

Title	二酸化炭素ガス電極を用いて水和二酸化炭素を測定するときのpHおよび緩衝液の検討
Sub Title	Evaluation of measuring range and interference for pCO ₂ electrode
Author	河村, 倫子(Kawamura, Michiko) 加藤, 尚代(Kato, Hisayo) 鹿島, 哲(Kashima, Tetsu)
Publisher	共立薬科大学
Publication year	1981
Jtitle	共立薬科大学研究年報 (The annual report of the Kyoritsu College of Pharmacy). No.26 (1981.) ,p.9- 15
JaLC DOI	
Abstract	
Notes	原報
Genre	Technical Report
URL	https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=AN00062898-00000026-0009

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.

二酸化炭素ガス電極を用いて水和二酸化炭素を測定する ときの pH および緩衝液の検討

河村 倫子, 加藤 尚代, 鹿島 哲

Evaluation of measuring range and interference for pCO₂ electrode

Michiko KAWAMURA, Hisayo KATOU and Tetsu KASHIMA

The concentration of aqueous CO₂ in the solution is measured with Orion pCO₂ electrode. The carbonate and carbonic acid in the sample change into aqueous CO₂ by means of tartrate buffer at the pH slightly under 4, $\mu=0.05$. The response of the electrode is linear over the measuring ranges from $2 \times 10^{-2} M \sim 10^{-4} M$ and near Nernstian slope of 52 mV per aqueous CO₂ concentration decade at 25.0°C. (Table I and Fig. 2)

The influence of the coexisting Ca(II) or Mg(II) ion is negligible but that of CH₃COO⁻ or NO₂⁻ ion depresses the normal emf value of the electrode. The measuring cell was sealed with the plug when the pCO₂ and reference electrodes with a mold-stoppered jacket is placed in the cell as shown in Fig. 1.

1. まえがき

ガス感応型二酸化炭素ガス電極¹⁾⁻³⁾を用いて, 水溶液中の溶存二酸化炭素を測定するときの条件について検討した。緩衝液の種類と至適 pH およびイオン強度について, さらに, 共存イオンによる影響も調べたので報告する。

2. 実験

2.1. 試薬

炭酸水素イオン標準液: NaHCO₃ 特級試薬で 1.2 M 保存溶液を調製し, 用時希釈使用。緩衝液を加えて酸性にして, 全部 CO_{2(aq)} に変化させ, その標準液とした。

マグネシウムイオン溶液: Mg(NO₃)₂·6H₂O 特級試薬で 0.6 M 溶液を調製し, 用時希釈使用。

カルシウムイオン溶液: Ca(NO₃)₂·4H₂O 特級試薬で 0.6 M 溶液を調製し, 用時希釈使用。

亜硝酸イオン溶液: NaNO₂ 特級試薬で 0.6 M の溶液を調製し, 用時希釈使用。

酢酸イオン溶液: 99.7% CH₃COOH 非水溶媒用試薬で 0.6 M の溶液を調製し, 用時希釈使用。

電極内部液: (1) Orion 社製, (2) 試作内部液 10⁻²M NaHCO₃ に 10⁻¹M KCl, 10⁻²M または 3.3 × 10⁻¹M KCl を含む溶液。

緩衝液

クエン酸塩緩衝液: 0.1 M クエン酸塩ナトリウムと 0.1 M 塩酸を混合して, pH 4.2~5.0 に調製。

酒石酸塩緩衝液: 0.3 M 酒石酸ナトリウムと 0.3 M 酒石酸を混合して pH 3.5 に調製。

その他緩衝液: 常法によるリン酸二水素ナトリウム, 酢酸塩緩衝液。

2.2. 装置

* 日本薬学会 101 年会 (1981 年 4 月) で発表

二酸化炭素ガス電極：Orion 社製 095—02 型。

電位差計：Orion 社製デジタル pH/mV イオンメーター 801 A 型。

記録装置：Orion 社製デジタルプリンター 751 型。

電子恒温循環槽：小松ヤマト社製クールニクス，サーモバス CTE-2 型。

2.3. 実験方法

2.3.1

炭酸水素イオン標準液 25 ml をウォータージャケット付ビーカーに入れ，二酸化炭素電極を僅かに傾けて挿入してマグネチックスターラーで，一定速度でゆっくりと攪拌しながら標準液の温度を 25.0°C とした。(Fig. 1) 測定直前に緩衝液 5 ml を加えて溶液の pH を酸性にして，炭酸水素イオンをすべて水和二酸化炭素に変換し，30 秒毎に起電力値を測定記録した。

