

ビス(ジフェニルホスフィノ)アルカン-銅(II) 錯体 を用いる陰イオン選択性電極

鎌田 薩男[®], 野村 信治^{*}, 大橋弘三郎^{**}

(1990 年 6 月 20 日受理)

新しい陰イオン感応物質としてビス(ジフェニルホスフィノ)-エタン(BDPPE)及び-プロパン(BDPPP)の銅(II)錯体を用いるポリ塩化ビニル膜型のイオン選択性電極を試作し, その応答特性を検討した. 銅(II)とBDPPEは組成比1:2の錯体を形成し, 電極反応は錯体の対陰イオンの交換反応による. 塩化物イオン選択性電極では, 検出下限は $1.3 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$, pH 範囲 3.7~9.0, 応答時間は5秒以内で安定電位を示す. 共存イオンの影響は親水性イオンに対する妨害が少なく従来のイオン交換型塩化物イオン電極より良好であった. 膜被覆炭素棒型電極では, 検出下限は塩化物イオン, 硝酸イオン, 過塩素酸イオンの順に向上し, 過塩素酸イオンでは $10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$ まで検出され高感度であった. BDPPE, BDPPPの銅(II)錯体は新しい陰イオン感応物質として有用である.

1 緒 言

陰イオン選択性電極の感応物質には従来, イオン交換体としての第四級アンモニウム塩や1,10-フェナントロリンの鉄又はニッケル塩などが用いられ, これらを含む液膜, ポリ塩化ビニル(PVC)膜あるいは銅線などへの被覆膜型の電極に対し, 陰イオン応答についての多くの報告がある^{1)~10)}. 近年は更に, 大環状ポリアミン¹¹⁾やビタミンB₁₂のコバルト錯体¹²⁾, ニュートラルキャリアー型の塩化トリアルキルスズ¹³⁾などを用いる陰イオン選択性電極についての検討もあり, 共存イオンの選択性に対する序列が, 従来の陰イオン電極とは異なった挙動を示すことなどが知られている. 著者らはこれまで, 重金属イオンセンサーに対する感応物質の開発を試み, 硫黄原子を含む環状又は非環状化合物が銅イオンに良好に応答することを見いだしている¹⁴⁾¹⁵⁾. 三価のリンを含むビス(ジフェニルホスフィノ)アルカンも同様な観点から感応物質への応用を試みたが, この化合物の銅(II)錯体は, 有効な陰イオンセンサー素子として利用できることを認めた. そこでこの新しい感応物質を用いるPVC膜及び膜被覆炭素棒型のイオン電極を試作し, 塩化物イオン, 硝酸イオン及び過塩素酸イオンに対する応答特性を検討した.

2 実 験

2.1 試 薬

有機リン化合物のビス(ジフェニルホスフィノ)アルカン $\{(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}-(\text{CH}_2)_n-\text{P}-(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}$ には, 鎖長 n の異なる4種の化合物を用いた. すなわち, 関東化学工業製のビス(ジフェニルホスフィノ)メタン(BDPPM), ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン(BDPPE), ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン(BDPPP)及びビス(ジフェニルホスフィノ)ブタン(BDPPB)を, エタノール-クロロホルム混合溶媒を用いて3回再結晶して使用した. 可塑剤の*o*-ニトロフェニルオクチルエーテル(NPOE)は同仁化学研究所製, PVCはフルカ製を, 又炭素棒には日本カーボンより得た炭素棒(ER-39)を直径2 mm, 長さ50 mmにして使用した. その他の試薬は市販特級品を用いた.

2.2 感応膜及び電極の作製

ビス(ジフェニルホスフィノ)アルカン 3 wt%, NPOE 55 wt% 及び PVC 42 wt% を含む混合物(361 mg)を十分混和させた後, THF 5 ml に溶解させガラス板上の直径 35 mm のガラスリング中に移し, 20 時間以上 30°C の恒温箱中に静置して薄膜を作製した. このPVC薄膜の一部を, 直径 6 mm のコルクボーラーで切り抜き, 外径 6 mm, 長さ 30 mm のPVC管の一端に接着させ, これを Fig. 1(a)に示すようにガラス管に挿

