

P13 ホスホニウム系イオン液体塩橋を用いた塩酸水溶液の水素イオンの単独イオン活量の決定

(京大院工) さかいだひであき きたずみゆう き にし なお や かきうち たかし
○境田英彰・北隅優希・西 直哉・垣内 隆

【緒言】

異種の電解質溶液を接触させた際に生じる液間電位差を正確に知ることができれば単独イオン活量を定めることが可能である[1]。しかし、これまで液間電位差を解消する手段として用いられてきた濃厚 KCl 塩橋は、KCl の溶出による試料のイオン強度の上昇が目的イオンの活量を変化させるなどの問題を抱えており、単独イオンの活量を十分な精度で決定することは不可能とされてきた。

適度に疎水性を有するイオン液体 (RTIL) は塩橋として機能し、その中でも tributyl-(2-methoxyethyl)phosphonium bis(pentafluoroethanesulfonyl)amide ([P₄₄₄CCOC][C₂C₂N]) は、RTIL を構成するカチオンとアニオンの移動度が近く、溶解度は 0.2 mM と小さいので低イオン強度水溶液に対しても有効に機能する塩橋として働き[2]、単独イオン活量の決定に使用できる可能性がある。

本研究では[P₄₄₄CCOC][C₂C₂N]塩橋を用いて、水素イオンの単独イオン活量の決定を試みた。

【実験】

以下に示すセルの左側の Ag に対する右側の Pt の電位(E)を 25.00±0.02℃で 1 時間測定した。

Ag | AgCl | 10 mM HCl(W_{ref}) | [P₄₄₄CCOC][C₂C₂N](RTIL) | W₁ | H₂ | Pt

ここで W₁ は 500 μM, 10 mM HCl 水溶液であり、いずれもファクター1.006 のものを使用した。W₁ に流入する水素ガスには水素発生装置(H2PEM-100 Parker 社)を使用し、純度 99.999%以上のものを使用した。系が水素飽和に達し、電位が安定した後に測定を開始した。

【結果と考察】

W₁ に 500 μM HCl 水溶液を用いて 4 回測定したところ 1 時間で変動幅 0.2 mV 以内に安定した。これら 4 回の結果から平均および 95%信頼区間の誤差として、-538.6±0.4 mV が得られた。同様に 10 mM HCl 水溶液を用いた時の 3 回の測定から求めた値は -463.5±0.6 mV であった。これは 10 mM HCl を用いて Harned セルで測定した値(-463.31 mV)と近い値を示した。また、500 μM HCl の水素イオンの γ_{H^+} が Debye-Hückel の極限則に従うと仮定すると、 $\gamma_{H^+}=0.9741$ であるから 500 μM の水素イオンの活量は 4.899×10^{-4} である。500 μM の活量を規準とし、 E の値の差から 10 mM での水素イオンの単独イオン活量を見積もると、pH にして 2.042±0.013 であり、Debye-Hückel の拡張式で見積もった HCl の平均活量係数から求めた値 (pH にして 2.043[3]) とほぼ同じであった。

【参考文献】

- [1] H. S. Harned, *The electrochemistry of solutions*, in 'A Treatise on Physical Chemistry,' Eds, by H. S. Taylor, D. Van Nostrand, New York Vol. 2 p. 782 (1925).
- [2] H. Sakaida, Y. Kitazumi, T. Kakiuchi, in preparation.
- [3] 化学便覧 基礎編 II 改訂 5 版 丸善(平成 16 年).