

Title	亜鉛イオン電極の作製とその特性
Sub Title	Construction and analytical study of a new zinc (II)-selective electrode
Author	内田, 美佐(Uchida, Misa) 池田, 恵美(Ikeda, Emi) 大庭, いづみ(Oba, Izumi) 鹿島, 哲(Kashima, Tetsu)
Publisher	共立薬科大学
Publication year	1978
Jtitle	共立薬科大学研究年報 (The annual report of the Kyoritsu College of Pharmacy). No.23 (1978.) ,p.19- 27
JaLC DOI	
Abstract	
Notes	原報
Genre	Technical Report
URL	https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=AN00062898-00000023-0019

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.

亜鉛イオン電極の作製とその特性*

内田美佐, 池田恵美, 大庭いづみ, 鹿島 哲

Construction and Analytical Study of a New Zinc(II)-Selective Electrode

MISA UCHIDA, EMI IKEDA, IZUMI OHBA and TETSU KASHIMA

(Received September 28, 1978)

A Zinc(II)-selective electrode with a liquid membrane of zinc(II) exchanger is constructed and investigated. The exchanger is prepared with the extract of (Alkyl O)₂PO₂Ca and Zn(NO₃)₂ solutions.

The liquid membrane electrode exhibits rapid and near Nernstian response to zinc ion activity from 10⁻¹ M to 10⁻⁴ M in acetate buffer of pH 5—6. (Table I and Fig. 1) The influence of the coexisting cations are presented in Table II-IV and Fig. 2. It may be said that Na(I), K(I), Mg(II), Ba(II), Cr(III), Co(II), Ni(II) and Al(III) do not disturb the determination of zinc ion by the electromotive force measurement. But Sr(II), Mn(II), Fe(III), and Cu(II) slightly disturb the measurement and it may be said Ca(II) and Pb(II) are rather determined with this electrode.

Divalent cation electrode of Orion Research exhibits rapid and near Nernstian response to zinc ion activity from 10⁻¹ M- 10⁻⁴ M, but the selectivity is inferior to the zinc(II)-selective electrode.

1. ま え が き

現在まで亜鉛イオンに選択的に応答する電極は市販されていない。しかし、カルシウムイオンおよび2価陽イオン選択性電極が亜鉛イオンに少し感応する¹⁾ことが知られているので、これらの電極を利用して亜鉛イオンに定量的に応答する電極の作製を試みた。また作製した電極の亜鉛イオンに対する応答性および共存する種々の金属イオンの影響について電位差測定法で検討したので報告する。

2. 実 験

2.1. 試 薬

亜鉛(II)イオン試料溶液: Zn(NO₃)₂ · 6H₂O の特級試薬で1 M の保存溶液を調製し、用時希釈使用。

ナトリウムイオン溶液: NaNO₃ の特級試薬で1 M の保存溶液を調製。

カリウムイオン溶液: KNO₃ の特級試薬で1 M の保存溶液を調製。

* 日本薬学会, 第98年会(1978年4月)で発表

1) ORION RESEARCH analytical methods guide, January 1978

No.23 (1978)

マグネシウムイオン溶液： $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の特級試薬で1 Mの保存溶液を調製。

カルシウムイオン溶液： $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の特級試薬で1 Mの保存溶液を調製。

ストロンチウムイオン溶液： $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ の特級試薬で1 Mの保存溶液を調製。

バリウムイオン溶液： $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ の特級試薬で0.1 Mの保存溶液を調製。

クロム(III)イオン溶液： $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ の特級試薬で1 Mの保存溶液を調製。

マンガン(II)イオン溶液： $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の一級試薬で1 Mの保存溶液を調製。

鉄(III)イオン溶液： $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ の特級試薬で1 Mの保存溶液を調製。

コバルト(II)イオン溶液： $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の特級試薬で1 Mの保存溶液を調製。

ニッケル(II)イオン溶液： $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の特級試薬で1 Mの保存溶液を調製。

銅(II)イオン溶液： $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の特級試薬で1 Mの保存溶液を調製。

