(日本化学会誌, 1974, (3), p. 502~504)

ナトリウム選択性ガラス電極による三つの電位差定量法の比較

(1973 年 9 月 29 日 受理)

松下 寛*・弘中 博二**

新ナトリウム選択性ガラス電極を使用して, 変形零点ポテンシオメトリーと変形示差ポテンシオメトリーの精度を検量曲線法のそれと比較した。

使用した電極の電動挙動はつぎのようである。電極応答 (電極電位対 pNa) は 10^{-1} ~ 10^{-4} mol/l Na⁺ の濃度範囲にわたって直線となり, 応答勾配は Nernst 勾配に近かった。カリウムとアンモニウムイオンは約 20~100 倍, カルシウムイオンは 1000 倍以上, ナトリウムイオンと共存しても差し支えなかった。pH 値は, pNa+4.5 以上で応答に影響しなかった。ガラス膜に紫外線を照射しても, 意味のある電位変化を生じないことが確認された。

テストした三つの方法のうち, 変形示差ポテンシオメトリーがもっとも精密で, ついで変形零点ポテンシオメトリー, 検量曲線法の順となった。

1 緒 言

著者らは, さきにイオン濃度測定のために希釈操作を用いた変形零点ポテンシオメトリー¹⁾ (以下, 零点法と略記する), 変形示差ポテンシオメトリー²⁾ (以下, 示差法と略記する) を提案した。

ここでは, これら二つの方法の精度を, 現在広く用いられている検量曲線法 (以下, 検量法と略記する) のそれと比較する。この場合, 上記三つの電位差測定法の精度の差が明確に現われるように, イオン選択性電極として電位測定上もっとも誤差を生じやすいガラス電極を用いた。

本報では, まず精密測定のための諸条件を検討するために, 使用するナトリウム選択性ガラス電極の電位挙動を明らかにし, ついで三つの電位差定量法の相互比較を行なった。

2 実験方法

2.1 装置と試薬

使用した電極対は, ナトリウム選択性ガラス電極-飽和カロメル電極である。ガラス電極は堀場製作所製試作品で, その電気抵抗は 25°C で 80~130 MΩ, ガラス膜組成は $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 系である。

カロメル電極内部液である飽和塩化カリウム溶液によるサンプル液の汚染を防ぎ, かつ液絡部における液間電位差の変動を最小にするために, カロメル電極とサンプル液との間に塩橋を設けた。塩橋液はサンプル液に用いた無関係電解質溶液 (3.2 節参照) と同じものにした。塩橋の構造は既報²⁾ と同じである。

ガラス電極はあらかじめサンプル液と同じ無関係電解質を含む 10^{-2} mol/l 塩化ナトリウム液に約 1 週間浸漬し (熟成期間が短いと, 電位対 pNa の直線範囲がせまくなった), 使用しないときも

同じ液中に保存した。ガラス電極は必ずつぎの測定液で洗浄し, 水による洗浄は行なわなかった。その他, 電位測定器などは既報¹⁾²⁾ と同じである。

試料はすべて特級品を使用し, 水はイオン交換樹脂処理-蒸留法により作製した。

零点法, 示差法ではテフロンコートした磁気カキマゼ棒で一定にかきまぜた。サンプル用ポリエチレンビーカーはカキマゼ器から約 1 cm 上に設置し, カキマゼ器から発生する熱の伝達を防いだ。周囲温度は $25 \pm 1^\circ\text{C}$ に制御し, 一つのサンプル測定中の温度変動は 0.1°C 以内であった。検量法では $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ の流動パラフィン恒温槽内で測定した。

2.2 定量操作

零点法, 示差法 (二液法) の操作は既報¹⁾²⁾ と同じである。検量法では, サンプル液と同じ無関係電解質を含む塩化ナトリウム標準液を用いて検量曲線を求め, この検量曲線から濃度を求めた。

