

日本分析化学会第 67 年会 に参加して

山村 亮太

Ryota YAMAMURA

物質化学専攻修士課程 2年

1. はじめに

私は 2018 年 9 月 12 日から 14 日にかけて、東北大学川内北キャンパスで開催された「日本分析化学会第 67 年会」に参加し、『水 | 低比誘電率有機溶液界面でのイオン移動ボルタンメトリー』をテーマにポスター発表を行った。

2. 研究背景

液液界面電荷移動ボルタンメトリー (VITIES) は、水 (W) と有機溶液 (O) との界面に電位差 (E) を印加・掃引し、イオンや電子が移動するときに流れる電流 (I) を E の関数として記録する手法である。従来から、VITIES の O として 1,2-dichloroethane, nitrobenzene がよく使用されている。近年、界面面積を小さくした微小界面セル (例えば、直径 30 μm) が開発され、比誘電率 (ϵ) が小さい有機溶媒でも VITIES が可能になった。当研究室では、微小界面セルと適切な支持電解質を用いることで W | toluene 界面での VITIES に初めて成功した。

本研究では、ethylbenzene の VITIES の O への適用性を微小界面セルで調べた。

3. 実験方法

O として、ethylbenzene (EB, $\epsilon=2.5$), nitrobenzene (NB, $\epsilon=36.0$), 1,2-dichloroethane (DCE, $\epsilon=10.1$) を用いた。W の支持電解質として、0.01 M (= mol dm^{-3}) MgSO_4 を用いた。移動イオンとして四級アンモニウム塩の tetraethylammonium chloride ($\text{TEA}^+ \text{Cl}^-$) または tetrabutylammonium chloride ($\text{TBA}^+ \text{Cl}^-$) それぞれ W 中に加えて用いた。O の支持電

解質は 0.01 M bis(triphenylphosphoranylidene)-ammonium tetrakis [3,5-bis(trifluoromethyl) phenyl] borate ($\text{BTPPA}^+ \text{TFPB}^-$) を用いた。さらに有機溶媒の適用性を広げるために tetrakis (decyl) ammonium tetraphenylborate ($\text{TDA}^+ \text{TPhB}^-$) を新たに作製し、支持電解質として用いた。微小界面は、ポリエステルフィルムにレーザー光を照射して、作製した微小孔に形成した。

4. 結果と考察

図 1 の曲線 I は、0.01 M $\text{TDA}^+ \text{TPhB}^-$ を EB に加えて測定したバックグラウンドのイオン移動ボルタモグラムであり、約 0.65 V の電位窓が観察された。W に 25 μM $\text{TBA}^+ \text{Cl}^-$ を加えると、約 -0.26 V 付近から TBA^+ の W から EB への移動に起因する正電流波が観察された (曲線 II)。しかし 0.01 M $\text{TDA}^+ \text{TPhB}^-$ を含む EB の溶液抵抗に起因するオーム降下の影響が大きく、半波電位を正確に評価するのは困難であった。従来からよく用いられている $\text{BTPPA}^+ \text{TFPB}^-$ は EB に 10^{-3} M 程度しか溶解せず、微小界面を用いても有意な電位窓は観察されなかった。

そこで ϵ が比較的大きい NB ($\epsilon=35.0$) を一定の割合で EB に混合して 0.01 M $\text{BTPPA}^+ \text{TFPB}^-$ または $\text{TDA}^+ \text{TPhB}^-$ を溶解させ、EB と NB の混合溶液で VITIES を行った。その結果、明確な電位窓、界面移動イオンの濃度依存性を確認することができた。また支持電解質が $\text{BTPPA}^+ \text{TFPB}^-$ の場合、NB に対

