

【論文】

均一沈殿法による固体膜型コバルト(II)イオンセンサー

金崎 裕子¹・瀬戸嶋 義隆²・今任 稔彦³・山崎 澄男⁴・大浦 博樹⁴Construction of Solid-State Cobalt(II) Ion-Sensor Utilized Monodispersed Ag₂S and CoS Particles by Homogenous PrecipitationHiroko KANASAKI¹, Yositaka SETOJIMA², Toshihiko IMATO³, Sumio YAMASAKI⁴, Hiroki OHURA⁴

Abstract

In order to examine the response characteristics of a cobalt (II) ion-sensor (Co(II)-ISE) with a solid-state sulfide membrane, several kinds of mixed sulfides of silver and cobalt were prepared by different methods. Consequently, Co(II)-ISE fabricated by fine particles Ag₂S and CoS powders (ca. 1 μm diameter) formed from homogeneous precipitation showed a much better response than those of other methods. The Ag₂S and CoS particles were synthesized from a mixed solution of thioacetamide with and without urea, silver nitrate and cobalt nitrate, respectively, at 70 °C over 2h period. The electrode showed a near-Nernstian response to Co²⁺ in the concentration range from 10⁻⁴ and 10⁻¹ mol/l, and found to have several fairly well such as short response time, reproducible potential stability and life-time. It was assumed that fine Ag₂S and CoS particles prepared by homogenous precipitation method could play an important role in the performance of such an electrode.

Keywords: Cobalt ion-sensor, fine particles, homogenous precipitation

1. 緒言

重金属イオンの迅速で簡便なモニタリング法の開発は、メッキ工業や湿式冶金などの工業プロセスの工程管理に要望されている。重金属イオンセンサーはイオン選択性電極とも呼ばれ、溶液中の特定の重金属イオンに迅速かつ選択的に応答し、その活量及び濃度測定をすることが可能であり、そのような要望に答えるものである。その分析の基礎は次の Nernst 式で表されている。

$$E = E^0 + S \log C \quad (1)$$

E はイオンセンサーの電位(mV)、E⁰ は定数、C は目的イオンの活量または濃度、S は 2.303RT/(ZF) で Nernst 係数と呼ばれ、25°Cでは 29.58mV(イオン価 Z=2 のとき)である。

重金属イオンセンサーは難溶性無機塩を感応膜とした固体膜型イオンセンサーや水と混ざらないポリ塩化ビニル膜にイオン交換体(または錯形成剤)を分散させた液膜型センサーが多数報告されている¹⁾。しかし現在市販されている重金属イオンセンサーは Cu²⁺、Cd²⁺、Pb²⁺イオンの固体膜型イオンセンサーの 3 種に限られている。これらの重金属イオンセンサーの感応膜は、目的重金属(II)イオンの硫化物 MS と硫化銀 Ag₂S の粉末を混合し、ペレット状に成形した膜が用いられている。従って、原理的には、硫化物を生成する全ての重金属イオン

¹ 九州産業大学工学研究科

² トランスコスモス株式会社

³ 九州大学大学院工学研究院応用化学部門

⁴ 九州産業大学物質生命化学教室

について、イオンセンサーの開発が可能であると考えられる。一方、テルル化物を利用した多数の重金属イオンセンサーが特許として報告されている²⁾。コバルトイオンも $10^{-1} \sim 10^{-6} \text{ mol/l}$ の濃度範囲でほぼ Nernst 応答を示しているが、実用には至っていない。

従来、重金属イオンセンサーの感応膜がその機能を果たすためには、3つの条件が挙げられている。

- ① MS の溶解度積が Ag_2S のそれよりも大きいこと。
- ② MS の溶解度が試料溶液中の M^{2+} イオン濃度よりも小さいこと。
- ③ センサー感応膜界面で各硫化物の溶解平衡で生成する M^{2+} イオンと Ag^+ イオンの交換反応が十分速いこと。

Table 1 Solubility product of heavy metal sulfide (MS)³⁾

	Ag^+	Pb^+	Cu^{2+}	Cd^{2+}	Ni^{2+}	Zn^{2+}	Co^{2+}
pK_{sp}	49.2	27.9	48.1	26	18.5(α) 24.0(β)	21.6(α) 23.8(β)	20.4(α) 24.7(β)

