに、pH の高精度計測は困難である。従って、海水中の $a_{H^+}$  満足な精度で計測することは容易ではなかった。海洋計測では、pH の定義として、水素イオン濃度やそれに炭酸水素イオン濃度を加えた量、あるいは、水素イオンの供給源としてさらに HF 濃度を加えた量 を用いた少なくとも4種類の定義が併存してきたのは、ひとえに液間電位差の問題である。それを如何に精度良く見積もるか、あるいは実験的に最小化するか、という液間電位差、したがってまたそれを実験的

に最小化・安定化させる塩橋が pH 計測の最重要課題であった。

## 2. 研究の目的

本研究は、申請者が新しく導入したイオン液体塩橋(ILSB)をpH 測定用電気化学セルに用いることにより、高イオン強度水溶液の pH を高い精度測定を可能とする実験的・理論的基盤を確立すること、それを基に、海洋や体液など高イオン強度水溶液の正確なpH 計測法を開発すること、および、それを通して、地球環境の保全および人類の福祉に資すること、を目的として行った。

## 3. 研究の方法

Tributyl(2-methoxyethyl)phosphonium bis(pentafluoroethanesulfonyl)amide (以下、[TBMOP<sup>+</sup>][C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>S<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sup>-</sup>]と略する)を、3種類の異なる形態(A.自由IL, B.IL含浸多孔質ガラス, C.ゲル化IL膜)のILSBを備えた参照電極(以下の電池表式の、試料溶液より左側)と高イオン強度電解質溶液に浸された作用電極からなる電池

Ag | AgCl | MCl 水溶液 | ILSB | 試料溶液 | 作用電極

の電気化学的特性を調べた。ILSB の形状によって、3種の異なるタイプの参照電極を用いた。それら(以下、それぞれ A型, B型, C型とする)は、いずれも Ag | AgCl 電極が挿入された0.001~0.1 mol kg<sup>-1</sup> 程度の比較的低濃度の NaClもしくはHCl 内部水溶液を有する。

## 4. 研究成果

### (1) 自由IL塩橋付き参照電極(A型)

a) [TBMOP<sup>+</sup>][C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>S<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sup>-</sup>] をU字型のガラス管に詰めたILSB を参照電極とし、水素電極を作用電極とする電池の端子間電圧( $E_{cell}$ )測定から、Tris 緩衝液を含む模擬海水(Salinity 35‰, イオン強度 0.7225 mol kg<sup>-1</sup>)の水素イオン活量ベースの pH ( $pH_a$ ) を、95% 信頼区間  $\pm$

0.01 で測定できることを明らかにした。この  $\text{pH}_a$  を水素イオン濃度ベースの  $\text{pH}$  ( $\text{pH}_f$ ) に換算した値は、ほぼ同組成の模擬海水の  $\text{pH}_f$  の二つの文献値 [1,2] より、0.02~0.03 小さい。興味深いことに、この差はわれわれの測定値の信頼区間を超えている。

b) 上記の  $\text{pH}_a$  の文献値との差の原因として、  
a) ILSB|水溶液界面電位差が、模擬海水のようなイオン強度が高い水溶液と接するとシフトする、b)  $\text{pH}_a$  から  $\text{pH}_f$  に変換する際に必要な水素イオン活量係数  $\gamma_{\text{H}^+}$  の値の不確かさが大きい、c) 文献値が真の値からずれている、などが考えられる。濃厚電解質溶液における ILSB の振る舞いを詳細に検討するために、イオン強度  $0.4276 \text{ mol kg}^{-1}$  の HCl-NaCl 混合水溶液中における  $\gamma_{\text{H}^+}$  を調べた。HCl-NaCl 混合電解質水溶液に対する Fraenkel の Debye-Hückel Smaller-ion Shell (以下 DH-SIS) モデル[3]では、イオン強度を一定として HCl の濃度  $m_{\text{HCl}}$  (従ってまた、モル分率  $x_{\text{HCl}}$ ) を変えると、 $E_{\text{cell}} - (RT/F) \ln m_{\text{HCl}}$  は  $x_{\text{HCl}}$  の増加とともに単調に増加する。この傾向は、 $x_{\text{HCl}} < 0.3$  の領域で実験的に確認された。 $E_{\text{cell}} - (RT/F) \ln m_{\text{HCl}}$  の  $x_{\text{HCl}} = 0$  への外挿値は、NaCl を含まない水溶液の標準電位より、 $0.4276 \text{ mol/kg NaCl}$  の媒質効果は  $2.8 \text{ mV}$ 、 $\gamma_{\text{H}^+}$  にすると  $0.897$  である。

