

Title	カルシウムイオン選択性電極および2価陽イオン電極を用いるカルシウムおよびマグネシウムイオン混合物の電位差分析
Sub Title	Determination of calcium and magnesium ions in the mixture by the electromotive force of calcium ion-selective electrode and divalent cation electrode
Author	河村, 倫子(Kawamura, Michiko) 鹿島, 哲(Kashima, Tetsu)
Publisher	共立薬科大学
Publication year	1971
Jtitle	共立薬科大学研究年報 (The annual report of the Kyoritsu College of Pharmacy). No.16 (1971. ) ,p.1- 8
JaLC DOI	
Abstract	
Notes	原報
Genre	Technical Report
URL	<a href="https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=AN00062898-00000016-0001">https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=AN00062898-00000016-0001</a>

慶應義塾大学学術情報リポジトリ(KOARA)に掲載されているコンテンツの著作権は、それぞれの著作者、学会または出版社/発行者に帰属し、その権利は著作権法によって保護されています。引用にあたっては、著作権法を遵守してご利用ください。

The copyrights of content available on the KeiO Associated Repository of Academic resources (KOARA) belong to the respective authors, academic societies, or publishers/issuers, and these rights are protected by the Japanese Copyright Act. When quoting the content, please follow the Japanese copyright act.

## 共立薬科大学研究年報

カルシウムイオン選択性電極および2価陽イオン電極を用いる  
カルシウムおよびマグネシウムイオン混合物の電位差分析\*

河村倫子, 鹿島 哲

Determination of calcium and magnesium ions in the  
mixture by the electromotive force of calcium ion-  
selective electrode and divalent cation electrode

Michiko KAWAMURA and Tetsu KASHIMA

The concentration of  $\text{Ca}^{++}$  and  $\text{Mg}^{++}$  in the mixture can be determined with the measurement of e.m.f. between calcium ion-selective electrode or divalent cation electrode and saturated calomel electrode in the solution at the concentration between  $10^{-3}\text{M}$  and  $3 \times 10^{-4}\text{M}$  of each ion.

The concentration of  $\text{Ca}^{++}$  in the mixture is directly measured with e.m.f. of calcium ion-selective electrode, because the sensitivity of the electrode to  $\text{Mg}^{++}$  is lower about 100 times to  $\text{Ca}^{++}$ . The total concentration of  $\text{Ca}^{++}$  and  $\text{Mg}^{++}$  is done with e.m.f. of divalent cation electrode, then the concentration of  $\text{Mg}^{++}$  is determined with graphical method, if its concentration is higher than that of  $\text{Ca}^{++}$ .

### まえがき

すでに報告したハロゲンイオン選択性電極を使う分析<sup>1)</sup>に続いて、今回はカルシウムイオンに選択性をもつカルシウムイオン選択性電極<sup>2,3)</sup>と、カルシウムイオンおよびマグネシウムイオンなどに応答する2価陽イオン選択性電極を用いて、分析困難なカルシウムイオンとマグネシウムイオンの混合物中の各イオンを定量するため種々の測定条件の検討を行なった。イオン選択性電極とカロメル電極とを組合わせて試料溶液の起電力を測定し、それぞれの電極の特性を確かめたい。一定濃度のカルシウムイオンを含む溶液にマグネシウムイオンを混合した場合とカルシウムイオンのみの試料の起電力とを比較検討した結果、混合試料中のカルシウムおよびマグネシウムイオンの定量法がみつかったのでここに報告する。

### 実験材料

$\text{Ca}^{++}$  試料溶液： $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  特級試薬を用いて、 $3 \times 10^{-1}\text{M}$  水溶液を調製

$\text{Mg}^{++}$  試料溶液： $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  特級試薬を用いて、 $3 \times 10^{-1}\text{M}$  水溶液を調製  
緩衝溶液

アンモニウム塩： $10^{-2}\text{M}$   $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_3\text{aq}$  (1:4) を調製

トリエタノールアミン水溶液： $10^{-2}$ ,  $10^{-3}$ ,  $5 \times 10^{-3}\text{M}$  の各濃度のものを調製

純水：イオン交換樹脂精製水 (50万  $\Omega$  cm 以上)

