39. 佐伯 孝：硝子電極による特殊液の pH 測定の研究 (第1報)

Takashi Saeki: Studies on the Determination of pH of Special Solution by Glass Electrode.

(Meiji College of Pharmacy)

緒 言 従来一般の各電極を使用せるも、酸化還元性物質、蛋白質、炭酸ガス等を含有する特殊液の測定には之を適用することは出来ない。斯る場合には硝子電極を使用せざれば測定は出来ないのである。

著者は之等物質の測定に従事せんとし硝子電極法を実施したのである。即ちその基礎実験として測定には平面隔膜硝子電極を作製して用いた。又使用せる硝子薄膜は夫々其組成を異にせる三種の硝子を選定し、之等を夫々甘汞電極と組合せ、更に真空管電位計と連結し更に電位差計と連結して電位差を測定し pH との関係を比較研究しその何れが最も精確なる実験結果を與えるかを比較研究した。而して更にその應用実験の一部を報告することとした。

實 験 の 部

本実験に当りては甘汞電極の改良実験を行い、主として三種の硝子と比較して E.M.F./pH 曲線を作成したるも更にその應用実験として Mac Innes 硝子の隔膜型電極による生体液の研究の一部として血液、尿、唾液の実験結果の一部分につき報告することとする。

真空管電位計 生体液の如き微量なる特殊検液の pH 測定用として硝子電極を使用するには極めて高抵抗の場合の測定に適する真空管電位計を使用する必要がある。茲に於て特殊真空管 UX 54 を使用した電位計を作製した。この配線図を示すと次の Fig. 1 の如くである。

Fig. 1

Fig. 2

実験の測定に当りては上記真空管電位計と電位差計とを組合せて所謂平衡法によつて実験した。その組合せを示せば Fig. 2 の如くにして即ち $ex - ep = 0$ なる入力なき場合の電位差計のダイヤルの読みから被検電池の電位差 ex を求めたのである。

飽和甘汞電極の作成 実験に使用した飽和甘汞電極の型は Fig. 3 の B. C. によつた。A は従来使用せる最も普通の型であるが、KCl 液の補充その他種々の使用上不便なる点を除くため、B 及び C 型を採用して、これに若干の改良を加えて、而もその耐久性と安定性を増し使用上便利なものを作成することを得た。即ちその構成を分解して示すと Fig. 4 a, (a'), b', (b'), の如くである。

即ち a, (a') を夫々 b, (b') の飽和 KCl 液中に浸しゴム栓で支持することによつて甘汞半電池を完成するので其特徴とする所は甘汞と水銀の部分が毀損されることを防止し且つ容易に外套の KCl 液を取替え得るのである。尙白金線は導線を以て真空管電位計の端子に連絡されるのであるが、裸線の白金線は折れ易く且つ外部よりの誘導をきたす恐れあるを以て Fig. 5 の如き結線にしたるものを使用した。

硝子電極の作成 本実験に使用した硝子電極は各種薄膜をガラス管の一端に融着させた隔膜型のものにして、

Fig. 3

Fig. 4

之等の作成に当りて夫々のガラスを適当に吹膨して薄膜を作り予めその膜中適當の厚さの部分を用意する。又他方に於て内径 5 mm 程度、長さ 40~50 mm の市販ソーダガラス管を用意してその一端を加熱熔融し、この部分に先に用意した薄膜を押付けて融着せしめて目的のガラス電極を作成した。この電極を使用する際には少量の被検液の場合は電極の中に注入する方式によればその場合の検液の量は 0.1 cc 程度で充分である。又漏電に対する注意を必要とするが、之に対してはパラフィンを塗布して其支持物、電極内外兩液間の漏電を防止した。

硝子電極の電位差 (E. M. F.) と pH との関係 検液の多量の場合及び硝子電極検定の場合には Fig. 6 の如き組合せによりその E. M. F. を測定する。

Fig. 6

即ち硝子電極の内側に $N-HCl$ のキンヒドロソ飽和溶液を入れ外側に緩衝液を入れ是れを飽和甘汞電池と結合して、その E. M. F. を測定した。pH と E. M. F. との関係は次の如きである。

