

原 著 論 文 (2)

トリポリリン酸銀の過飽和溶液から銀電極上への トリポリリン酸銀皮膜の生成[†]

梶 田 勉

名古屋市工業研究所 〒456 名古屋市熱田区六番町 3-4-41

(1991年1月26日 受理)

Formation of Silver Tripolyphosphate Films on Silver Electrodes from Solutions Supersaturated with Silver Tripolyphosphate

Tsutomu KAJITA

Nagoya Municipal Industrial Research Institute
3-4-41 Rokubanchō, Atuta-ku, Nagoya 456

(Received January 26, 1991) (Accepted April 9, 1991)

Silver tripolyphosphate films were formed on slightly cathodically polarized silver electrodes in aqueous solutions containing Ag^+ and tripolyphosphate ions. The solutions were kept supersaturated with silver tripolyphosphate during the film formation. The potential of the silver electrode, on which the silver tripolyphosphate film was formed at a very low current density, showed a linear relationship to the tripolyphosphate ion concentration between 10^{-4}M and 10^{-1}M .

1. 緒 言

トリポリリン酸塩は冷却水の防食剤や食品添加物など多方面に使用されているが、直接分析法としてはイオンクロマトグラフィーしかないため、トリポリリン酸イオン選択性電極の開発は有用である。

すでに著者はトリポリリン酸カルシウムの過飽和溶液中で、微小電流により金属をカソード分極する方法で金属表面にトリポリリン酸カルシウム皮膜を生成することができた^{1,2)}。この方法は、過飽和度が大きい場合、きわめて微小な電流密度で皮膜生成が可能であり、金属をその金属を含む難溶性塩で覆った型のイオン電極の作成に適用することができる。その方法で、銀電極上に金属銀の共析がないシュウ酸銀皮膜を生成することができた³⁾。この電極の電位はシュウ酸イオン濃度に良好な応答性を示す。そこで、トリポリリン酸イオン選択性電極を作成する目的で、この方法により銀電極上にトリポリリン酸銀皮膜を生成した。その電極電位のトリポリリン

酸イオン濃度に対する応答性を検討した。

2. 実験方法

1) 電極および皮膜生成溶液

銀電極は銀の線材(径 1 mm, 99.9%)を使用した。皮膜生成溶液はトリポリリン酸ナトリウム(STP)と硝酸銀をそれぞれ純水に溶解し、両溶液を皮膜生成処理直前に混合した後、硝酸あるいは水酸化ナトリウムでpHを調整した。pH調整後、皮膜生成溶液を入れた容器は直ちに恒温水槽に設置した。恒温水槽に容器を設置した時間を反応開始時間とした。

2) 皮膜生成方法

皮膜生成溶液中に銀電極を浸せきし、銀電極をカソード分極した。皮膜生成中ガルバノスタットで電流密度を一定に維持した。皮膜生成量は皮膜生成処理前後の銀電極の重量差から算出した。

3) 電位測定

高入力抵抗の電位差計を使用し、トリポリリン酸イオン標準溶液(20°C)中の皮膜生成した銀電極の電位を測定した。比較電極は甘こう電極とした。光による変化を

[†] 第10回表面科学講演大会(1990年12月3~5日)にて発表。

避けるため、銀電極は褐色のガラス管に入れた。トリポリリン酸標準溶液はトリポリリン酸ナトリウムを純水に溶解して調製した。トリポリリン酸イオン標準溶液には pH 緩衝剤 (pH=8.5 の場合, 0.05 M $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, pH=5.8 の場合, 0.1 M CH_3COONa) を添加した。

4) 沈澱量の測定

pH 調整した皮膜生成溶液 $2 \times 10^{-4} \text{ m}^3$ を入れた容器を恒温水槽中に設置し、一定時間経過後、溶液中の沈澱をろ過した (ろ紙, 東洋ろ紙 5C)。沈澱は 550°C で 3 時間加熱後秤量し、沈澱量とした。