\* この報文の一部は昭和46年4月の日本薬学会第91年会で発表

**実験装置**

カルシウムイオン選択性電極：オリオン社製の 90-20 型を使用

2 価陽イオン選択性電極：オリオン社製の 90-32 型を使用

比較電極：オリオン社製の 90-01 型シングルジャンクション型を使用

イオンメータ：オリオン社製携帯用 407 型ならびにデジタル pH/mv メーター，801 型を使用

**実験方法**

a. イオン濃度の電位差分析

$\text{Ca}^{++}$  または  $\text{Mg}^{++}$  のいずれか 1 種を含む各種の濃度のイオン試料液に，カルシウムイオン選択性電極または 2 価陽イオン選択性電極と比較電極を挿入し，マグネチックスターラーで試料溶液を一定速度でかきまぜながらイオンメーターで電位差を測定し，イオン濃度（活動度）と電位差との関係を求めた。

b. 混合試料の測定<sup>3)</sup>

$10^{-2} \sim 10^{-4} \text{M}$  の  $\text{Ca}^{++}$  の一定濃度溶液と  $10^{-1} \sim 10^{-4} \text{M}$   $\text{Mg}^{++}$  との混合溶液に一定量の緩衝溶液を加えて pH8.0~8.5 または pH6 付近に保ち，イオン選択性電極と比較電極を混合溶液に挿入し，一定速度でかきまぜながら電位差変化をイオンメーターで測定した。ついで電極の組合わせを変えてカルシウムイオン選択性電極と 2 価陽イオン選択性電極を直接組合わせたときの起電力を求めて  $\text{Mg}^{++}$  を測定する方法も試みた。以上測定温度は約  $25^\circ\text{C}$  である。なお，ガラス製測定用ビーカー中の  $\text{Na}^+$  の溶出を防ぐためポリエチレン製ビーカーを使用した。

**実験結果**

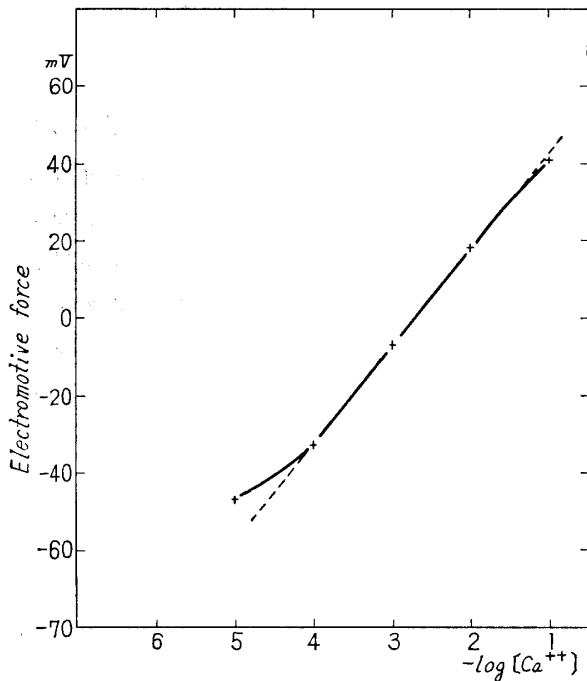


Fig. 1 Electromotive force between calcium ion selective electrode and saturated calomel electrode in solution of  $\text{Ca}^{++}$

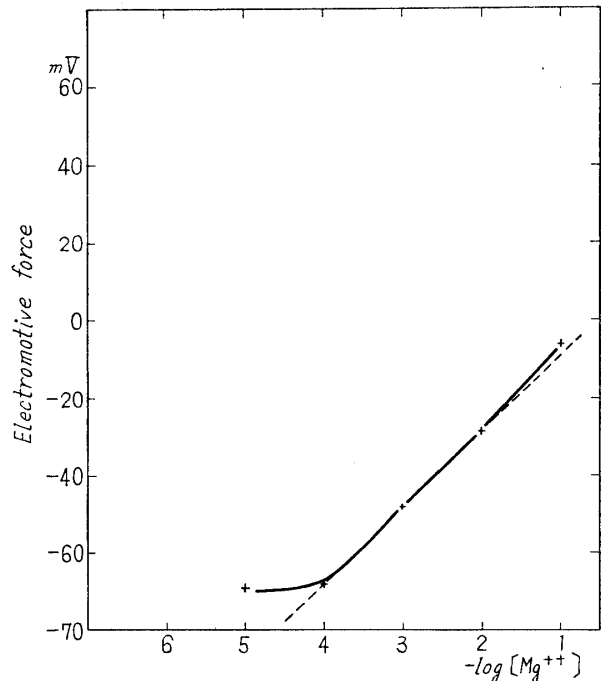


Fig. 2 Electromotive force between calcium ion selective electrode and saturated calomel electrode in solutions of  $\text{Mg}^{++}$

