

イオン交換膜電極法とその応用

第一報 市販イオン交換膜を使用した膜電極の製作と その電位特性について

加 藤 京 太

1. 緒 論

組成の異なる2種の電解質溶液が、膜を隔てて相接しているとき、それら2つの溶液の間に電位差を生ずる。膜電位と呼ばれるこの電位差が発生するのは、陽イオンと陰イオンの膜に対する透過性の差異によるものであり、したがって、この膜電位を測定することによって、(1)組成既知のイオン溶液の組合せを用いた場合には、使用した膜のそのイオン種に対する透過性を調べることができ、(2)透過性既知の膜を使用した場合には、未知溶液の組成や、溶液内でのイオン種の反応状態を知ることができる。

このような透過性膜を電極として用いる、所謂「膜電極法」の有用性をはじめて見出したのは Nernst¹⁾ および Haber²⁾ 等であり、わが国の藤田、勝³⁾ 等は特別に調製されたコロジオン膜に対する各種イオンの透過性について詳細な研究を行なった。その後、Sollner⁴⁾ は選択透過性の膜を電極として用いることによって、従来の電位差滴定法の障害を除きうることを見出し、さらに近年に到り、理想的ないし、それに近いイオン選択性をもつ膜として、カチオンに対してはコロジオン膜が、アニオンに対してはプロタミン—コロジオン膜が、それぞれ可逆的膜電極として有効であることを見出した。⁵⁾ また Parson 等⁶⁾ はイオン交換樹脂をポリスチレンと混ぜ、mould してつくった膜を用い、Bersier⁷⁾ は酸化アルミニウムの薄膜を用いて、硝酸銀によるハロゲン類の分別滴定法を報告している。

著者は従来リン脂質類の溶液中における存在状態ならびに反応機構等について研究をつづけてきたが、レンチンと金属塩との複合化合物の組成比の決定に膜電極法を応用することを思いたち、最近多く市販されているイオン交換膜を使用した新しい膜電極を組立て、種々のイオ

ン種を含む溶液反応に使用してみた。その結果、有機溶媒系をもふくめ、膜電極法が分析器機の一つとして、十分に有用であることが確かめられたので報告する。

2. 実 験

2.1 電極槽の構造

従来の環流型の電極槽を改良して、次の2種類の電極槽を作成した。図—1、図—2に示す。図—1(Pumping型)は環流型を文字通り改良したものであるが、溶液との接触部をなるべく少なくし、かつ電極の組立て、使用後の洗浄等の操作をなるべく簡単にしよう改善を計ったものである。図—2(廻転型)は従来のもものと全く異なり、ポーラログラフイヤーの廻転白金電極に類似しているが、膜を着装した電極(これに対照溶液を入れる)を廻転させて、高速で攪拌を行なわせようと、装置の組立て、洗浄等を更に手軽に行なえるよう工夫したものである。

2.2 試薬およびイオン交換膜

濃度電位曲線を調べるために使用した、塩化カリウム、マンガン、ニッケル、マグネシウム、コバルト、鉄、銅等の塩化物は何れも市販の1級品を水から3回再結晶して用いた。酸塩基滴定および沈でん滴定に用いた水酸化ナトリウム、塩酸、硝酸銀、塩化ナトリウムは市販の特級品をそのまま使用した。エタノールは酸化カルシウムで24hr 還流脱水後、粗蒸留し、更に精留したものを無水エタノールとして用いた。デオキサンはIN塩酸を約10%加えて5~10時間還流冷却器を付して加熱し、その後空気を通じてアルデヒド類を除去したのち、粒状水酸化カリウムを加えて放置、デオキサン層を分離、塩化カルシウムを加えて放置蒸留した。イオン交換膜は旭ガラス製のセレミオンシリーズのCSG、CMV(強酸

1) W. Nernst, E. H. Riesenfeld, Ann. Physik (4) **8**. 600 (1902)
2) F. Haber, Z. Klemensiewicz, Z. Physik. Ehem. **67** 385 (1909)
3) Michaelis, Fujita, Biochem. Z. **158**. 161 (1926)
4) K. Sollner, J. Amer. chem. Soc. **65**. 2260 (1943)
5) H. P. Gregor, K. Sollner, J. Phys. Chem. **58**. 409 (1954)
6) J. S. Parsons, Anal. Chem. **30**. 1262. (1958)
7) J. Bersier, P. Bersier, W. Truel, F. Hiigli, Helv. chim. Acta **42**. 55 (1959)

