

Monograph モノグラフ



電位差測定法における電極の基礎

Electrodes in Potentiometry

Dr.Christian Haider

 **Metrohm**

電位差測定法における電極の基礎

Electrodes in Potentiometry

Dr.Christian Haider

目次

1	電位差測定法の基本	5
2	イオン選択性電極	7
2.1	基本と構造	7
2.2	pHガラス電極	10
アルカリエラー		10
不斉電位		11
pH0、ゼロ点		11
pH校正		11
ガラス電極の問題点		12
pHガラス電極の取扱い		13
電極の保管方法		13
ダイアフラムの洗浄		13
ガラス膜の取扱い		13
2.3	界面活性剤電極	14
さまざまな界面活性剤電極の特徴		14
3	酸化還元電極	15
酸化還元電極の選択		16
酸化還元電極の取扱い方法		16
電極の保管方法		16
酸化還元電極に問題はないか		16
4	Ag金属電極	17
Ag金属電極の取扱い方法		17
電極の保管方法		17
電極のメンテナンス		17
複合電極への参照電解液の充填		17
5	参照電極	18
ダイアフラム(液絡部)		18
ダイアフラムのトラブル		19
ブリッジ電解液を有する電極(ダブルジャンクション)		20
拡散電位		21
参照システム		21
6	どの用途にどの電極を使用するか？	23
7	参考文献	23
8	索引	23

1 - 電位差測定法の基本

電位差測定法はきわめて汎用的な分析方法であり、迅速かつ簡単な分析を可能にする。

電位差測定法で準備するものは、指示電極と参照電極である。指示電極は、試料液の組成に応じて変化する電位を有する。参照電極の役割は、可能な限り試料液に左右されない電位を供給することである。測定された電位 U は、指示電極と参照電極から作られた個別の電極から成る。図 1 は、参照電極が分離した pH ガラス電極を使用する場合の配置図を示している。

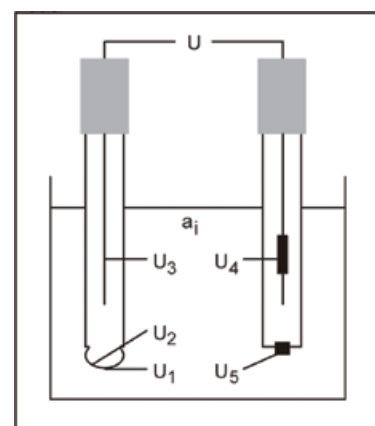


図 1：電位差測定法の準備

分離した pH ガラス電極を使用する場合の配置図を示している。

左が指示電極、右が参照電極である。

電位差測定法は、高インピーダンス測定入力を用いた電圧計 (pH 計) により、事実上、無電流で行われる。

U_1 ：試料液に対する指示電極のガルバニ電位

U_2 ：ガラス膜に対する参照電解液のガルバニ電位

U_3 ：参照電解液に対する内部参照電極のガルバニ電位

U_4 ：参照電極のガルバニ電位

U_5 ：ダイアフラムにおける拡散電位

電位 U_2 、 U_3 、 U_4 はそれぞれ電極集合体によって得られるため、特定の電極対において一定である。2 つの電極間で測定される電位が、指示電極と試料液間の電位である U_1 のみに左右されるよう、ダイアフラム U_5 における拡散電位は、適切な方法によってほぼ一定で小さく保たれる (p. 21 を参照)。一方で、この電位は測定イオンの活量 a_i に左右される。この関係性はネルンストの式で表される。

$$U = U_0 + (2.303 \cdot RT) / (z_i \cdot F) \cdot \log a_i = U_0 + U_N \cdot \log a_i \quad (1)$$

U ：指示電極と参照電極間で測定される電位

z_i ：測定イオン i の電荷 (価数)

U_0 ：測定集合体の標準電位
(その構造に左右される)

F ：ファラデー定数
($96484.56 \text{ Cmol}^{-1}$)

R ：気体定数 ($8.31441 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)

a_i ：測定イオンの活量

T ：絶対温度 K (T は $^{\circ}\text{C} + 273.15 \text{ K}$)

U_N ：ネルンスト勾配
2.303 は自然対数を常用対数に直したときの換算係数である。

ネルンスト勾配 U_N は、理論上の電極勾配を示している。 U_N は、 a_i の変化によって発生する 10 倍の電位変化に相当する。これは温度と測定イオンの電荷 z に左右される。正電荷の一価イオンで 25℃ のとき 59.16 mV である ($z = +1$)。図 2 は、25℃ における異なる測定イオンの電位を関数 $\text{p}a_i = -\log a_i$ として示している。表 1 に、 $z = 1$ での異なる温度におけるネルンスト勾配の一覧を示す。

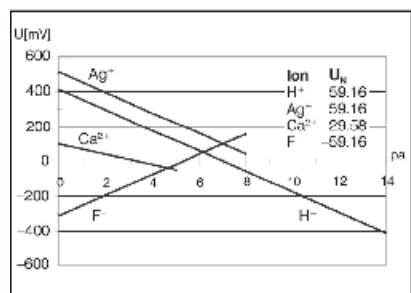


図 2: 異なる測定イオンでのネルンスト勾配(25℃)

温度	ネルンスト式の傾き [mV]
0	54.20
10	56.16
20	58.17
25	59.16
30	60.15
38	61.74
40	62.14
50	64.12
60	66.10
70	68.09
80	70.07
80	70.07
90	72.06

表 1: 一価の正イオンにおけるネルンスト勾配の温度依存性 ($z = 1$)

実際には、2 つの異なる分離電極 (指示電極と参照電極) ではなく、複合電極が使用されることが多い。複合電極は、同一のシャフト内に指示電極と参照電極を有している。このような電極は、2 つの分離電極よりも扱いやすい。

ただし、以下の場合には分離された参照電極が使用される。

- 使用可能な複合電極がない場合。例えば、界面活性剤電極またはイオン選択性電極の場合 (測定イオン $\neq \text{H}^+$)。

2- イオン選択性電極

2.1 基本と構造

イオン選択性電極 (ISE) は、イオン混合物内において特定のイオンを可能な限り選択的に検出できるセンサー素子を有している。以下のセンサー素子は、実際によく使用されている。