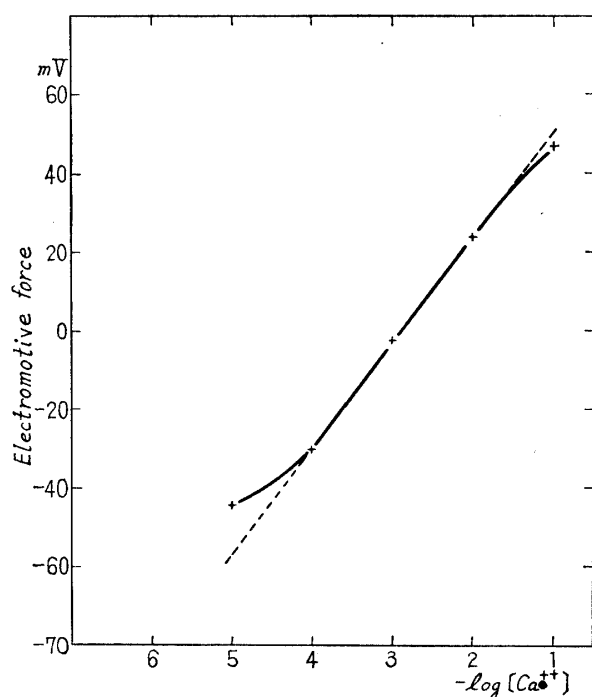


Fig. 3 Electromotive force between divalent cation electrode and saturated calomel electrode in solutions of  $\text{Ca}^{++}$

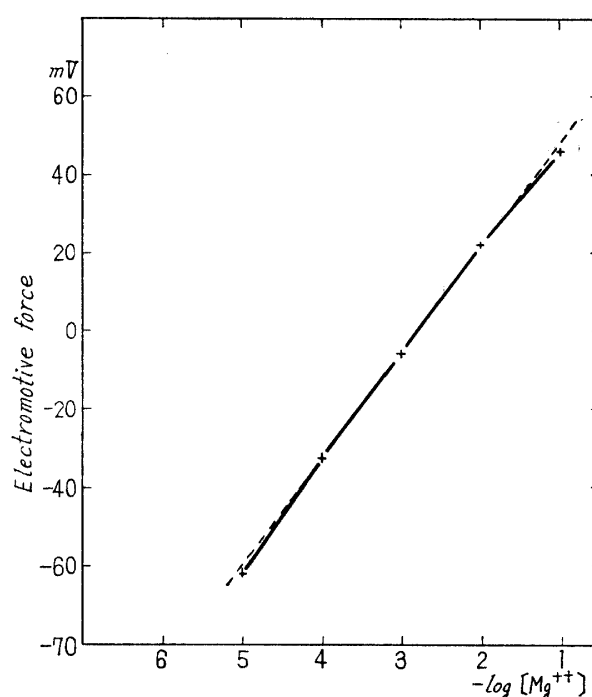


Fig. 4 Electromotive force between divalent cation electrode and saturated calomel electrode in solutions of  $\text{Mg}^{++}$

Table I Electromotive force of solutions of calcium or magnesium ion using calcium ion selective electrode and saturated calomel electrode

$\text{Ca}^{++}$ Concentration M	Electromotive force mV	Difference mV	pH	$\text{Mg}^{++}$ Concentration M	Electromotive force mV	Difference mV	pH
$10^{-1}$	+ 41.0	22.7	8.0	$10^{-1}$	- 6.0	22.6	7.8
$10^{-2}$	+ 18.3			$10^{-2}$	- 28.6		
$10^{-3}$	- 7.5	25.8	8.2	$10^{-3}$	- 48.2	19.6	8.0
$10^{-4}$	- 32.5	25.0	8.2	$10^{-4}$	- 68.1	19.9	8.0
$10^{-5}$	- 46.4	13.9	8.1	$10^{-5}$	- 69.2	1.1	8.0