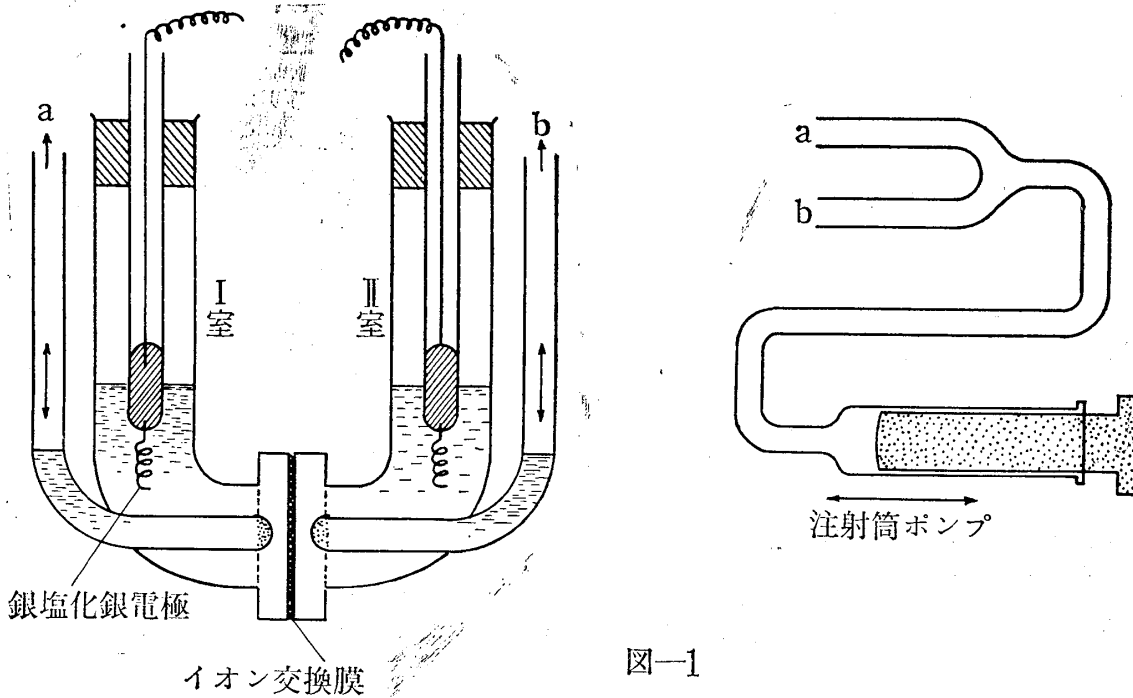
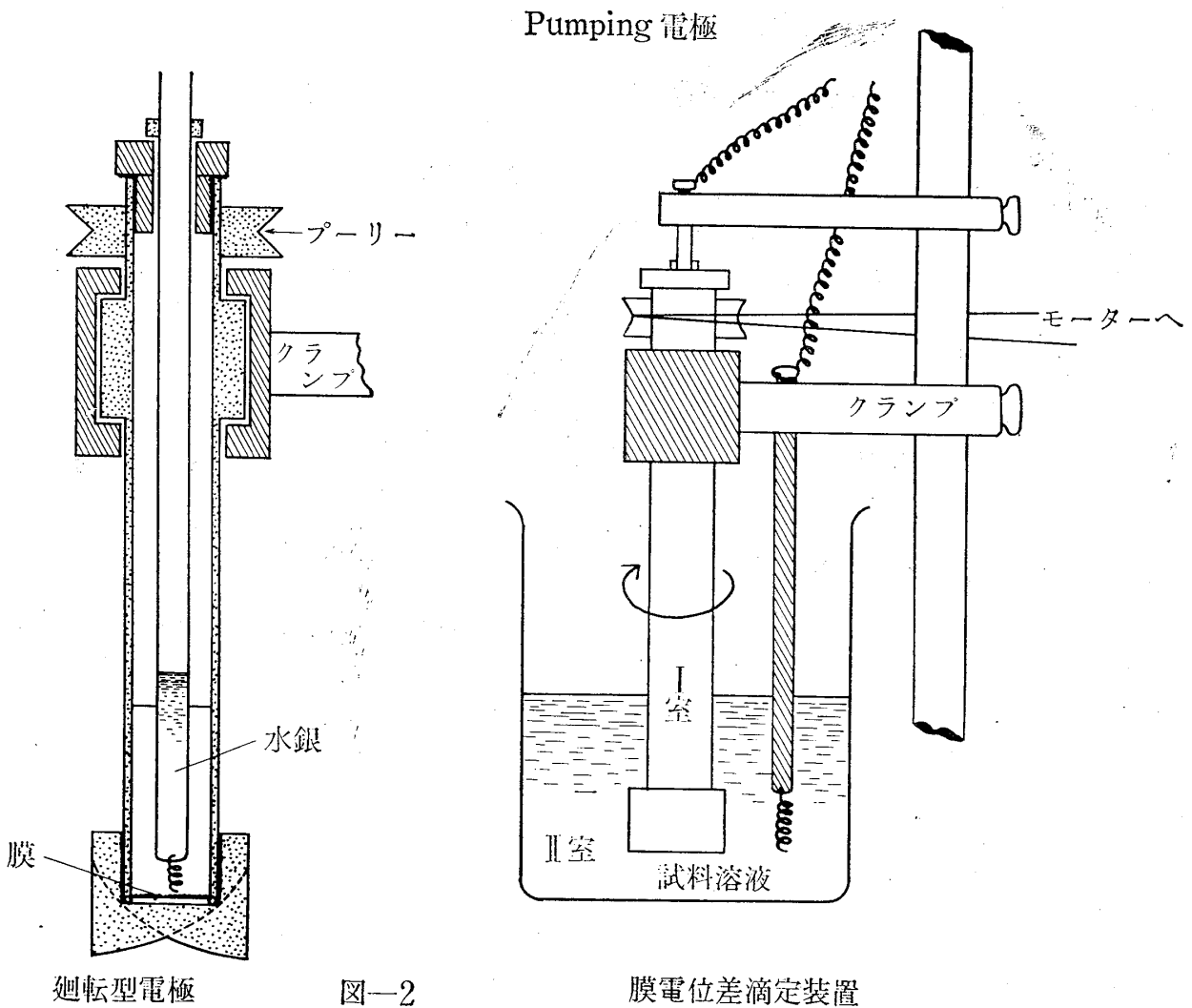


図-1



廻転型電極

図-2

膜電位差滴定装置

性型陽イオン交換膜), および AMT, AST (強塩基型陰イオン交換膜) の 4 種を用いた。これらの膜はいずれも使用に先立って, 1 時間以上使用溶媒に浸漬しておき, 沓紙で表面を拭いて電極に装着した。

2.3 0.1規定 KCl 溶液の濃度電位曲線の測定

Pumping 型セル (図一1) の I 室および II 室に, 何れも 0.1 NKCl 溶液 20cc を入れ, それぞれに銀塩化銀電極を挿入固定し, 横河製の精密級電位差計 2722 型を用いて電位を測定した。次に II 室の KCl 溶液を倍々希釈してゆき, その都度電位を測って, I 室の 0.1 NKCl 溶液を標準とした II 室側の KCl 溶液の濃度対電位の曲線を求めた。

2.4 0.1 NKCl を標準とした各種金属塩化物溶液の濃度電位曲線の測定

2.3 と同様に, Pumping 型セルの I 室に 0.1 NKCl 溶液 20cc を入れ, II 室には, 0.1M に調製した各種の金属塩化物水溶液を同じく 20cc 注入, 倍々希釈して濃度を変化させながら, その都度膜電位を測定していった。