3 電極特性

3.1 ナトリウムイオンに対する応答

無関係電解質としてトリス緩衝液 (0.5 mol/l トリスヒドロキシメチルアミノメタン 50 ml に 1 mol/l 塩酸 10 ml を加え, 水で希釈して全量を 100 ml にしたもの。25°C における pH 値は 8.27) を用いたときの起電力対 $\text{pNa} = -\log C_{\text{Na}^+}$ (C_{Na^+} はナトリウムイオン濃度) の関係を図 1 に示す。図 1 から, 10^{-1} ~ 10^{-4} mol/l Na⁺ の実験濃度範囲では直線となり, またその応答勾配は 58.9 mV/decade でほぼ Nernst の理論勾配と一致した。

3.2 妨害イオンの影響

一定濃度の塩化カリウム存在下におけるナトリウムイオンに対する応答を図 1 に併記した。図 1 から, 10^{-2} mol/l K⁺ の存在下では $5 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ Na⁺ 以下で, 10^{-1} mol/l K⁺ では約 10^{-3} mol/l Na⁺ 以下でカリウムイオンの妨害が現われた。この妨害が現われ始めるナトリウムイオン濃度は, カリウムイオン濃度, 電極の前歴によって異なり, さらに個々の電極によっても若干異なった。

* 中部工業大学工業化学科, 487 春日井市松本町

** 松下産業株式会社, 135 東京都江東区新大橋

1) 松下 寛, 弘中博二, 日化, 1973, 739.

2) 松下 寛, 弘中博二, 日化, 1973, 1364.

Fig. 1 EMF vs. pNa in the tris buffer at various potassium levels

1: Na^+ alone, 2: $10^{-2} \text{ mol/l K}^+ + \text{Na}^+$,
3: $10^{-1} \text{ mol/l K}^+ + \text{Na}^+$

同様に、塩化アンモニウム共存下でも実験したが、アンモニウムイオンがナトリウムイオンの約 20~100 倍過剰に共存すると妨害を生じた。しかし、塩化カルシウムのときには、ナトリウムイオンの 1000 倍過剰に共存しても妨害は現われなかった。

ナトリウムイオン濃度一定下における pH の影響を図 2 に示す。図 2 から、 10^{-1} , 10^{-2} , $10^{-3} \text{ mol/l Na}^+$ のとき、それぞれ pH 値が 4.7, 6.1, 7.3 以上で pH の影響が現われなくなった。この pH の影響も個々のガラス電極、前処理によって若干異なるが、概略のめやすとして pH が $\text{pNa} + 4.5$ 以上になると pH の影響がなくなるとみてよい。図 2 の結果から、4 節の定量実験では、無関係電解質として 3.1 節のトリス緩衝液を用いた。この緩衝液により pH は 8.27 の一定値にたもたれ、同時にイオン強度が一定 (約 0.1 mol/l) にたもたれるためナトリウムイオン活動度係数も一定にたもたれる。

3.3 応答速度

ナトリウムイオン濃度を変えたときの応答時間 (平衡電位に到達する時間) を置換法および連続法で測定した。置換法はガラス電極を一つの液から他のカキマゼ液に置換する方法で、連続法はカキマゼ液中に濃厚液または希釈液を添加してナトリウムイオン

Fig. 2 Electrode response as a function of pH
1: $10^{-1} \text{ mol/l Na}^+$, 2: $10^{-2} \text{ mol/l Na}^+$, 3: $10^{-3} \text{ mol/l Na}^+$

濃度を変える方法である (いずれも 0.5 mol/l トリス緩衝液中で実験した)。

$10^{-3} \text{ mol/l Na}^+$ 以上の液について、応答時間は置換法で 3~5 分、連続法で 2 分程度であり、また $10^{-3} \sim 10^{-4} \text{ mol/l Na}^+$ について置換法で 4~8 分、連続法で 3~4 分であった。いずれも置換法の方がおそい応答を示したが、これは電極置換時の静電ショックによるものと思われる。4 節の実験では安定電位を読みとった。