- ガラス膜 (H^+ , Na^+)
- クリスタル膜 (F^- , Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , SCN^- , S^{2-} , Ag^+ , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+})
- ポリマー膜 (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , NO_3^- , BF_4^-)

pH ガラス電極は非常に選択性のある電極である。イオン選択性電極の中で最も重要でもあるため、第 2.2 章において個別に述べるものとする。

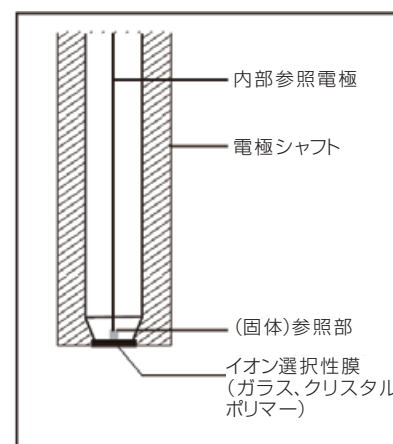


図 3: イオン選択性電極の構造

イオン選択性電極の構造は、pH ガラス電極の構造に似ている。

イオン選択性膜 / 試料液の界面において、試料液における測定イオンの活量に左右される電位が発生する。

固体参照の代わりに、液体参照を使用することも可能である。これは、 F^- 感応電極、すべてのポリマー膜、ガラス電極で有効である。

NH_3 , CO_2 等の気体感応電極は、原則的に溶液中に沈められている pH 電極である。この内部液と試料液は、気体透過膜により分離される。ダイアフラムを通過して拡散する気体は内部液の pH 値を変化させるため、気体濃度の測定を可能にする。

ネルンストの式は測定された電位と測定イオンの活量の関連を正確に示しているが、残念ながら選択性のあるイオン選択性電極はわずかである (pH ガラス電極を除く)。たいていの場合、電位に寄与するのは測定イオンだけではなく、その他のイオン、妨害イオンも寄与する。この妨害イオンが測定集合体の電位に与える影響は、ニコルスキーの式で表される。この式はネルンストの式を拡大したもので、イオン選択性電極の選択性が考慮されている。

$$U = U_0 + 2.303 \cdot RT / (z_i \cdot F) \cdot \log (a_i + \sum_{(j \neq i)} K_{ij} \cdot a_j^{z_i/z_j}) \quad (2)$$

- a_i : 測定イオンの活量
- a_j : 妨害イオンの活量
- K_{ij} : 選択性定数
- z_i : 測定イオン i の電荷
- z_j : 妨害イオン j の電荷

K_{ij} は、ほとんどのイオン選択性電極で 10^{-1} から 10^{-5} の範囲にある。理想的な電極の場合、 K_{ij} はすべての妨害イオンで 0 でなければならない。これはその後、測定イオンにのみ反応する。

pHガラス電極は、最も選択性のある電極である。選択性定数 K_{H^+/Na^+} は、およそ 10^{-13} である(p.10のアルカリ誤差も参照)。例えば、 $a(H^+) = 10^{-12}$ mol/L (pH = 12)における試料のナトリウム活量が 1 mol/L である場合、以下のとおりである。

$$pH = -\log(10^{-12} + 1 \cdot 10^{-13}) = 11.96 \quad (3)$$

つまり、 H^+ の活量に関して測定された電位から結論が出される場合、上記の例との誤差はわずか 10%で、 $1.0 \cdot 10^{-12}$ ではなく $1.1 \cdot 10^{-12}$ mol/L である。

表2は、いくつかのイオン感応電極と、その測定範囲および妨害イオンをリスト化したものである。太字で示した妨害イオンは電極を汚染する(場合によっては破壊することもある)ため、このようなイオンは不在でなければならない。測定イオンの濃度を超えるまで妨害を起こさないイオンは、括弧内に示されている。

ニコルスキーの式では、電位測定によってイオンの活量に関する情報が示される。しかし、実際に知りたいのは濃度である。活量 a_i は、以下の式によって濃度 c_i と関連している。

$$a_i = \gamma_i \cdot c_i \quad (4)$$

γ_i はモル活量係数である。溶液の全イオン強度の関数であるため、得るのは難しい。非常に薄い溶液の場合、 γ_i は 1 に等しい。つまり、測定イオンの活量は、その濃度に等しいということである。簡単な電位測定によって分析者が目的のイオン濃度を得られるようにするため、活量係数に関する正確な情報を必要としない特別な分析技術が開発されてきた。試料液のイオン強度は、不活性電解液を溶液に加えることにより一定に保たれる。この溶液は試料液よりもはるかにイオン強度が高いため、イオン強度に対する試料の寄与は無視できる。たいいていの場合、pHも同時に一定に保たれ、妨害イオンの影響は排除される。この溶液は TISAB(全イオン強度調整緩衝液)と呼ばれる。