2.5 2 種イオン混合溶液の混合比対電位曲線の測定

Pumping 型セルの I 室に 0.1M CaCl₂ 20cc を入れ, II 室には表一 I に示す 3 種の陽イオンのうち, それぞれ 2 種づつを含む組合せ A, B, C, をえらび, 全混合容積を 20cc 一定として, 混合割合 (混合モル比) を変えながら電位を測定していった。

(表一 I) 混合イオンの組合せ

A	0.1M MgCl ₂ + 0.1M CoCl ₂	計 20cc
B	0.1M MgCl ₂ + 0.1M CaCl ₂	〃
C	0.1M CaCl ₂ + 0.1M CoCl ₂	〃

2.6 酸塩基滴定および沈でん滴定

廻転型セル (図一2) の I 室に 0.01NKCl 10cc を入れ, II 室に 0.0096NHCl 水溶液 50cc を入れ, 廻転電極を約 200rpm で廻転させながら, 0.2087N の NaOH 水溶液で滴定し, NaOH 溶液の滴下量に対し膜電位を測定した。またこの滴定に先立って, 使用した塩酸および NaOH 水溶液の 0.01NKCl 溶液に対する濃度電位曲線を求めた。

次に, 上と同様に 0.1NKCl 溶液を対照電極液とし, II 室に入れた 0.01N Ag NO₃ 水溶液に 0.1N NaCl 水溶液を滴下して沈でん滴定を行なった。廻転電極の廻転速度は酸塩基滴定の場合と同様である。

2.7 水・エタノール系および水・デオキサン系溶媒における KCl の濃度電位曲線の測定

著者本来の実験目的であるリン脂質類は一般に水に不溶で, 水中ではエマルジョンになるに反して, 有機溶媒には良く溶解する。したがってリン脂質の実験には主として水・エタノールや水・デオキサン等の混合溶媒が用いられる。一般に溶媒の透電恒数の変化が電解質の解離に与える影響等については, すでに詳細な研究がなされているが, 膜電極系については, イオン解離の問題, 溶媒との溶媒和の問題, 移動速度の問題等, 溶媒の組成と関係して検討を要する点が多い。本実験においては, 水・エタノール, 水・デオキサンの 2 種類の溶媒系について, 有機溶媒の含有%と膜電位との相関々係を, 0.1N・KCl を試料として濃度電位曲線に依って調べてみた。先づ Pumping 型セルの I 室に 0.1N KCl 水溶液を 200 cc 入れ, II 室には 0.1N KCl の混合溶媒を入れ, 有機溶媒の含有率を一定に保ったまま, 倍々希釈を行ない, 濃度電位曲線を求めた。

つぎに, I 室にも II 室と同じ組成の混合溶媒に溶かした KCl を入れ, II 室側の KCl 濃度を希釈して濃度電位曲線を求めた。

3. 結果と考察

3.1 電極槽について

倍々希釈法の手法を用いる濃度電位曲線の測定等には Pumping 型セルが有用であり, 電位滴定等の分析操作としては廻転型電極セルが便利である。分析器として従来の膜電極がもっていた欠点は, 攪拌方法として還流法を用いることと, 平衡電位を得るに到るまでに, 電導度法, 電位差法等の他の方法に比べ, 多少時間を要することである。膜電位の発生がイオン交換体自身と溶液中にあるイオン種とのイオン交換平衡に依存するものであるから, 交換膜表面の微細構造内における目的イオンの濃度と溶液中心部のイオン濃度との間に, 不均一な濃度勾配が存在してはならない。そのため測定中は絶えず膜表面と溶液内部とを十分に攪拌する心要があり, 従来は小型循環ポンプを用いて溶液を還流し, 還流液を膜面に吹きつける攪拌法がとられてきた。そのため装置はどうしても複雑になり, 使用後の洗浄等が厄介で, 多数の試料を扱う場合の分析装置としては不向きであったが, 本実験に使用した電極は, 取扱いが簡便であり, 特に廻転型電極は滴定等の操作において, PH メーターと同様な手軽さで使用できることが認められた。

3・2 Selemion 膜の電位特性

一般に2種類の電解質溶液IおよびIIが、膜を隔てて接している、それら2つの溶液間に膜電位差 (E_m) を生ずることは緒論で触れたが、この電位は周知のごとく次の3要素から成立していると考えられる。8)

- (1) 膜の内部液相と溶液Iとの間の Donnan 電位 (ED_I)
- (2) 膜の内部液相と溶液IIとの間の Donnan 電位 (ED_{II})
- (3) 膜内部におけるイオンの拡散電位 (特性膜電位, EC)

したがって膜電位差は一般に

$$E_m = EC + ED_I + ED_{II}$$

であらわされるが、Donnan 電位は2液相間のイオン分布の差によって生ずるものであり、一般にその値は極めて小さいものであるから ED_I , ED_{II} は EC に対して無視することができる。したがって $E_m \approx EC$ 特性膜電位は膜内部相におけるイオン分布、各種のイオンの膜内での移動速度の差によって生ずる電位である。この電位については Henderson 9) 10) の式が知られている。

図-3-aに示すように、膜を隔てて溶液IとIIがあり溶液Iの陽イオン濃度を C_1, C_2, C_3, \dots , 陰イオン濃度を $\bar{C}_1, \bar{C}_2, \bar{C}_3, \dots$ とし、

溶液IIの陽イオン濃度を C_1', C_2', C_3', \dots , 陰イオン濃度を $\bar{C}_1', \bar{C}_2', \bar{C}_3', \dots$ とし、

原子価をそれぞれ w および \bar{w} ,

膜内部における平均易動度を u, v とすると、

Henderson の式は

$$EC = -\frac{RT}{F} \cdot \frac{(U_1 - V_1) - (U_2 - V_2)}{(U_1' + V_1') - (U_2' + V_2')} \times \ln \frac{U_1' + V_1'}{U_2' + V_2'} \quad (1)$$