第 1 表

電極用硝子として市販ソーダ硝子使用時の E. M. F. と pH との関係

緩衝液の種類		pH	測定温度	π_0 (volt)	E.M.F. (volt)
M/10クエン酸	M/5第二磷酸ソーダ				
19.60	0.40	1.887	10°C	0.26237	0.4251
9.70	10.30	4.988	"	"	0.25355
0.55	19.45	7.939	"	"	0.08970

第 2 表

電極用硝子として Mac Innes 硝子を使用したときの E. M. F. と pH との関係

緩衝液の種類		pH	測定温度	π_0 (volt)	E.M.F. (volt)
M/10クエン酸	M/5第二磷酸ソーダ				
19.60	0.40	1.887	10°C	0.26237	0.3905
9.70	10.30	4.988	"	"	0.2170
0.55	19.45	7.939	"	"	0.0531

第 3 表

電極用硝子として市販硬質ガラスを使用せる時の E. M. F. と pH との関係

緩衝液の種類		pH	測定温度	π_0 (volt)	E.M.F. (volt)
M/10クエン酸	M/5第二磷酸ソーダ				
19.60	0.40	1.887	10°C	0.26237	0.3842
9.70	10.30	4.988	"	"	0.2372
0.55	19.45	7.939	"	"	0.0735

次に示す (Fig. 7) は上記 1, 2, 3 の各表を一括して比較対照せる図表にして縦軸に E. M. F. (volt) 横軸に pH をとり描いたグラフである。

尙参考として水素電極の E. M. F. と pH との関係を求めたるに次の結果を得た。

第 4 表

水素電極の E. M. F. と pH との関係

緩衝液の種類		測定温度	π_0 (volt);	π bar.	E.M.F. (volt)	pH
M/10クエン酸	M/5第二磷酸ソーダ					
19.60	0.40	10°C	0.26237	(volt.) 0.00017	0.4064	1.887
9.70	10.30	"	"	"	0.5884	4.988
0.55	19.45	"	"	"	0.7417	7.939

以上得られた二つの pH 及び E. M. F. より次式により夫々の α 値を計算した。

$$\alpha = \frac{E.M.F._1 - E.M.F._2}{pH_2 - pH_1}$$

上に得た実験結果から 1. 市販ソーダガラスにては $\alpha=0.0554$ (組成 CaO 10%, SiO₂ 70%, K₂O 20%)
2. Mac Innes ガラスにては $\alpha=0.0559$ (組成 SiO₂ 72%, CaO 6%, Na₂O 22%), 3. 市販硬質ガラスにては $\alpha=0.051$, 4. 水素電極に於ては $\alpha=0.0586$ である。

以上の実験結果より硝子電極として Mac Innes 硝子が最も適して居ることを確認した。第2表に示したるが如く Mac Innes 硝子の E.M.F./pH グラフを應用すれば血液, 尿, 唾液等の特殊液の起電力を測定して連続的に而も容易に夫等の pH 値を測定することが出来る。

特殊溶液の pH 測定

(1) 血液の pH 測定 A) 硝子電極 Mac Innes 硝子を使用せり。其 E. M. F./pH との関係図は Fig. 7 の一部を拡大せる次の Fig. 9 を使用した。

Fig. 7

Fig. 8

Fig. 9

B) 被検電池 Fig. 8 の組合せを使用 Fig. 8 の a の硝子電極中に血液を入れる。

C) 血液の処理 i) 血漿の pH 測定 静脈より血液 2 cc を採取し小試験管に入れ綿栓を施し血液が綿栓にふれぬ程度に傾斜し殆ど水平に 0° にて放置し沈澱せる血球を除き上清の血漿を採り使用する。或は採血せるものを直接高速度の遠心分離器に入れ約 5 分間廻轉しその上清液を使用する。

ii) 不凝固性血液の pH 測定。

D) 測定 i) 血漿約 0.5 cc を硝子電極内に入れ E. M. F. を求め (Fig. 9) の図表より pH を求める。

第 1 表 (測定結果)