測定イオン	測定範囲(mol/L)	最重要妨害イオン	アプリケーション例
Ag^+	$1 \cdot 10^{-7} \sim 1$	Hg²⁺ 、タンパク質は予め取り除く必要あり	固定槽、鉱石、 Ag^+ での滴定
BF_4^-	$7 \cdot 10^{-6} \sim 1$	ハロゲン化物、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 ClO_4^- 、 F^- 、アセテート	界面活性剤、電気めつき浴、ホウ素定量
Br^-	$5 \cdot 10^{-6} \sim 1$	Hg²⁺ 、 I^- 、 S^{2-} 、 CN^- 、(NH_3 、 $S_2O_3^{2-}$)	溶液槽、原油、プラスチック、臨床分析
Ca^{2+}	$5 \cdot 10^{-7} \sim 1$	Na^+ 、 Pb^{2+} 、 Fe²⁺ 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Mg²⁺	ビール、土、食品、水、ワイン
Cd^{2+}	$1 \cdot 10^{-7} \sim 10^{-1}$	Ag⁺ 、 Hg²⁺ 、 Cu²⁺ 、(Fe^{3+} 、 Pb^{2+})	電気めつき浴、潤滑油、水、泥、土
Cl^-	$5 \cdot 10^{-5} \sim 1$	Hg²⁺ 、 Br^- 、 I^- 、 S^{2-} 、 CN^- 、 NH_3 、 $S_2O_3^{2-}$	水、食品、飲料、プラスチック、薬剤、ガラス、紙
CN^-	$8 \cdot 10^{-6} \sim 10^{-2}$	S^{2-} 、 Ag^+ 複合体形成性物質、 I^- 、(Cl^- 、 Br^-)	選鉱、電気めつき浴、原油、水
Cu^{2+}	$1 \cdot 10^{-8} \sim 10^{-1}$	Ag⁺ 、 Hg²⁺ 、 S²⁻ 、(Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 Fe^{3+} 、 Cd^{2+})	鉱物、電気めつき浴、水
F^-	$1 \cdot 10^{-6} \sim$ 飽和	OH^-	電気めつき浴、エッチング槽、肥料、農薬、食品、薬剤、化粧品、プラスチック
H^+	$1 \cdot 10^{-14} \sim 1$		pH測定、pH滴定
I^-	$5 \cdot 10^{-8} \sim 1$	Hg²⁺ 、 S^{2-} 、 CN^- (Cl^- 、 Br^- 、 $S_2O_3^{2-}$)	薬剤、農産物、臨床分析
K^+	$1 \cdot 10^{-6} \sim 1$	Na^+ 、 NH_4^+ 、 CS^+ 、 H^+	土壌、肥料、ワイン、生体液体
Na^+ ガラス膜電極	$1 \cdot 10^{-5} \sim 1$	pH > (pNa^{+4})、 Li^+ 、 K^+ 、 Ag^+	水、生体液体
Na^+ ポリマー膜電極	$1 \cdot 10^{-6} \sim 1$	SCN^- 、アセテート	水、生体液体
NO_3^-	$7 \cdot 10^{-6} \sim 1$	Br^- 、 NO_2^- 、 Cl^- 、アセテート	精練槽、土壌、肉、植物原料、水
Pb^{2+}	$1 \cdot 10^{-6} \sim 10^{-1}$	Ag⁺ 、 Hg²⁺ 、 Cu²⁺ 、(Fe^{3+} 、 Cd^{2+})	電気めつき浴、水
S^{2-}	$1 \cdot 10^{-7} \sim 1$	Hg²⁺ 、タンパク質	紙、食品、飲料、水
SCN^-	$5 \cdot 10^{-6} \sim 1$	Br^- 、 I^- 、 S^{2-} 、 CN^- 、 $S_2O_3^{2-}$ (Cl^-)	水、電気めつき浴

表2: イオン選択性電極の測定範囲と妨害イオン

イオン選択性電極は、以下のような目的で実用される。

- 滴定の指示電極として。イオン強度は重要ではなく、校正は不要である。
- 標準添加による測定のため。第一電位は試料中で測定される。その後、既知量の測定イオン(標準液)が添加され、電位が再測定される。測定イオンの濃度は、電位差によって算出される。たいいていの場合、多点標準添加法が行われる。
- 検量線法による濃度の測定と定量。

2.2 pHガラス電極

pHガラス電極は水素イオンに反応する。つまり、pHガラス電極は H^+ のイオン選択性電極である。イオン選択性測定 of 要素は、特別組成のガラス膜である。このガラス膜は、電極の測定に備えて水中に浸しておく必要がある。水中に浸しておく、薄い(およそ $1000 \text{ \AA} = 10^{-4} \text{ mm}$)ゲル状の水和層を形成する。室水中に室温でガラス電極を浸しておく、隔膜の膨張は24~48時間以内に完了する。pHガラス膜の場合、この水和層の形成は、より高い温度で加速することがある。腐食媒質、有機溶媒、 F^- 含有溶液では、この層は破損する可能性がある。

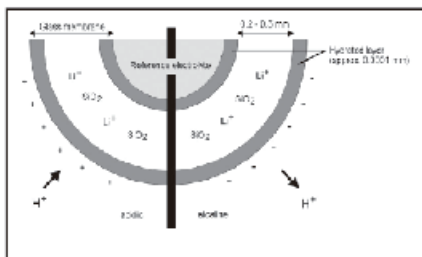


図4: ガラス電極の水和層のイメージ図

アルカリエラー

強アルカリ性溶液において、アルカリ性イオン(例えば Na^+)の電位寄与により測定誤差が出現する可能性がある。水素イオンに加えてアルカリ性イオンが寄与することについては、p. 7 のニコルスキーの式を参照のこと。pH値は、より低く出現する。

アルカリエラーは、pH値、温度、ならびに測定下にあるアルカリ性イオンの種類と濃度に左右される。最新のpHガラスでは、きわめてわずかなアルカリ誤差しか発生しない。

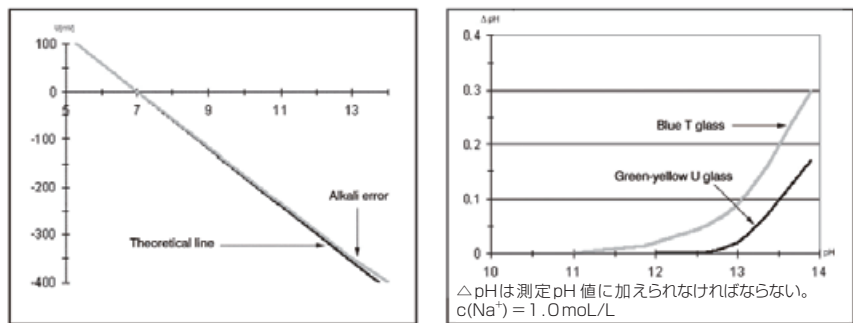


図5: 異なるpHガラスのアルカリ誤差と補正曲線

不斉電位

ガラス電極が参照電解液と同一の試料液内に沈められる場合、ガルバニ電位は0でなければならない。少ないmVの偏差は不斉電位と呼ばれる。

たいていの場合、参照電解液はpH値が7であり、つまりpH=7において測定される対称測定集合体(同一の内部および外部の参照電極を有する測定集合体)の電位は0mVということになる。

以前は、「対称電位 U_{as} 」と「対称pH、 pH_{as} 」も、測定集合体のゼロ点として使用されていた。図6を参照のこと。

pH0、ゼロ点

pH校正を参照のこと。

pH校正

pH測定検体の条件は、時間経過と共に変動しがちである。精度要求に応じて、pH校正は、例えば1日に一度のように定期的実施されるべきである。

pH校正において、電極の現在の特性線(例えば pH_0 とネルンストの勾配)は、pH計の特性線に重なっている($pH_0=7.0$ で $s_{rel}=1.000$)。勾配は温度に左右されることに留意すること。p. 6を参照のこと。