2.3.2 共存イオンの影響

共存イオンが含まれる試料の測定は，炭酸水素ナトリウムイオン濃度を $10^{-3}M$ に一定し，共存する各イオンの濃度を炭酸水素イオンの 1/10 濃度，等濃度，5 倍および 10 倍濃度に変化させて炭酸水素イオン単独測定操作 2.3.1 と同様の方法で起電力を測定した。

2.4. 実験結果

2.4.1 二酸化炭素ガス電極の特性

試作した内部液を用いて二酸化炭素ガス電極で炭酸水素イオンを含む試料液を測定した結果， $3 \times 10^{-2}M \sim 10^{-5}M$ 濃度まで測定可能であった。 $3 \times 10^{-2}M \sim 10^{-4}M$ の濃度までは約 52.3 mV/pC の起電力変化を示した。理論値 (59.0 mV) に対して 88% の値であるが，再現性は良好であった。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. 2 に示す。

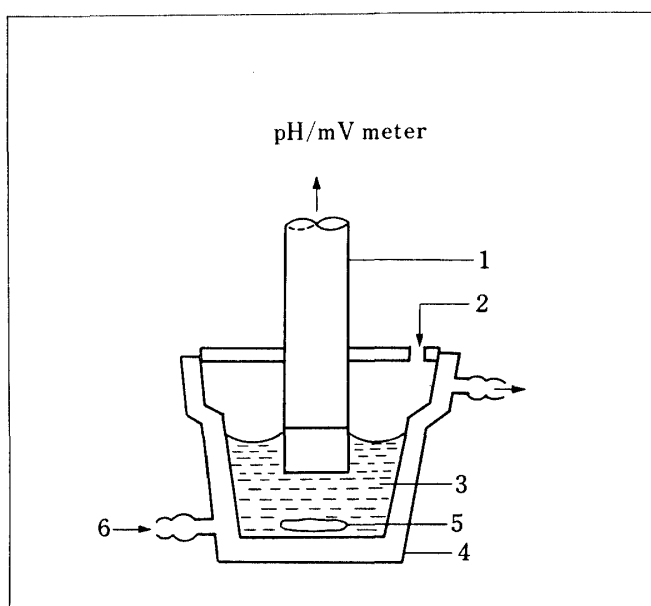


Fig. 1. Schematic diagram of the carbon dioxide electrode assembly
1: Carbon dioxide electrode,
2: Sampleinlet, 3: Solution, 4: Cell, with water jacket
5: Stirring rod, 6: Water (25.0°C)

Table I. Relationship between the concentration of NaHCO_3 and the electromotive force of carbon dioxide electrode (pH 3.5, 25.0°C)

NaHCO_3 (M)	E.M.F. (mV)	S.D. (mV)	mV/pC
3×10^{-2}	51.6	0.53	(53.2)
10^{-2}	25.0	0.64	55.6
10^{-3}	-30.5	0.45	48.0
10^{-4}	-78.5	1.51	(22.8)
3×10^{-5}	-89.1	1.21	(10.4)
10^{-5}	-94.3	2.56	

2.4.2 内部液の種類と電位変化

二酸化炭素ガス電極の内部液は市販の Orion 社製のほか自作の内部液を用いて電極の応答性について検討を行なった。自作の内部液は 0.1 M 塩化カリウム溶液に NaHCO_3 を溶解させ 0.01 M のものをつくり、これに塩化銀を飽和させたものを用いた。そのほか塩化カリウムの濃度を 0.01 M , 0.2 M および 0.33 M に変えて内部液の濃度の変化による電位の安定性について検討した。Orion 社製内部液とこれら試作した各濃度との内部液を比較すると、 0.1 M 塩化カリウムを含む内部液が Orion 社製内部液に最も近似の電位変化を示した。測定濃度範囲は $3 \times 10^{-2}\text{ M} \sim 10^{-4}\text{ M}$ で Orion 社製の内部液に比べやや広い範囲で安定な測定結果を示した。(Fig. 3)