氏 名	採血条件	温 度	E. M. F.	pH	備 考
佐 伯 孝	午前 11 時	27°C	0.0570	8.35	
佐 伯 和 子	〃	〃	0.0575	8.33	
中 野 三 郎	〃	〃	0.0560	8.38	
佐 伯 昭 子	〃	〃	0.0570	8.35	
落 合 銀 次	〃	〃	0.0560	8.38	
草 野 宏	〃	〃	0.0573	8.34	
佐 伯 和 子	〃	〃	0.0540	8.40	
中 野 三 郎	〃	〃	0.0538	8.42	

和 田 一 彌	午前 11 時	27°C	0.0560	8.38	
立 沢 政 次 郎	"	"	0.0535	8.43	

血液を一日放置せるものは pH 7.4 位のものも CO₂ の放出により pH 8.0 位なる傾向があり、それ故眞の pH の値を得ることが出来ない。併し次の $\begin{matrix} \text{COOK} \\ | \\ \text{COOK} \end{matrix}$ を加えて採血後直ちに測定すると比較的正確な値を得ることが出来る。

ii) 血液 - 0.1% $\begin{matrix} \text{COOK} \\ | \\ \text{COOK} \end{matrix}$ 溶液 0.5 cc を硝子電極内に入れて E. M. F. を測定し pH を求める。

第 2 表 (測定結果)

氏 名	採血条件	温 度	E. M. F.	pH	備 考
佐 伯 孝	午後 2 時	10°C	0.0960	7.60	採血後直に測定
"	"	"	0.0975	7.57	"

尙上記の pH 値は 25° の pH 値にしてこれに体温を補正すると pH 7.4 附近の値を示す。

(2) 唾液及び尿の pH の測定 電極及び装置は血液の場合と同じ唾液及び尿の 0.5 cc を硝子電極内に入れ E. M. F. を測定して Fig. 9 の図表より求める。

第 3 表

氏 名	検 体	測定温度	E. M. F. (測定値)	pH (計算値)	備 考
岡 崎 俊 朗	唾 液	11°C	0.1350	6.85	
佐 伯 孝	"	"	0.1450	6.65	
中 野 三 郎	"	"	0.1480	6.60	
佐 伯 和 子	"	"	0.1375	6.80	
和 田 一 彌	"	"	0.1470	6.62	
佐 伯 孝	尿	12.5°C	0.2100	5.40	
佐 伯 和 子	"	"	0.1800	6.00	
中 野 三 郎	"	"	0.1900	5.80	
和 田 一 彌	"	"	0.2040	5.55	
岡 崎 俊 朗	"	"	0.1960	5.70	

唾液の如き泡や白濁せるものや尿の様な着色せる物質も硝子電極使用により 1~2 分間にて容易に pH を測定する事を得た。健康人の唾液にあつては表の如く pH 6.60~6.85 を実測し、尿にありては pH 5.40~6.00 の範囲の実測の結果を得た。既に述べたるも本操作に当りては球型 Harber 型硝子電極の使用は破損し易く其使用頗る困難なるも之に反し本隔膜型電極を用いる時は何等破損の心配もなく而も連続的に之を使用することが出来る。

本稿を終るに当り本研究に対し京都大学医学部薬学科薬品分析化学教室高木教授並に鈴木助教授の御懇篤なる御指導を賜りたることに對し深甚なる感謝の意を表すると同時に前川義裕学士並に本研究に協力を得たる中野三郎君並に和田、岡崎両君に對し重ねて感謝の意を表する次第である。

参考文献 Clark: The Determination of Hydrogen Ion Concentration, III Baltimore (1928).

吉村壽人: pH の理論と測定法.

Summary

An improved type vacuum tube potentiometer and calomel electrodes were manufactured and used in the present experiment. Glass electrodes were also experimentally manufactured from soft, hard and McInnes glasses into diaphragm-type electrodes. As a result of a determination of the relationship between E. M. F. and pH, McInnes glass was found to be the most suitable. pH of blood, saliva and urine was determined using this electrode.

(Received August 24, 1950)