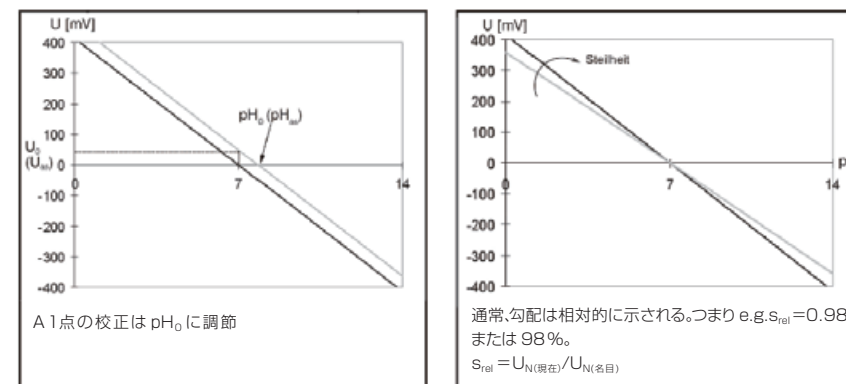


図6: pH校正

pH校正には、既知pH値の緩衝液が使用される。表3に示したとおり、緩衝液のpH値は温度に左右されることに留意のこと。校正温度と測定温度は、きわめて正確な測定を行うためには同一であるべきである。

T(°C)	緩衝液(バッファー)		
	pH4.00±0.02	pH7.00±0.02	pH9.00±0.02
10	3.99	7.06	9.13
20	3.99	7.02	9.04
25	4.00	7.00	9.00
30	4.00	6.99	8.96
38	4.02	6.98	8.91
40	4.02	6.98	8.90
50	4.04	6.97	8.84
60	4.07	6.97	8.79
70	4.11	6.98	8.74
80	4.15	7.00	8.71
90	4.20	7.01	8.68

表3: メトローム社製の緩衝液におけるpH値の温度依存性

ガラス電極の問題点

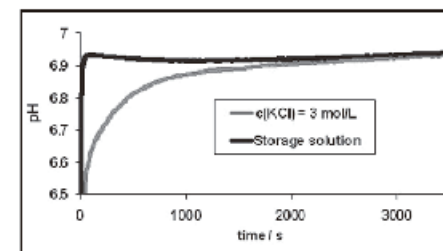
問題点	考えられる問題点	対応策
pH計の表示がドリフトする	参照電極における拡散電位が一定していない	正確なブリッジや参照電極を選択する(p.20またはp.21を参照)
	接合部が緩んでいる	締め直すか破損部分を補修する
	電極のプラグが差し込まれていないかケーブルに欠陥がある	接続し直すか破損部分を補修する
pH計の表示が周囲の影響を受けやすい	参照電極が正確に充填されていない	気泡のない電解液を充填す
	参照電極に水が充填されている	電極を空にし、参照電解液を詰め替える
	ダイアフラムが塞がっている	ダイアフラムの洗浄(以下を参照)
	導電性が不十分な溶液で測定している	適した電極を使用する(p.23参照)、さらに値に影響しない塩を添加する
測定された値の応答が遅い	ガラス膜での溶液の吸収	ガラス膜の洗浄(以下を参照)
	ダイアフラムの汚れ	ダイアフラムの洗浄(以下を参照)
勾配が小さすぎる	ダイアフラムの汚れ	ダイアフラムの洗浄(以下を参照)
	ガラス膜での溶液の吸収	ガラス膜の洗浄(以下を参照)
	非水溶液での測定後、ガラス膜が膨張している	測定ごとに電極を水に沈める
	電極の劣化	電極を交換する
	緩衝液が古くなっている	緩衝液を交換する
pH4とpH7の緩衝液での測定値と同じである	ガラス膜の破損	電極を交換する
	接続口が湿っているか汚れている	接続口を乾かすか掃除する

表4: pHガラス電極を使用した測定のトラブルシューティング

pHガラス電極の取扱い

電極の保管方法

- 複合ガラス電極:
参照電解液(c(KCl)=3mol/L)を有する電極。c(KCl)=3mol/Lを長期保管すると、ガラス膜に含まれるカリウムにより、反応時間が増え続ける可能性がある。複合電極を水中で保管すると、AgClは隔膜に沈殿する。そのため、メトロームでは、最適化された組成によりガラス膜の反応時間が変わらないStorage solution 6.2323.000をお勧めする。長時間の保管後でも調整の必要がなく、すぐに使用可能である。

図7: c(NaHCO₃)=0.05mmol/LにおけるpH測定

その他の参照電解液を有する電極: 電極を確実にすぐ使用できるよう、電極はその参照電解液内に保管する。

- 分離ガラス電極:
電極は蒸留水の中で保管する。

ダイアフラムの洗浄

- 低塩化物濃度の溶液中で測定後(隔膜に沈殿したAgCl → 黒ずんだ隔膜): 電極を少なくとも1時間、50～60℃の参照電解液(c(KCl)=3mol/L)内に沈めるか、または高濃度NH₃に一晩浸し、水で洗浄し、参照電解液を交換する。
- 硫化物含有溶液内で測定後(隔膜にAg₂S → 黒ずんだ隔膜): 準備されたばかりの弱酸性の7%チオ尿素溶液に沈める。その後、水で洗浄し、参照電解液を交換する。
- 有機汚染: 参照電極液を空にし、適した溶液で洗浄し、適した溶液内に浸す。その後、十分に洗浄し、参照電解液を交換する。

ガラス膜の取扱い

- 非水溶液内で測定後: 測定間に電極を水に浸す。
- タンパク質含有溶液内で測定後、ペプシンと塩酸(c(HCl)=0.1mol/Lに5%ペプシン)の溶液内に電極を数時間浸す。その後、電極を洗浄して水に浸す。

2.3 界面活性剤電極

界面活性剤電極はイオノフォア、つまり界面活性剤に反応するセンサー素子を有する。この電極で測定する場合、ネルンストの式は必ずしも常に有効ではない。それゆえ、界面活性剤電極は界面活性剤濃度の直接測定には適していない。ただし、電位差滴定では問題なく使用することが可能である。

