

2A01 イオン液体型塩橋を用いた降水の高確度 pH 測定

(¹秋田大院工資, ²(株)堀場, ³京大院工) ○くどうようた工藤陽太¹・きくちりょうえい菊地良栄¹・しばたまなぶ芝田学²・
のむらさとし野村聡²・かきうちたかし垣内隆³・おがわのあき小川信明¹

【緒言】降水の pH 測定にはガラス電極法が用いられるが、従来のガラス pH 電極による測定では降水が低イオン強度であるため、参照電極側に用いられる KCl 型塩橋に起因する様々な問題が生じる。試料溶液が低イオン強度の場合、高濃度 KCl 溶液の流出により電位および pH 測定値が不安定になる。また、試料溶液のイオン強度の変動および液間電位の増大により、大きな測定誤差が生じる。近年、疎水性イオン液体を用いた塩橋が報告された¹⁾。この塩橋は、接触する試料溶液が降水のような低イオン強度水であっても、効果的に液間電位を排除することができると考えられる。本研究では、この塩橋を用いた参照電極で低イオン強度試料の pH 測定を行い、降水を対象とする pH 測定の高確度化の可能性について検討した。

【実験】tributyl-methoxyethylphosphonium bis(pentafluoroethylsulfonyl)imide ([P₄₄₄CCOC][C₂C₂N])をゲル化し、新型参照電極の塩橋として用いた。0.05mol dm⁻³ H₂SO₄を1000倍に希釈し、降水のモデル溶液として pH を測定した。また、降水は秋田県で採集し、電気伝導率、イオン濃度を測定したものをを用いた。

【結果と考察】Table 1 にイオン液体型、従来型(KCl)の塩橋を搭載する参照電極を用いた希薄硫酸、降水の pH 測定結果を示す。滴定値およびデバイ・ヒュッケルの式から計算される pH が 4.006 である希薄硫酸の測定において、イオン液体型は従来型よりも理論値に近く、より低い測定値を示した。また、降水の測定においても希薄硫酸の測定と同様にイオン液体型の方がより低い測定値を示し、試料のイオン強度が小さくなるほど測定値の差異は大きくなった。KCl 型塩橋を用いたガラス電極法による低イオン強度水の pH 測定では、測定値は液間電位の増大が原因となり理論値よりも高くなる²⁾。従って、降水の測定においても、イオン液体型塩橋は効果的に液間電位を排除できており、従来型よりも高確度で降水の pH を測定できていると考えられる。

Table 1 希薄硫酸と降水の pH 測定値 (I:イオン強度, M=mol dm⁻³)

塩橋	pH4.006希薄硫酸(I=150μM)	降水①(I=78μM)	降水②(I=45μM)
[P ₄₄₄ CCOC][C ₂ C ₂ N]	4.033±0.003	4.822±0.003	4.729±0.008
KCl (セラミック型液絡)	4.063±0.001	4.867±0.011	4.816±0.004
測定値の差異	0.030	0.045	0.087

1) T. Yoshimatsu and T. Kakiuchi, *Anal.Sci.*, **23** (2007) 1049

2) R. C. Metcalf, *Analyst*, **112** (1987) 1573