

ノ ー ト

固体膜カドミウムイオン選択電極による ポリアクリル酸の直接電位差定量

市川 貴紀¹, 安井 孝志¹, 高田 主岳¹, 湯地 昭夫^{®1}

1 緒 言

陰イオン性高分子電解質 (APE) は、巨大な一つの分子の中に多くの電荷を有し、保水・吸水・凝集・分散・接着・帯電防止といった機能を持つので、さまざまな分野で利用されている。これに伴って、その簡便な計測法が強く求められている。Maらは、塩化トリ(ドデシル)メチルアンモニウムをキャリアとする液膜型イオン選択電極を用いることにより、APEの一つであるヘパリンを直接的に電位差定量する方法を提案した¹⁾²⁾。この方法では、12時間程度の放置を必要とする平衡電位はヘパリン濃度に対してほとんど応答を有しないが、サンプル溶液に浸漬してから比較的短い一定時間後の電位はヘパリン濃度に対してシグモイド状の応答を示すので、この関係を用いて定量が可能である。しかしながら、この方法は変化中の電位を用いるために、平衡電位を用いる方法に比べて精度は劣り、また電極に履歴が残るという欠点がある。当研究室では、長鎖アルキル基を一本のみ有するアンモニウムイオンをプローブとしてサンプル溶液に添加してAPEと相互作用させ、平衡到達後の遊離の濃度を脂溶性のテトラフェニルホウ酸塩誘導体をキャリアとする液膜型イオン選択電極で測定する方法を検討した。その結果、 $10^{-6} \sim 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ の濃度範囲で種々のAPEを迅速かつ履歴なく電位差定量することが可能であった³⁾。

ポリアクリル酸 (PA, その陰イオンは pa^-) は弱酸性を有するために他のAPEとは異なる性質を持っており、スケール防止剤として広く利用されている。その遊離濃度はスケール防止能力に直結するために、他のAPEと同様に簡便な測定法が求められている。当研究室では、PAの錯形成能力に着目して、 $10^{-6} \sim 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ の銅(II)イオンをプローブとして添加し、固体膜銅イオン選択電極で計測する方法を検討した⁴⁾。その結果、pH 6~7の範囲で $10^{-5} \sim 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ のPAを計測することが可能であった。しかしながら、これら二つの方法は、いずれもサンプル溶液にプローブを添加する操作が必要であり、オンライン計測な

どに適用するには簡便性の点でなお問題が残る。

上記の銅イオン選択電極を用いる手法で、プローブとしての銅イオンを加えずに測定しても、ごくわずかであるが応答が得られた⁴⁾。本研究では、カドミウム、鉛及び銅イオン選択電極を用いて、このようなプローブを添加しない直接的なPAの電位差計測法の可能性を検討した。

2 実 験

ポリアクリル酸を水酸化ナトリウムで中和して $10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$ (pH 8.3) 溶液とし、これを逐次希釈して用いた。その濃度は単位体積当たりのカルボキシル基の物質量 (mol dm^{-3}) として表した。イオン選択電極 (ISE, DKK 製, 7120, 7140, 7180), 銀-塩化銀参照電極, ガラス電極を電位差計 (DKK 製, IOL 40) に接続して電位を測定した。

3 結果と考察

3・1 3種のISEのPA応答に対するpHの影響

水酸化ナトリウム溶液を用いて、 $10^{-7} \sim 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ のPA溶液をpH 11に調整して、安定電位を読み取った。この溶液に酸を滴下してpHを低下させ、安定した電位を読み取ることを繰り返した。電位の安定には通常数分を要した。結果をFig. 1に示す。いずれの電極をいずれのpHで使用しても、PA濃度が高いほど電位は低く、PAに対して負の応答が観測された。Cd-ISEの場合には、pHによる影響が少なく、PA濃度変化に対して比較的大きな電位応答が観測された。これに対して、Cu-ISEの場合には、いずれのPA濃度でもpH依存性が高く、PAに対する応答は比較的高濃度 ($10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ 以上) でしか観測されなかった。Pb-ISEはCd-ISEとCu-ISEの中間的な挙動を示した。

硫化物系難溶性塩を感応膜とするイオン選択電極を金属イオン緩衝液に浸漬した場合に、溶存酸素によって硫化物イオンが酸化され、これに伴って感応膜から金属イオンが溶出することが報告されている⁵⁾。しかしながら、電極近傍の金属イオン濃度は、主としてプロトン付加及び解離反応を含む当該金属の硫化物 (MS) の溶解平衡 (Scheme中の点線より上部) によって支配され、これに基づく電位が発生すると考えられる。ここにPAが加わると、 M^{2+} とPA