### イオン濃度の電位差分析

$\text{Ca}^{++}$  または  $\text{Mg}^{++}$  の 1 種を含む試料溶液の起電力を測定した結果、 $\text{Ca}^{++}$  のみに応答するカルシウムイオン選択性電極は  $\text{Ca}^{++}$  濃度  $10^{-1} \sim 10^{-4} \text{M}$  範囲で  $24 \text{mV/pC}$  で測定できた。 $\text{Mg}^{++}$  の感度は  $\text{Ca}^{++}$  の 100 分の 1 近くであった。2 価陽イオン選択性電極は  $\text{Ca}^{++}$  および  $\text{Mg}^{++}$  の  $10^{-1} \sim 10^{-4} \text{M}$  範囲で  $\text{Ca}^{++}$  は  $25 \text{mV/pC}$ 、 $\text{Mg}^{++}$  は  $26 \text{mV/pC}$  で測定できることを確認した。この濃度範囲内のイオン濃度と電位差との比例関係と Fig. 1, Fig. 2, Fig. 3, Fig. 4 ならびに Table I, II, 示す。

Table II Electromotive force of solutions of calcium or magnesium ion using divalent cation electrode and saturated calomel electrode

Ca <sup>++</sup> Concentration M	Electromotive force mV	Difference mV	pH	Mg <sup>++</sup> Concentration M	Electromotive force mV	Difference mV	pH
10 <sup>-1</sup>	+46.9	22.9	8.0	10 <sup>-1</sup>	+46.2	24.3	8.0
10 <sup>-2</sup>	+24.0		8.0	10 <sup>-2</sup>	+21.9		8.0
10 <sup>-3</sup>	-2.5	26.5	8.2	10 <sup>-3</sup>	-5.5	27.4	8.1
10 <sup>-4</sup>	-30.5	28.0	8.2	10 <sup>-4</sup>	-32.4	26.9	8.1
10 <sup>-5</sup>	-44.6	14.1	8.2	10 <sup>-5</sup>	-62.0	29.6	8.1

Table III Electromotive force between ion electrodes and saturated calomel electrode in mixtures of Ca<sup>++</sup> and Mg<sup>++</sup> (pH 8)

Divalent cation electrode, e. m. f. (mV)					Calcium ion-selective electrode, e. m. f. (mV)						
Mg <sup>++</sup> (M)	Ca <sup>++</sup> concentration (M)					Mg <sup>++</sup> (M)	Ca <sup>++</sup> concentration, (M)				
	10 <sup>-2</sup>	3 × 10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-3</sup>	3 × 10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-4</sup>		10 <sup>-2</sup>	3 × 10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-3</sup>	3 × 10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-4</sup>
10 <sup>-1</sup>	+41.4	+47.5	+46.6	+46.3	+46.2	10 <sup>-1</sup>	+18.8	+3.0	-6.3	-12.2	-2.6
3 × 10 <sup>-2</sup>	+29.3	+35.0	+34.7	+32.5	+34.4	3 × 10 <sup>-2</sup>	+23.1	+8.6	-9.0	-23.4	-11.8
10 <sup>-2</sup>	+22.7	+23.3	+22.7	+21.4	+22.4	10 <sup>-2</sup>	+23.0	+8.6	-8.8	-25.7	-22.3
10 <sup>-3</sup>	+15.5	+12.9	+4.7	-0.8	-2.8	10 <sup>-3</sup>	+23.3	+8.0	-8.1	-24.1	-30.8
10 <sup>-4</sup>	+15.3	+11.0	-0.8	-13.3	-19.0	10 <sup>-4</sup>	+23.3	+8.0	-9.0	-24.0	-34.0