さまざまな界面活性剤電極の特徴

界面活性剤電極は乾燥条件下で保管しても、前滴定を1～3回実施すれば使用準備が整い、すぐに測定できる。

以下の表に、さまざまな界面活性剤電極の概要を示す。

界面活性剤電極	アプリケーション	測定できないもの	電極再生方法
イオン性界面活性剤測定用電極 (Ionic Surfactant) 界面活性剤測定用電極 (Cationic Surfactant) ※ポリマー膜電極	水系滴定によるイオン界面活性剤の測定	<ul style="list-style-type: none"> 塩素化炭化水素(CHCl₃等) 炭化水素(ベンゼン、トルエン等) 油 PVCを膨張させるか溶解する溶媒 	ドデシル硫酸ナトリウム溶液(0.004 mol/L)に30分間
ノニオン界面活性剤測定用電極 (NIO electrode) ※ポリマー膜電極	水系滴定による非イオン系界面活性剤の測定 各種ノニオン界面活性剤電極と参照電極を使用	<ul style="list-style-type: none"> 塩素化炭化水素(CHCl₃等) 炭化水素(ベンゼン、トルエン等) 油 PVCを膨張させるか溶解する溶媒 	テトラフェニルホウ酸ナトリウム溶液(0.01 mol/L)に30分間
有機溶媒対応界面活性剤測定用電極 (Surfactrode Refill) ※イオノフォア再充填タイプ	CHCl ₃ を使用しない2段滴定	<ul style="list-style-type: none"> CHCl₃:クロロホルムの代わりにメチルインプロチルケトンやn-ヘキサン使用可能 	センサー材料を充填する
有機溶媒対応界面活性剤測定用電極 (Surfactrode Resistant) ※グラファイトにイオノフォアを含ませたタイプ	CHCl ₃ も使用する2段滴定	<ul style="list-style-type: none"> 塩濃度が高く、界面活性剤含有量が少ない試料(電気めっき浴等)。pHは10以下 	1%ポリエチレングリコール1000水溶液で電極を保存

表5: 界面活性剤電極の概要

3- 酸化還元電極

酸化還元測定において、電極は酸化還元システム内で電子を交換することにより、このシステムの電気化学ポテンシャルに相当する電位を示す。電子の交換は、可逆性の酸化還元システムでのみ無制限に行うことができる。

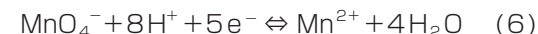
測定された酸化還元電位はイオンの活量を直接測定するものではなく、対になった酸化還元対の均衡位置を測定するもので、ピータースの式で以下のとおり表される。

$$U=U_0+U_N \cdot \log a_{ox}/a_{red} \quad (5)$$

U₀、U_N: 酸化還元対の標準電位とネルンストの勾配

a_{ox}、a_{red}: 酸化還元対の酸化型と還元型の活量

酸化還元電極は、たいてい滴定の指示電極として使用される。水素イオンが酸化還元反応する場合、その電位はpH値にも左右される。例えば以下のとおりである。



対応するピータースの式は以下のとおりである。

$$U=U_0+U_N \cdot \log a_{MnO_4^-}/a_{Mn^{2+}} - U_N \cdot 8 \cdot pH \quad (7)$$

このとき、25℃でネルンストの勾配U_N = 1/5・59.16mV = 11.83mVである。

実際に使用される酸化還元電極は、電子伝導体、例えばPt、Au、炭素電極のような金属である。しかし、これらの電極はイオンの影響に対して完全に中性ではない。Au電極も、シアン化物イオンや塩化物イオンに反応する(Au+での安定した複合体の形成)。

酸化還元電極の反応は、その過程によることが多い。酸化還元電極は薄い酸化被覆を形成する傾向があり、これは電極の不動態化につながる。このような電極は、キンヒドロン溶液で再生することができる。p. 16を参照のこと。Pt電極やAu電極に問題ないか調べるために、酸化還元基準が使用される。表6にメトローム社製の酸化還元基準における電位とpH値を示す。これは、参照電極としてAg/AgCl/c(KCl) = 3 mol/Lを用いたメトローム社製の複合電極に適用される。

	10℃	20℃	25℃	30℃	40℃	50℃	60℃	70℃
U [mV] (±5)	+265	+250	+243	+236	+221	+207	+183	+178
pH (±0.05)	7.06	7.02	7.00	6.99	6.98	6.97	6.97	6.98

表6: メトローム社の酸化還元基準の測定データ

酸化還元電位が標準的な水素電極を参照するべきである場合、測定された値は式に応じて変更することが可能である。

$$U_{\text{absolute}} = U_{\text{measured}} + U_{\text{reference system}} \quad (8)$$

測定に使用される基準系の電位は(p.22の表9を参照)、その符号を含めて測定された値に加えられる。

酸化還元電極の選択

最適な酸化還元電極を選ぶには、経験が大きな役割を果たす。一般的な法則を示すことは無理だが、酸化還元電極を選択する際のヒントをいくつか紹介する。

- Pt電極は圧倒的に最も多く使用されている。
- 特殊なケースとして、Au電極がPt電極よりも優れている場合がある。例として、ジアン化、シアン化物の酸化、通常アルカリ溶液中で進む酸化還元反応などがある。
- 電極の形状も重要な可能性がある。金属リング電極は、ワイヤーよりも優れた表面を有している。不均一な試料(沈殿)の場合、または電極表面が分析中に不動態化や腐食を受ける場合には、金属リング電極を使用すべきである。
- 固体金属のプラグ式棒電極は、理論上、寿命が限られていない。炎にかざすことにより汚れを掃除去することができ、きわめて汚染された溶液や腐食性の溶液における測定用にも使用される。

酸化還元電極の取扱い方法

電極の保管方法

- PtおよびAuテイトロード電極：蒸留水の中
- PtとAuの複合電極：参照電解液の中、 $c(\text{KCl}) = 3 \text{ mol/L}$
- プラグ式棒電極：乾燥条件下

酸化還元電極に問題はないか

- 測定がうまく行えない場合、金属表面が不動態化している可能性がある。電極をpH=4の50mL緩衝液の0.5gキヒドロン溶液に入れ、その後水で洗浄する。または、油分を除去した電極を直流電源(例えばバッテリー)のマイナスに接続する。プラスは不活性の対電極に接続し、希釈した H_2SO_4 に約3分間、10mVで電解する。
- 金属表面が汚染されている場合、研磨剤で掃除することができる。その後、電極を水で洗浄する。固体金属のプラグ式棒電極は、炎の中で赤くなるまで熱することができる。
- 複合電極の場合、隔膜を確認する。p.13を参照のこと。