で表わされる。

ただし

$$U_1 = u_1 C_1 + u_2 C_2 + u_3 C_3 + \dots$$

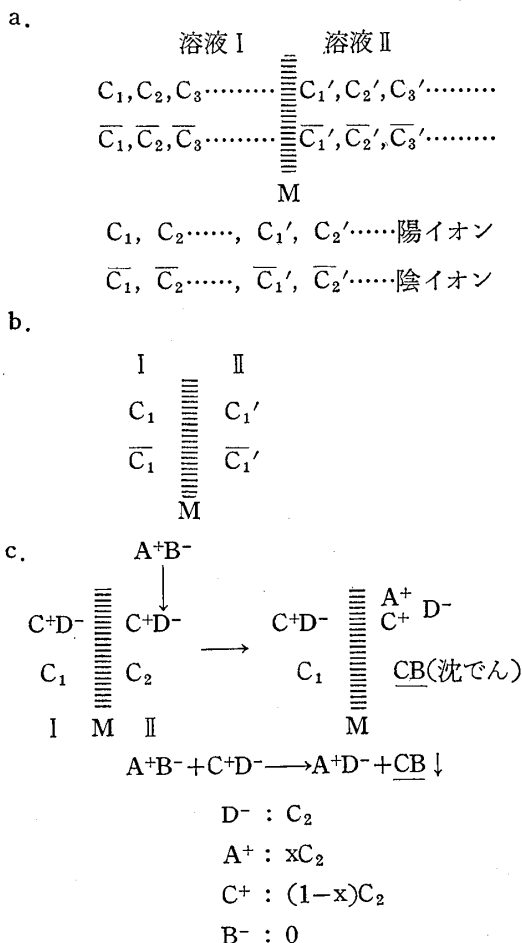
$$V_1 = v_1 \bar{C}_1 + v_2 \bar{C}_2 + v_3 \bar{C}_3 + \dots$$

$$U_1' = u_1 w_1 C_1 + u_2 w_2 C_2 + u_3 w_3 C_3 + \dots$$

$$V_1' = v_1 \bar{w}_1 \bar{C}_1 + v_2 \bar{w}_2 \bar{C}_2 + v_3 \bar{w}_3 \bar{C}_3 + \dots$$

(U_2, V_2, U_2', V_2' は同様に溶液IIにおける値である。)

図-3



いま、同じイオン価の塩が、濃度だけ異にして接している場合には、図-3-bのようになり、特性膜電位は

$$EC = -\frac{RT}{F} \cdot \frac{(u_1 c_1 - v_1 \bar{c}_1) - (u_1 c'_1 - v_1 \bar{c}'_1)}{(u_1 w_1 c_1 + v_1 \bar{w}_1 \bar{c}_1) - (u_1 w_1 c'_1 + v_1 \bar{w}_1 \bar{c}'_1)} \cdot \ln \frac{u_1 w_1 \bar{c}_1 + v_1 \bar{w}_1 c_1}{u_1 w_1 c'_1 + v_1 \bar{w}_1 \bar{c}'_1} \quad (2)$$

となる。 $w_1 = \bar{w}_1 = z$ $c_1 = \bar{c}_1 = c$ $c'_1 = \bar{c}'_1 = c'$ とおくと

$$EC = -\frac{RT}{zF} \cdot \frac{u_1 - v_1}{u_1 + u_1} \ln \frac{c}{c'} \quad \dots(3)$$

この塩の陽イオン、陰イオンの膜内部における輸率をそれぞれ t_+ および t_- とすれば、

$$EC = -\frac{RT(t_+ - t_-)}{zF} \ln \frac{c}{c'} \quad \dots(4)$$

となる。このとき膜が陰陽何れか一方のイオンについて完全に選択透過性をもっているとすれば、陽イオン選択性の場合には $t_+ = 1, t_- = 0$, 陰イオン選択性の場合には

8) 古賀直文 ≪生体膜と膜透過≫P.55南江堂出版 (1965)

9) P. Henderson, Z.Physik. Chem. 59. 118 (1907)

10) P.Henderson ibid 63.325 (1908)

$t_+ = 0, t_- = 1$ となる。何れの場合にしても $|t_+ - t_-| = 1$ となり、次の近似式が与えられる。

$$E_C = -\frac{RT}{zF} \ln \frac{c}{c'} \quad \dots(5)$$

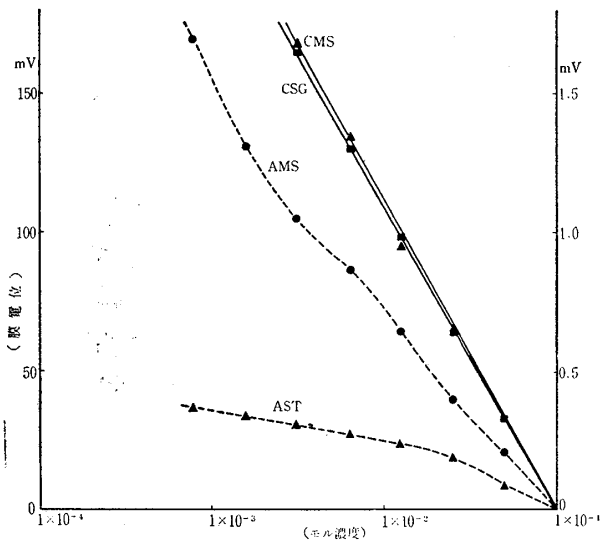
KCl の如き 1—1 電解質の場合は

$$E_C = 0.06 \log \frac{c}{c'} (30^\circ\text{C}) \quad \dots(5')$$

となる。

したがって、若し使用する膜が理想的なイオン交換膜であるならば、膜電極の I, II 室に同一濃度の KCl 溶液を入れ、II 室側を倍々希釈してゆくと、その濃度電位曲線は、 30°C において、電位差 0 を始点とし、勾配 0.06 の直線として得られることになる。(ただし濃度軸は濃度の常用対数を目盛る。)

カチオン透過性膜である CSG, CMV および、アニオン透過性膜である AMT, AST を使用した測定結果を図一 4 に示す。図より CSG, CMV の濃度電位曲線は殆んど近似式 (5') と一致しており、両者ともほぼ理想に近い陽イオン透過性を示していることが認められた。