### 混合試料の測定

トリエタノールアミンを加えて試料溶液の pH を約 8 とし, Ca<sup>++</sup> の濃度を一定にして Mg<sup>++</sup> の濃度を変え, 2 価陽イオン電極およびカルシウムイオン選択性電極で測定した成績を Table III にまとめ, Fig. 5 および Fig. 6 に整理して表わした. 同じようにして pH 約 6 で得られた成績を Table IV にまとめ, Fig. 7 および Fig. 8 で表わした. それらのグラフから, Ca<sup>++</sup> の濃度が 10<sup>-2</sup>M から 3 × 10<sup>-4</sup>M の範囲内では, 2 価陽イオン電極の電位は, Mg<sup>++</sup> と Ca<sup>++</sup> の濃度の和が 10<sup>-1</sup>M から 3 × 10<sup>-4</sup>M の範囲内で, 濃度の和におおよそ比例することが確かめられた. したがって, 逆に混合溶液に挿入した 2 価陽イオンの電位を測定すれば, これらのグラフを使ってその溶液中の Ca<sup>++</sup> および Mg<sup>++</sup> の濃度の和が測定できる. なお, このときの電位の変化は, pH 8 で約 26mv/pC [Ca<sup>++</sup> と Mg<sup>++</sup> との濃度の和] であり, pH 6 で約 25mv/pC であった. したがって, 混合溶液に挿入したカルシウムイオン選択性電極の電位から, Ca<sup>++</sup> の濃度を求め, 2 価陽イオン電極の電位から求めた Ca<sup>++</sup> と Mg<sup>++</sup> の濃度の合計から Ca<sup>++</sup> の濃度を差し引けば Mg<sup>++</sup> の濃度が求められる.

なお, 溶液の pH は 8 付近のほうが 6 付近の場合より, 約 5mv 高い起電力が得られ, pH 緩衝溶液としてはアンモニウム塩よりトリエタノールアミンのほうが, イオン強度についてはできるだけ低いほうが, 試料のイオン濃度による起電力の変化および測定値の再現性がよかった.

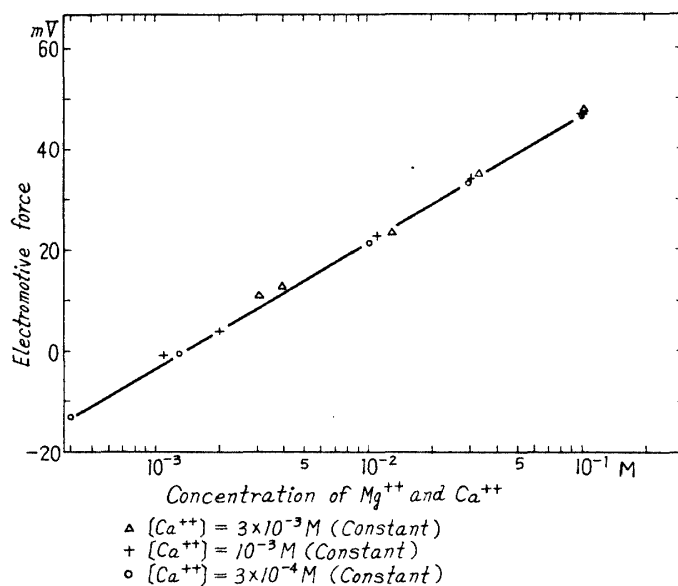


Fig. 5. Electromotive force between divalent cation electrode and saturated calomel electrode in mixtures of  $Ca^{++}$  and  $Mg^{++}$  (pH about 8)

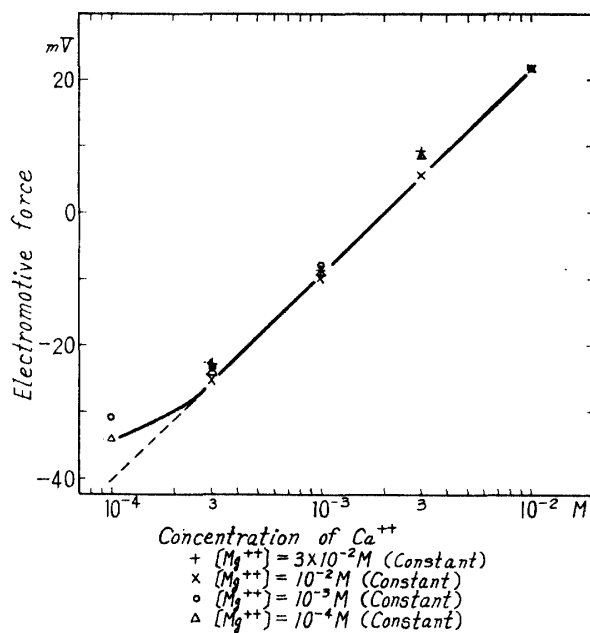


Fig. 6 Electromotive force between calcium ion-selective electrode and saturated calomel electrode in mixtures of  $Ca^{++}$  and  $Mg^{++}$  (pH about 8)