4-Ag金属電極

Ag金属電極は、主に Ag^+ による沈殿滴定(例えば、 Ag^+ を使用したClの滴定)に使用される。対応するネルンストの式は以下のとおりである。

$$U = U_0 + U_N \cdot \log a_{\text{Ag}^+} \quad (9)$$

U_0 ： 測定集合体の標準電位

U_N ： ネルンストの勾配

a_{Ag^+} ： 銀イオンの活量

時々、電極表面から銀塩の沈殿を取り除く必要があるが、試料液にポリビニルアルコールを添加することにより、電極に付着した不要な被覆をより簡単に防ぐことができる。電極はその後、簡単に洗浄するだけできれいになる。ポリビニルアルコールは主要化学メーカーから購入可能である。

Ag^+ による滴定の場合、Ag電極がAgCl、AgBr、AgI、 Ag_2S を被覆することが非常に多い。このような電極の反応はより速く、より安定している。 Ag_2S を被覆したAg電極を、以下の用途にすることを勧める。

- 硫化物とメルカプタンの滴定
- シアン化物の滴定
- イオン強度が高い溶液における塩化物の滴定
- 低濃度の場合

Ag金属電極の取扱い方法

電極の保管方法

- Agテイトロード電極：蒸留水の中
- 複合電極： 参照電解液の中、 $c(\text{KNO}_3) = \text{飽和溶液}$
- プラグ式棒電極： 乾燥条件下

電極のメンテナンス

- 電極を研磨剤で掃除する。その後、電極を水で洗浄する。**電極のAg塩被覆部分は洗浄しないこと！**

複合電極への参照電解液の充填

- KNO_3 溶液のみ充填する。電極ヘッドの説明を確認する。KClを充填してはならない。
- 参照システムにおいて KNO_3 の結晶が見られる場合、蒸留水で洗浄し、新しい参照電解液を充填する。

複合電極の場合は、隔膜を確認する。p.13を参照。

5- 参照電極

優れた参照電極は、試料液の組成に左右されることなく一定の電位を生み出す。たいいていの場合、これは2種類目の電極によって実現される。金属導体は、その金属の難溶性塩、そして一定の組成の溶液(つまり参照電解液)と接している。参照システムは、金属導体、難溶性塩、参照電解液から成る。それゆえ、Ag/AgClの参照システムは、Agワイヤー、難溶性AgCl、塩化物含有電解液(例えばc(KCl) = 3 mol/L)から成る。図8に、Ag/AgCl/c(KCl) = 3 mol/L 参照システムを示す。

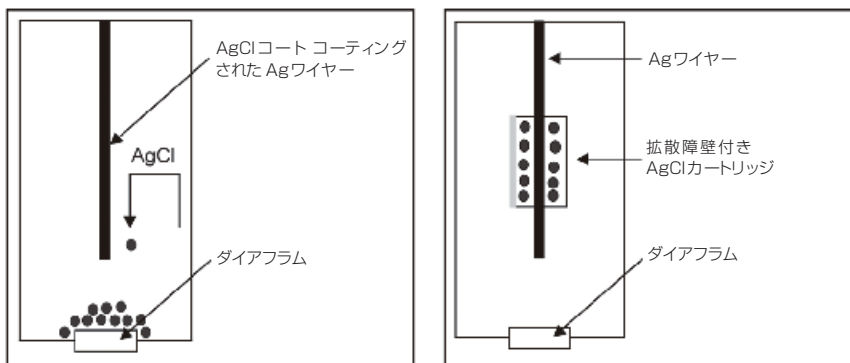


図8: Ag/AgCl 参照システムの従来型(左)と長寿命型(右)

長寿命型では、拡散障壁を有するカートリッジに塩化銀がとどまるため、従来型の参照電極に比べ、隔膜における難溶性の銀塩沈殿物に関する問題が少ない。

参照電解液は、溶液の自由な混合が起こらないように、試料液と通じている。この液絡部は隔膜の影響を受ける可能性がある。

ダイアフラム(液絡部)

ダイアフラムにより、参照電解液はゆっくりと一定流量で試料液へ流れ込む。多孔質セラミックのピンは、ダイアフラムとしてよく使用される。用途によっては、その他のダイアフラム(摺合せ、毛細管、ピンホール等)が有利になる可能性もある。表7に、最も重要なダイアフラムの種類を用途例と併せて示す。

ダイアフラムの種類	c(KCl) = 3 mol/L、25℃での流量	アプリケーション例
セラミックピンタイプ: 参照電解液の充填がほとんど不要	3~25μL/h	一般的な明確な測定では、水溶液の導電率は > 10μS/cmである。溶液が強アルカリ性ではない場合、長期の測定に特に適している。
すり合わせタイプ: 少量で一定の拡散電位。掃除が簡単で、理論上、ダイアフラムを塞いでしまう危険性はない。	接触圧に応じて 20~100μL/h	非水性媒質と、事実上塩を含まない媒質向け(導電率 < 10μS/cm) 濃縮液や高汚染液にも適している(掃除が簡単)
固定すり合わせタイプ: 少量で一定の拡散電位が得られる。	5~20μL/h	導電率が低く、事実上塩を含まない測定における pH 測定(例えばアクアロード電極)、ならびに懸濁液や乳濁液のような高汚染液(例えばコニロード電極)
毛細管タイプ: 電解液の流量によって、接触層が常に回復される。	15~25μL/h 電解液としてゲル状の Porolyte を使用	タンパク質含有液、濃縮液、高汚染液といった難しい媒質における pH 測定(例えばポトロード電極)
ピンホールタイプ: 参照電解液の充填が不要。	--- 固体ポリマータイプ電解質	チーズ、肉、フルーツといった半固体の測定が難しい媒質における pH 測定

表7: ダイアフラムの種類とアプリケーション

ダイアフラムのトラブル

ダイアフラムの汚染は、電位差測定法において最も多い問題である。ダイアフラムは、Ag/AgCl 参照システムの難溶性 Ag 塩によって塞がれることがある。

- AgClは、可溶性のクロロ錯体 $AgCl_3^{2-}$ と $AgCl_4^{3-}$ の形成により、塩化物イオンの存在下ではよく溶ける。塩化物の含有量が少ない媒質において、AgCl は沈殿してダイアフラムを塞いでしまう。
- Ag^+ は、臭化物、ヨウ化物、シアン化物、そして特に硫化物と共に難溶性塩を形成する。硫化物は多くの有機化合物(タンパク質等)に存在する。