3. 結果および検討

3.1 皮膜生成溶液の沈澱生成速度

70°C の場合, STP と硝酸銀を含有した水溶液は反応開始から 10~20 分で白濁する。その後、溶液は白色の沈澱を生成し、時間の経過に従って濁度は減少する。Fig. 1 に示すように、時間の経過に従って沈澱量は増大する。したがって、沈澱反応が継続中、溶液はトリポリリン酸銀の過飽和状態に維持されていると推定される。温度の上昇に従って沈澱生成開始は早くなり、沈澱生成速度も増大する。しかし、 70°C の場合、反応の初期における沈澱生成速度は大きい、時間の経過に従って減少し、減少の割合も時間の経過に従って大きくなる。これは沈澱反応により試薬が消費され、低濃度になることを示す。したがって、過飽和度の低下の割合も、時間の経過に従って大きくなると推定される。この溶液は

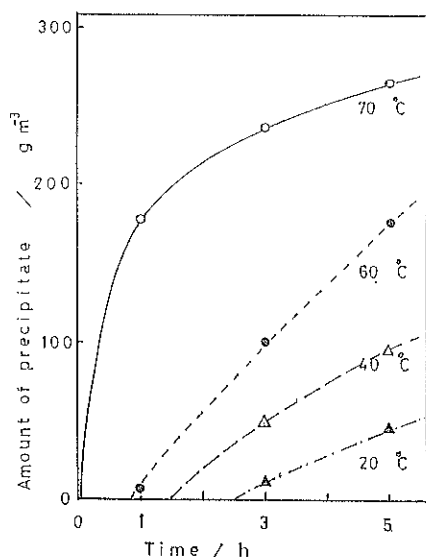


Fig. 1 Amount of precipitate as a function of time for solutions containing $5.4 \times 10^{-2} \text{ M}$ STP and $5.9 \times 10^{-2} \text{ M}$ AgNO_3 at various temperatures at pH 2.6.

60°C の場合、高い過飽和度に長時間維持される。これらの結果から高い過飽和度に維持できる最適な pH, 温度, 試薬濃度の存在が推定される。

沈澱生成が長時間継続する点は STP と硝酸カルシウムを含有した水溶液の沈澱生成状況と同じである。したがって、トリポリリン酸カルシウム皮膜を生成した場合と同様、STP と硝酸銀を含有した溶液を室温で沈澱を生成する pH 近傍に pH 調整した後、温度を上昇させれば、溶液は短時間で過飽和状態に達し、その後、沈澱を生成しながら長時間、高い飽和度に維持されると推定される。

3.2 皮膜生成状況

沈澱生成により、皮膜生成溶液中の銀イオンは消費される。したがって、沈澱生成が継続中、溶液中の銀イオンの濃度は時間の経過に従って低下する。

一方、シュウ酸銀皮膜生成の場合に示したように²⁾、溶液中の銀電極の平衡電位は銀イオンの活量の関数であり、銀イオン濃度の減少に従って低下する。したがって、銀電極の電位の変動も大きい。そのため、定電位法で皮膜生成する場合、皮膜生成中、銀電極をカソードに維持するためには反応開始時点で銀電極のカソード分極の度合いを大きくする必要がある。しかし、分極の度合いを大きくした場合、金属銀の共析量が大きくなる。そのため、良好なシュウ酸銀電極は作成できなかった。したがって、定電流密度で皮膜生成する必要がある。電流密度が大きい場合、金属銀の析出量が多くなるので、できるだけ小さな電流密度にして、皮膜生成量に比べ無視できる程度に金属銀の析出量を抑制する必要がある。 $40 \text{ mA} \cdot \text{m}^{-2}$ 以下の微小な定電流密度で皮膜した場合、良好なシュウ酸銀電極が作成できた。したがって、この実験では $40 \text{ mA} \cdot \text{m}^{-2}$ の定電流密度で皮膜生成した。また、Fig. 2 に示す試薬濃度の溶液を pH=3.0 以上に調整した場合、調整時点で溶液は沈澱を生成する。したがって、pH=3.0 以下に調整した。