アルミニウムイオン溶液： $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の特級試薬で1 Mの保存溶液を調製。

鉛(II)イオン溶液： $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ の特級試薬で1 Mの保存溶液を調製。

酢酸塩緩衝液：0.1 M 酢酸と0.1 M 水酸化ナトリウムを混合して pH を約5.5としたもの。

2.2. 装 置

亜鉛イオン電極：オリオン社製液膜電極92型の本体を利用し、同社製カルシウムイオン選択性電極用のイオン交換液を同量の pH を 5.4 にした 0.1 M 硝酸亜鉛と24時間振盪し分離したものをイオン交換液として、また 10^{-3} M 塩化亜鉛（酢酸塩緩衝液に溶解）を内部溶液として組立てた電極。

Ag, AgCl	Internal solution 10^{-3} M ZnCl_2	Membrane, saturated with $\text{Zn}(\text{II})$ -exchanger	Test solution	KNO_3 salt bridge	Calomel reference electrode
----------	--	--	------------------	----------------------------------	-----------------------------------

2 価陽イオン選択性電極：オリオン社製92-32型電極

比較電極：メトローム社製カロメル電極，硝酸カリウム塩橋を使用

電位差計：オリオン社製デジタル pH/mV イオンメーター 801A 型

記録装置：オリオン社製デジタルプリンター751 型

電子恒温循環槽：小松一ヤマト株式会社製クールニクス・サーモバス C T E-2 型

スターラー：エムエス機器製アクロバットスターラー

2.3. 実験方法

1 M ~ 10^{-4} M の $\text{Zn}(\text{II})$ 試料溶液 5 ml に pH 5.5 の酢酸塩緩衝液 10 ml を加えてから水で全量 50 ml とした溶液をビーカーに入れ作製した亜鉛イオン電極と比較電極を挿入し、25.0°C の恒温槽につけた。アクロバットスターラーで試料溶液を攪拌して恒温槽の温度と等しくなったのち一定速度でゆっくりかきまぜながらその起電力を測定した。測定値は記録し 3 分間の変動が 1 mV 以内にとどまった値の平均をとった。

$\text{Zn}(\text{II})$ 以外の金属イオンが共存する場合には $\text{Zn}(\text{II})$ の濃度を 10^{-3} M に一定にし、共存する金属イオンの濃度を $\text{Zn}(\text{II})$ の $\frac{1}{10}$ 濃度、等濃度および 10 倍濃度と変化させて $\text{Zn}(\text{II})$ 単独の場合と同様の方法で起電力を測定した。

また、2 価陽イオン選択性電極の $\text{Zn}(\text{II})$ 、 $\text{Ca}(\text{II})$ および $\text{Mg}(\text{II})$ に対する応答性を検討するため亜鉛イオン電極の場合と同様の方法と条件で各イオン単独の場合、 $\text{Zn}(\text{II})$ と $\text{Ca}(\text{II})$ および $\text{Zn}(\text{II})$ と $\text{Mg}(\text{II})$ を等濃度混合した場合ならびに $\text{Sr}(\text{II})$ および $\text{Ba}(\text{II})$ を $\text{Zn}(\text{II})$ に共存させ

た場合の起電力を測定した。

2.4. 実験結果

1) 試作した亜鉛イオン電極の特性

Zn(II)のみを含む試料では $10^{-1}M \sim 10^{-5}M$ 濃度まで測定可能であり、活動度でなく濃度範囲 $10^{-1}M \sim 10^{-4}M$ までは約 $22.2mV/pC$ の起電力変化を示した。この値は理論値 ($29.6mV/pC$) の75%だが安定な測定ができ特に $10^{-3}M$ 濃度では標準偏差が最も小さかった。以上の濃度範囲内のイオン濃度と電位差との比例関係を Table I ならびに Fig.1 に示す。

Table I Relationship between the concentration of Zn (II) and the electromotive force of zinc ion-selective electrode and saturated calomel electrode (25.0°C)