$x_{\text{HCl}}$  が 0 から増加すると、 $\gamma_{\text{H}^+}$  は徐々に大きくなる。ところが、DH-SIS の予測では  $\gamma_{\text{H}^+}$  は単調増加であるのに対して、実験値は、 $x_{\text{HCl}}$  が 0.5 付近で極小値をとり、それより  $x_{\text{HCl}}$  が増加すると  $\gamma_{\text{H}^+}$  は、ふたたび増加する。これは、今までに知られていなかった挙動である。 $x_{\text{HCl}} = 1$  における  $\gamma_{\text{H}^+}$  の値は、先に同じ ILSB を用いて HCl 水溶液の  $\gamma_{\text{H}^+}$  を求めた境田らの値 [4] 一致した。

作用電極を Ag|AgCl 電極に置き換えて測定した  $\text{Cl}^-$  の単独イオン活量は、 $x_{\text{HCl}}$  とともに単調減少した。HCl の平均活量係数  $\gamma_{\text{HCl}}$  は、0.74 から 0.77 に緩やかに単調増加した。こ

の変化は、DH-SIS の予測と一致する。また、 $m_{\text{HCl}} = 0.01 \text{ mol kg}^{-1}$  における  $\gamma_{\text{HCl}}$  の値 0.75 は、Khoo らの値 [5]、0.734 と信頼区間 ( $\pm 0.04$ ) 内で一致した。

得られた結果は、このイオン強度において  $x_{\text{HCl}}$  の全範囲にわたって、ILSB は、期待通りに働いている、すなわち IL|試料水溶液界面電位差を実験誤差内で無視出来るほど小さな値に保っていることを支持する。

c) ILSB 装着参照電極の電位安定性 (再現性) が 95% 信頼区間にして  $0.5 \text{ mV}$  以下にはならない。この原因を追求し、その一つが、U 字管内の IL への非化学量論的な水の混入とその内部液への輸送による内部液濃度の低下であることを見いだした。ILSB に用いる [TBM0EP<sup>+</sup>][C<sub>2</sub>C<sub>2</sub>N<sup>-</sup>] は、あらかじめ水と相互飽和状態にしている。この水飽和 IL 中の水の濃度は 0.5% である。

d) 非化学量論的な水の混入は自発乳化による。その詳細なメカニズムは興味深い研究課題であるが、本研究課題の枠外である。技術的には、自由 IL 塩橋を用いる測定においては、測定ごとに IL と内部液を更新するのが現実的である。

## (2) IL 含浸多孔質ガラス参照電極 (B 型)

IL を機械的に安定化させるために、多孔質ガラスに IL を含浸した塩橋を作成し、a. 水溶液、b. IL 中のポルタンメトリー用参照電極として用いた。a では、B 型を高イオン強度である  $0.01 \sim 1 \text{ M KCl}$  または NaCl を支持電解質とする試料水溶液に挿入した。b では、1) IL 構成アニオンのリチウム塩水溶液と接触する IL 中の redox を、2 相系の水相側に B 型を挿入 (b-1)、または、2) B 型を直接、redox 種を含む IL に挿入 (b-2) した。(a)、 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  の半波電位が、b の測定においては ferrocene/ferrocenium および cobaltocene/cobaltcenium 酸化還元対の半波電位を、再現性よく与えるた。IL 中の半波

電位の値は、B型の電池内での二つの位置 (b-1)と(b-2) で、同一であった。この事実は、非水溶媒やイオン液体をイオン伝導相とする電気化学において焦眉の関心事である電位基準問題 [6-9] の解決にILSB付き参照電極は、確たる展望を与える。ILSB 付き参照電極の電位は標準水素電極(SHE)基準に良い精度で換算できるから、これを用いることにより、異なるIL中の電気化学をSHE基準に基づいて比較できる可能性が開けた。

### (3) ゲル化IL膜参照電極 (C型)

ゲル化ILSBのアイデアとその実証は、イオン液体 1-methyl-s-octylimidazolium bis(trifluoroethanesulfonyl)amide を用いては、既に行った。本研究では、TBMOP+C<sub>2</sub>C<sub>2</sub>Nをpoly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) (PVDF-HFP) でゲル化しdisk状に整形してILSBとしたC型の特性を検討した。ゲル化ILSBは電位の安定化に要する時間が短く、また、電位の長期安定性に優れる。しかし、同一時期に作成した数本のC型の示す電位は、ばらつきが 95% 信頼区間で 1 mV を越えることがあった。このばらつきは、IL と PVDF-HFPの混合比には依存しない。ゲル膜のゲル固定ホルダーに装着した際の固定状態の差異が電位のばらつきの原因であると推察される。