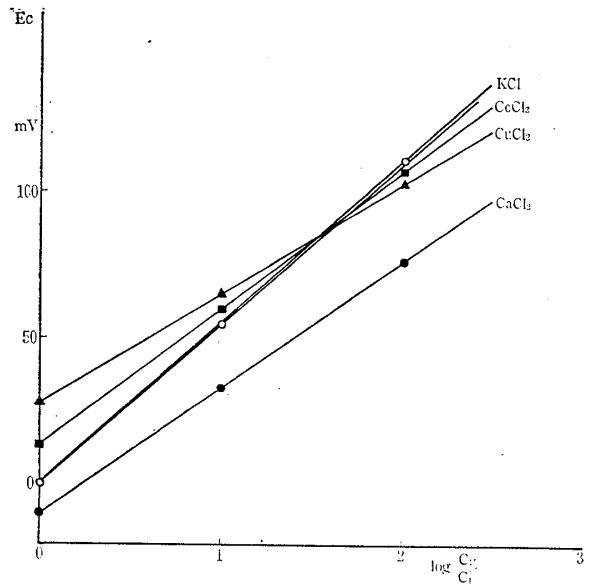


図一 4 市販交換膜による KCl 溶液の濃度電位曲線

次に I 室に一定濃度 (0.1N) の KCl 溶液を入れ、II 室側に 2 価の金属塩化物溶液を入れて倍々希釈してゆくと得られる濃度電位曲線について図一 5 に示す。

この結果を検討するために図一 3—b と同じ系を考え、イオン価および膜内易動度のそれぞれ異なる塩が膜を境にして接している場合の近似式を導くと、この場合 (2) 式は (1) 式にもとずいて次のように変形される。

$$E_C = -\frac{RT}{F} \frac{(u_1 c_1 - v_1 \bar{c}_1) - (u'_1 c'_1 - v_1 \bar{c}'_1)}{(u_1 w_1 c_1 + v_1 \bar{w}_1 \bar{c}_1) - (u'_1 w'_1 c'_1 + v_1 \bar{w}'_1 \bar{c}'_1)}$$



図一 5 2 価金属塩溶液の濃度電位曲線 (CSG 膜使用)

$$\times \ln \frac{u_1 w_1 c_1 + v_1 \bar{w}_1 \bar{c}_1}{u'_1 w'_1 c'_1 + v_1 \bar{w}'_1 \bar{c}'_1} \quad \dots(6)$$

ここで

$w_1 = 2$ (2 価金属のイオン価)

$w'_1 = 1$ (カリウムイオンのイオン価)

$v_1 = 0$ (陰イオンの膜内輸率 = 0 より)

とおくと、近似式として 30°C においては、

$$E_C = -\frac{RT}{2F} \ln \frac{u_1 c_1}{u'_1 c'_1} = E_0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{c_1}{c'_1} \\ = E_0 - 0.03 \log \frac{c_1}{c'_1} \quad \dots(7)$$

$$\text{ただし } E_0 = -0.03 \log \frac{u_1}{u'_1} \quad \dots(8)$$

が与えられる。

したがって、I 室に 0.1N KCl 溶液を入れ、II 室に 0.1M の 2 価の金属塩の溶液を入れて濃度電位曲線を求めれば、 E_0 を起点とし、勾配 0.03 (30°C) の直線が与えられるはずである。図一 5 はこの関係をほぼ満足していると考えられる。ただ CuCl_2 については、勾配が他と幾分異なっているが、これが Cu^{2+} イオンの特性であるのか、実験誤差と考うべきかは更に検討を要するところである。

つぎに、(7) 式において、 $c_1 = c'_1$ 、すなわち I, II 室の陽イオン濃度が等しいときは

$$E_C = E_0 = -0.03 \log \frac{u_1}{u'_1}$$

であり、等濃度における膜電位の値から、 K^+ イオンの輸率を 1 としたときの、各イオンの相対的輸率を求める

ことができる。図-6のECの値から試算した結果を第2表に示す。

(表-2) CSG膜内における2価陽イオンの相対輸率
($t_{k^+} = 1$ とする)

イオン	0.1モルのEC (mV)	相対輸率
Ca ²⁺	-22.0	1.328
K ⁺	0	1
Mn ²⁺	+12.5	0.393
Mg ²⁺	+16.0	0.367
Ni ²⁺	+24.0	0.315
Co ²⁺	+24.0	0.315
Cu ²⁺	+56.5	0.169

3.3 2種のイオンを含む溶液の膜電位

以上の測定結果から、KClのごとき1-1電解質の場合には勿論、2価の金属塩溶液の場合においても、CSG、CMV等の陽イオン交換膜電極はイオンの濃度変化に対して理論式に殆んど一致した電位変動を与えることが認められたが、さらに混合イオン系に対する挙動をたしかめるため、まづ2種の異なるイオンを含む系に対する近似式を導いた。

溶液Iとして2種の金属塩化物を含み、溶液IIとして任意の2価金属塩化物溶液をおけば、(1)式は(2)式になら

$$EC = \frac{RT(u_1c_1 + u_2c_2 - v_1\bar{c}_1) - (u_1'c_1' - v_1'\bar{w}_1'\bar{c}_1')}{F(u_1w_1c_1 + u_2w_2c_2 + v_1\bar{w}_1\bar{c}_1) - (u_1'w_1'c_1' + v_1'\bar{w}_1'\bar{c}_1')} \times \ln \frac{u_1w_1c_1 + u_2w_2c_2 + v_1\bar{w}_1\bar{c}_1}{u_1'w_1'c_1' + v_1'\bar{w}_1'\bar{c}_1'} \quad \dots(9)$$

ここで $w_1 = w_2 = w_1' = 2, v_1 = 0$ とおき近似化すれば、

$$EC = -\frac{RT}{2F} \ln \frac{u_1c_1 + u_2c_2}{u_1'c_1'} \quad (10)$$

となる。

1) いま混合イオンの易動度が互いに略等しい場合は、 $u_1 = u_2 = u$ とおき、

$$EC = -\frac{RT}{2F} \ln \frac{u}{u_1'} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{c_1 + c_2}{c_1'} = E_0' - 0.03 \log \frac{c_1 + c_2}{c_1'} \quad (30^\circ C) \quad (11)$$

ただし $E_0' = -\frac{RT}{2F} \ln \frac{u}{u_1'} = -0.03 \log \frac{u}{u_1'}$ (11')