Fig.2 に示すように、溶液調整時点の pH の相違により、皮膜生成状況は変化する。反応開始後待ち時間があり、皮膜生成は開始する。皮膜生成速度は皮膜生成初期に大きく、その後、時間の経過に従って減少する。溶液が過飽和状態に達し、皮膜は生成されると推定される。したがって、待ち時間は皮膜生成可能な過飽和度に達するまでの時間であり、その後、皮膜生成速度は過飽和度により影響される。そこで、過飽和度への影響が大きい pH, 温度, 試薬濃度と皮膜生成速度の関係を検討した。

皮膜は白色であり、沈澱の色と同一である。皮膜の付着性は良い。

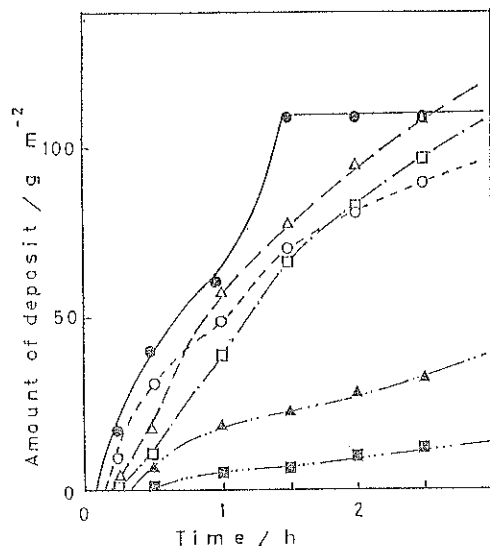
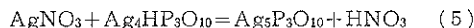
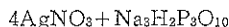
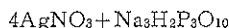
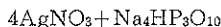
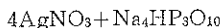


Fig. 2 Amount of deposit as a function of time for solutions containing 5.4×10^{-2} M STP and 5.9×10^{-2} M AgNO_3 at 40 mA cm^{-2} at 60°C at various pH; $\bullet$: 2.9; $\circ$: 2.8; $\triangle$: 2.7; $\square$: 2.6; $\blacktriangle$: 2.4; $\blacksquare$: 2.3.

3.3 3 pH の影響

Fig. 2 に示すように、溶液調製時点の pH が高いほど皮膜生成開始は早く、皮膜生成速度は大きい。この点は沈澱生成するまで、反応開始から溶液の温度の上昇に従い、飽和度が增大する。溶液は沈澱を生成する過飽和度に達した後沈澱生成を開始する。沈澱生成開始後、過飽和度の増大に従って沈澱生成速度は増大する。Fig. 1 の 60°C と Fig. 2 の pH=2.6 を比較すると、沈澱生成開始より皮膜生成開始は早く、皮膜生成可能な過飽和度は沈澱生成を開始する過飽和度より小さい。したがって、沈澱生成速度が大きいほど皮膜生成可能な過飽和度に早く達し、過飽和度も大きくなると推定される。沈澱生成速度については前報の沈澱量と溶液調製時点の pH の関係で示したように、pH が高いほど沈澱生成速度は大きくなる¹⁾。したがって、Fig. 2 の場合、溶液調製時点の pH が高いほど皮膜生成可能な過飽和度に早く達し、過飽和度は大きくなると推定される。この点は pH の変化でも説明できる。

トリポリリン酸の安定度定数は $\log K_1=7.9$, $\log K_2=5.6$, $\log K_3=2.7$, $\log K_4=2.6$, $\log K_5=0$ であり、Fig. 2 の pH では、 $\text{HP}_3\text{O}_{10}^{4-}$, $\text{H}_2\text{P}_3\text{O}_{10}^{3-}$, $\text{H}_3\text{P}_3\text{O}_{10}^{2-}$, $\text{H}_4\text{P}_3\text{O}_{10}^{-}$ として存在している。一方、沈澱反応は以下に示す(1)~(5)の反応の可能性が推定され、(2)~(5)の



