

京都大学	博士 (工学)	氏名	芝田 学
論文題目	Accurate Determination of pH by Use of Ionic Liquid Salt Bridge (イオン液体塩橋をもちいる pH の正確な決定)		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>ポテンシオメトリーによる pH 測定においては、pH 標準液から試料溶液への置き換えによって、塩橋と試料溶液間の液間電位差の符号や大きさの変化が十分に小さいことが必要である。濃厚な KCl 溶液は、電気化学測定において液間電位差を除去する塩橋として用いられてきた。しかしながら、KCl 塩橋には、(1) 低イオン強度試料、強酸、強アルカリ試料、血液や海水において液間電位差の残存、(2) 液絡部(塩橋と試料の接合部)からの KCl 溶液の溶出による試料の汚染、(3) 液絡部の目詰まり、(4) 小型化の困難さ、などの問題がある。このような KCl 塩橋の本質的な問題を解決する塩橋として、中程度の疎水性をもつイオン液体からなる新しいタイプの塩橋が提案されている。疎水性イオン液体と水溶液の界面の液間電位差は、イオン液体を構成するイオンの分配によって決まる分配電位差によって支配されるため、水溶液側の電解質の組成や濃度に依存しない。しかしながら、イオン液体を塩橋に用いた低イオン強度試料の pH 決定の系統的な研究はなされていない。本論文は、pH 計測におけるイオン液体塩橋の特性を明らかにし、それを用いて KCl 塩橋では解決できなかった問題を解決することを目指して行われた研究結果を記したものであり、序文および 7 章で構成されている。</p> <p>第 1 章は、二つの水素電極で挟まれた Tributylmethoxyethylphosphonium bis(pentafluoroethanesulfonyl) amide (TBMOEPC₂C₂N) からなる塩橋を用いて、20 – 200 $\mu\text{mol dm}^{-3}$ 硫酸の水素イオン活量を正確に決定した結果を記述している。実験値は、Pitzer モデルを用いて計算した値と 0.01 pH 以内で一致する。実験値と計算値との僅かな差は、イオン液体の硫酸溶液への溶出による拡散電位と、硫酸のイオン強度の増加によって説明できることを示している。</p> <p>第 2 章は、TBMOEPC₂C₂N 塩橋を備えた比較電極とガラス電極からなる複合電極を用いて、20 – 200 $\mu\text{mol dm}^{-3}$ 硫酸の水素イオン活量が正確に信頼性よく測定されることを明らかにし、実用的な pH 測定におけるイオン液体塩橋の有用性を証明した結果を記している。</p> <p>第 3 章は、イオン液体塩橋を用いた新しい pH 尺度の決定法を提案している。Harned セルによって pH 標準液に割り当てられた pH 値は、Bates-Guggenheim 規約に伴う不確かさを含むのに対して、二つの水素電極で挟まれたイオン液体塩橋を用いた pH 決定法は、Debye-Hückel 極限則が成り立つ程度の希薄な溶液の pH を基準に、未知試料の pH を決定するため、Harned セル法より正確である。pH 標準液のひとつである中性リン酸塩標準液の pH を決定した結果、0.01 – 0.075 mol kg⁻¹ リン酸塩緩衝液で、Pitzer モデルで計算した pH 値と 0.013pH で一致する。イオン液体塩橋を用いた pH 決定法は、Harned セル法に代わる pH 決定法になる可能性があることを示している。</p> <p>第 4 章は、イオン液体塩橋が実用的な温度範囲においても、塩橋として機能することを調べた結果を記している。0.025 mol kg⁻¹ 中性リン酸塩標準液について、TBMOEPC₂C₂N 塩橋を用いて得られた 5 – 60 °C での pH 値は、Harned セルを用いて決定された値と 0.02pH 以内で一致する。温度が変化してもイオン液体 リン酸塩標準液の液間電位差が変化しないことが確認され、実用的な温度範囲でも TBMOEPC₂C₂N が塩橋と</p>			