Zn(II)	E.M.F.(mV)	S.D.(mV)	mV/pC	pH
$10^{-1}M$	179.9	3.1	22.1	5.1
$10^{-2}M$	157.8	3.2		
$10^{-3}M$	134.3	1.2	23.5	5.5
$10^{-4}M$	113.2	1.9	21.1	5.5
$10^{-5}M$	99.5	3.8	13.7	5.5

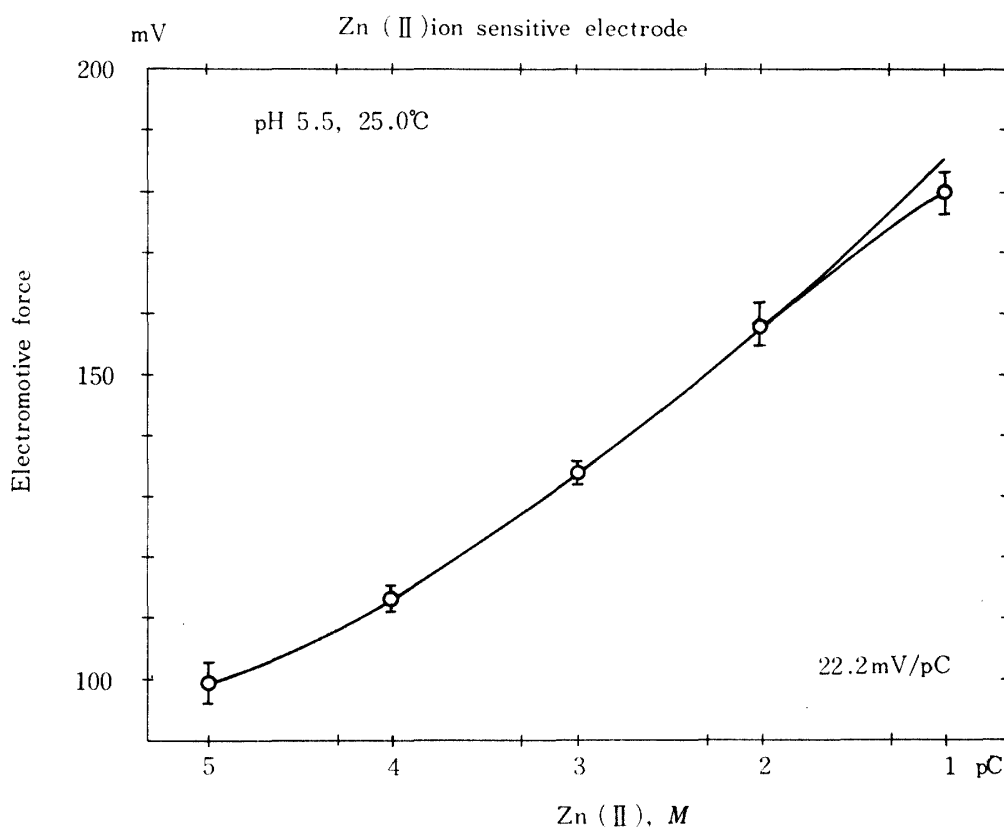


Fig. 1. The electromotive force of zinc ion-selective electrode and saturated calomel electrode in solution of Zn(II)

各種金属イオン—Na(I), K(I), Mg(II), Ca(II), Sr(II), Ba(II), Cr(III), Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Al(III)およびPb(II)—が共存する場合は $10^{-3}M$ Zn(II) 単独試料溶液との比較であるので測定した起電力の差を求め、その成績を Table II ならびに Fig. 2 に示した。このうちNa(I), K(I), Mg(II), Ba(II), Cr(III), Co(II)およびNi(II)の各イオンにおいては pH5.5 で Zn(II) の10倍濃度まで共存していても起電力の差はほとんどみられず、これらのイオンは Zn(II) の測定に影響しなかった。また Sr(II) と Mn(II) は10倍濃度, Fe(III)は等濃度および Al(III) は $\frac{1}{10}$ 濃度の共存で妨害を示したが、試料液の pH を6付近に上げることによって Fe(III) は等濃度および Al(III) は10倍濃度共存しても妨害を防ぐことができた。しかし、Mn(II) および Cu(II) が共存する場合には10倍濃度でかなり妨害を示し、その起電力差は20mV以上だった。また、Ca(II)およびPb(II)が共存する場合にはCa(II)またはPb(II)の濃度による起電力変化を示し、その値は理論値の83~4%でZn(II)より理論値に近い値を示した。