反応では硝酸が生成されるため、沈澱生成量に比例して pH は低下する。したがって、pH の低下速度が大きいほど沈澱生成速度が大きいことを示す。

Fig. 2 の pH 2.8, 2.6, 2.4, 2.3 の溶液の場合、150 分後の pH はそれぞれ 2.4, 2.3, 2.3, 2.2 に低下する。溶液調製時点の pH が高いほど pH の低下の度合いが大きい。これは溶液調製時点の pH が高いほど沈澱生成速度が大きいことを示し、過飽和度も大きくなると推定される。したがって、溶液調製時点の pH が高いほど初期の皮膜生成速度は大きい。しかし、皮膜生成速度は時間の経過に従って減少し、減少の度合いは溶液調製時点の pH が高いほど大きく、溶液は大きな皮膜生成速度を長時間維持できない。特に調製時点の pH が 2.9 および 2.8 の場合、皮膜生成開始後 30 分までは pH=2.7 より皮膜生成速度は大きい、90 分後は小さい。沈澱生成速度が大きいことは沈澱量が多いことを示す。このため、pH が高いほど溶液中の皮膜成分の沈澱反応による消費は大きく、溶液中の皮膜成分の濃度の減少の度合いは大きい。したがって、pH が高いほど時間の経過に従って過飽和度の減少の度合いは大きくなり、皮膜生成速度の減少の度合いも大きくなると推定される。

上述のように、皮膜生成速度への過飽和度の影響が大きい。この原因はカソードでの酸素の還元反応⁹⁾により、水素イオンが消費され表面近傍の pH が上昇するが、この実験の場合、電流密度がきわめて小さいので、上昇の度合いがきわめて小さい。このため、皮膜生成速度への pH の影響は大きい。特に、その影響は調製時点の pH が 2.6 以上と 2.4 以下では皮膜生成速度の差が大きい点にみられる。また、pH の上昇に従って時間の経過に対する皮膜生成速度の減少の度合いも大きくなる。この結果は、きわめて小さい電流密度で皮膜生成する場合、皮膜生成速度を大きく維持するために過飽和度を大きく維持する必要があることを示す。この点について、前報¹⁾の皮膜生成速度への電位の影響でも同様の結果がみられる。電位が低い場合、電流密度は大きく、時間が経過した場合でも皮膜生成速度の減少の度合いは小さい。しかし -300 mV の場合、電流密度は小さく、時間が経過すると皮膜生成速度はきわめて小さくなる。電流密度が小

さい場合、皮膜生成速度に対する過飽和度の影響が大きい。

過飽和度は溶液調製時点の pH、皮膜生成温度、試薬濃度により決まる。それらの因子は相関関係があり、長時間、高い過飽和度に維持するためにそれらの点について検討をする必要がある。

3.4 温度あるいは試薬濃度の影響

Fig. 3 に示すように、温度の上昇に従って皮膜生成開始は早くなる。また、初期の皮膜生成速度は、温度が上昇するに従って増大する。しかし、時間の経過に従って皮膜生成速度は減少し、温度が上昇するに従って減少の割合は大きくなる。この点は Fig. 1 に示した、沈澱生成速度と比較すると明確になる。

温度の上昇に従い沈澱生成開始は早くなり、沈澱生成速度も増大する。この結果は、温度が上昇するに従って飽和度の増大速度が大きくなり、皮膜生成可能な過飽和度に早く達し、高い過飽和度になることを示す。しかし、前述のように、沈澱生成による溶液中の皮膜成分の濃度の減少で、温度の上昇に従い過飽和度の減少の割合は大きくなる。したがって、皮膜生成速度は時間の経過に従って減少し、溶液の温度が上昇するに従って減少の割合は大きくなる。典型的な例は 70°C の場合である。Fig. 1 の場合より Fig. 3 の場合は pH が高く、Fig. 1 の場合に比べ初期の沈澱生成速度は大きい、試薬の濃度の減少も大きいと推定される。したがって、70°C の皮膜生成開始は早い、反応開始から 60 分後、25°C より