京都大学	博士 (工学)	氏名	芝田 学
------	---------	----	------

して機能することを示している。

第 5 章は、水相側のイオンの種類によっては、イオン液体塩橋と水相の間の液間電位差が妨害されることがあることを見いだした結果を記している。フタル酸塩 pH 標準液中での 1-methyl-3-octylimidazolium bis(trifluoromethane-sulfonyl)amide ($C_8mimC_1C_1N$) からなる塩橋を持つ比較電極の電位の偏倚は、5mV であった。この偏倚は、 $C_8mimC_1C_1N$ へのフタル酸水素イオンの分配に起因することを明らかにしている。

第 6 章では、KCl 塩橋の課題であるイオン強度の高い試料である血液の pH 計測への適用を検討したするために、その前提として、各種の緩衝液中における TBMOEPC₂C₂N 塩橋の安定性を調べた結果を記述している。リン酸塩緩衝液や Tris 緩衝液の pH 値は、Harned セルで決定された pH 値に KCl 塩橋よりも近いが、HEPES, TES 緩衝液では、Harned セルで決定された値との差は、KCl 塩橋のそれより大きい。

第 7 章において、今回の研究により得られたイオン液体塩橋による正確な pH 計測の結果と、未解決の問題点について論じている。

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、中程度に疎水性のカチオンとアニオンからなるイオン液体を塩橋として用いることによって、これまで正確な測定が不可能であった pH を精密に測定できることを明らかにした研究の成果をまとめたものである。その内容は以下のように要約される。

1. イオン強度が 1 mmol dm^{-3} 程度以下の低イオン強度水溶液試料、たとえば雨水やボイラーの冷却水の pH を 0.1 pH 程度以上の精度で測定することは、これまで 100 年以上にわたって使われてきた濃厚 KCl 水溶液からなる塩橋を用いては、不可能であった。本研究は、中程度に疎水性のイオン液体 tributyl (2-methoxyethyl) phosphonium bis(pentafluoroethanesulfonyl) amide からなる塩橋を 2 本の水素電極で挟んだ電池を用いることによって、濃度が $20\text{--}200 \text{ } \mu\text{mol dm}^{-3}$ の希硫酸水溶液の pH を 95% 信頼区間 0.03 の不確かさで、また真値との差 (確度) が $+0.005$ 以内で測定出来ることを明らかにしている。

2. 実際の pH 測定でもっとも多く用いられるのは、ガラス電極と塩橋を介した参照電極とで構成される電池の端子間電圧を pH 標準液で較正して測定する方法である。この電池にイオン液体を用いた複合型ガラス電極を用いることにより、 $20\text{--}200 \text{ } \mu\text{mol dm}^{-3}$ の希硫酸水溶液の pH を 95% 信頼区間 0.004 以上の不確かさで、また真値との差が $+0.015$ 以内の確度で測定出来ることを明らかにし、pH の高精度測定が実用レベルで簡便になし得ることを示している。

3. ガラス電極の較正に用いられる第一次標準緩衝液の pH の値決めには、Harned 電池に Bates-Guggenheim 近似を組み合わせた方法が 2002 年 IUPAC により推奨され、現在、広く公定法として採用されている。代表的な pH 第一次標準の緩衝液であるリン酸緩衝液について、この方法をイオン液体塩橋を用いた方法と比較検討し、後者がより優れていることを実証している。

4. イオン液体塩橋の弱点である試料溶液に疎水性イオンが含まれると液間電位差に偏りが生じるという問題を、いくつかの第一次標準緩衝液および生化学用緩衝液について実験的に吟味し、イオン液体塩橋の適用範囲を定量的に明らかにし、改良への指針を与えている。

以上、本論文は、熱力学的な測定が不可能な pH の信頼度の高い測定に、イオン液体塩橋が有用であることを示したものであり、得られた結果は、pH が関わる工学諸分野はもとより、広く科学技術全般に寄与する。それゆえ、本論文は、博士 (工学) の学位に値すると認めた。また、平成 24 年 2 月 22 日に論文内容とそれに関連する事項について試問した結果、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。