3.4 光の影響

最近、ガラス電極電位が日光とくに紫外線によって大きく変化することが報告されているので³⁾⁴⁾、本実験に使用したガラス電極について光の影響を調べた。

光源として松下電器製 HF 400 水銀ランプ (出力 375 W) を用い、暗室中で紫外線を照射した。ガラス電極 (内部電極はカロメル電極) はランプから約 25 cm の距離に設置し、比較電極は暗箱中に収め、両者の接続は塩橋で行なった。ガラス電極は、 0.1 mol/l 塩化ナトリウム液に浸漬した。

紫外線照射により、一般に電位は照射時間とともに増加し、約 30 分後数 mV の電位変化を生じた。ここで光の影響がガラス膜に起因するか否かを直接的に確認する目的で、カロメル電極 | 飽和塩化カリウム塩橋液 | 0.1 mol/l 塩化ナトリウム | ガラス膜 | 0.1 mol/l 塩化ナトリウム | 飽和塩化カリウム塩橋液 | カロメル電極のセルにおいて、ガラス膜のみに紫外線を照射してみた。しかし、結果として意味のある電位変化は生じなかった。

つぎに、ガラス電極内部電極として使用される 3.3 mol/l 塩化カリウム・カロメル電極のみに紫外線を照射したところ、25 分間で 2.5 mV 程度の電位変化を生じた (対電極として光遮蔽したカロメル電極を用いた)。しかし、このとき温度が 4.0°C 上昇していることが認められ (サーミスターで測定)、計算によると上記電位変化はこの温度変化に基づくことが明らかになった。

以上の結果から、紫外線照射による本ガラス電極の電位変化は主として温度変化によるものであり、したがって次節の定量実験ではガラス電極を特別に光から遮蔽する操作はとらなかった。

4 電位差定量法の比較

零点法では、標準液の濃度はサンプル濃度の 10 倍とし、また標準液の添加量は添加後の起電力変化が 30 mV 程度になるようにした。示差法では、比較液の濃度はサンプル濃度の 2 倍とし、またサンプルと比較液はそれぞれ 3 倍以上希釈した。サンプル量はすべて 30 ml とした。

各電位差定量法における測定濃度の平均値、誤差、変動係数、分散を表 1 に示す。ここで、三つの定量法の精度が統計的におたがい有意に異なるか否かをみるために、F テスト⁵⁾を行なった。各濃度における F 値の計算値および 95% と 99% 有意水準における標準偏差の差の有意性を表 2 に示す (本実験の自由度 15 における 95% および 99% 有意水準の理論 F 値は、それぞれ 2.40, 3.52 である)。表 2 で、F 値の計算値と理論値の比較から、○印は二つの定量法の精度が有意に異なることを示し、×印は有意に

3) A. E. Milward, *Analyst*, 94, 154(1969).

4) D. M. Nutbourne, *Anal. Biochem.*, 28, 326(1969).

5) R. A. Day, A. L. Underwood, "Quantitative Analysis", Prentice-Hall Inc. (1967) p. 55.