* 鹿児島大学工学部: 890 鹿児島県鹿児島市郡元 1-21-40

** 茨城大学理学部: 310 茨城県水戸市文京 2-1-1

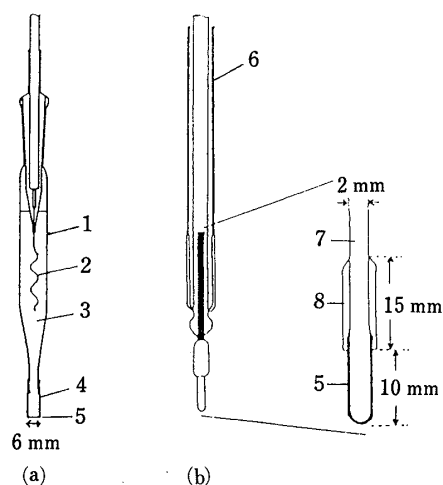


Fig. 1 Diagram of the electrodes

(a) PVC sensing membrane electrode; (b) membrane-coated carbon rod electrode. 1: glass; 2: Ag/AgCl; 3: inner solution; 4: PVC tubing; 5: sensing membrane; 6: drawing holder; 7: carbon rod; 8: parafilm

入して PVC 膜型電極とした。薄膜の膜厚は約 0.2 mm である。この膜の内外を $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ の目的陰イオンを含む銅塩の溶液に 24 時間浸漬して膜内に銅塩錯体を形成させ、目的の陰イオン選択性電極とした。

一方、同じ膜組成の THF 溶液に炭素棒の一端約 10 mm を 5~6 回浸しては数分乾燥する方法により、膜被覆炭素棒型電極を試作した [Fig. 1(b)]。この被覆膜電極も PVC 膜型電極と同様、目的の陰イオンを含む銅塩溶液に 24 時間浸漬して目的の膜被覆炭素棒型陰イオン選択性電極とした。

2・3 電極電位の測定と溶液の活量

電位測定のための電池構成は、Ag-AgCl/内部液/感応膜/試料液/比較電極、又は、炭素棒/被覆膜/試料液/比較電極、とし、比較電極には岩城ガラス製のシングルジャンクション型 (1W-109) 又はダブルジャンクション型 (1W-067) を用いて電位を測定した。電位差計にはオリオン製のイオンアナライザー 901 型を用い、試料溶液の温度は $19 \pm 1^\circ\text{C}$ で測定した。溶液の pH 調整には東亜電波製モデル 11M-7E を用いて行った。溶液の活量 a は、次のデバイ-ヒュッケル式により求めた活量係数 γ と溶液濃度 C から計算した。

$$\log \gamma = -0.511z^2 \left\{ \sqrt{\mu} / (1 + 1.5\sqrt{\mu}) - 0.2\mu \right\} \quad (1)$$

ここで z は電荷、 μ はイオン強度である。

3 結果及び考察

3・1 塩化物イオン選択性電極の応答特性

ビス(ジフェニルホスフィノ)アルカンの鎖長が異なる 4 種の化合物、BDPPM, BDPPE, BDPPP 及び BDPPB のそれぞれを PVC 膜中に固定したものについて、膜内に塩化銅(II)の錯体を形成させた PVC 膜型電極を試作し、その塩化物イオン応答特性を検討した。電極電位は、Ag-AgCl/ $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ CuCl₂/感応膜/試料液/ 1 mol dm^{-3} LiOAc/ 4 mol dm^{-3} KCl, Hg₂Cl₂ の電池構成により濃度の種々異なる塩化ナトリウム水溶液について活量-電位の関係を求め、検量線を作成した。この結果を Fig. 2 に示す。

図から明らかのように、BDPPB 及び BDPPM を用いた感応膜では、塩化物イオンに対する直線応答範囲が狭く、電位安定性が良好でなかった。これはこれらの配位子と塩化銅(II)との間の錯体形成が配位子構造上十分行われていないためと考えられる。又 BDPPB は PVC 膜内には十分溶解されなかった。一般には、 $n=2, 3$ の BDPPE 及び BDPPP を含む感応膜の場合が、配位子の膜内の溶解性がよく、又銅イオンとよくフィットした錯体が形成されていると考えられるため応答範囲、電位安定性などの電極特性が良好であった。又こう配もネルンストの理論こう配に近い 55 mV/decade であり、検出下