表 1 は、金属硫化物の溶解度積を示す。表よりセンサーとして実用化されている Ag^+ 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} イオンに対して、亜鉛、ニッケル、コバルトイオンも①、②の条件を満たしている。しかし、これらのイオンが現在までセンサーとして、十分な性能を得られていない原因に、③の条件によるイオン交換反応速度の遅緩性が考えられる。そこで著者らはその交換反応速度の迅速化の一手法として、感応物質の超微粒子化及び混合の均一化がセンサーとして有効であろうと期待した。超微粒子の合成には、核の生成と成長速度の制御が容易な均一沈殿法が適している⁴⁾。

本研究では、表 1 の未実用化の中でコバルトイオンを取り上げて、チオアセトアミド(TAA; 沈殿発生剤)の加水分解反応による均一沈殿法を利用することにより、合成した超微粒子の硫化コバルトと硫化銀から成る感応膜を用いたコバルトイオンセンサーの試作及びその性能評価を検討した。さらに、市販試薬を用いた感応膜、あるいは沈殿剤 Na_2S を用いた感応膜によるコバルトイオンセンサーと比較検討した。

2 実験

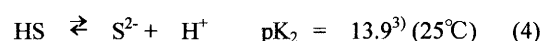
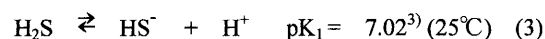
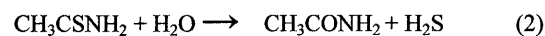
2.1 試薬および溶液

1mol/l コバルト(II)イオン標準液:和光純薬特級 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 29.103g を採取し、脱イオン水に溶解して 100ml とした。この力価はキレート滴定法にて標定した。イオン強度調整液として NaNO_3 を用いた。なお、硫化銀およびチオアセトアミド(TAA)などの試薬は全て市販特級を使用した。

2.2 均一沈殿法による粒子 CoS 及び Ag_2S 粉末の合成及び成型膜

CoS 微粒子については以下のように合成した⁵⁾⁻⁸⁾。pH を 1.5 に調節した 1mol/l の $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 溶液 50ml を 500ml 三角フラスコに入れ、70°C に加熱した。1mol/l TAA 溶液をビュレットにより少量ずつ 50ml 滴下した。15 分間攪拌後、さらに尿素を 50g 添加した。

この操作については、TAA は酸性溶液中で式(2)に従って加水分解反応が起こり、 H_2S が遊離され、硫化物イオン S^{2-} は式(3)、(4)の H_2S の酸解離平衡から溶液の pH に依存する。そこで、 CoS の生成効率を上げるため尿素は S^{2-} の留分を増やすために加え、反応経過とともに CoS 沈殿を生成させた。



上述の調製液を 2 時間保温後、水冷して反応を止めた。生成した CoS 粒子を遠心分離機によって回収し、脱イオン水で 5~6 回デカンテーションを行った後、溶液をエタノールに代え超音波分散と遠心分離の繰り返しによって CoS 粒子を洗浄し、減圧乾燥させた。一方、 Ag_2S 微粒子については尿素の添加を除いて、他は同様の操作法で合成した。次に、 CoS 粒子と Ag_2S 粒子を任意の組成に混合し、メノウ鉢で十分混合したあと、質量 0.6g を 6t/cm^2 の圧力で 20 分間加圧して直径 1cm、厚さ 0.1cm のペレットを作成し、これをセンサーの感応膜とした。また、合成した CoS および Ag_2S の形状は、走査型電子顕微鏡(SEM、日立製 S510 型)を用いて行い、 $\text{Ag}_2\text{S}:\text{CoS}=95:5$ の組成の感応膜中のコバルトと銀の分布の状態は日本電子(株)製、WD/ED コンパ

インマイクロアナライザー JTX-8900RL(以後 EPMA と記す)を使用し、表面のカラーマップ分析を行った。結晶相は、X 線回折装置(リガク製、RINT2400V)を使用し、 $\text{CuK}\alpha$ 線を用いて調べた。