また、比較電極から試料中に流入する  $Cl^-$  の影響はほとんど認められなかった。

以上の結果を考え、直接  $Mg^{++}$  の濃度を求めるため、2価陽イオン電極とカルシウムイオン選択性電極を組合わせて、混合試料液中に入れて、その起電力と  $Mg^{++}$  の濃度の相関性を求めてみたが、いまのところ再現性のある成績はえられなかった。

Table IV Electromotive force between ion electrodes and saturated calomel electrode in mixtures of Ca<sup>++</sup> and Mg<sup>++</sup> (pH 5.8~6.4)

Divalent cation electrode, e. m. f. (mv)					Calcium ion-selective electrode, e. m. f. (mV)				
Mg <sup>++</sup> (M)	Ca <sup>++</sup> concentration (M)				Mg <sup>++</sup> (M)	Ca <sup>++</sup> concentration (M)			
	10 <sup>-2</sup>	3 × 10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-3</sup>	3 × 10 <sup>-4</sup>		10 <sup>-2</sup>	3 × 10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-3</sup>	3 × 10 <sup>-4</sup>
10 <sup>-1</sup>	+ 44.4	+ 42.3	+ 42.8	+ 41.0	10 <sup>-1</sup>	+ 12.4	0	- 7.9	- 5.2
3 × 10 <sup>-2</sup>	+ 32.2	+ 30.1	+ 30.3	+ 29.0	3 × 10 <sup>-2</sup>	+ 17.4	+ 2.7	- 10.1	- 8.8
10 <sup>-2</sup>	+ 24.9	+ 19.3	+ 19.6	- 17.7	10 <sup>-2</sup>	+ 20.3	+ 6.0	- 6.0	- 10.2
3 × 10 <sup>-3</sup>	+ 18.5	+ 10.0	+ 9.5	+ 5.8	3 × 10 <sup>-3</sup>	+ 21.3	+ 8.0	- 4.8	- 11.2
10 <sup>-3</sup>	+ 18.2	+ 5.0	0	- 4.7	10 <sup>-3</sup>	+ 22.0	+ 9.0	- 4.0	- 12.0

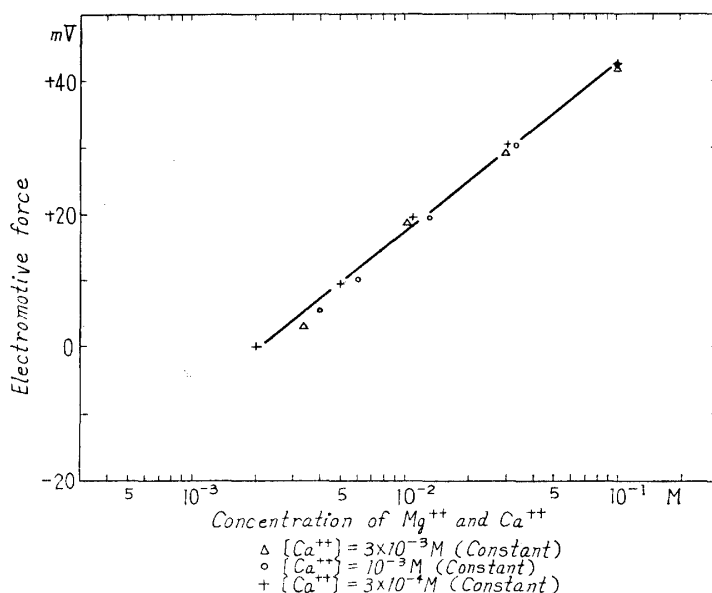


Fig. 7 Electromotive force between divalent cation electrode and saturated calomel electrode in mixtures of Ca<sup>++</sup> and Mg<sup>++</sup> (pH about 6)

考 察

液体イオン交換樹脂膜電極は<sup>6-9)</sup>、特定のイオンに対し選択指示性をもち、ガラス電極同様イオンの活動度の差によって生じる膜電位を測定する電極である。カルシウムイオン活動度のみに応答するカルシウムイオン選択電極と2価陽イオン選択性電極は両者とも応答速度も比較的速く約30秒内外であった。いずれの電極も再現性よく安定な測定結果をえるためにカルシウムイオン選択性電極は 0.1M カルシウムイオン溶液に、また2価陽イオン選択性電極は Ca<sup>++</sup> と Mg<sup>++</sup> との 0.1M 混合溶液に浸し交換樹脂膜を乾燥しない状態にしておくことが必要条件である。またオリオン社製液体イオン交換樹脂膜電極の組立てについては、特に底部のセルローズ製の透析膜の位置そして電極内部液のイオン交換液の注入を正常に行なはないと測定上大きく影響することがわかった。試料溶液の濃度に多少関係はあるが、一般に時間の経過により電位差が変動するので、電極膜面に影響を生じない程度で緩やかに一定速度でかきまぜたほうが、短時間で平衡状態