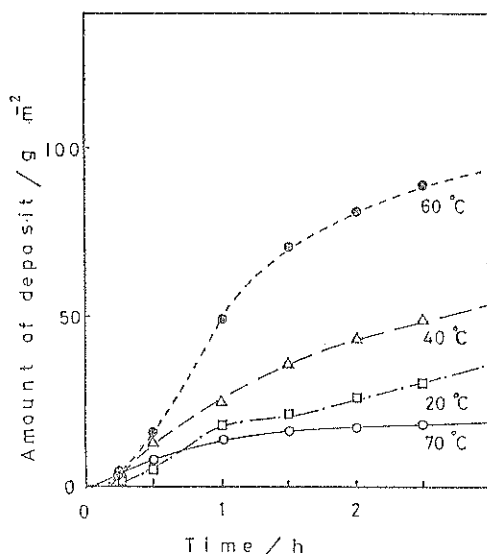


Fig. 3 Amount of deposit as a function of time for solutions containing $5.4 \times 10^{-2} \text{ M}$ STP and $5.9 \times 10^{-2} \text{ M}$ AgNO_3 at 40 mA cm^{-2} at pH 2.8.

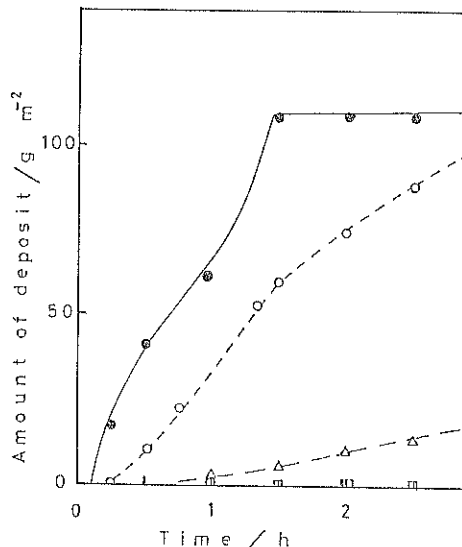


Fig. 4 Amount of deposit as a function of time for solutions containing various concentrations of STP and AgNO_3 at 40 mA cm^{-2} at pH 2.9 at 60°C ; $\bullet$: $5.4 \times 10^{-2} \text{ M}$ STP + $5.9 \times 10^{-2} \text{ M}$ AgNO_3 ; $\circ$: $4.1 \times 10^{-2} \text{ M}$ STP + $4.4 \times 10^{-2} \text{ M}$ AgNO_3 ; $\triangle$: $2.7 \times 10^{-2} \text{ M}$ STP + $3.0 \times 10^{-2} \text{ M}$ AgNO_3 ; $\square$: $1.4 \times 10^{-2} \text{ M}$ STP + $1.5 \times 10^{-2} \text{ M}$ AgNO_3 .

皮膜生成速度は小さくなる。この点は大きな皮膜生成速度で皮膜生成するためには適度な温度が必要であることを示す。

Fig. 4 に示すように、皮膜生成速度への試薬濃度の増大の影響は、pH あるいは温度の増大の影響と同様である。この結果は大きな皮膜生成速度で皮膜生成するためには適度な試薬濃度が必要であることを示す。

皮膜生成速度が大き過ぎると不均一で附着性が悪い皮膜が生成されるが、STP = $5.4 \times 10^{-2} \text{ M}$, AgNO_3 = $5.9 \times 10^{-2} \text{ M}$, 60°C , pH = 2.7 の条件で、1 時間で良好な電極が作成できる。

3.5 皮膜の分析および顕微鏡写真

皮膜を剝離してアンモニア水溶液に溶解し、その溶液を金属イオンは原子吸光光度法、陰イオンはイオンクロマトグラフィーで定性分析した結果、主成分として銀イオンとトリポリリン酸イオンが検出された。沈澱も同様であった。