となる故、溶液Iに含まれる2種の陽イオンの全濃度が、溶液II(対照極)に含まれるイオン濃度に等しい、即ち $c_1 + c_2 = c_1'$ ならば、 c_1, c_2 の値の如何にかかわらず一定の膜電位 $EC = E_0'$ を示すはずである。

2) また $u_1 \gg u_2$ なるときは $u_2 = \frac{u_1}{n}$ とおくと、1)と同様に $c_1 + c_2 = c_1'$ の条件の下では

$$EC = -\frac{RT}{2F} \ln \frac{u_1}{u_1'} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{nc_1 + c_2}{nc_1'}$$

となるから、

$c_1 = 0$ のときは $c_2 = c_1'$ となり

$$EC' = -\frac{RT}{2F} \ln \frac{u_1}{u_1'} + \frac{RT}{2F} \ln n \quad (12)$$

$c_2 = 0$ のときは $c_1 = c_1'$ となり

$$EC'' = -\frac{RT}{2F} \ln \frac{u_1}{u_1'} \quad (12')$$

となる。

したがって、この場合は c_1, c_2 の値の変化に対応して、 $EC' \sim EC''$ の2点を移動する曲線が与えられることになる。

本実験においては、易動度の近似したイオンの組合せとして、表-2より Mg^{2+}, Co^{2+} がえらばれ、異なる組合せとして、 Mg^{2+}, Ca^{2+} および Co^{2+}, Ca^{2+} がえらばれ、溶液IIとして0.1M $CaCl_2$ を用いて測定が行なわれた。実験結果を図-6に示す。

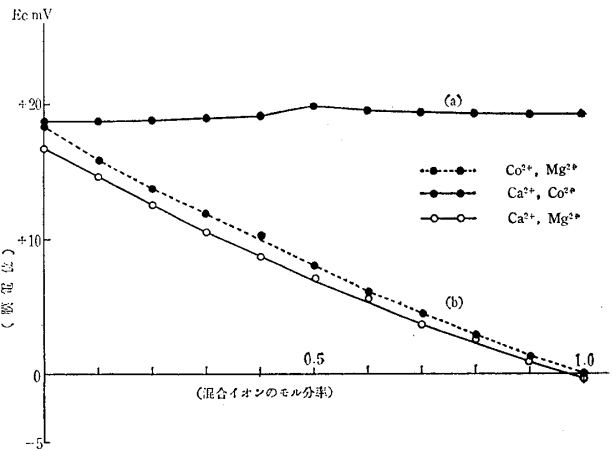


図-6 2種イオン混合系の膜電位
(a) 易動度の等しい組合せ
(b) 易動度の異なる組合せ、何れも全濃度0.1M、対照は0.1M $CaCl_2$

この条件においては、対照溶液としてII室に $CaCl_2$ を用いるため $u_1' = u_{Ca^{2+}}$ であり、 $u = u_1 = u_2 = u_{Co^{2+}}$ or $u_{Mg^{2+}}$ であるから、 Mg^{2+} イオンと Co^{2+} イオンの混合比を変えても、膜電位は $EC = -0.03 \log \frac{u_{Co^{2+}}}{u_{Ca^{2+}}}$ $= +0.019V$ の一定値を示すはずである。図-6-aはCSG交換膜において、この推論の正しいことが認められる。

図-6-bは易動度差の大きい組合せの場合であるが、この実験条件では

$$nu_1 = u_1' = u_{Ca^{2+}} \quad n = 4.2(Ca^{2+}, Co^{2+})$$

$$n=3.6(\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+})$$

であるから、

Ca^{2+} , Co^{2+} の混合液については、(12) (12')式から

$$E_c' = \frac{RT}{2F} \ln 4.2 = +0.0188V \quad (\text{Ca}^{2+} = 0)$$

$$E_c'' = 0 \quad (\text{Co}^{2+} = 0)$$

Ca^{2+} , Mg^{2+} の混合液については、

$$E_c' = \frac{RT}{2F} \ln 3.6 = +0.0168V \quad (\text{Ca}^{2+} = 0)$$

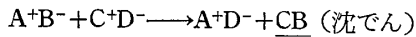
$$E_c'' = 0 \quad (\text{Mg}^{2+} = 0)$$

となることが期待される。

測定結果(図-6-b)は何れも近似式からの結論を支持していることが認められる。

3.4 酸塩基滴定と沈でん滴定

濃度 C_1 の塩 C^+D^- を含む溶液 I と、濃度 C_2 の溶液 II とが膜を接して存在し、溶液 II に異種の塩 A^+B^- の溶液を滴下し、溶液 II の中で



で示される反応が起るような系の膜電位の変化については、中垣、古賀、野口、西内等が近似式を導き、カチオン交換膜を用いて硫酸アニリン～塩化バリウム系の滴定等について詳細な検討を行なっている。中垣等によれば、反応が完結したときの溶液 II における $A^+ D^-$ および C^+ の濃度をそれぞれ $x C_2$, C_2 , $(1-x)C_2$ とおき、 B^- の濃度を 0 とすると、(図-3-c 参照) 各イオンの原子価をすべて同一と考えて、両液間の膜電位は(1)式から、

$$E_c = -\frac{RT}{F} \frac{(u_3 - u_1)x C_2 + (u_1 - u_2)(C_2 - C_1)}{(u_3 - u_1)x C_2 + (u_1 + u_2)(C_2 - C_1)} \times \ln \frac{C_2(u_1 + u_2) + x C_2(u_3 - 1)}{C_1(u_1 + u_2)}$$

となる。

(u_1, u_2, u_3 は C^+, D^+, A^+ の易動度)

カチオン交換膜であるから $u_2 = 0$ また $u_3 \ll u_1$ として近似式を導くと、

$$E_c = E_0 - \frac{RT}{F} \ln(1-x)$$

と簡単になり、当量点における電位差の変化の様子を見ることができる。

本実験においては、対照溶液として KCl 溶液を用いているので、この近似式による直接の検討はできないが、膜電極が理想に近いものであれば、当然理論式と平行な電位曲線をうるることができるはずである。