Table II The deviation of the electromotive force of zinc ion-selective electrode between in the mixture of $10^{-3} M$ Zn(II) and $10^{-1}M \sim 10^{-4}M$ coexisting ion and in the solution of $10^{-3}M$ Zn(II) (pH 5~6)

Coexisting ion	Deviation (mV)		
	$10^{-4}M$	$10^{-3}M$	$10^{-2}M$
Na (I)	- 0.8	- 1.0	+ 0.9
K (I)	- 0.4	- 0.7	+ 3.2
Mg(II)	- 2.2	- 2.9	+ 2.8
Sr (II)	- 0.2	+ 2.7	+13.5
Ba (II)	+ 4.0	+ 0.9	+ 2.3
Cr (III)	- 1.1	+ 2.2	+ 1.1
Fe (III)	+ 4.1	+ 3.9	+12.2
Co (II)	- 0.4	- 0.6	+ 2.8
Ni (II)	+ 0.1	+ 0.1	+ 2.7
Al (III)	+ 2.2	- 2.2	+ 3.4
Ca (II)	+12.0	+37.6	+61.5
	(25.6)	(23.9)	
Mn(II)	+ 0.4	+ 1.3	+28.1
		(26.8)	
Cu (II)	+ 1.0	+ 4.8	+22.5
		(17.7)	
Pb (II)	+ 4.0	+22.9	+52.8
	(18.9)	(29.9)	

2) 2価陽イオン選択性電極の性質

2価陽イオン選択性電極用のイオン交換液を使って前述と同様にして作った亜鉛イオン電極よりも2価陽イオン選択性電極をそのまま使用した方が Zn(II)によりよく応答したので2価陽イ