ゲル内への水の溶解がA型と同様のメカニズムで、C型の電位安定性に影響を与えている可能性がある。[TBMOP<sup>+</sup>][C<sub>2</sub>C<sub>2</sub>N<sup>-</sup>] + PVDF-HFP ゲルをさらに疎水化するために、より疎水性の高いイオン液体を混入した。しかし、水分含量は、ほとんど変化しないが、或いは逆に大きくなった。この想定外の結果は、2種のイオン液体の分子スケールでの混合性の問題をより詳細に検討する必要性を示唆する。

pH測定時にpH標準液でその都度校正する場合は、このばらつきの影響は小さいが、海洋pHの長期連続モニタリングなどに用いるには、なお、改良の必要がある。

(4) 国際純正化学応用連合 (IUPAC) は 2002 年に、水素イオンの単独イオン活量  $a_{H^+}$  を用いた、 $pH = -\log_{10} a_{H^+}$  という pH の定義を勧告している [10]。このIUPACのpHの概念的定義は、イオン強度 0.1 mol kg<sup>-1</sup> 以下の水溶液についてのものであるが、その可測性に関して、長年にわたって議論されてきた、近年、米国の R. de Levie が、IUPACのpH概念は、科学の範疇には入らないという厳しい批判を展開している [11, 12]。垣内は、これに対する批判を行い、その中で、水素イオン活量測定の物理的根拠を明示した [13-15]。

以上のように、3年の研究期間内に、当初の目的を、ほぼ達成した。しかし、海水など高イオン強度のpH測定に関しては、未達成の課題があることも明らかとなった。ILSBを実試料に適用する際にはイオン液体のゲル化が必須であるが、ゲル化ILSBを装着した参照電極の再現性は、液膜型ILSB装着型の半分にとどまる。この原因を解明は、今後の課題である。また、作用電極としてガラス電極を用いた海水の水素イオン活量測定は未検討である。

最近、イオン液体塩橋にたいする関心が急速に高まっている [16, 17]。Krossing らは、「理想的なイオン液体塩橋」を提案し、発表している [18, 19]。しかし、彼らのイオン液体は、水に対する溶解度が少なくとも数 mmol kg<sup>-1</sup> はあるはずであるから、「理想的」ということはできない。われわれは、[TBMOP<sup>+</sup>][C<sub>2</sub>C<sub>2</sub>N<sup>-</sup>] を上回る塩橋用イオン液体を見いだそうとしたが、3年間の研究期間内では見いだせなかった。一方、本研究の過程で、当初は予期していなかった興味深いいくつかの事実を見いだした。

### < 引用文献 >

Ramette, R. W., C. H. Culberson, R. G. Bates, 1977, Anal. Chem. 49, 867-870.

Waters, J. F., F. J. Millero, **2013**, Mar. Chem. 149, 8-22.

Fraenkel, D., **2014**, J. Chem. Phys. 140, 054513.

Sakaida, H., T. Kakiuchi, **2011**, J. Phys. Chem. B., 115, 13222-13226.

Khoo, K. H., R. W. Ramette, C. H. Culberson, R. G. Bates, **1977**, Anal. Chem. 49, 29-34.

De Vreese, P, K. Haerens, E. Matthijs, K. Binnemans, **2012**, Electrochim. Acta, 76, 242-248.

Bonnaud, C., I. Billard, N. Papaiconomou, E. Chainet, J. C. Lepretre, **2016**, Phys. Chem. Chem. Phys., 18, 8148-8157.

Matsubara, Y., D. C. Grills, Y. Koide, **2016**, ACS Omega, 6, 1393-1411.

Mozhzhukhina, N. E. J. Calvo, **2017**, J. Electrochem. Soc., 64, A2295-A2297.

Buck, R. P., 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, G. S. Wilson, **2002**, Pure Appl. Chem., 74, 2169-2200.

de Levie, R., **2014**, Electrochim. Acta, 135, 604-639.

de Levie, R., **2017**, Rev. Polarogr., 63, 69-87.

Kakiuchi, T., **2015**, Rev. Polarogr., 61, 105-106.

垣内 隆, 山本 雅博, **2016**, 分析化学, 65, 181-191.

Kakiuchi, T., **2017**, Rev. Polarogr., 63, 89-100.

Chopade, S. A., E. L. Anderson, P. W. Schmidt, T. P. Lodge, M. A. Hillmyer, and P. Buhlmann, **2017**, ACS Sens., 2, 1498-1504.

Perween, M., **2018** Indian Journal of Chemical Technology, 25, 74-80

Radtke, V., A. Ermantraut, D. Himmel, T. Koslowski, I. Leito, I. Krossing, **2018**, Angew. Chem.-Int. Edit., 57, 2344-2347.