¹ 名古屋工業大学大学院工学研究科しくみ領域: 466-8555 愛知県名古屋市昭和区御器所町

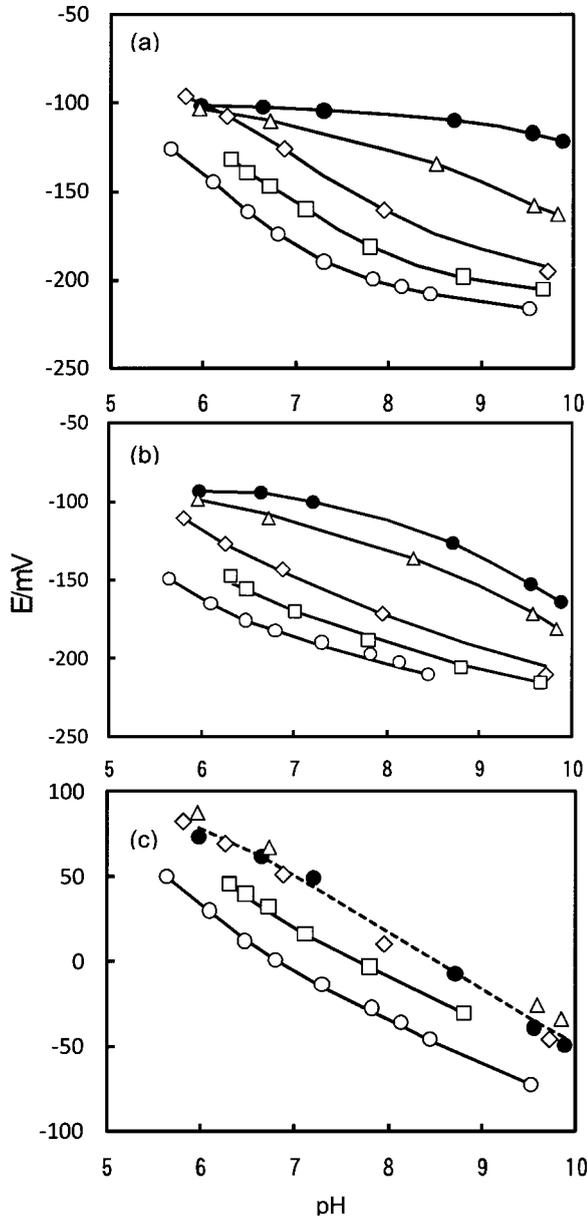


Fig. 1 Effects of pH on potential responses of ISEs to polyacrylate

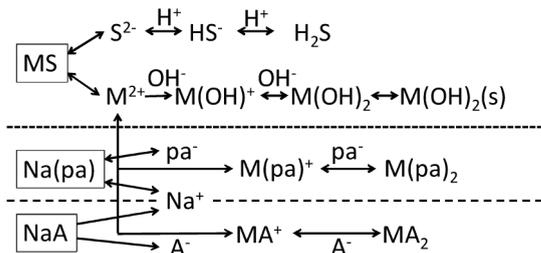
(a) Cd-ISE ; (b) Pb-ISE ; (c) Cu-ISE. $C_{PA}/\text{mol dm}^{-3}$,
 ● : 10^{-7} , △ : 10^{-6} , ◇ : 10^{-5} , □ : 10^{-4} , ○ : 10^{-3}

との錯形成反応が進行し、Scheme 中の破線より上部での平衡が成立する。このときの遊離の M^{2+} の濃度が、PA が存在しない場合の M^{2+} の濃度より十分に低ければ、PA に対して有意な負の電位応答が観測されることになる。Scheme に示した平衡に関する諸定数を Table 1 に示す。3 種類の硫化物の中で CdS と PbS は CuS と比較して溶解度がかなり高いので、電極近傍でプローブとして機能し得る金属イオンをより高濃度に供給できると考えられる。また、溶出した金属イオンの中で、 Pb^{2+} と Cu^{2+} は Cd^{2+} と比較してかなり加水分解しやすく、一方、カルボン酸との相互作用の強さはおおむね同程度である。したがって、加水分解を考慮した上でアクリル酸と最も強く相互作用するのは Cd^{2+} である。これら二つの理由で、Cd-ISE が一番大きな PA 応答を示したと考えられる。