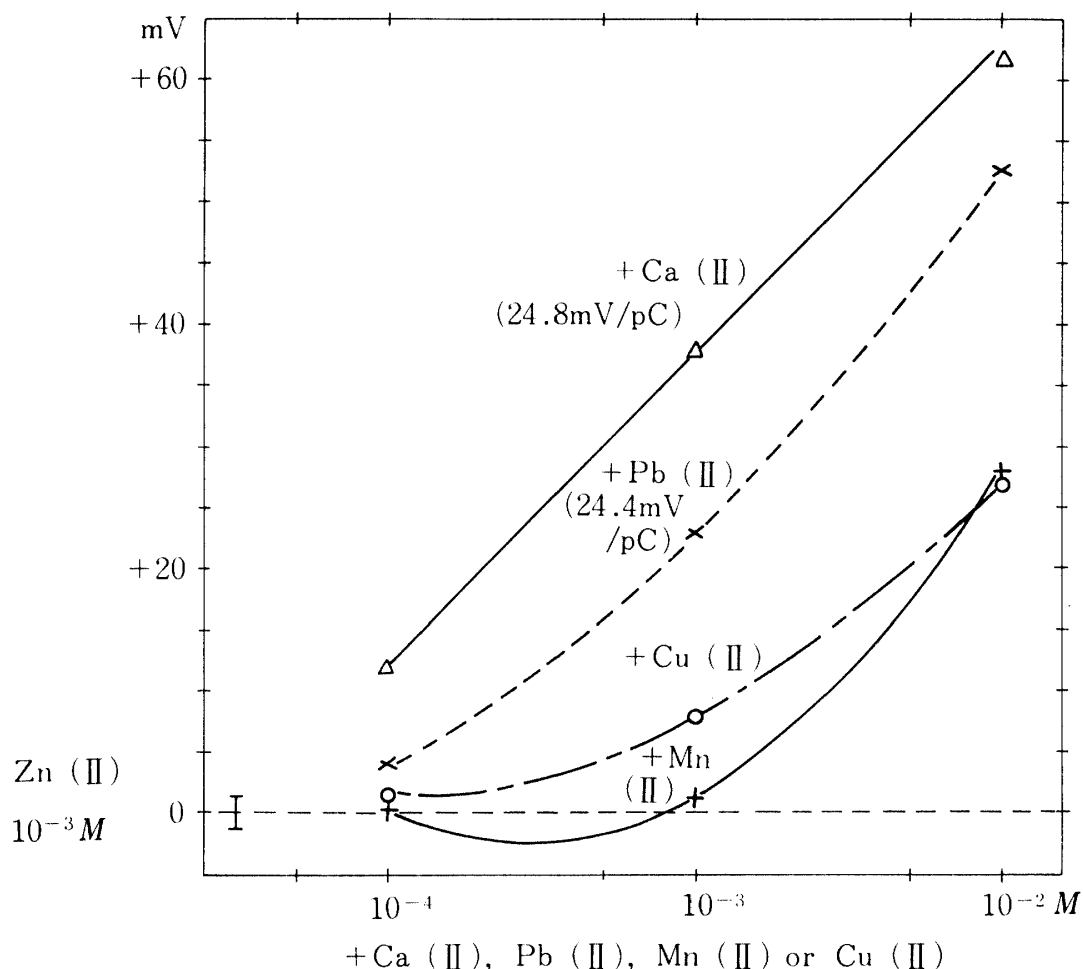


Fig. 2 The deviation of the electromotive force of zinc ion-selective electrode between in the solution of $10^{-3}M$ Zn(II) and $10^{-2}M \sim 10^{-4}M$ coexisting ion and in the solution of $10^{-3}M$ Zn(II) only

オン選択性電極を使って測定した。この電極は Ca(II) と Mg(II) に同程度応答することが知られている^{2,3)}ので、Ca(II) と Zn(II) を等濃度共存させた場合と Ca(II) および Zn(II) 単独の起電力を pH5.5 で測定し、Mg(II) も Ca(II) と同様にして測定した。その成績を Table III IV および Fig. 3 に示した。Zn(II) 単独の場合には $10^{-1}M \sim 10^{-4}M$ の濃度範囲で濃度と起電力が比例していて起電力変化は約25mV/pCで理論値の約80%の値を示した。Ca(II) 単独の場合も Zn(II) と同様に $10^{-1}M \sim 10^{-4}M$ の濃度範囲で濃度と起電力が比例し、23.4mV/pCの起電力変化を示した。Zn(II) との等濃度混合の場合には 24.4mV/pC の変化が得られ、その起電力そのものの値が2倍濃度に相当する Zn(II) 濃度に近いものだった。また、Mg(II) 単独の場合も同様に 24.6mV/pCの起電力変化を示し、Zn(II) との等濃度混合の場合にも 26.4mV/pC の変化が得られ、その起動力の値は2倍濃度に相当する Zn(II) 濃度に近いものだった。

2) G. J. Moody, J. D. R. Thomas, 宗森, 日色訳: イオン選択性電極 (1977) 共立出版

3) 河村倫子, 鹿島 哲: 共立薬大年報, No.16, 1~8 (1970)

Table III The electromotive force of divalent cation electrode in the mixture of Zn(II) and Ca(II) [1/1]

Concentration	Ca(II) only	Ca(II) : Zn(II) = 1 : 1		Zn(II) only
	E.M.F. (mV)	E. M. F. (mV)	Calculated Concentration	E. M. F. (mV)
$10^{-1}M$	19.1	32.7		27.5
$10^{-2}M$	- 3.4	9.6	$1.75 \times 10^{-2}M$	3.2
$10^{-3}M$	- 28.2	- 16.0	$1.9 \times 10^{-3}M$	- 23.2
$10^{-4}M$	- 51.2	- 40.4	$2.1 \times 10^{-4}M$	- 49.3
$10^{-5}M$	- 62.6	- 54.5	$6.2 \times 10^{-5}M$	- 64.6

Table IV The electromotive force of divalent cation electrode in the mixture of Zn(II) and Mg(II) [1/1]