Table 1 Results of the sodium determinations^{a)}

C_{taken} (mol/l)	C_{found} (mol/l)	Error (%)	C. V. (%) ^{b)}	Variance
(1) Calibration curve method				
5.00×10^{-3}	$5.15_3 \times 10^{-3}$	+3.1	3.9	4.0×10^{-8}
2.00×10^{-3}	$2.03_8 \times 10^{-3}$	+1.8	3.1	4.0×10^{-9}
1.00×10^{-3}	$1.02_5 \times 10^{-3}$	+2.3	3.5	1.3×10^{-9}
5.00×10^{-4}	$4.94_2 \times 10^{-4}$	-1.2	4.5	4.8×10^{-10}
(2) Null-point potentiometry				
5.00×10^{-3}	$5.12_6 \times 10^{-3}$	+2.5	1.9	9.4×10^{-9}
2.00×10^{-3}	$2.02_3 \times 10^{-3}$	+1.2	2.2	2.0×10^{-9}
1.00×10^{-3}	$1.00_9 \times 10^{-3}$	+0.9	2.1	4.4×10^{-10}
5.00×10^{-4}	$5.07_3 \times 10^{-4}$	+1.5	2.6	1.7×10^{-10}
(3) Differential potentiometry				
5.00×10^{-3}	$5.08_3 \times 10^{-3}$	+1.8	0.9	2.6×10^{-9}
2.00×10^{-3}	$2.01_6 \times 10^{-3}$	+0.8	1.1	4.8×10^{-10}
1.00×10^{-3}	$1.01_2 \times 10^{-3}$	+1.2	1.3	1.7×10^{-10}
5.00×10^{-4}	$4.91_2 \times 10^{-4}$	-1.8	1.5	5.5×10^{-11}

a) Based on 16 analyses at each concentration level.

b) Coefficient of variation.

Table 2 F-values and significance

C_{taken} (mol/l)	(1)~(2) ^{a)}				(2)~(3) ^{a)}				(1)~(3) ^{a)}			
	F	Significance ^{b)}		F	Significance ^{b)}		F	Significance ^{b)}		F	Significance ^{b)}	
		95%	99%		95%	99%		95%	99%		95%	99%
5.00×10^{-3}	4.26	○	○	3.62	○	○	15.4	○	○			
2.00×10^{-3}	2.00	×	×	4.17	○	○	8.33	○	○			
1.00×10^{-3}	2.95	○	×	2.59	○	×	7.65	○	○			
5.00×10^{-4}	2.82	○	×	3.09	○	×	8.73	○	○			

a) (1)=Calibration curve method, (2)=Null-point potentiometry, (3)=Differential potentiometry.

b) ○=Significant, ×=Not significant.

異なることを示す。表2から、検量法と零点法の標準偏差は95%レベルで有意に異なり、99%レベルでは 5.00×10^{-3} mol/lを除き有意に異なることがわかる。また、零点法と示差法および検量法と示差法では両レベルでそれぞれ有意に異なるともよい。したがって、表1および表2から、一般に示差法がもっとも高精度であり、ついで零点法、検量法の順になった。

示差法の精度が高いのは、データの平均化が行なわれランダム誤差が除去されるためと考えられる（これに対し、検量法と零点

法ではサンプル電位の精度が結果に大きく影響する）。なお、操作上の点から比較すると、検量法がもっとも簡単であったが、他方検量曲線の温度とサンプル測定時の温度を正確に一致させなければならないという不便さはあった。この点、零点法と示差法は、検量法より時間を要するが、他方温度をきまった値に固定する必要がなく、一つのサンプル測定中の温度が任意の値で一定であればよいという利点がある。

Comparison of Three Potentiometric Determination Methods of Sodium by the Use of a Sodium Selective Glass Electrode

Hiroshi MATSUSHITA* and Hiroji HIRONAKA**

* Department of Industrial Chemistry, Chubu Institute of Technology;
Matsumoto-cho, Kasugai-shi 487 Japan

** Matsushita Sangyo Co., Ltd.; Shin-ohashi, Koto-ku, Tokyo 135 Japan

A modified null-point potentiometric method and a modified differential potentiometric method are compared with respect to precision with calibration curve method using a new sodium selective glass electrode.

The plot of the electrode potential vs. pNa shows Nernstian response giving a straight line over the concentration range of 10^{-1} to 10^{-4} mol/l Na⁺. The presence of 20~100 times as many potassium and ammonium ions, and more than 1000 times as many calcium ion are tolerated. A pH value does not affect the electrode response at the pH range higher than (pNa+4.5). It is confirmed that the irradiation of ultra-violet light on the glass membrane does not give a meaningful change in electromotive force.

Of the three methods tested, the modified differential potentiometric method is most precise, followed by the modified null-point potentiometric method, and then the calibration curve method.