

疎水性イオン液体を用いる高精度高安定塩橋の実用化開発

チームリーダー 野村 聡 ((株)堀場製作所 開発企画センター 産業活性化推進室・科学担当部長)

サブリーダー 垣内 隆 (京都大学大学院工学研究科・教授)

Keyword

塩基、イオン液体、ポテンシオメトリー、pH計測、液間電位差、参照電極

タイプ 実証・実用化タイプ

開発課題名 高精度高安定pH計測用イオン液体型参照電極の開発

■参画機関: 京都大学、秋田大学、(財)日本環境衛生センター、日本ヘルス工業(株)

■開発期間: 要素技術タイプ: 平成17~19年度、実証・実用化タイプ: 平成20~22年度

課題概要

本技術は新たな疎水性イオン液体を塩橋に用いることにより高精度高安定なpH電極を実現するものである。有機系イオンからなる疎水性イオン液体を用い、低揮発性かつ優れた電気化学的特性を持つイオン液体の特性を活かし、低導電率試料において安定したpH精密計測を可能とした。本研究の成果を生かし、更に電極の微小化による高精度マイクロセンシングデバイスへの展開も期待される。

得られた開発成果の概要

■開発の背景／経緯

我々は、高精度高安定なpH電極を実現するため、被験溶液との接触部位として新規の「イオン液体塩橋」を開発してきた。もっとも広範に用いられているpHメーターでは、ガラス電極によるポテンシオメトリーに基礎をおいているが、この測定法には本質的な問題点がある。それは、参照電極と被験溶液との液間電位差である。この液間電位差の変動を押さえるためにこれまでに用いられてきたほとんど唯一の方法は塩化カリウム(KCl)などの濃厚塩溶液を用いる塩橋による液間電位差の動的な低減であった。しかしこの方法では、雨水など低イオン強度の試料の正確なpH測定が困難であることに加え、KClの漏出による試料の汚染および参照電極の劣化などのKClを用いる限り避けがたい問題点がある。

■開発の成果

要素技術プログラムにおいて疎水性イオン液体を塩橋として用いることにより、原理的に新しい方法で、KClなど濃厚塩溶液を用いる塩橋では避けがたい問題点の解決を図ることが出来ることを実証した。また、長期間安定にpHの精密計測を実施しうる技術的基盤を確立し、参照電極の微小化によるマイクロセンシングデバイスの開発に道を開いた。この成果は、プロトタイプ実証・実用化プログラムに引き継がれ、要素技術プログラムで得られた知見を基にし

た塩橋用イオン液体の最適化をおこない、それを用いた塩橋を組み込んだpH複合電極を試作し、特にこれまで実用的な測定が困難とされてきた酸性雨などの希薄溶液への適用を試みた。その結果、標準試料となる希薄硫酸で、従来法より真値に近い値の測定を実現し、かつ、応答性が優れていることを確認できた(図1)。また、雨水の実試料でもその優位性を確認できた。

さらに、2つのプログラムを通し、イオン液体塩橋の実用化の視点から見た問題点の洗い出しを行い、そこに存在する学術的課題を明確することができた。加えて、イオン液

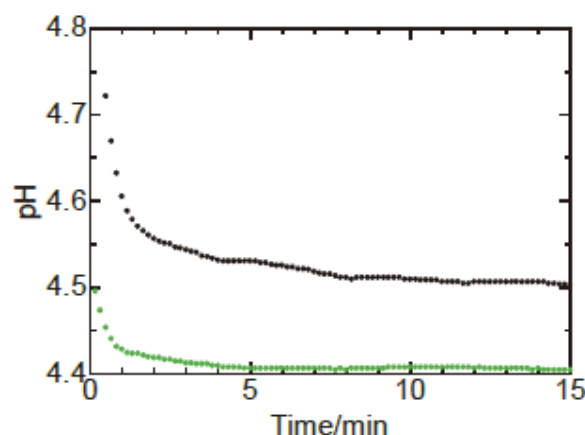


図1 20 μ M 希薄硫酸のpH応答
緑線: 本研究開発による試作電極 黒線: 従来電極
(pH理論値: 4.402)

体塩橋開発の指針となる基礎的知見が蓄積され、イオン液体塩橋に適したイオン液体設計、合成の基盤を形成することができた。これは、イオン液体塩橋の開発、利用、最適化などにおいて重要であるだけでなく、分析化学、物理化学など関連学術領域にも少なからぬ寄与を成すものである。なお、堀場製作所では、本研究開発の成果に基き、低導電