Concentration	Mg(II) only	Mg(II) : Zn(II) = 1 : 1		Zn(II) only
	E.M.F. (mV)	E. M. F. (mV)	Calculated Concentration	E. M. F. (mV)
$10^{-1}M$	19.1	35.3		27.5
$10^{-2}M$	- 5.2	10.0	$1.8 \times 10^{-2}M$	3.2
$10^{-3}M$	- 30.8	- 17.6	$1.6 \times 10^{-3}M$	- 23.2
$10^{-4}M$	- 54.8	- 44.0	$1.6 \times 10^{-4}M$	- 49.3
$10^{-5}M$	- 66.5	- 62.3	$2.2 \times 10^{-5}M$	- 64.6

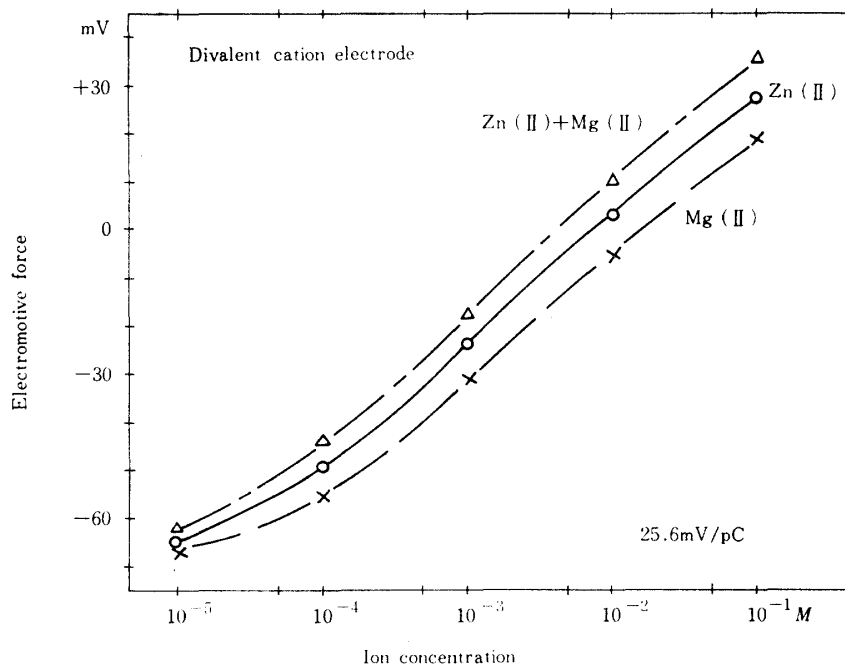


Fig. 3 The electromotive force of divalent cation electrode in the solution of Zn(II) or Mg(II), and the mixture

1)と同様に $Zn(II)$ を $10^{-3}M$ に一定にして $Sr(II)$ と $Ba(II)$ を共存させたところ10倍濃度の共存で影響を示した。(Fig. 4)