Ermantraut, A., V. Radtke, N. Gebel, D. Himmel, T. Koslowski, I. Leito, I. Krossing, **2018**, Angew. Chem.-Int. Edit., 57, 2348-2352.

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計4件)

垣内 隆 **2018** 分配電位差に関するネルンストの慧眼とその射程”, Rev. Polarogr., 査読無, 64 (1), 11-18 DOI <https://doi.org/10.5189/revpolarography.64.11>

Kakiuchi, T., **2017**, Comments to "Electroanalytical Obscurity: An Alternative View" by Robert de Levie Rev. Polarogr., 査読無, 63 (2), 89-100. DOI

<https://doi.org/10.5189/revpolarography.63.89>

垣内 隆, 山本 雅博, **2016**, イオン液体塩橋を用いるpH測定 - 現状と展望, 分析化学, 査読有, 65 (4), 181-191. DOI <https://doi.org/10.2116/bunsekikagaku.65.181>

Takashi Kakiuchi, **2015**, Obscurity in Electroanalytical Chemistry (English translation), Rev. Polarogr., 査読無, 61 (2), 105-106. DOI <https://doi.org/10.5189/revpolarography.61.105>

〔学会発表〕(計14件)

垣内 隆, 油水2相間のイオン分配電位差に関するネルンスト式の起源と発展, 電気化学会第85回大会, 2018

大西 佑貴, 垣内 隆, 山本 雅博, 村上 良, 疎水性イオン液体塩橋を用いるHCl - NaCl混合電解質水溶液中の水素イオンの単独イオン活量測定, 電気化学会第85回大会, 2018

Takashi Kakiuchi, What is the Nernst equation? Historical overview and its contemporary significance, 第16回電気分析化学シンポジウム(国際学会), 2017

垣内 隆, 大西 佑貴, 山本 雅博, 高イオン強度水溶液のpH計測における液間電位差, 日本分析化学会第66年会, 2017

垣内 隆, 難溶性塩2種の混合物の溶解度 分配電位差に関するネルンストの1892年論文の吟味から, 第36回ポーラログラフィーおよび電気分析化学討論会, 2017

大西 佑貴, 山本 雅博, 垣内 隆, 村上 良, Tributyl(2-methoxyethyl)phosphonium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide を用いるイオン液体 | 電解質溶液界面電位差の履歴現象, 第63回ポーラログラフィーおよび電気分析化学討論会, 2017

垣内 隆, いわゆるネルンスト式についての一考察, 第62回ポーラログラフィーおよび電気分析化学討論会, 2016

垣内 隆, 久住 政喜, 掃部 敬介, 八杉 慎太郎, 中村 稜雅, 橋本 凌, 山本 雅博, 村上 良, 銀/塩化銀電極の電位と塩化物イオンの単独イオン活量の推定, 日本分析化学会65年会, 2016

Takashi Kakiuchi, Keisuke Kamon, Masahiro Yamamoto, Formal and mid-point potentials of ferricyanide/ferrocyanide redox couple demonstrate the significance of single-ion activity in electrochemistry, 国際電気化学会2016年会, 2016

橋本 凌, 中村 稜雅, 山本 雅博, 垣内 隆, イオン液体塩橋を用いた海水の精密pH測定法の研究, 第76回分析化学討論会, 2016  
Ryo Hashimoto, Ryoga Nakamura, Masahiro Yamamoto, Takashi Kakiuchi, Ryo Murakami Measurements of single ion activity of hydrogen ion in concentrated aqueous electrolyte solutions using the ionic liquid salt bridge, PACIFICHEM 2015 (国際学会), 2015

橋本 凌, 中村 稜雅, 山本 雅博, 垣内 隆, 村上 良, イオン液体塩橋を用いた海水の精密pH測定法の検討, 第61回ポーラログラフィーおよび電気分析化学討論会, 2015

橋本 凌, 中村 稜雅, 山本 雅博, 垣内 隆, 村上 良, イオン液体塩橋を用いたASW中におけるHCO<sub>4</sub>-の会合定数の見積もり, 日本分析化学会第64年会 2015

垣内 隆, 山本 雅博, Single ion activity, pH, liquid junction potential, and the essence of electrochemistry: in response to "A pH centenary" by Robert de Levie, 国際電気化学会66年会, 2015

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

垣内 隆 (KAKIUCHI, Takashi)

甲南大学・大学院自然科学研究科・特別研究員

研究者番号: 20135552

### (2) 研究分担者

山本 雅博 (YAMAMOTO, Masahiro)

甲南大学・理工学部・教授

研究者番号: 60182648