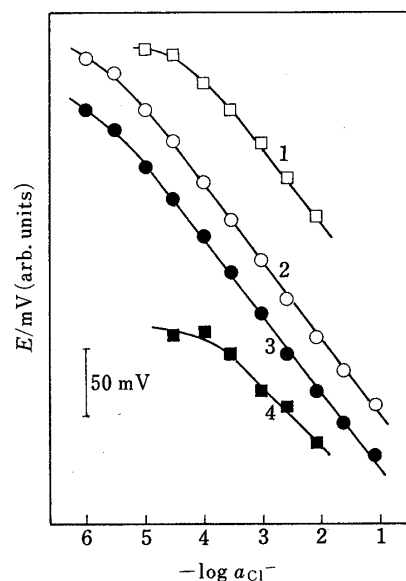


Fig. 2 Calibration graph of chloride ion selective electrode using copper(II) complex

1: BDPPM; 2: BDPPE; 3: BDPPP and 4: BDPPB. The intercept at $-\log a_{\text{Cl}^-} = 0$ are 29, 30, 31 and 46 mV respectively.

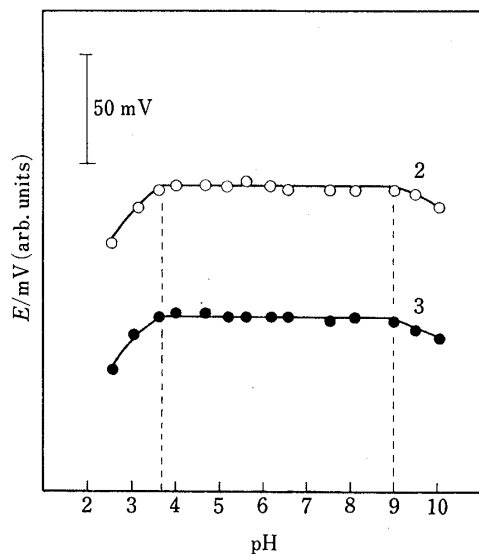


Fig. 3 Effective pH range for chloride ion

Electrode construction is as follows: 2, BDPPE; 3, BDPPP.

限はいずれも $1.3 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ であった。従って以後は、鎖長 $n=2, 3$ の配位子を用いてその応答特性を調べることにした。

まず pH の影響では、 $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ の塩化物イオン溶液について pH を H_2SO_4 及び NaOH を用いて調整して検討した。この結果は、Fig. 3 に示すように pH 3.7~9.0 の間で安定な電位を示した。酸性及びアルカリ性側で電位が低下しているのは、それぞれ SO_4^{2-} 及び OH^- の各イオンによる影響と考えられる。応答時間は、塩化物イオン濃度を 10^{-3} から $10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ に、又 10^{-2} から $10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$ に急激に変化させて測定したが、それぞれ 5 秒及び 1 秒で安定な電位に達し、極めて早い応答を示した。

3.2 塩化物イオン選択性電極に対する共存イオンの影響

溶液中に共存する陰イオンの種類により、溶液の pH がかなり異なるため、酢酸緩衝液あるいはリン酸緩衝液を用いて pH を 6 付近に調整して共存イオンの影響を調べた。これらの緩衝液を用いても塩化物イオンの検量線にはほとんど影響されないことを確認して 10 種の陰イオン種について混合溶液法により選択係数を算出した。Fig. 4 に共存イオンに対する選択係数の対数値を示す。共存陰イオンはすべてナトリウム塩とし、親水性陰イオンでは 10^{-1} 、その他の陰イオンでは 10^{-4} 又は

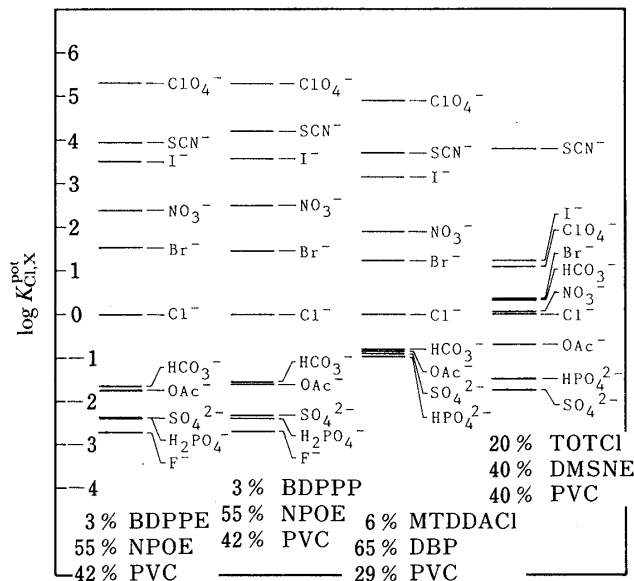


Fig. 4 Selectivity factors, $K_{\text{Cl},X}^{\text{pot}}$ for chloride ion selective electrode based on copper(II) complex (columns 1 and 2), determined by the mixed solution method and (columns 3 and 4) on an organic ammonium salt and organic tin compound both determined by the separated solution method¹³⁾