2.3 電極の作成法

2.2 で作成して加圧成形した感応膜の片面をエメリーペーパー(#800)で研磨後、その面に銀線を導電性接着剤(銀ペースト)を接着、乾燥硬化を行った。次に、この感応膜を外径 1.2cm、内径 0.8 cm、長さ 10cm のアクリル管を一端にはめ込み、少量のアラダイドで接着させた。銀線とリード線をハンダで接合した。管の上部はテフロン栓で覆い、測定時に電極を保持する部分はビニールテープで巻きつけ固定した。図 1 は以上のようにして作製した電極の構造を示す。

2.4 電位差の測定法

容量 100ml のビーカーにコバルト(II)イオン溶液 50ml、5ml/INaNO₃ 溶液(イオン強度調整剤)1ml を加え、これに作製したコバルトイオン電極と参照電極として外部液に 1mol/INaNO₃ を入れたダブルジャンクション型銀/塩化銀電極(東亜 DKK 製)を浸し、両電極間の電位差をイオンメーター(東亜 DKK 製、IOL-40)を用いて測定した。

この間コバルトイオン電極の温度は 25°C に保持し、溶液はマグネチックスターラーで、棒状回転子(長さ:20mm)を使用し、約 600 回転/分の速度で攪拌した。電位の読み取りは 30 秒間 $\pm 0.1\text{mV}$ まで安定になった時点を平衡電位とみなした。

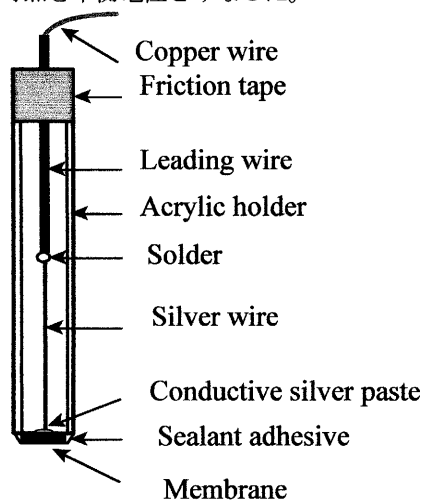


Fig.1 Cross - section of Solid-state Co(II) ion sensor.

3 結果および考察

3.1 応答電位に対する TAA 法における硫化銀と硫化コバルト組成の影響

2.2 の方法に従って合成した硫化銀と硫化コバルト粉末の混合組成比(質量%)($\text{Ag}_2\text{S}:\text{CoS}=50:50, 80:20, 95:5$)を変えた。それぞれの感応膜で作製したコバルトイオン電極の応答電位を図 2 に示す。図 2 はコバルトイオン(II)濃度の対数と電位差との検量線を示したもので、直線範囲、電位勾配、電位の安定性に注目した。図 2 の結果より、混合組成比の Ag_2S 含有量の多い $\text{Ag}_2\text{S}:\text{CoS}=95:5$ (図 2,(1))の感応膜を用いた電極が最も良好な応答性を得た。その性能はコバルト濃度 $10^{-1}\text{mol/l} \sim 10^{-4}\text{mol/l}$ の範囲において濃度変化 10 倍変化に対する電位変化(電位勾配)は約 31mV で Nernst 式による検量線 29.6mV に近い値を示した。また、本電極による検量線の直接部分の外挿線より 9mV ずれの点の濃度として求めた検出限界濃度は約 $3 \times 10^{-5}\text{mol/l}$ であった。なお、応答速度は濃度が高いほど速いが、 10^{-5}mol/l の濃度に対する平衡電位(0.1mV 以内)は約 15 分を要した。よって、感応膜の応答電位の安定性は銀イオン導電体の量に依存することが認められた。次に $\text{Ag}_2\text{S}:\text{CoS}=95:5$ の感応膜について電極の応答電位変化の再現性を調べた。操作は、コバルトイオン試料を低濃度から高濃度へ順次測定した後、電極表面を十分に脱イオン水で洗浄し、キムワイプで拭き取り、くり返し測定を 1 日 3 回行った。その結果を図 3 に示す。