参照電解液のイオンが試料液と反応して問題が発生することもある。このような反応による沈殿は、ダイアフラムを塞ぐことがある。試料中の以下のイオンは、参照電解液として KCl 水溶液を使用する場合に、問題を引き起こす。

- ClO_4^- : $KClO_4$ は難溶性である
- Hg_2^{2+} 、 Ag^+ 、 Pb_2 、 Cu^+ : 難溶性の塩化物塩を形成する

ダイアフラムが難溶性の塩によって塞がれている場合は、適切なダイアフラムの種類(上記参照)を使用するか、ブリッジ緩衝液を有する適切な参照システムを使用することで解決できる。

塩の可溶性は、温度の低下と共に徐々に低下する。それゆえ、濃縮液の塩は低温で結晶する可能性がある。低温で測定を行う場合は、より低濃度、例えば $c(\text{KCl}) = \text{飽和}$ または 3 mol/L ではなく $c(\text{KCl}) = 1.5 \text{ mol/L}$ の電解液溶液を使用する。

ブリッジ電解液を有する電極(ダブルジャンクション)

試料液が参照電解液と適合しないイオンを含んでいる場合、ダブルジャンクションタイプの電極が使用されることがある。二重液絡電極は、別の電解液(ブリッジ電解液)、つまり試料液と参照電解液との間に液絡を作り出す(図9を参照)。ブリッジ電解液は、参照電解液との適合性が限られている(沈殿等の反応がない)試料液の必要性に応じて、比較的自由に合わせられる。

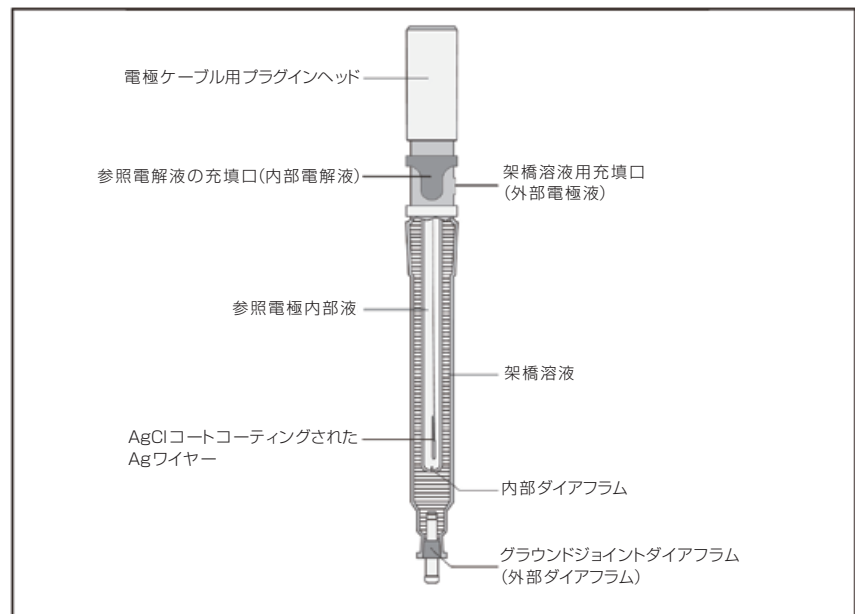


図9: Ag/AgCl 参照システムとグラウンドジョイントダイアフラム構造のダブルジャンクション参照電極

非水溶媒を測定する場合、参照電解液とブリッジ電解液は水を含んではならない。それゆえ、システム内に、水性溶媒でのみ可溶性がある塩が結晶化できる水性と非水性の境界がない。エタノール性LiClは、このようなシステムにおいて参照電解液として使用できる。

拡散電位

拡散電位は、参照電解液と試料液が接すると発生する。これは、陰イオンと陽イオンの移動度に違いがあるためである。きわめて異なる移動度を有する陰イオンと陽イオンが電解液に存在する場合、それらは異なる速度で隔膜を通して拡散する。これにより、隔膜において局所的な電荷の分離が起きるため、電位の差、つまり拡散電位が生じる。この差は、イオンの種類や濃度、あるいは温度に左右される。

拡散電位の寄与は、可能な限り小さく一定であるべきである。そのため、以下のことに注意する。

- 可能な限り濃縮された参照電解液を使用する。陰イオンと陽イオン、つまりKClとKNO₃の移動度が同等でなければならない。表8に、いくつかのイオンの移動度を示す。
- 測定中の攪拌速度を一定に保つ。
- クリーンで、作業に最適な種類の隔膜を使用する。

陽イオン (カチオン)	$I^+ [\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{mol}^{-1}]$	陰イオン (アニオン)	$I^- [\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{mol}^{-1}]$
H ⁺	349.8	OH ⁻	199.1
Li ⁺	38.6	F ⁻	55.4
Na ⁺	50.1	Cl ⁻	76.35
K ⁺	73.5	NO ₃ ⁻	71.46
NH ₄ ⁺	73.5	ClO ₄ ⁻	67.3
HMe ₄ ⁺	44.9	CH ₃ COO ⁻	40.9

表8: 水性溶液におけるイオン移動度Iの限界値(25℃)

参照システム

測定集合体はいずれも支持電極と参照電極から成るため、参照システムの電位は、測定された電位Uに寄与する。参照システムを変更するとき、新しい測定系の電位U_{new}は以下のとおり算出される。

$$U_{\text{new}} = U_{\text{old}} + U_{\text{Ref,old}} - U_{\text{Ref,new}} \quad (10)$$

最もよく使用される参照システムは、Ag/AgCl参照システムである。かつて使用されていた塩化第一水銀参照システムは水銀を含んでいるため、現在では勧められていない。

表9に、いくつかの参照システムと、その電位vs. 標準水素電極を示す。

参照システム	U[mV]					
	15℃	20℃	25℃	40℃	60℃	80℃
塩化銀: Ag/AgCl/c(KCl)=飽和水溶液	+207	+202	+197	+181	+160	+138
Ag/AgCl/c(KCl)=3mol/L	+214	+211	+207	+195	+178	+160
Ag/AgCl/c(LiCl)=飽和エタノール溶液	+164	+170	+143			
Ag/AgCl/c(LiCl)=2mol/Lエタノール溶液			+157			
Ag/AgCl/c(KNO ₃)=飽和水溶液			+467			