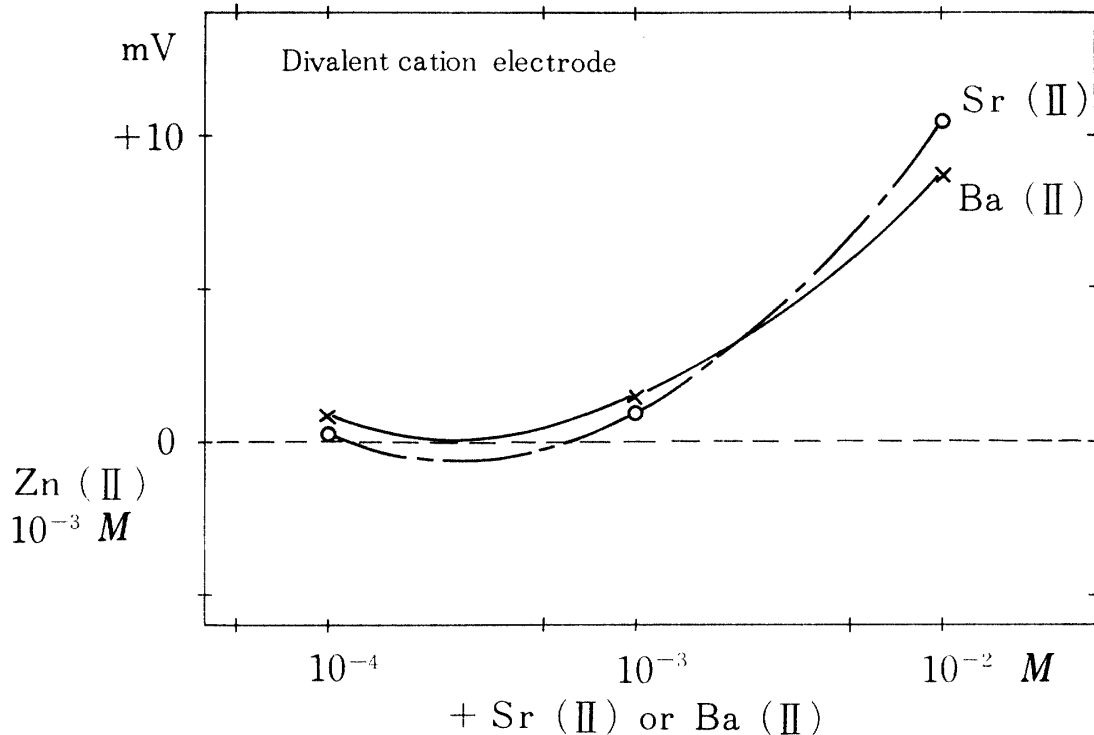


Fig. 4 The deviation of the electromotive force of divalent cation electrode between in the mixture of $10^{-3}M$ $Zn(II)$ and $10^{-2}M \sim 10^{-4}M$ $Sr(II)$ or $Ba(II)$ and in the solution of $10^{-3}M$ $Zn(II)$ only

3. 考 察

1) 試作した亜鉛イオン電極

電極はオリオン社製液体膜電極の本体を使い、内部溶液として $10^{-3}M$ 塩化亜鉛溶液を用いた。この際、塩化亜鉛を水で溶解すると pH の関係上沈殿を生じてしまうことと、試料溶液を pH 約 5.5 で測定するため塩化亜鉛を酢酸塩緩衝液で溶かした。次にイオン交換液としてはカルシウムイオン選択性電極用イオン交換液であるポリリン酸カルシウム²⁾と亜鉛イオン溶液を振盪させて $Ca(II)$ と $Zn(II)$ を交換したポリリン酸液をイオン交換液とした。この場合、両者の割合、振盪時間および亜鉛イオン溶液の選択を種々検討した。まず、ポリリン酸カルシウム液と $0.1M$ 塩化亜鉛溶液 (塩酸々性) を約等量ずつ数時間振盪したもの、次に同じ条件で一昼夜振盪したもの、次に約等量の $2 \times 10^{-1}M$ 塩化亜鉛溶液と一昼夜振盪したものを用いて測定したところ後の条件のときの電極が比較的良好な成績を示した。しかし、この値も理論値からほど遠いものだったので塩化物のかわりに硝酸塩を用いて振盪してみることにした。まず硝酸亜鉛を水に溶解し $0.1M$ 溶液として等量のポリリン酸カルシウムと一昼夜振盪したもの、次に測定する試料溶液の pH が 5.5 付近なので $0.1M$ 硝酸亜鉛溶液に水酸化ナトリウム溶液を加えて pH を 5.4 として一昼夜振盪したもの、次に同じ条件で 12 時間振盪した後亜鉛イオン溶液のみを新しいものと取りかえてさらに

12時間振盪したものをイオン交換液として用いて測定したところ後の2者の方がよい結果が得られたが、12時間毎に亜鉛イオン溶液を取りかえても一昼夜振盪の場合とはほぼ同じ結果が得られたのでpHを調整した0.1M硝酸亜鉛溶液と一昼夜振盪したポリリン酸液を亜鉛イオン電極のイオン交換液として用いることにした。