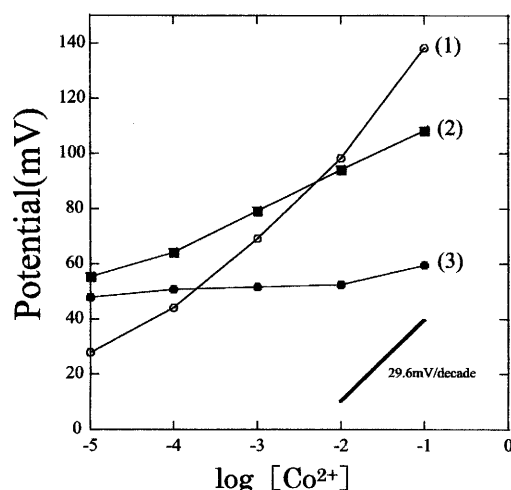


Fig.2 Potential response of cobalt ion sensor fabricated using a mixture of Ag_2S and CoS particles by TAA. Weight ratio of Ag_2S to CoS particles, (1)95:5; (2)80:20; (3)50:50

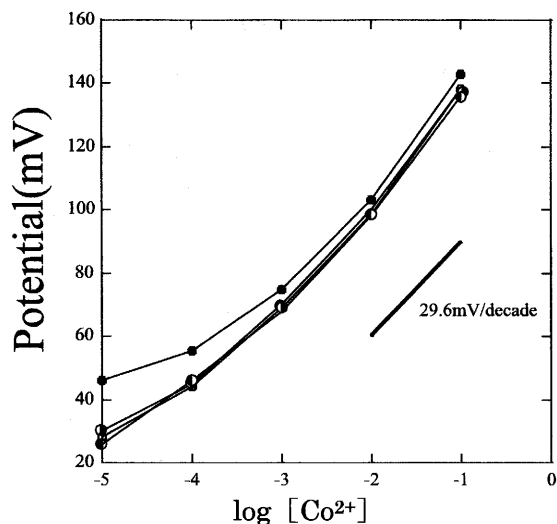


Fig.3 Reproducibility of potential response for Co^{2+} ion-sensor at a day interval.

Elapse of time(day): ○:1; ◐:2; ◑:3; ●:20

The sensor is the same as indicated in Fig.2 (1) and was allowed to stand for in contact with air.

また、参照電極の外部液(1mol/l NaNO_3 溶液)は1日毎に入れ替えた。

図3より、電極寿命(電位安定性)については、測定回数に依存すると思われるが、3週間までは直線範囲及び電位勾配について同じ性能を保持した。しかし、本電極をイオン強度調整溶液のみに2日間浸したところ、電位変化が小さくなった。従って、電極の保存は溶液中よりも空気中で保存させた方が安定であった。

3.2 その他の作製法による感応膜の応答性

従来、例えば固体膜型イオン電極として実用化されている銅(II)イオン電極の感応膜は、一般に市販試薬 CuS と Ag_2S あるいは、 Na_2S 試薬よりそれぞれ CuS 、 Ag_2S を合成し、これを混合粉末として電極を作製している。そこで、本法もこれに準じて、(1)市販試薬 CoS と Ag_2S を用いた方法、(2) Na_2S 試薬よりそれぞれ CoS 、 Ag_2S を合成した方法をそれぞれ組成比 $\text{Ag}_2\text{S}:\text{CoS}=95:5$ になるように混合した感応膜を用いてコバルトイオン電極の応答電位を調べた。その結果を図4、図5に示す。両電極とも作製直後の電極の応答電位は $10^{-4}\text{mol/l} \sim 10^{-3}\text{mol/l}$ 範囲ではほぼ Nernst 応答が得られた。しかし、繰り返し測定を行うごとに平衡電位への応答時間が長く、しかも電位変化が小さくなり6~7回で電位変

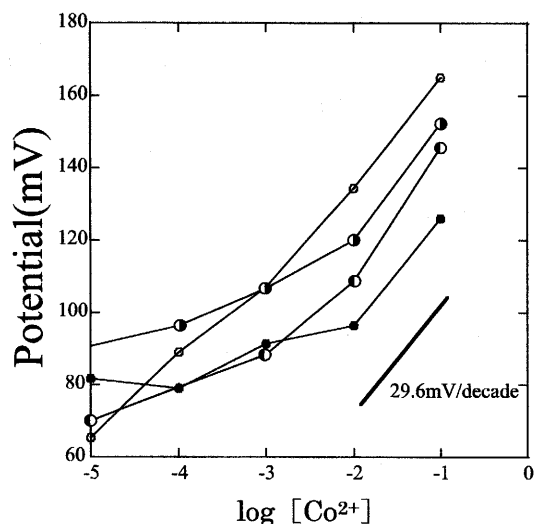


Fig.4 Reproducibility of potential response for Co^{2+} ion-sensor fabricated by using commercial Ag_2S and CoS powder (95:5).

