

P15 イオン液体塩橋の液間電位に与える妨害イオン 効果の標準イオン移動電位に基づく定量的評価

(京大院工) ○金村進介・西 直哉・垣内 隆

【緒言】イオン液体(IL)塩橋は従来の濃厚塩化カリウム水溶液からなる塩橋を上回る性質を示すことが 1-methyl-3-octylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide ([C₈mim][C₁C₁N])を用いて報告されており[1]、pH メーター等の電気化学システムへの実用が期待されている。しかし、pH4 の標準液である 50 mM フタル酸カリウム緩衝液が IL 塩橋と接すると、疎水性イオンであるフタル酸水素イオン(HPh⁻)の IL 相への分配により、IL | 水(W)界面の相間電位差が IL 構成イオンの分配により決まる値から数 mV シフトすることが分かっている[2]。他の疎水性イオンについても HPh⁻と同様の妨害効果が予想される。本研究では、様々な疎水性イオンについて、それらのイオンが与えるイオン液体塩橋の液間電位への影響を調べた。

【実験】IL | W 界面の相間電位差に与える妨害イオンの影響を調べるために以下に示すセルの左側の Ag に対する右側の Ag の電位(*E*)を 25℃で 15 分間測定した。IL には [C₈mim][C₁C₁N]を用いた。

Ag | AgCl | 10 mM [C₈mim]Cl (W_{ref}) || [C₈mim][C₁C₁N] (IL) | 10 mM LiCl, *x* mM [C]Cl (W) | AgCl | Ag (*x* = 0, 1, 2, 5, 10, 20, 50)

[C]には 1-heptyl-3-methylimidazolium(C₇mim), tetramethylammonium(TMA), tetraethylammonium(TEA)を用いた。

【結果】各測定において、15 分間における電位の変動は±1 mV 以内で安定であった。[C]の濃度の常用対数に対して 15 分後の電位(*E*)をプロットしたものを右図に示す。各イオンの濃度が大きくなるにつれ電位が負にシフトした。またその傾向はニトロベンゼン(NB) | W 界面の標準イオン移動電位($\Delta_{NB}^W \phi_i$)が負になるにつれて、つまりイオンの疎水性が大きくなるにつれて、大きくなった。これは、各イオンの電流電位曲線により決まる混成電位を考えたときに予想される傾向と一致している。今後、他の妨害イオンについても同様の実験を行い、電位のずれの大きさを定量的に検討する予定である。

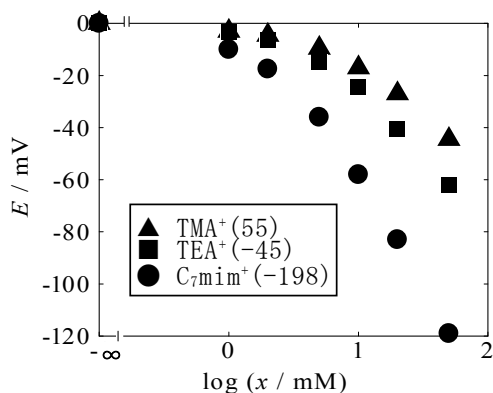


図. 妨害イオン(括弧内の数字は各イオンの $\Delta_{NB}^W \phi_i$ / mV)の濃度の常用対数に対する 15 分後の電位 *E*

【参考文献】

- [1] T. Kakiuchi, T. Yoshimatsu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 79 (2006) 1017.
- [2] 金村進介・藤野洋祐・西 直哉・山本雅博・垣内 隆 2008 第 69 回分析化学討論会 Y2309