酸塩基の中和滴定の滴定曲線の結果を図-7に、沈でん滴定の結果を図-8に示した。滴定曲線においては、滴定が進むにしたがって H^+ イオンの減少と Na^+ イオン

の増加に対応する電位曲線が見られ、当量点以後は Na^+ イオンの増加のみによる電位曲線に移行し、中和点における屈曲が明瞭に作図されている。沈でんは Ag^+ イオンの減少に伴って、最初電位線は上昇し、当量点以後は Na^+ イオンの増加による下降にうつり、この場合も明らかに終点を観察できる。

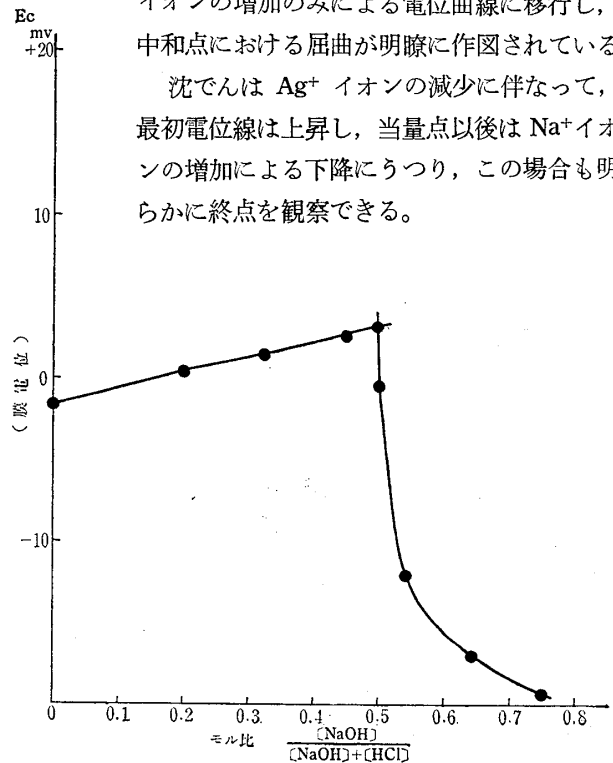


図-7 中和滴定曲線

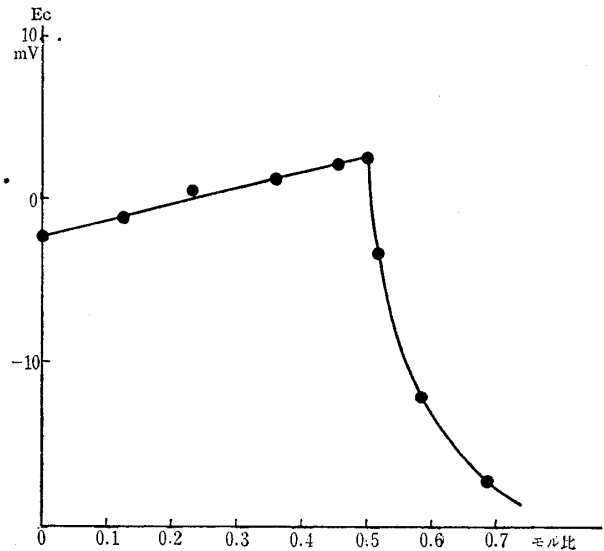


図-8 0.01N AgNO_3 溶液に対する 0.1N NaCl 溶液による沈でん滴定

3.5 混合溶媒における膜電位

図-9 a. b. c は 0~60% のアルコールおよびジオキサン水溶液を溶媒とした KCl の濃度電位曲線である。水溶液におけると同様に、混合溶媒系についても直線関係が成立していることが認められる。これは誘電率の低い溶媒中でも、或る程度近似式(5)が成立することを意味するもので、このような混合溶媒を使用する反応にお

いても、イオン種の濃度変化を膜電極によって追跡することの可能性を示している。図-10は対照溶液側に

0.1NKCl 水溶液を用い、他方に混合溶媒を用いた有機溶媒の含有率に対する電位曲線であるが、エタノール系における直線に対し、デオキサン系は明かな曲線を与えている。これらの問題については、各混合溶媒の誘電率と KCl の電離定数の関係について、更に詳細に検討を要するところである。

次に図-10は、I II室とも同一の混合溶媒を用いたものであり、このデータから前例にしたがって水-エタノール混合溶媒中における K^+ イオンの相対的輸率をエタノールの%に対応して試算することができる。