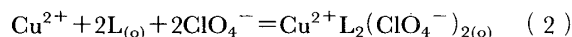
MTDDACl: methyltridodecylammonium chloride; TOTCl: trioctyltin chloride; DBP: dibutyl phthalate; DMSNE: (*R,R*)-2,3-dimethoxy-succinic acid bis(1-butylpentyl) ester

$10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ 溶液について検討した。

選択係数, $\log K_{\text{Cl},X}^{\text{pot}}$ の値は 6 から -3 の範囲にあり、共存イオン X^- に対し、 $\text{ClO}_4^- > \text{SCN}^- > \text{I}^- > \text{NO}_3^- > \text{Br}^- > (\text{Cl}^-) > \text{HCO}_3^- \approx \text{OAc}^- > \text{SO}_4^{2-} \approx \text{H}_2\text{PO}_4^- > \text{F}^-$ の順に妨害が低下した。BDPPE, BDPPP のいずれの配位子を用いても選択性の序列は同様な傾向を示し、大きな差は認められない。又これらの序列は第四級アンモニウム塩を用いた塩化物イオン電極の順序とほぼ同じ傾向である¹³⁾。しかし、 HCO_3^- , OAc^- , SO_4^{2-} , F^- などの親水性陰イオンの妨害は BDPPE 及び BDPPP を用いる本イオン電極の場合、第四級アンモニウム塩やニュートラルキャリアー型の塩化トリアルキルスズを用いた電極に比べて影響が少ないのが特徴である。これはおそらく銅(II) 錯体の対陰イオンと共存イオン及び第四級アンモニウム塩の対陰イオンと共存イオンとの交換反応に対する反応速度や立体障害の影響が関係しているためと考えられるが明りようではない。

3.3 ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン-銅(II) 錯体

銅イオンを含む三価のリン化合物が塩化物イオンに良好に応答するのは膜内に形成された銅(II) 錯体の対陰イオンの交換によるものとしたが、錯体の形成及び組成について BDPPE を用いて溶媒抽出法により検討した。各濃度の BDPPE の 1,2-ジクロロエタン溶液 ($4 \times 10^{-5} \sim 4 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) を用い、 0.1 mol dm^{-3} NaClO_4 のもとで $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ の $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ 溶液を $19 \pm 1^\circ\text{C}$ で抽出した。この結果は Fig. 5 に示すように銅イオンの分配比 D と有機相における遊離配位子 BDPPE の濃度 $[\text{L}]_{(o)}$ の各対数値との間にこう配 2 の直線関係があることが分かった。この結果は次のように考えることができる。抽出反応が次式に従うとすると



この式の抽出定数 K_{ex} は、

$$K_{\text{ex}} = \frac{[\text{Cu}^{2+} + \text{L}_2(\text{ClO}_4^-)_{2(o)}]_{(o)}}{[\text{Cu}^{2+}] [\text{L}]_{(o)}^2 [\text{ClO}_4^-]^2} \quad (3)$$

で表される。ここで (o) は有機相を示す。又式(3)及び配位子 L の水相への溶出が小さいとして無視したときの分配比 D を示す式(4)より、

$$D = [\text{Cu}^{2+} + \text{L}_2(\text{ClO}_4^-)_{2(o)}]_{(o)} / [\text{Cu}^{2+}] \quad (4)$$

式(3)の抽出定数 K_{ex} は式(5)で表される。

$$K_{\text{ex}} = D / [\text{L}]_{(o)}^2 [\text{ClO}_4^-]^2 \quad (5)$$

式(5)は両辺の対数をとると式(6)で表される。

$$\log D = \log K_{\text{ex}} [\text{ClO}_4^-]^2 + 2 \log [\text{L}]_{(o)} \quad (6)$$

すなわち銅イオンは式(2)反応により抽出されるとすると、 ClO_4^- 濃度一定の場合、 $\log D$ 対 $\log [\text{L}]_{(o)}$ のこう配は 2 となり、銅(II) 対配位子は 1:2 の組成比の錯体を形成していることになる。このときの抽出定数 $\log K_{\text{ex}}$ は 9.46 である。