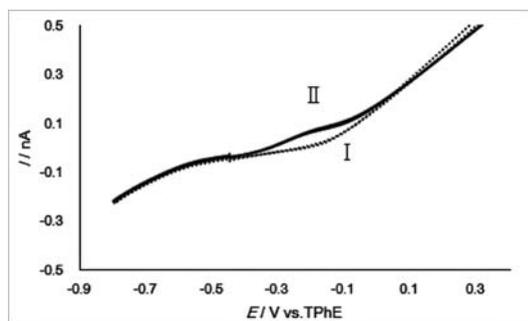


図 1 W | EB 界面で測定したイオン移動ボルタモグラム。(O の支持電解質は 10^{-2} M $\text{TDA}^+ \text{TPhB}^-$)

する EB の混合比が大きくなるにつれて、特に正電位側の電位窓が正側に移行した。また、同様に四級

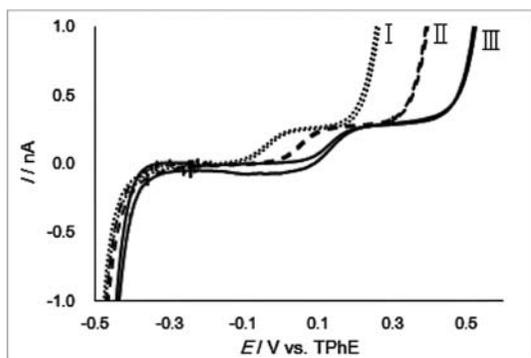


図2 W | EB+NB 界面で TEA⁺の界面移動を測定したイオン移動ボルタモグラム。(NBのみ (I), EB と NB の混合比, EB : NB = 1 : 1 (II), 5 : 1 (III). O の支持電解質は 10⁻² M BTPPA⁺TFPB⁻)

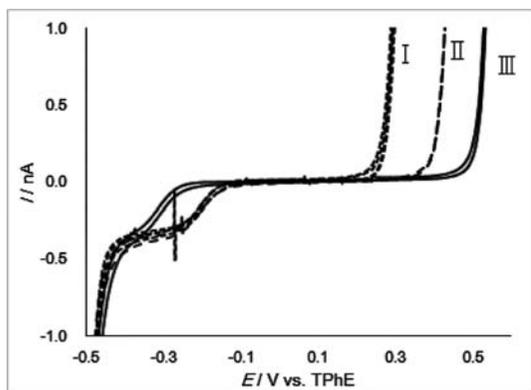


図3 W | EB+NB 界面で SCN⁻の界面移動を測定したイオン移動ボルタモグラム。(NBのみ (I), EB と NB の混合比, EB : NB = 1 : 1 (II), 5 : 1 (III). O の支持電解質は 10⁻² M BTPPA⁺TFPB⁻)

アンモニウムイオンの移動電位も正側に移行した (図2)。アニオン種の SCN⁻あるいは ClO₄⁻の移動電位は EB : NB = 5 : 1 のみ負側に移行した (図3)。これらの反応は O を NB の代わりに DCE を用いた場合でも確認できた。この移動電位の移行は、NB に添加する EB の割合が大きくなると、イオンの O 中での溶媒和エネルギーが小さくなり、その結果 W から O へのイオン移動エネルギーが大きくなったために生じたと考えられる。特にカチオンへの影響が大きかったのは、カチオンの溶媒和に影響するドナー数が小さくなったと考えられる。

5. まとめ

今回の研究において、微小界面セルでも測定が困難である低比誘電率有機溶液に NB 等の比較的高い比誘電率を持つ有機溶液を加えることで測定を可能にした。さらに体積比を変えることでイオン移動電位を移行させることを確認した。今後は、混合溶液の体積比、支持電解質の影響を研究し、有機溶媒の適用性を広げ、液液界面電荷移動研究を進展させたい。

6. おわりに

3度目のポスター発表でしたが、緊張しつつもできるだけ分かりやすく発表することができました。今回の学会で多くの方々から自分とは違った観点から助言、ご指摘を頂きました。頂いた助言、ご指摘を活かして、修士論文の執筆に励み、研究をさらに発展させていきたいと思っています。