0.01M Zn(II)溶液はpH 6.5以上で水酸イオンと反応して塩基性塩あるいは吸着性化合物を沈殿する⁴⁾ので試料溶液のpHを6以下に保つ必要がある。そこで今までの報告⁵⁻⁷⁾で良好な結果を得ている0.01M酢酸塩緩衝液を用いて試料溶液のpHを5.5にして測定を行なうことにした。

電位差測定法で濃度を測定する場合には得られた起電力の値そのものが問題なので電極は常に一定の状態に保ち応答性が同じでなければならないが、新たに電極を組立てるごとに十数mVの電位の変化を生じた。したがって測定ごとに亜鉛標準液で校正したうえ、試料溶液の濃度及びpHの近い標準液と比較対照して測定して誤差を少なくするよう心掛ける必要がある。

他の金属イオンが共存する場合、妨害しないイオンとしてNa(I), K(I), Mg(II), Ba(II), Cr(III), Co(II)およびNi(II)があげられる。このうちNa(I)とK(I)は1価のイオンであるために妨害を示さなかったと思われる。またFe(III)およびAl(III)の共存では試料溶液のpHを6に上げることによって妨害を減少あるいは取り除くことができたのは、pH 6においてFe(III)およびAl(III)が水酸化物を生成し遊離イオンの状態でなくなるためである。特に妨害するイオンとしてCa(II)およびPb(II)があげられるが、この場合にはCa(II)またはPb(II)の濃度による起電力変化を示し、その値もZn(II)より理論値に近いもので両者は妨害するのではなくむしろこの電極がCa(II)およびPb(II)にZn(II)より強く応答するといえるが、その理由についてはイオン交換に差があるためと思われるが不明である。

2) 2価陽イオン選択性電極

1)と同様に2価陽イオン選択性電極用のイオン交換液と亜鉛イオン溶液をpH 1~5で振盪させて作った電極よりも2価陽イオン選択性電極をそのまま使用した方がZn(II)によりよく応答したのでこれを用いることにせざるを得なかった。

Zn(II)の $10^{-1}M \sim 10^{-4}M$ での起電力変化は理論値の87%, Ca(II)は79%およびMg(II)は83%で2価陽イオン選択性電極はCa(II)—Mg(II)—Zn(II)の順により強く各イオンに応答する。

4. 結 論

カルシウムイオン選択性電極用イオン交換液のカルシウムと亜鉛を抽出法で入れかえたイオン交換液と $10^{-3}M$ 塩化亜鉛溶液を内部溶液として用いた亜鉛イオン電極を作製した。この電極と硝酸カリウム塩橋付カロメル参照電極を組合せてZn(II)試料溶液の起電力を測定したところ、22mV/pCで亜鉛イオンを $10^{-1}M \sim 10^{-4}M$ の濃度範囲で定量することができた。共存するイオンのうちでNa(I), K(I), Mg(II), Ba(II), Cr(III), Co(II), Ni(II)およびAl(III)はZn

4) G. シャルロー, 曹根, 田中訳: 定性分析化学II, ——溶液中の化学反応, 改訂版(1974)共立出版

5) 鹿島 哲, 伊藤千枝, 内田美佐, 児玉節子: 共立薬大年報, No.19, 1~12 (1974)

6) 内田美佐, 鈴木礼子, 遠井美智子, 鹿島 哲: 共立薬大年報, No. 20, 15~25 (1975)

7) 内田美佐, 原田恵子, 鹿島 哲: 共立薬大年報, No. 21, 11~24 (1976)

(II) の10倍濃度で共存していても3%以内の精度で、また Sr(II), Mn(II), Fe(III) および Cu(II) は等濃度の共存で4%以内の精度で Zn(II) を定量することができた。しかし、Ca(II) と Pb(II) が共存する場合にはむしろそれらのイオンに電極が応答してしまった。

2価陽イオン選択性電極は Ca(II) と Mg(II) に同程度応答する電極であるが、それ以上に Zn(II) によく応答した。また、アルカリ土類金属イオンが共存した場合において、作製した亜鉛イオン電極の方が2価陽イオン選択性電極よりやや亜鉛イオンに対する選択性が高いといえる。