以上の結果から、Cd-ISE がこの目的に最も適していると判断された。

3.2 検量線とその他の APE に対する応答

いろいろな pH において Cd-ISE 及び Cu-ISE を用いて作成した PA の検量線を Fig. 2 に示す。いずれの検量線も pH が上昇すると下方に移動しているが、Cu-ISE の場合は比較的小さい応答勾配を維持したままであるのに対して、Cd-ISE の場合は中間の pH 7 あるいは 8 で比較的大きな応答勾配 (-23 mV/decade) を示した。したがって、Cd-ISE を用い、サンプルの pH を同時に測定してその影響を補正するか、あるいは緩衝液で pH を一定にすることにより、PA 濃度の測定が可能である。なお、pH 緩衝液としてのモルフォリノエタンスルホン酸 (MOPS) は少なくとも $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$



Scheme Chemical equilibria relevant to potential responses of sulfide-based M-ISE to PA in the presence of foreign salts NaA

Table 1 Properties of three metal ions used for solid-state ion-selective electrodes

| | sulfide | | hydroxide | | carboxylate | |
|-----------|-------------------|-----------|-----------|-----------------------|-------------------|-------------------|
| | $\log K_{SP(MS)}$ | pK_{a1} | pK_{a2} | $\log K_{SP,M(OH)_2}$ | $\log K_{1(COO)}$ | $\log K_{2(COO)}$ |
| Cd^{2+} | -27.8 | 10.3 | 10.3 | -14.35 | 1.56 | 1.12 |
| Pb^{2+} | -27.5 | 7.86 | 9.4 | -15 | 2.15 | 1.35 |
| Cu^{2+} | -35.2 | 8.2 | 9.3 | -19.15 | 1.83 | 1.26 |

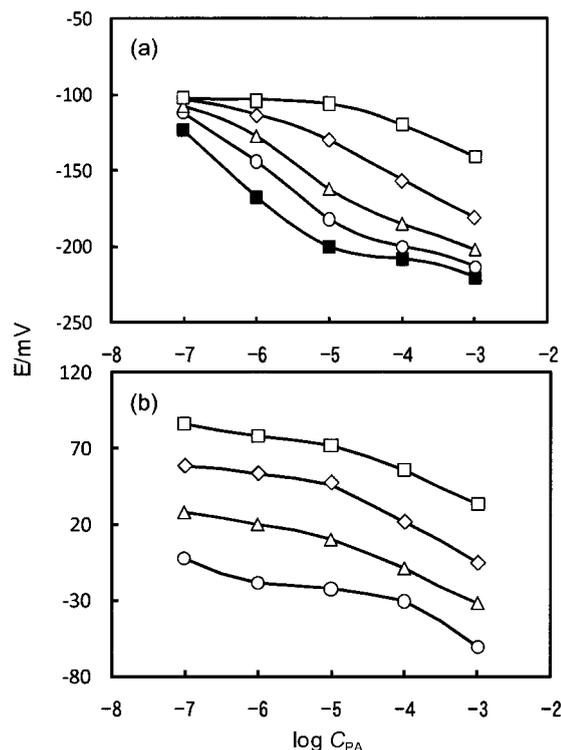


Fig. 2 Effects of pH on calibration curves of polyacrylate

(a) Cd-ISE; (b) Cu-ISE. □: pH 6; ◇: pH 7; △: pH 8; ○: pH 9; ■: pH 10

まで電位に影響を及ぼさなかった。

PAの分子量が電位応答に及ぼす影響を検討したが、分子量1800, 4500, 25000, 250000のいずれを用いても実質的に同じ応答であった。これに対して、PAのモノマーに対応するプロピオン酸は少なくとも $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ まで、まったく応答しなかった。

この測定系でカルボキシル基以外の官能基を有するAPEに対する電位応答を検討した。 $10^{-6} \sim 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ の範囲で得られる応答電位差の順は次の通りであった。PA (-60 mV) > アルギン酸 (-40 mV) > DNA (-30 mV) > ポリメタクリル酸, ヘパリン, ポリスチレンスルホン酸, 硫酸ポリビニル (-20 mV)。錯形成能力がほとんど無い官能基のみを有するAPEの場合にもある程度の応答が得られることから、この電位応答には単純な静電的相互作用も寄与していると考えられる。

3.3 PA 応答に対する妨害イオンの影響

pH 7.5での $10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ PA溶液の電位応答 (-147 mV) に対する各種塩の影響をFig. 3に示す。 Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} 及び Fe^{3+} はいずれも正の誤差を示し、 $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ 以上で蒸留水に対するのと同じ電位 (-100 mV) を示した。これは、金属イオンとPAがほぼ化学量論的に相互作用