3.4 膜被覆炭素棒型の過塩素酸イオン、硝酸イオン及び塩化物イオン選択性電極

塩化物イオン選択性電極に対する共存イオンの影響において ClO_4^- , SCN^- , NO_3^- などは選択係数の対数値が大きいため (Fig. 4), 共存イオンの影響の少ないイオン電極になることが期待される。一般にこれらのイオンは PVC 膜型電極では内部液、内部電極に対する考慮が必要でありかつ取り扱いが煩雑であるため、内部液を使用しない電極の開発が求められる。そこで BDPPE を含む PVC 膜を炭素棒に被覆した電極を試作し、これを $1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ の $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 及び CuCl_2 溶液に 24 時間浸漬して目的の陰イオン選択性電極とした。Fig. 6 には各陰イオンのナトリウム塩を用いて測定した検量線を示す。

これらの電極はいずれもネルンストこう配の理論値に

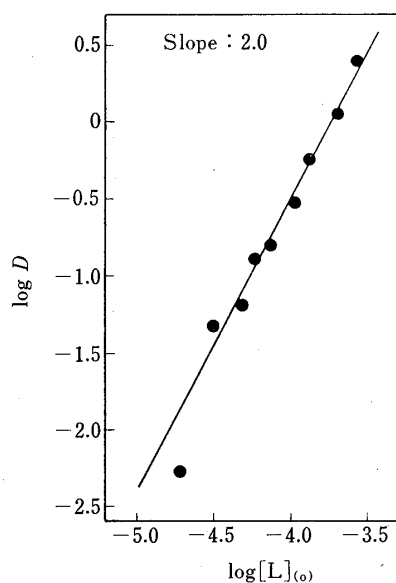


Fig. 5 Distribution ratio ($\log D$) of copper(II) ion vs. BDPPE concentration ($\log [\text{L}]_{(o)}$) in 1,2-dichloroethane phase at $19 \pm 1^\circ\text{C}$

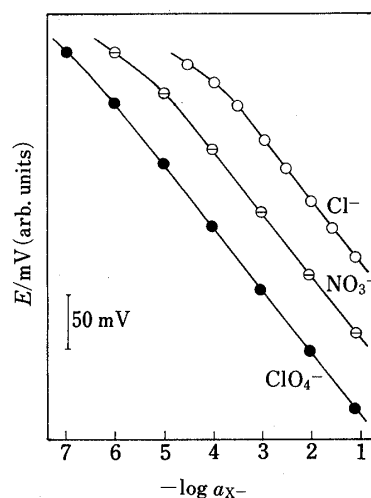


Fig. 6 Electrode functions of the carbon rod with coated membrane based on BDPPE for Cl^- , NO_3^- and ClO_4^- anions

The intercept at $-\log a_{X-} = 0$ are 80, -87 and -250 mV respectively.

近い 56~57 mV/decade の値を示し, 検出下限は $\text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{ClO}_4^-$ の順に向上し, それぞれ 5.0×10^{-5} , 2.6×10^{-6} 及び $10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$ を示し, 応答性も極めて良好であることが分かった. 一般に, 陰イオン選択性電極では多種類の陰イオンに応答する電極が可能であるが, 各電極の検出下限は PVC 膜に固定された感応物質と対陰イオンの外部溶液への溶出に支配される¹⁶⁾. 従って上記イオン電極の検出下限は, 目的イオン種の親油性の順, すなわち外部溶液に溶出されにくい順に向上している結果を示している. 又, 共存イオンの影響は目的イオン種が変わってもその選択性の序列にはあまり影響されないため¹⁷⁾, これらのイオン選択性電極に対する共存イオンの影響は, Fig. 4 とほぼ類似の傾向を示すものと考えられる.

以上, 有機リン化合物の BDPPE は銅(II) イオンと組成比 2:1 の錯体を形成する. このため, BDPPE 及び類似構造の BDPPP の銅(II) 錯体は, 対陰イオンの感応物質としての利用が期待され, これを含む塩化物イオン選択性膜電極について検討した. 検出下限 $1.3 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$, pH 範囲 3.7~9.0. 安定な電位を示し, 応答時間も 5 秒以内であり, 良好な陰イオン感応物質であることが分かった. 共存イオンの影響はホフマイスター系列にほぼ従うが, 親水性イオンの影響は感応物質としてイオン交換体を用いる電極に比べて小さい. 又, 膜被覆炭素棒型電極では各種のイオンに応答する電極の作製が容易であり, 試作した Cl^- , NO_3^- 及び ClO_4^- イオン電極では ClO_4^- に対する応答が良好で, $10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$ まで高感度で検出できることが分かった.