(表-3) 水-エタノール溶媒中の K^+ の膜内輸率

エタノール%	t_{K^+}
0	1
20	0.948
40	0.916
60	0.876

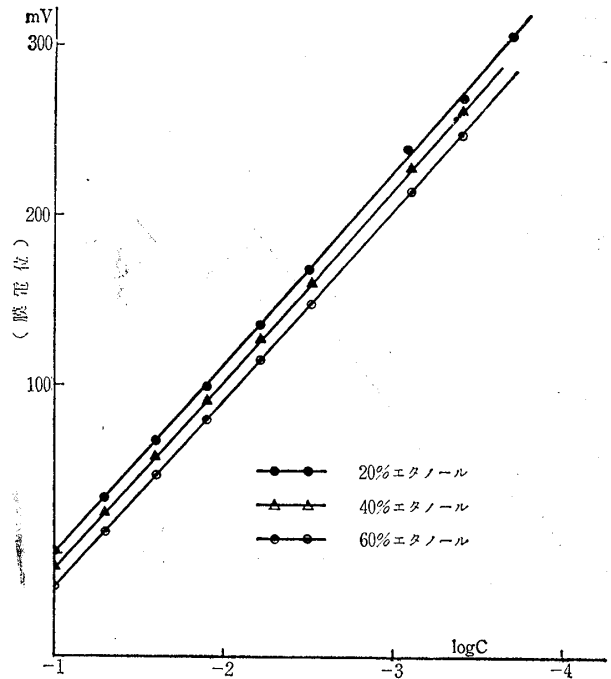


図-9-b 水-エタノール溶媒系における KCl の濃度電位曲線・I, II室とも混合溶媒を使用, 他は a と同じ,

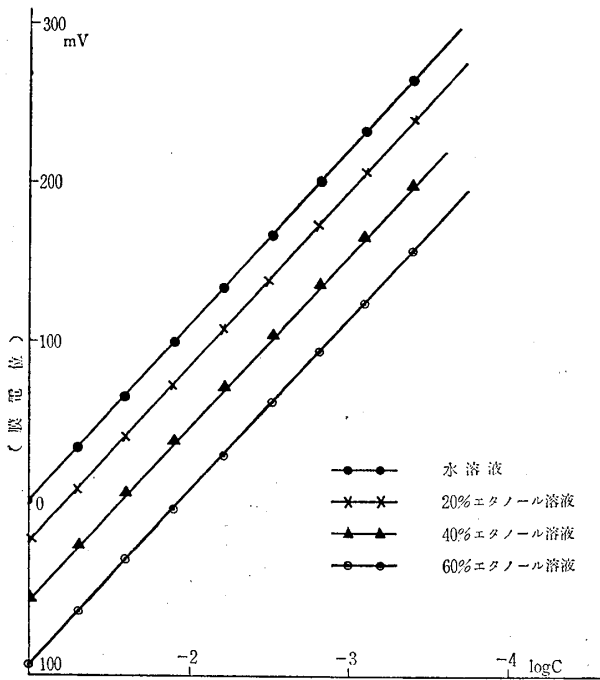


図-9-a 水-エタノール溶媒系における 0.1NKCl の濃度電位曲線・I 室に 0.1NKCl (水溶液) を入れ, II 室に混合溶媒を用いた 9.1NKCl を入れ, エタノールの%を一定として, KCl の濃度を変えたもの (使用膜 CSG)

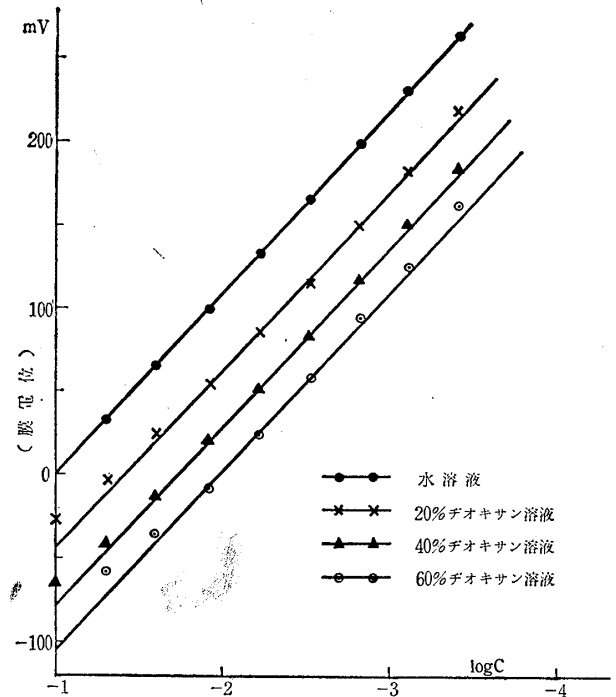
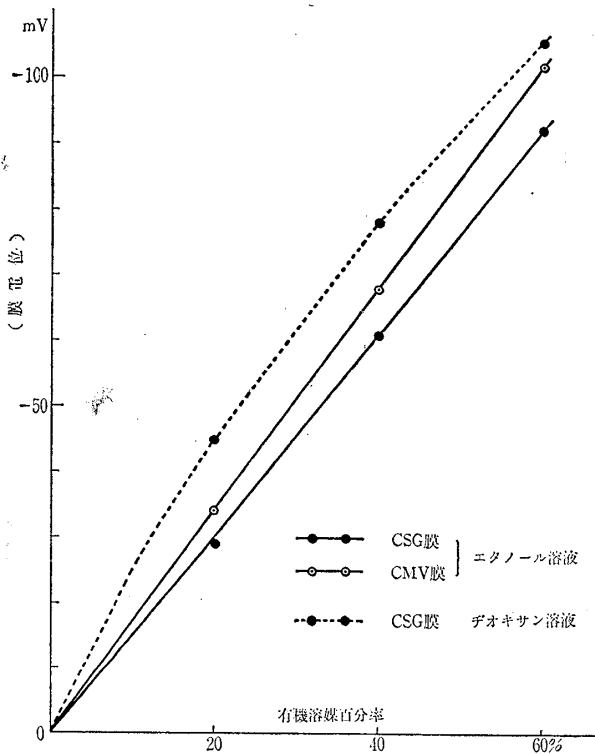


図-9-c 水-デオキサン溶媒中の KCl の濃度電位曲線・I 室は 0.1NKCl 水溶液, II 室, 0.1NKCl 水, デオキサン溶液 CSG 膜使用



図—10 エタフル、デオキサン等の混合量の変化に対する0.1NKClの膜電位。

4. 結 語

以上の諸実験を通して、市販イオン交換膜を使用した膜電極の電位特性について検討を行なったが、これを要

するに

- (1) 電極槽構造については Pumping 型、廻転型の何れも測定容器としての欠陥は認められず、特に廻転型電極槽は膜電位差滴定器として広く応用される可能性のあるものと認められた。
- (2) セレミオン陽イオン交換膜は1価、2価陽イオンの濃度変化に極めて鋭敏であり、Henderson の理論式よりの近似式による予想値によく追従することが認められた。
- (3) 膜電極が分析法として広く使用される期待は大きい、そのためには更に広範なイオン種に対して詳細な検討を重ね、特に有機溶媒系におけるイオン輸率の問題等を明かにしておくことが望まれる。
- (4) しかし現在の方法においても、中和滴定、沈でん滴定等の分析には十分な成果を期待することができる。

本研究は昭和39年より41年に至る3年間、福島大学教育学部化学科に在勤中行なわれたものを、仙台大学教養部化学科に転職後、実験補足したものである。福島大学において、本研究の各部門をそれぞれ分担実験して下さった伊藤峰視、佐藤徳夫、藤田美都子、佐藤登代子の諸君に心から感謝するとともに、測定器機その他のことに種々御援助賜った小山助教授、高取助教授に深く謝意を表するものである。