Elapse of time(day): ○:immediately; ◐:1; ◑:2; ●:3

化が認められなくなった。以上の結果、(1)市販 CoS と Ag_2S より作製した感応膜および(2) Na_2S 試薬より合成した CoS 、 Ag_2S からなる感応膜は、3.1で示した TAA 試薬を用いた感応膜に比べて試料溶液中への CoS 粒子の溶解性が大きいものと考えられる。さらに、 Ag_2S と市販試薬 $\text{Co}(\text{OH})_2$ とを混ぜて、組成比 95:5 からなる膜を作成し、電極の応答を調べたところ、濃度変化に対して電位変化は全く認められなかった。このことは、膜中の OH 基の存在がコバルト電極の電位変化を妨げているものと推測された。また、感応膜の有力な作成法として、均一共沈法($\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ と AgNO_3 混合溶液に、TAA を加え、 CoS 、 Ag_2S の共沈)による電極の応答性を調べた。その結果、いずれの組成比においても電位変化は認められなかった。この点については、 CoS 、 Ag_2S の溶解度積($\text{p}K_{\text{CoS}}=20.4$ 、 $\text{p}K_{\text{Ag}_2\text{S}}=49.2$)の差が非量論的な共沈反応を生じているものと思われる。最近、微粒子の合成過程に、分散剤(クエン酸)を少量添加すると粒子間の凝集を抑え、粒径を小さく、また粒径分布も狭くする情報⁴⁾を得た。そこで、均一共沈法による CoS と Ag_2S の合成過程に分散剤を添加し、電極膜を用いて応答性を調べた。その結果、 Co^{2+} イオン濃度範囲 $10^{-4} \sim 10^{-1}\text{mol/l}$ に対して論的 Nernst 応答とは異なる、電位勾配(約 50mV/decade)の増大が認められた。これについては今後の検討課題と考えている。

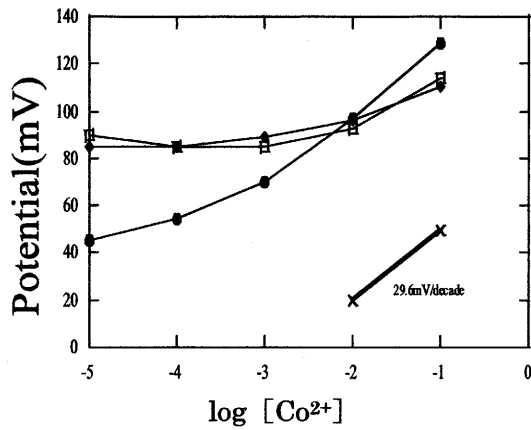


Fig.5 Reproducibility of potential response for Co^{2+} ion-sensor at fabricated by using Ag_2S and CoS particles by Na_2S . Elapse of time(day): ●:1; □:2; ◆:3

3.3 感応膜中の硫化銀及び硫化コバルト粒子の形態

図6は、それぞれの感応膜としての使用に硫化銀及び硫化コバルト粒子のSEM写真である。図6の(1)、(4)は市販試薬で、(2)、(5)は Na_2S 法、さらに(3)、(6)はTAAにより合成した硫化銀及び硫化コバルト粒子の形状である。合成法の違いにより粒子の形状および大きさは全く異なっていた。図6の(3)、(6)は両粒子ともほぼ球状を示し、約 $1\mu\text{m}$ の粒径で、ほぼ均一な微粒子同士の凝集が認められた。図6の(2)、(5)は両粒子同士の凝集に伴う度合いが高くなり、不定形を示し、(1)、(4)の形状は大きく角ばった塊状サイズを示した。