トリポリリン酸の安定度定数 $\log K_1 = 7.9$, $\log K_2 = 5.6$ および皮膜生成溶液の pH から溶液中の $\text{HP}_3\text{O}_{10}^{4-}$ 濃度はきわめて低いといえない。沈澱反応 (1) ~ (4) の反応に従って $\text{Ag}_4\text{HP}_3\text{O}_{10}$ あるいは $\text{Ag}_4\text{NaP}_3\text{O}_{10}$ が生成すると仮定すると、それらの溶解度は $\text{Ag}_3\text{P}_3\text{O}_{10}$ に比べかなり大きいと考えられる。分析結果を考慮すると仮



Fig. 5 SEM photo of film formed from solutions containing 5.4×10^{-2} M STP and 5.9×10^{-2} M AgNO_3 at 40 mA cm^{-2} at 60°C .

定の反応が皮膜生成の主反応となる可能性は小さく、主に反応(5)に従って $\text{Ag}_3\text{P}_3\text{O}_{10}$ を主成分とする皮膜が生成すると推定される。

皮膜は Fig. 5 に示すように、よく発達した板状の結晶が観察される。しかし、結晶の集合は均一でなく、空隙も存在している。

3.6 トリポリリン酸銀電極のトリポリリン酸イオン濃度応答性

Fig. 6 に示すように、皮膜生成した電極は、トリポリリン酸イオンが高濃度の場合、安定するのに長時間を必要とするが、低濃度の場合、浸せき直後から一定電位に達し、長時間安定した電位を示す。

一方、皮膜生成しない銀電極の場合、これらの濃度に

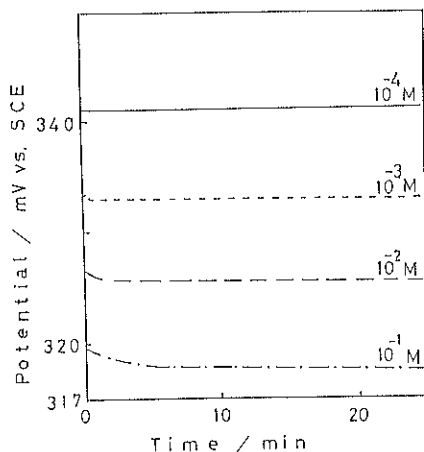


Fig. 6 Temporal change in potential of silver electrode coated with silver tripolyphosphate film in solution containing various concentrations of tripolyphosphate ions at pH 8.5 at 20°C .

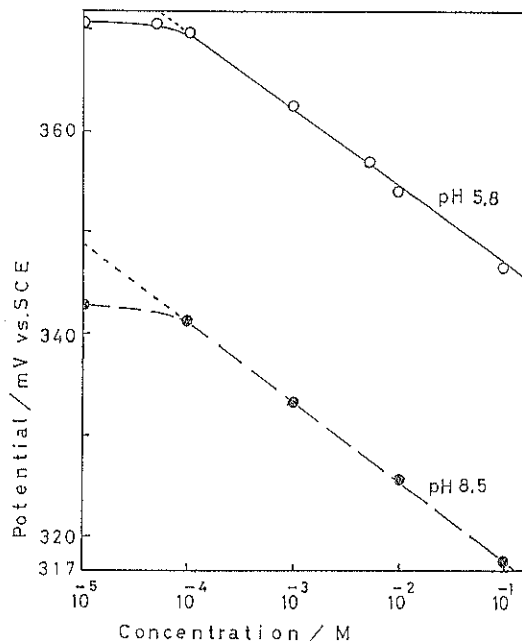


Fig. 7 Potential of silver electrode coated with silver tripolyphosphate film as a function of tripolyphosphate ion concentration at pH 5.8 and 8.5 at 20°C .

