

P27 イオン液体塩橋を用いたハロゲン化水素酸中の単独イオン活量の決定

(京大院工) みなみ 南 かずや 和也・きたずみゆうき 北隅優希・にし 西 なおや 直哉・かきうち 垣内 たかし 隆

【緒言】 Tributyl(2-methoxyethyl)phosphonium bis(pentafluoroethanesulfonyl)amide を用いたイオン液体塩橋は、低イオン強度水溶液において安定に機能することが報告されている [1]。これにより従来の KCl 型塩橋では不可能な、デバイ - ヒュッケルの極限則が使えるほどの低イオン強度の試料中での電位差測定が可能になる。このイオン液体塩橋を用いて HCl 水溶液中の水素イオンの単独イオン活量(a_{H^+})が決定されている [2]。今回、HBr 水溶液中の a_{H^+} を測定した。

【実験】以下のようなセルで、端子間電圧測定を行った。(ここで、 $x=0.104, 0.520, 1.04, 5.20, 10.4, 52.0$ である)



測定に用いた HBr の濃度(c)は、炭酸ナトリウム水溶液により滴定することで求めた。測定は 25.00 ± 0.02 °C の恒温槽中で行い、電位の変化が 1 時間で 0.1 mV 以内になったところで電位を読み取った。

【結果】端子間電圧(E)の測定結果および算出した a_{H^+} と水素イオンの単独イオン活量係数(γ_{H^+})は、表 1 のようになった。単独イオン活量を決定する基準の電位として、520 μM の測定結果を用いた。

表 1. 端子間電圧の測定結果 (90%信頼区間) および水素イオンの単独イオン活量と単独イオン活量係数

c / mM	E / mV	$n^{\text{a)}}$	a_{H^+}	γ_{H^+}	$\gamma_{\pm}^{\text{b)}}$
0.104	-432.0 ± 1.8	6	—	—	0.988
0.520	-388.5 ± 0.7	6	—	—	0.974
1.04	-371.6 ± 1.0	5	9.76×10^{-4}	0.939	0.963
5.2	-329.9 ± 0.4	4	4.95×10^{-3}	0.952	0.919
10.4	-312.5 ± 0.9	4	9.75×10^{-3}	0.934	0.887
52	-272.4 ± 0.4	4	4.65×10^{-2}	0.894	0.765

a) 測定回数 b) デバイ - ヒュッケルの極限則による活量係数の計算値

この γ_{H^+} の値は、5.2 mM 以上でデバイ - ヒュッケルの極限則の $\gamma_{\pm}$ より大きくなった。また HBr 水溶液中の γ_{H^+} を HCl 水溶液中の場合[2]と比較すると、低濃度側では同様な挙動を示すが、極限則から外れるにつれ、HBr 水溶液中の活量係数の方が HCl 水溶液中よりも高い値を示しており、Fraenkel のイオン半径による予想と定性的に一致した [3]。

【参考文献】

- [1] H. Sakaida, Y. Kitazumi, T. Kakiuchi, *Talanta*, 83 (2010) 663-666.
- [2] H. Sakaida, T. Kakiuchi, *J. Phys. Chem. B*, accepted for publication.
- [3] D. Fraenkel, *J. Phys. Chem. B*, 115 (2011) 557-568.