次に、X線回折において、同様に硫化銀及び硫化コバルトの構造を調べた。その結果、硫化銀についてはいずれの粒子も $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ の回折ピークが検出された。しかし、硫化コバルトについては、図7に示すように、市販試薬と合成法とでは、回折ピークの鋭さに大きな違いが見られた。すなわち、(1)市販試薬の場合、結晶質の β 型の CoS と認められ、一方、(2) Na_2S 及び(3)TAA法による粒子は、回折ピークより非晶質の α 型の CoS が生成していることが分かった。さらに、(2)、(3)の粒子を空气中に長時間放置(3週間)すると(2)の場合、回折角(2θ)= 22° 、 60° において $\text{Co}(\text{OH})_2$ の回折ピークが出現した。このことは、 α 型が β 型に比べて不安定であると同時に粒子の大きさが酸化速度に依存しているものと推測された。

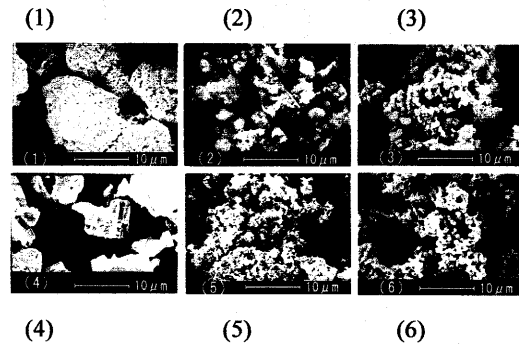


Fig.6 SEM micrographs of CoS and Ag_2S particles. (1)Commercial CoS powders; (2) CoS powders synthesized by Na_2S ; (3) CoS powders synthesized by TAA; (4)Commercial Ag_2S powders; (5) Ag_2S powders synthesized by Na_2S (6) Ag_2S powders synthesized by TAA

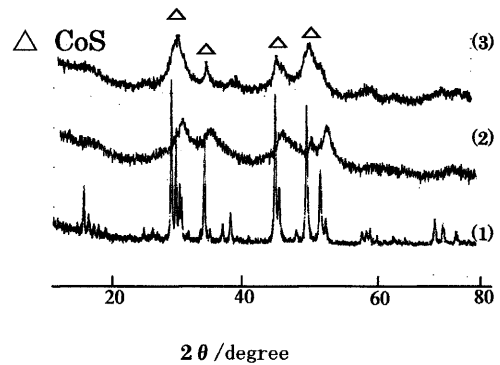


Fig.7 X-ray diffraction pattern of CoS powders. (1)Commercial CoS powders; (2) CoS powders synthesized by Na_2S ; (3) CoS powders synthesized by TAA

図8は Ag_2S と CoS の組成比(95:5)が同一で、(1)市販粉末、(2) Na_2S 、(3)TAA、(4)均一共沈法を用いてそれぞれ合成した感応膜の表面状態をEPMAで観察したものである。(3)については、 Ag 、 Co 、 S 粒子は、それぞれ膜表面にて均等に分散していることが分かった。(1)については、 Ag が大きく偏って分布し、 Co の存在率が低く観察されており、上述の粒子形状から、 Ag_2S と CoS が十分に均一混合されにくいものと推察される。(2)については、 Ag 、 Co 、 S それぞれの局在が目立っており、膜の緻密性に欠けていることが推測された。(4)については、 Ag は比較的均一に分散されているが、 Co と S の存在率が非常に低く、 CoS の生成が抑えられている。この理由については生成する CoS の溶解度積が生成する Ag_2S 溶解度積より著しく大きいことに原因があると考えられる。また、この(4)の場合、

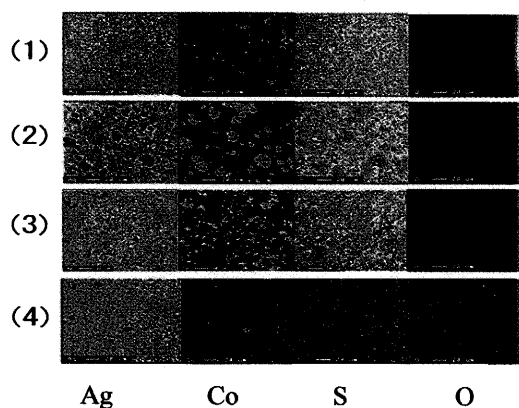


Fig.8 EPMA photographs of electrodes fabricated using a mixture of particles Ag₂S : CoS =95:5 weight ratios by different synthesized method.
 (1) Mixture of commercial particles ; (2) Mixture of particles synthesized by Na₂S; (3) Mixture of particles synthesized by TAA; (4) Mixture of particles synthesized by TAA Precipitation