率試料を対象とした高精度 pH 複合電極の販売を2011年度中に開始した。



図2 イオン液体型比較電極を搭載した高精度 pH 電極

KClの塩橋を用いない新しいpH電極で、酸性雨など低イオン強度の試料も正確に測定

■電気化学計測への貢献

Bjerrum以来、100年以上にわたって使われてきたKCl型塩橋は、性能面のみならず、ハンドリング、メンテナンスの点でも問題が多いものであるが、他に選択肢なく、使われ続けてきた。我々の開発したイオン液体塩橋は、疎水性イオン液体を用いることで原理的に新しい塩橋を提案するもので、電気化学計測技術におけるブレークスルーである。

従来技術と比較して優れているポイントは、

1. メンテナンスを大幅に軽減する、
2. KClの流入による試料の汚染がない、
3. 希薄水溶液でも液間電位は安定である、
4. 電位は液絡部の形状によらない、
5. 小型化が容易である、

などである。これらはさまざまな電気化学計測分野のニーズに対応する計測システム設計に大きな自由度を与える。また、pH標準液検定の新しい手段としてきわめて有望である。

■分析化学、物理化学への貢献

イオン液体塩橋をもちいた参照電極は学術的にも意

義深い。

1. 希薄水溶液におけるKCl型塩橋の液間電位差に存在する曖昧さを明確にする、
2. 希薄水溶液の精密なpH計測が可能となる、
3. 非水溶液のpH計測などポテンシオメトリーに道を開く、
4. イオン液体 | 水界面、イオン液体 | 固体界面の電位差、構造に関する学術的に興味深い多くの課題が発掘される、
5. イオン液体化学の基盤を構築するのに資する、などである。

イオン液体塩橋は、従来の塩橋に代わり、電気化学計測のより広い用途に普及できるポテンシャルを有している。真に優位性をもって従来法に代わるためには、単に応答するというだけでなく、本塩橋の採用によって得られる測定値の信頼性、再現性、そして、長期安定性などの視点でも、原理的な検証に基づいた差別化がされる必要がある。

上記成果の科学技術的根拠

【出願特許、意匠（出願準備中）】

1. 国際公開番号WO2008/032790、「参照電極およびその参照電極を用いた電気化学測定装置」、出願人：京都大学、（株）堀場製作所

【発表論文等】

1. Takahiro Yoshimatsu and Takashi Kakiuchi, "Ionic liquid salt bridge in dilute aqueous solutions," Anal. Sci., 23, 1049-1052 (2007).
2. Takashi Kakiuchi, Takahiro Yoshimatsu, and Naoya Nishi, "New class of Ag/AgCl electrodes based on hydrophobic ionic liquid saturated with AgCl," Anal. Chem., 79, 7187-7191 (2007).
3. H. Sakaida, Y. Kitazumi, T. Kakiuchi, "Ionic liquid salt bridge based on tributyl(2-methoxyethyl)phosphonium bis(pentafluoroethanesulfonyl)amide for stable liquid junction potentials in highly diluted aqueous electrolyte solutions," Talanta., 83, 663 (2010).
4. M. Shibata, M. Yamanuki, Y. Iwamoto, S. Nomura, T. Kakiuchi, "Stability of a Ag/AgCl Reference Electrode Equipped with an Ionic Liquid Salt Bridge Composed of 1-Methyl-3-octylimidazolium Bis(trifluoromethanesulfonyl)-amide in Potentiometry of pH Standard Buffers," Anal. Sci., 26, 1203 (2010)
5. Manabu Shibata, Hideaki Sakaida, and Takashi Kakiuchi, "Determination of the Activity of Hydrogen Ions in Dilute Sulfuric Acids by Use of an Ionic Liquid Salt Bridge Sandwiched by Two Hydrogen Electrodes," Anal. Chem., 83, 164 (2011)
6. Yousuke Fujino and Takashi Kakiuchi, "Ionic liquid salt bridge based on N-alkyl-N-methylpyrrolidinium bis(pentafluoroethanesulfonyl)amide for low ionic strength aqueous solutions," J. Electroanal. Chem., 651, 61-66 (2011).
7. Takashi Kakiuchi, "Salt bridge in electroanalytical chemistry: Past, Present, and Future," J. Solid State Electrochem., (2011) DOI 10.1007/s10008-011-1373-0