文 献

- 1) C. J. Coetzee, H. Freiser: *Anal. Chem.*, **40**, 2071 (1968).
- 2) C. J. Coetzee, H. Freiser: *Anal. Chem.*, **41**, 1128 (1969).
- 3) N. Ishibashi, A. Jyo, K. Matsumoto: *Chem. Lett.*, 1297 (1973).
- 4) H. James, G. Carmack, H. Freiser: *Anal. Chem.*, **45**, 1782 (1973).
- 5) A. Jyo, M. Torikai, N. Ishibashi: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **47**, 2862 (1974).
- 6) 石和田仁志, 鈴木孝治, 白井恒雄: 分析化学, **31**, 71 (1982).
- 7) Y.-K. Lee, J.-T. Park, C.-K. Kim: *Anal. Chem.*, **58**, 2101 (1986).
- 8) J. E. W. Davies, G. J. Moody, J. D. R. Thomas: *Analyst* (London), **97**, 87 (1972).
- 9) R. E. Reinsfelder, F. A. Schultz: *Anal. Chim. Acta*,

65, 425 (1973).

- 10) T. J. Rohm, G. G. Guilbaut: *Anal. Chem.*, **46**, 590 (1974).
- 11) Y. Umezawa, M. Kataoka, W. Takami, E. Kimura, T. Koike, H. Nada: *Anal. Chem.*, **60**, 2392 (1988).
- 12) P. Schulthess, D. Ammann, B. Krautler, C. Caderas, R. Stepanek, W. Simon: *Anal. Chem.*, **57**, 1397 (1985).
- 13) U. Wuthier, H. V. Pham, R. Zund, D. Welti, R. J. J. Funck, A. Bezegh, D. Ammann, E. Pretsch, W. Simon: *Anal. Chem.*, **56**, 535 (1984).
- 14) S. Kamata, K. Yamasaki, M. Higo, A. Bhale, Y. Fukunaga: *Analyst* (London), **113**, 45 (1988).
- 15) S. Kamata, A. Bhale, Y. Fukunaga, H. Murata: *Anal. Chem.*, **60**, 2464 (1988).
- 16) 石橋信彦: 電気化学, **42**, 112 (1974).
- 17) 鈴木孝治, 石和田仁志, 白井恒雄, 柳沢三郎: 分析化学, **30**, 751 (1981).

☆

Anion-selective membrane electrode based on bis-(diphenylphosphino)alkane-copper(II) complexes.

Satsuo KAMATA, Shinji NOMURA* and Kousaburo OHASHI** (*Faculty of Engineering, Kagoshima University, 1-21-40, Korimoto, Kagoshima-shi, Kagoshima 890; **Faculty of Science, Ibaraki University, 2-1-1, Bunkyo, Mito-shi, Ibaraki 310)

Poly(vinyl chloride) (PVC) membrane and membrane-coated carbon rod anion-selective electrodes processed by the copper(II) complexes of bis(diphenylphosphino)ethane (BDPPE) and -propane (BDPPP) as new anion sensor materials. The PVC sensing membrane was made by using a tetrahydrofuran (THF) solution consisting of 3 wt% of sensor materials, 55 wt% of *o*-nitrophenyloctyl ether as a plasticizer and 42 wt% PVC. The chloride ion selective membrane electrode showed Nernstian slope of 55~58 mV/decade and response time of 5 s at pH range of 3.7~9.0. Although the order of selectivity coefficient value for foreign anions followed the Hofmeister series, the interfering effect of hydrophile anions for this chloride ion electrode was rather weak, compared to that of the electrode based on quaternary ammonium salt or organic tin compound. BDPPE forms a 1:2 Cu^{2+} /ligand complex and the co-anion was exchanged to produce a potential response. The membrane-coated carbon rod electrodes for Cl^- , NO_3^- and ClO_4^- exhibited Nernstian slope of 56~57 mV/decade. The order of their detection limit was $\text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{ClO}_4^-$. The ClO_4^- electrode showed the best detection limit, $10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$.

(Received June 20, 1990)

Keyword phrases

anion-selective membrane electrode; bis(diphenylphosphino)alkane-copper(II) complexes; PVC sensing membrane electrode; membrane-coated carbon rod electrode; chloride, nitrate and perchlorate ions.