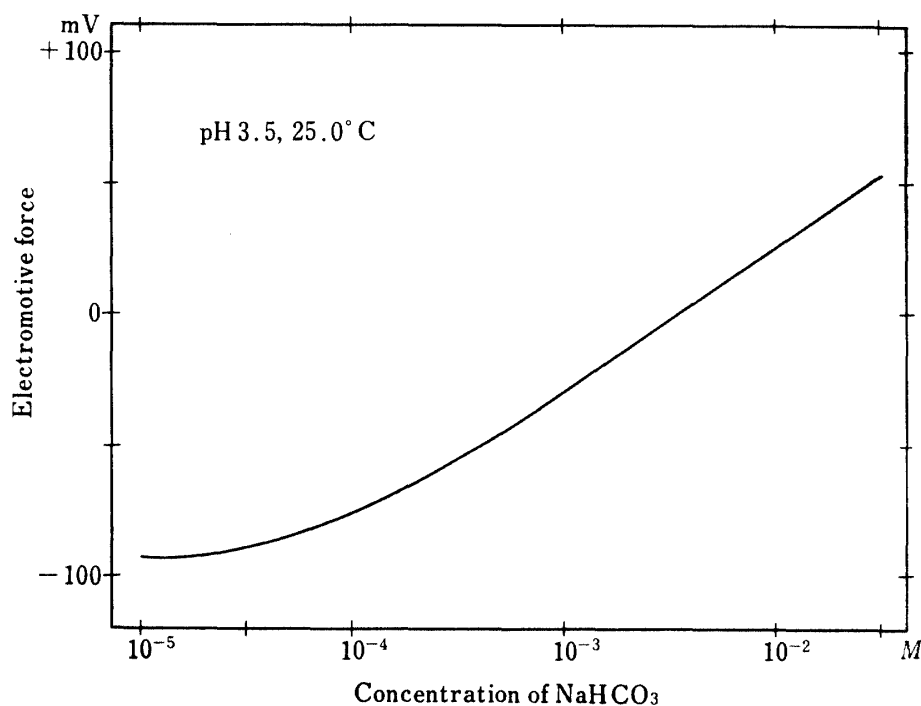


Fig. 2. Electromotive force of carbon dioxide electrode in the solution of NaHCO_3

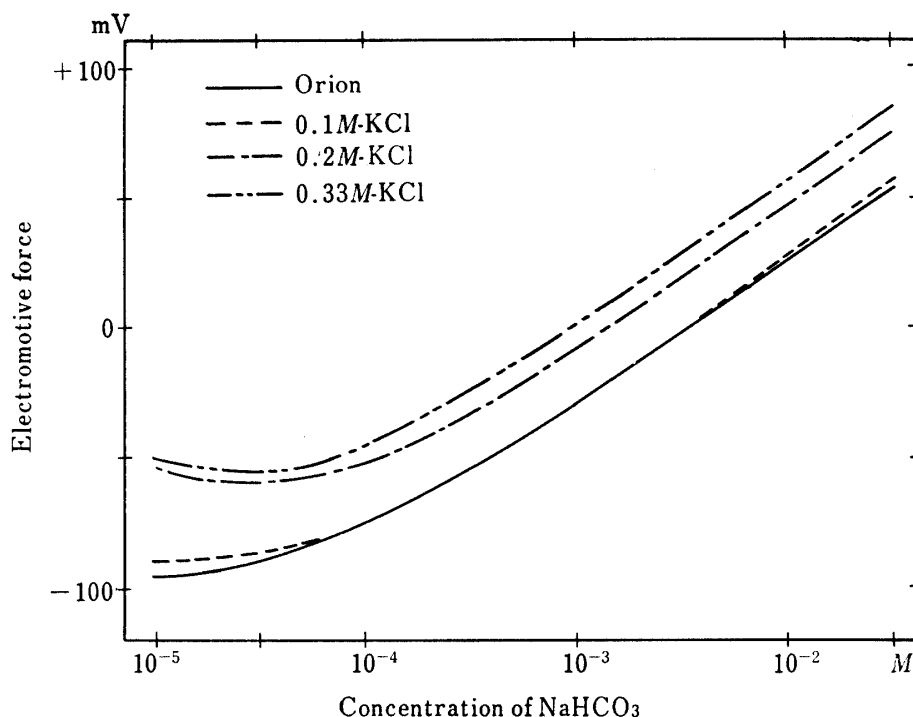


Fig. 3. Relationship between E.M.F. of carbon dioxide electrode and internal filling solution.