対して 220 から 180 mV の低い電位を示す。電位は不安定で $10 \sim 5 \text{ mV min}^{-1}$ の変動を示し、長時間経過後も安定しない。これらの点から、シュウ酸銀の析出量に比べ、金属銀の共析量がきわめて少ない皮膜が生成できたと推定される。

中性水溶液中の皮膜生成した電極の電位は pH に依存する。この点はトリポリリン酸の安定度定数 $\log K_1 = 7.9$, $\log K_2 = 5.6$ から推定して、中性領域で、トリポリリン酸からトリポリリン酸イオンへの水素イオンの解離の度合いが、pH に影響を受けるためであると推定される。pH 緩衝剤を添加した溶液中で測定した場合、Fig. 7 に示すように、各 pH で、皮膜生成した電極の電位とトリポリリン酸イオン濃度の対数の関係は、 10^{-4} から 10^{-1} M の範囲で直線を示す。その範囲より希薄濃度では直線からはずれる。また、 10^{-4} M 以下のオルトリン酸あるいはピロリン酸イオンの共存は電極の電位に影響しない。

4. ま と め

STP と硝酸銀を含有した水溶液は長時間、沈澱生成を継続する。時間の経過に従って、沈澱量は増大する。したがって、沈澱生成中、溶液はトリポリリン酸銀の過飽和状態に維持されていると推定される。

トリポリリン酸銀の過飽和溶液中で微小電流により銀電極をカソード分極する方法で、銀電極表面にトリポリリン酸銀皮膜を生成することができた。皮膜は密着性がよく、皮膜生成速度は試薬濃度、温度、pH により決まる。これらの間には相関関係があり、大きな皮膜生成速度を得るには最適な試薬濃度、温度、pH を選択する必要がある。これらは過飽和度を定める条件であり、過飽和度が皮膜生成速度に大きく影響することを示す。

この電極のトリポリリン酸イオン濃度に対する電位の

応答性を検討した結果、この電極は 10^{-4} から 10^{-1} M の範囲で、電位とトリポリリン酸イオン濃度の対数は直線関係を示す。

文 献

- 1) 梶田 勉：表面科学 **11**, 426 (1990).
- 2) 梶田 勉：表面科学 **12**, 39 (1991).
- 3) 梶田 勉：表面科学 **10**, 588 (1989).

Bookstand

膜 と 界 面

—— 新しい分析法のメディア ——

日本分析化学会北海道支部編

学会出版センター A5判 350 頁 6,000 円

本書は、分析化学の周辺領域に目を向け、将来の分析法の萌芽を求めることを目的とし、分析化学関係の研究者、それを目指す学生や分子認識化学に興味をもつ研究者や学生を対象としている。全体は以下の各項目から構成されている。

I. 物質の認識と分離のメディア

II. 膜・界面—分子設計のストラテジー

1. ミセル・逆ミセル
2. 脂質二分子膜
3. 液 晶
4. 液 膜
5. 固体表面の修飾
6. 疎水性相互作用
7. 電 荷 分 離

1. 人工ホスト化合物の分子設計と膜界面での分子認識へのアプローチ
2. キャリヤー・能動輸送
3. 酵素—基質相互作用
4. 抗原—抗体反応
5. 核酸—核酸相互作用
6. レセプターとイオンチャンネル
7. 膜蛋白質の反応場としての生体膜
8. 匂いと味

III. 新分析法のためのモチーフを求めて

第I章は序論であり、なぜ分析化学と膜界面とのかかわりが大切かを解説している。第II章では膜界面の分子設計について膜形成にかかわる分子集合体の種類、分子認識、情報交換のための化学的相互作用の例についてふれている。第III章では新しい分析法のモチーフを求めため、分離分析法の新原理について記述されている。従来、分析化学関係の成書は方法別に分類された章だてになっているのが大部分であったのに対して、本書は膜界面での分子認識、分離の化学を焦点に解説が試みられていて分析化学の参考書としては大変ユニークな構成である。この分野で活躍している研究者、技術者はもとよりこの分野の勉強を始めた学生諸君にとっても非常に有用な指針を与える参考書である。

(井上)