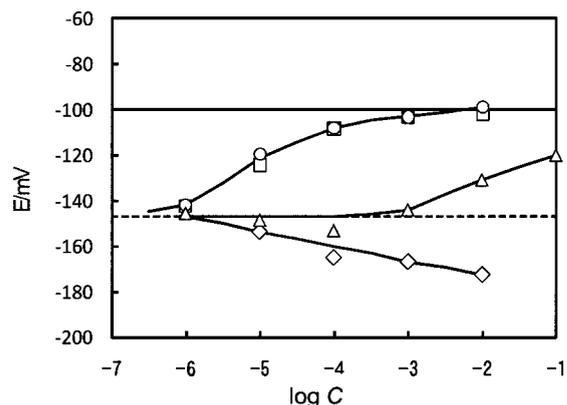


Fig. 3 Effects of foreign salts on potential response of Cd-ISE to $10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ PA

Solid line: potential corresponding to water; broken line: potential corresponding to $10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ PA. Salt: ○, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$; □, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$; △, NaCl; ◇, NaH_2PO_4

用するためと考えられる。これに対して Na^+ や K^+ は $10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ 以上で徐々に正の誤差を示した。これは、対イオンの凝集によると解釈できる。 Cl^- や NO_3^- など多くの陰イオンは、 $10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ のように高濃度でも電位に影響を与えなかった。これに対して、 HPO_4^{2-} はむしろ負の誤差を示した。

ポリアクリル酸が存在する系に塩(例えばNaA)が加わるとScheme全体の平衡が成立し、陽イオンはPAと相互作用して M^{2+} を遊離させ、電位を上昇させる。これに対して、陰イオンは M^{2+} と相互作用してその濃度を低下させ、電位を下降させる。これらの相互作用の強弱により、誤差が生じる。本測定系では Cd^{2+} イオンと錯形成する能力を有する化合物はすべて誤差を与える⁶⁾。

本系はプローブを添加することなく測定できる点で従来の二つの方法に比べて簡便であり、オンラインモニタリングにも適用できる可能性を示している³⁾⁴⁾。また応答の得られるアクリル酸の濃度範囲が、銅イオンをプローブとする方法では $10^{-5} \sim 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ 、四級アンモニウムイオンをプローブとする方法では $10^{-6} \sim 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ と狭いのに対して、本測定系では $10^{-7} \sim 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ と比較的広い点でも優れている。一方で、先に述べた溶存酸素などによる影響のために⁵⁾、応答電位の再現性は従来法より劣っていた。

本研究の遂行に当たり、オルガノ株式会社から共同研究費の支援を受けた。ここに記して感謝する。

文 献

- 1) S. C. Ma, V. C. Yang, M. E. Meyerhoff: *Anal. Chem.*, **64**, 697 (1992).

- 2) S. C. Ma, V. C. Yang, M. E. Meyerhoff : *Anal. Chem.*, **65**, 2078 (1993).
- 3) X. Y. Zheng, D. Yano, T. Yasui, K. Takada, A. Yuchi : *Electroanalysis*, DOI : 10.1002/elan.200904610 (2009).
- 4) A. Yuchi, Y. Gotoh, S. Itoh : *Anal. Chim. Acta*, **594**, 199 (2007).
- 5) Y. Tani, M. Soma, E. G. Harsányi, Y. Umezawa : *Anal. Chim. Acta*, **395**, 53 (1999).
- 6) A. Yuchi, H. Wada, G. Nakagawa : *Anal. Chim. Acta*, **149**, 209 (1983).

Direct Potentiometry of Polyacrylate with Solid-Membrane Cadmium Ion-Selective Electrode

Takanori ICHIKAWA¹, Takashi YASUI¹, Kazutake TAKADA¹ and Akio YUCHI¹

¹ Graduate School of Engineering, Nagoya Institute of Technology, Gokiso, Showa, Nagoya-shi, Aichi 466-8555

(Received 12 March 2009, Accepted 25 May 2009)

Three solid-state ISEs (Cd, Pb, Cu) were evaluated for direct potentiometry of polyacrylate. Cd-ISE had a lower pH response but an appreciably high response to PA, while Cu-ISE had a remarkably high pH response but a rather low response to PA. Pb-ISE showed intermediate behaviors. These results suggest direct potentiometry of PA by simultaneous measurements of pH and the Cd-ISE response. Anions of foreign salts may cause positive errors by the interactions with Cd²⁺, whereas cations of salts may cause negative errors by the interactions with PA. The extent of such errors is, however, negligible in the detection of PA in the circulating water of cooling systems.

Keywords : potentiometry ; cadmium ion-selective electrode ; polyacrylate ; anionic polyelectrolyte ; probeless.