表9: 各種参照システムと、標準水素電極と比較した電位

既述の参照システムに加えて、試料の組成に影響されることなく電位を供給する電極が使用可能である。これは、Ag⁺による沈殿滴定の際にAgテイトロードと共に、あるいは酸化還元沈殿の際にPtテイトロードやAuテイトロードと共に使用される。pHガラス電極は、参照電極として使用される。pH電極を参照として使用する場合に事前に必要となるのは、測定中における試料液の一定のpH値である(たいていの場合、Ag⁺による沈殿滴定は強酸性溶液において行われ、酸化還元滴定は強酸性または強アルカリ性いずれかの溶液において行われる)。この測定系の利点は、隔膜がないことである(隔膜の汚染や閉塞のトラブルがなく、参照電解液の充填が不要)。

参照ガラス電極は高インピーダンス(数百MΩ)であるため、測定機器の高インピーダンス測定入力部に接続されなければならない。通常、指示電極はこの入力部に接続される。指示電極(例えばAg電極)は、その後低インピーダンス入力部に接続される。それゆえ、結果としての滴定曲線は、向きが逆である(図11を参照)。

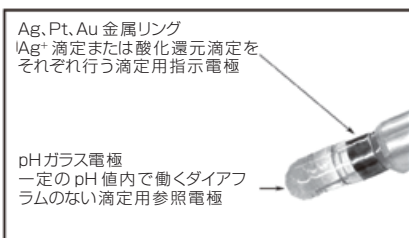


図10: pHガラス電極の指示電極および参照電極として金属リング付き Titrode 電極(特殊な場合 Titrode 電極は pH 指示電極としても使用可能)

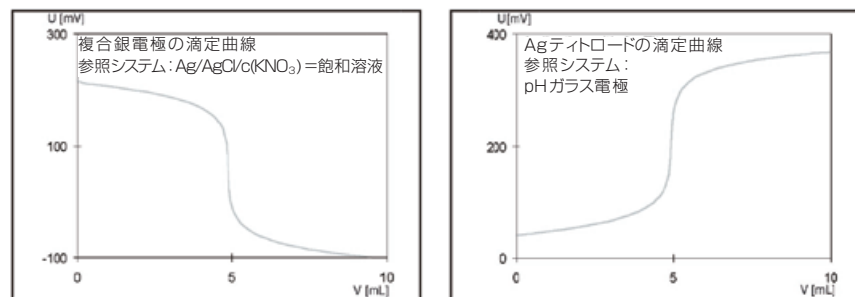


図11: Ag⁺でのCl⁻の滴定

6-どの用途にどの電極を使用するか?

以下の表に、測定作業の内容と、各測定に適した電極の概要を示す。

測定の種類	内容	電極の種類
pH 測定と滴定	導電率 > 10μS/cmの無色の水性溶液における一般的な測定	複合型LLソルトロード電極
	理論上、塩を含まない水溶液(雨水、ボイラー用水等)	アクアロード電極
	不純物を含む水溶液(懸濁液、乳濁液等)	複合型LLユニロード電極
	測定が難しい水溶液試(タンパク質含有試料、懸濁液、乳濁液等)	複合型LLビスコロード電極 複合型LLポロロード電極
	フッ酸を含む/高吸湿性のある水溶液	複合型LLアンチモニ電極 (pH2~11)
Ag ⁺ 滴定	非水系の溶液(滴定)	複合型LLソルボロード電極
	非水系/導電率の低い溶液	ガラス電極+シールドのあるセパレートタイプのダブルジャンクション参照電極+補助電極(別途増幅器)
酸化還元滴定	電位測定	複合型LL Pt 電極または Au 電極、p.16参照
	滴定	Ptテイトロードまたは Au テイトロード、p.16参照
ISE(イオン選択性電極)	直接測定および錯滴定	対応するイオン選択性電極+セパレートタイプのダブルジャンクション(LL ISE 参照電極)
界面活性剤滴定	界面活性剤の測定	界面活性剤電極、p.14参照

表10: 電極の選択

7-参考文献

- メトローム社「電極カタログ」
電極に関する論理的な紹介を掲載したカタログ
- H. Galster 著、pH measurement: fundamentals, methods, applications, instrumentation, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1991
pH測定に関する優れた入門書
- K. Cammann 著、Working with ion-selective electrodes, Springer-Verlag, Berlin, 1979
イオン選択性電極の取扱いに関する標準作
- P. L. Bailey 著、Analysis with ion-selective electrodes, Heyden, London, 2nd Edition, 1980
イオン選択性電極の概要
- メトローム社モノグラフ
Ion Analysis from A to Z
メトローム適用報告のリスト(物質と方法をアルファベット順に掲載)
- メトローム社ホームページ
www.metrohm.com(Applications Application Notes)
- U. Tinner 著、メトローム社モノグラフ
Practical aspects of modern titration
滴定に関する簡単な入門書

8 - 索引

あ

アルカリエラー 10

い

イオン選択性電極 6, 7, 8, 9, 10, 23

か

界面活性剤電極 6, 14, 23

拡散電位 5, 12, 19, 21

活量 5, 7, 8, 15, 17

き

Ag 金属電極 17

さ

酸化還元電極 15, 16

参照システム 17, 18, 19, 20, 21, 22

参照電極 5, 6, 11, 12, 14, 18, 19, 20, 21, 22, 23

し

指示電極 5, 6, 15, 22

た

ダイアフラム 5, 7, 12, 13, 18, 19, 20, 22

に

ニコルスキーの式 7, 8, 10

ね

ネルンスト勾配 5, 6

ネルンストの勾配 11, 15, 17

ネルンストの式 5, 7, 14, 17

ふ

不斉電位 11

へ

pH ガラス電極 5, 7, 8, 10, 11, 12, 13, 22

pH 校正 11

ほ

妨害イオン 7, 8, 9

www.metrohm.jp



メトロムジャパン株式会社

本社 〒103-0015
東京都中央区日本橋箱崎町30-1
タマビル日本橋箱崎8階
TEL 03-5642-6146(タイトレーション部)
FAX 03-5642-6142

大阪支店 〒541-0047
大阪市中央区淡路町3-1-9
淡路町ダイビル5階502C
TEL 06-6232-2311 FAX 06-6232-2312
e-mail metrohm.jp@metrohm.co.jp