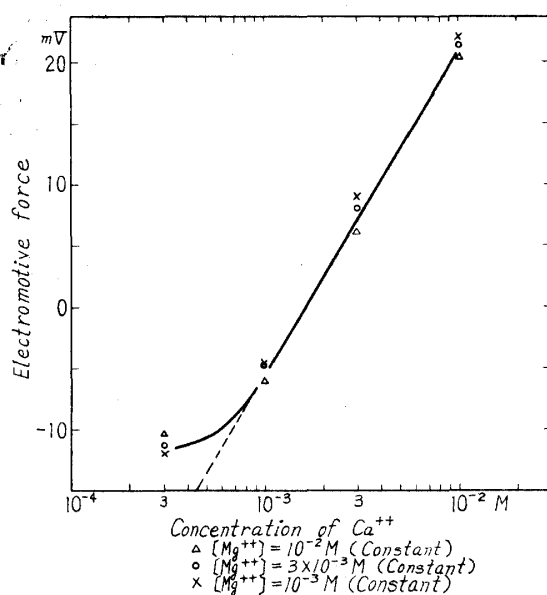


Fig. 8 Electromotive force between calcium ion-selective electrode and saturated calomel electrode in mixtures of  $Ca^{++}$  and  $Mg^{++}$  (pH about 6)

に達するので再現性のある測定を行なうことができた。混合試料の測定では特に溶液のイオン強度および緩衝溶液の違いによる影響があることがわかった。つまり、イオン強度はできるだけ低い方が望ましく、緩衝溶液の pH が高くなると水酸化物が生じやすくなるので、カタログに示されているような広い pH 範囲では測定精度が悪いことがわかった。したがって pH 領域の検討も見逃すことのできない測定条件である。単独イオンの場合では pH 7.0 前後の領域でも測定できるが、 $Ca^{++}$  と  $Mg^{++}$  との混合試料の場合は pH 8.0~8.5 が最も安定した起電力変化を示した。このとき一定濃度の  $Ca^{++}$  溶液に加える  $Mg^{++}$  濃度がそれぞれ異なるため、混合溶液全体のイオン強度が当然変化し、単独イオン溶液と違って溶液の pH の影響が多いものと考えられる。pH 範囲および緩衝溶液の種類等の条件よりもまずアンモニウム塩緩衝溶液について検討をおこなった。起電力およびその再現性の点では  $NH_4Cl$  と  $NH_3$  aq が 1 対 4 で混合した緩衝溶液が比較的良好的成績を挙げたが、試料溶液中には無関係なイオンはできるだけ少ないことが望ましいので、分子量の大きいこともあってトリエタノールアミン緩衝溶液のほうが好ましいと考えて検討をおこなった。その場合でも遊離のトリエタノールアミンの含量をなるべく少なく保つことが必要である。混合試料の濃度とはほぼ同じか、それより幾分低い濃度の緩衝溶液は一般に安定な値を示すものと推定していたが、実際には  $10^{-2}M$  以下の緩衝溶液では pH 8.0 に保つことがまず困難である。その他水酸化カリウム緩衝溶液の pH 領域がやや塩基性であるため水酸化物の生成のおそれがあるので不適当であった。イオン選択性電極はそのイオンに対して選択的に指示性を有するが、 $Zn^{++}$ 、 $Fe^{++}$ 、 $Cu^{++}$ 、 $Ni^{++}$  などが共存妨害イオンとなる。それについては今回は検討しなかった。しかし、常に試料中に浸出する比較電極内部の KCl 飽和溶液中の  $Cl^-$  陰イオンは妨害しないことは確かめた。