他の合成法には見られなかった酸素原子の存在が認められた。これは、CoS の他に生成した Co_xS_y なる不安定な物質が空气中で一部水酸化コバルトへ酸化されたものと推測される。

4. まとめ

以上の結果をまとめると次のようになる。

- 1) 硫化コバルトと硫化銀粉末の混合比を感応膜として(1)市販試薬、(2)Na₂S を用いた場合、(3)TAA を用いた場合のそれぞれのコバルトイオンセンサーを作製した。いずれの感応膜も Ag₂S の含有量が多い程、膜の強度があり、混合比(Ag₂S:CoS)95:5 がセンサーとして安定であった。
- 2) 硫化銀粉末の構造は、いずれの感応膜も β-Ag₂S であった。一方、硫化コバルトは市販試薬では β-CoS の結晶性であるが、Na₂S や TAA を用いた場合、α-CoS の非晶質であった。
- 3) 市販試薬及び Na₂S による感応膜を用いて作製したセンサーは、一時的に 10⁻¹~10⁻³ mol/l の範囲でほぼ Nernst 応答を示したが、電位の応答時間を要した。また繰り返し応答の再現性は悪く、電位変化が小さくなった。この原因は粒子が塊状あるいは不均一な凝集体を形成していることから、銀イオン導電性の阻害あるいは硫化コバルトの不安定性によるものと考えられる。
- 4) TAA による感応膜を用いたセンサーは 10⁻¹~10⁻⁴ mol/l の範囲で Nernst 応答を示し、かつ応

答電位の再現性もある程度長く(3週間程)認められた。このことは、両粒子とも緻密で均一に分散していることで、膜/溶液界面における溶解平衡で Ag⁺と Co²⁺イオンの交換反応が速く行われ、かつ超微粒子に伴う生成 CoS 欠陥格子の寄与が、銀イオン導電性を促進させたものと思われる。又、粒子が緻密化したことで膜の力学的強度も増したものと考えられる。しかし、感応膜の α-CoS が不安定であることから、長期的な応答電位の安定性には今後の改善を要する。

- 5) 均一共沈法により合成した感応膜は、合成時に CoS から Co(OH)₂へ変化を生じ、これによる試料溶液中への溶解性が大きくなり、センサーとしてのコバルトイオンに対する電位変化が得られなかったと思われる。

以上、本研究では、固体膜型コバルトイオンセンサーの作製として、TAA による単分散粒子を用いた感応膜が、他の合成法と比べて有効的な手法であることが分かった。

(2004年9月 日本分析化学第53年会
 において一部発表)

参考文献

- 1) M.R.Ganjali, F.M.M.Emami, M.Darjezini, M.R.Darvich and M.Yousefi, *Analytical Science*: **20**, 531-535(2004)
- 2) Hiroshi Hirata and Kinji Higashiyama, *Talanta*, **19**, 391-399(1972)
- 3) 日本化学会編: “改訂 4 版 化学便覧(基礎編 II),” p317,(丸善)
- 4) 加藤昭夫、荒井弘通 “超微粒子-その化学と機能-“、現代応用化学シリーズ 4, p51, 105-107 (1993) (朝倉書店)
- 5) 木村優、中島理一郎: “分析化学の基礎”、 p102(2004), (裳華房)
- 6) 金永道、米今利夫、永島聡子、加藤昭夫: 日本化学会誌, No.9 p707-712 (1995)
- 7) K.Jyonosono, K.Abe and T.Imato: *Sensors and Material*, **12**, No.8, 491-507(2000)
- 8) 城之園恵子、田村淳、今任稔彦: 九州大学中央分析センター報告 第 17 号 p26-32(1999)