カルシウムイオン選択性電極は  $1M \sim 10^{-5}M$  の範囲で  $Ca^{++}$  の濃度に応答するが、その濃度



が  $10^{-2}\text{M}$  以上ではイオンの活動度が落ちるため、また  $10^{-4}\text{M}$  以下の希薄な濃度では電極の反応性が落ちるため、 $\text{mV/pC}$  が低下した。そして  $\text{Mg}^{++}$  に対する応答性は起電力も  $\text{mV/pC}$  もともに低いことが確かめられた (Table I), 2価陽イオン電極については,  $\text{Ca}^{++}$  および  $\text{Mg}^{++}$  の両方について, 前述のことと同じような現象がみられ, むしろ  $\text{Mg}^{++}$  に対する応答性のほうがややよかった。

混合試料の測定るとき, 2価陽イオン電極を用いたときは,  $\text{Ca}^{++}$  の濃度が高くなって  $10^{-2}\text{M}$  以上になったり, 低くなって  $10^{-4}\text{M}$  になると応答性が低下し,  $\text{Mg}^{++}$  では  $10^{-1}\text{M}$  あるいは  $10^{-4}\text{M}$  となるとやはり応答性が低下した。カルシウムイオン選択性電極を用いたときも同じような現象がみられた。

混合試料中の  $\text{Ca}^{++}$  の濃度を, カルシウムイオン選択性電極を使って求めたときの起電力は,  $\text{Ca}^{++}$  のみを含む試料中の起電力より,  $10^{-2}\text{M}$  のときはやや高く,  $10^{-4}\text{M}$  のときはやや低くつまり, けっきょく起電力変化  $\text{mV/pC}$  が約  $30\text{mV}$  と高くなった。これはやはり  $\text{Mg}^{++}$  の濃度による起電力が付加測定されるためであろう。

$\text{Mg}^{++}$  の濃度は 2種の起電力の差で求めるため, 一般に測定精度が低下し, その濃度が共存する  $\text{Ca}^{++}$  の濃度より高いときのみ求めることができた。

以上のことから, 試料溶液と同じ pH で, できるだけ近似したイオン強度を持つ標準溶液と比較しながら測定することが, 測定精度を上げるうえで必要な条件であることがわかった。

#### 結 論

$\text{Ca}^{++}$  と  $\text{Mg}^{++}$  との混合試料中の各イオンの濃度を 2種の電極を使って求めることができた。 $10^{-2}\text{M}$  から  $3 \times 10^{-4}\text{M}$  の範囲内で,  $\text{Ca}^{++}$  の濃度はカルシウムイオン選択性電極の電位から直接求められた。両イオンの合計濃度は  $10^{-1}\text{M}$  か  $3 \times 10^{-4}\text{M}$  の範囲内で, 2価陽イオン電極の電位と濃度との関係から作ったグラフから求められた。したがって,  $\text{Mg}^{++}$  の濃度は, その濃度が  $\text{Ca}^{++}$  の濃度より高いときのみ求めることができた。

試料溶液の pH 調節には, アンモニウム塩を使うよりトリエタノールアミンを使うほうがよく, その値は pH 6 より pH 8 付近のほうがよかった。なお, イオン強度は  $0.001 \sim 0.02$  で行なった。試料溶液は静置するより, ゆるやかにかき混ぜたほうが, 早く安定な測定ができた。

謝辞 本実験に協力された山下宏子氏に感謝します。

#### 文 献

- 1) 河村倫子, 鹿島 哲, 共立薬大年報 **15**, 11~20 (1970).
- 2) 武者宗二郎, 分析化学, **18**, 931~936 (1969).
- 3) James W. Ross, *Science*, **156**, 1378~1379 (1967).
- 4) Charlot. J. Badoz Lambling and B. Tremilloon, “シャルロー電気化学反応”, 藤永, 佐藤訳, 丸善, 1966.
- 5) 鹿島 哲, 野崎泰彦, “水素イオン濃度 (pH) 測定法”, 緒方, 野崎共編, “化学実験操作法, 続編 (II)” 南江堂, 1969.
- 6) Rima Husten and James N. Butler, *Anal. Chem.*, **41**, (1), 200~202 (1969).
- 7) F. S Nakayama and B. A. Rasnick, *Anal. Chem.*, **39**, 1022 (1967).
- 8) Adam Shatkay, *Anal. Chem.*, **39** (10), 1056~1065 (1967).
- 9) 藤永太一郎, 橋山 修, 化学, **24** (10), 960 (1969).
- 10) R. A. Durst, Editor : “Ion-selective electrodes”, N. B. S. Special Publ. 314, 1969.