2.4.3 緩衝液の種類と pH による影響

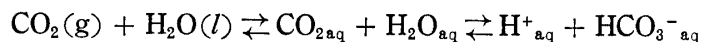
試料溶液の pH を 5 以下の酸性溶液として測定する必要がある。そこで pH を種々変化させて得られる電位差から反応の最適 pH と緩衝液の種類について検討した。pH 3.5 の酒石酸ナトリウム塩-塩酸緩衝液が最も安定な起電力値を示し、他の塩酸塩特にクエン酸塩緩衝液より広範囲に安定な値で測定することが出来た。それを Fig. 4 に示す。

2.4.4 共存イオンの影響

共存イオン $C_2H_3O_2^-$, NO_2^- , $Ca(II)$ および $Mg(II)$ が共存する場合、 $10^{-3}M$ 炭酸水素イオン単独試料溶液との起電力の変化を Table II に示した。このうち $Ca(II)$, $Mg(II)$ のような陽イオンについては、炭酸水素イオンの 10 倍濃度共存した場合でも起電力およびその差はほとんど認められなかった。 NO_2^- , $C_2H_3O_2^-$ について検討した結果、 NO_2^- は等濃度の共存で妨害を示した。 $C_2H_3O_2^-$ は 1/10 濃度共存するとき、起電力は 10 数 mV も低く、不安定で共存イオンによる影響が現われた。(Table II)

3. 考察

二酸化炭素ガス電極は試料液中の溶存二酸化炭素を電極表面にあるガス透過性メンブランを通して、電極内部液に拡散される。このとき、電極内部の複合ガラス電極感応素子部とメンブランとの間にある非常に薄い内部液層の中に溶けて、内部の水と可逆反応を起す。



その反応の結果、内部液の pH が変化して、それに内部のガラス電極が応答する。⁴⁾⁻⁶⁾

平衡関係式は次の通りである。

Table II. The deviation of the electromotive force of carbon dioxide electrode between the pure CO₂ solution and the mixture of 10⁻³ M CO_{2(aq)} and 10⁻²~10⁻⁴ M coexisting ion

Coexisting ion	Deviation (%)			
	10 ⁻⁴ M	10 ⁻³ M	5 × 10 ⁻³ M	10 ⁻² M
NO ₂ ⁻	- 7.0	-13.0	-75.0	—
CH ₃ COO ⁻	-27.2	28.6	—	—
Ca(II)	- 0.13	- 0.13	- 0.13	- 0.13
Mg(II)	- 0.90	- 0.90	- 0.90	- 0.90

$$\frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2 \text{ total}]} = 10^{-6.35}$$

内部液には高濃度の定数とみなしうる炭酸水素イオンが含まれているので、従って次の単純な関係が成立する。

$$[\text{H}^+] = [\text{CO}_2] \cdot \text{Const.}$$

電極内部の複合ガラス電極素子に対する電位はネルンストの式に従い、近似的に水素イオン活動度により変り、その pH に相当する電位を示す。

$$E = E^\circ + 2.3 \frac{RT}{nF} \log(\text{H}^+)$$

E = 電極電位, E[°] = 標準電極電位,

R = 気体定数, T = 絶対温度,

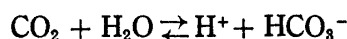
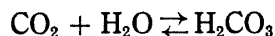
n = 関与する電荷数, F = ファラデー定数

水素イオン濃度は水和二酸化炭素ガス濃度に比例するので、二酸化炭素ガス濃度に対する電極の応答は

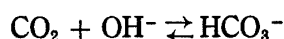
$$E = E^\circ + 2.3 \frac{RT}{F} \log[\text{CO}_2]$$

で示される。

二酸化炭素ガスの水和は2段階で起こり、pH 8 以下での主な機構は CO₂ の直接の水和で、H₂CO₃ (炭酸) に水和する反応と、HCO₃⁻ (炭酸水素イオン) を生成すると考えられる。



pH > 8 では OH⁻ との反応が生じ始め、pH > 10 での主反応は水酸イオンとの直接反応である。



H₂CO₃ は解離して HCO₃⁻, CO₃²⁻ を形成する。H₂CO₃ は弱い不安定な酸で酸性溶液中ではほとんど CO_{2(aq)} の状態で存在する。pK₁ 6.35, pK₂ 10.32 となり、pH の変化により CO₂ + H₂O ⇌ H₂CO₃, HCO₃⁻, CO₃²⁻ の水中の存在割合の状態が知られている。pH 5 以下では大部分が CO_{2(aq)} の形で、pH 8 付近では HCO₃⁻ の形で大部分が存在し、CO₃²⁻ は pH 9 になって 5% 程度存在するようになる。

標準液は炭酸水素ナトリウムを用い、pH を種々変化させ、発生する炭酸ガス量を二酸化炭素

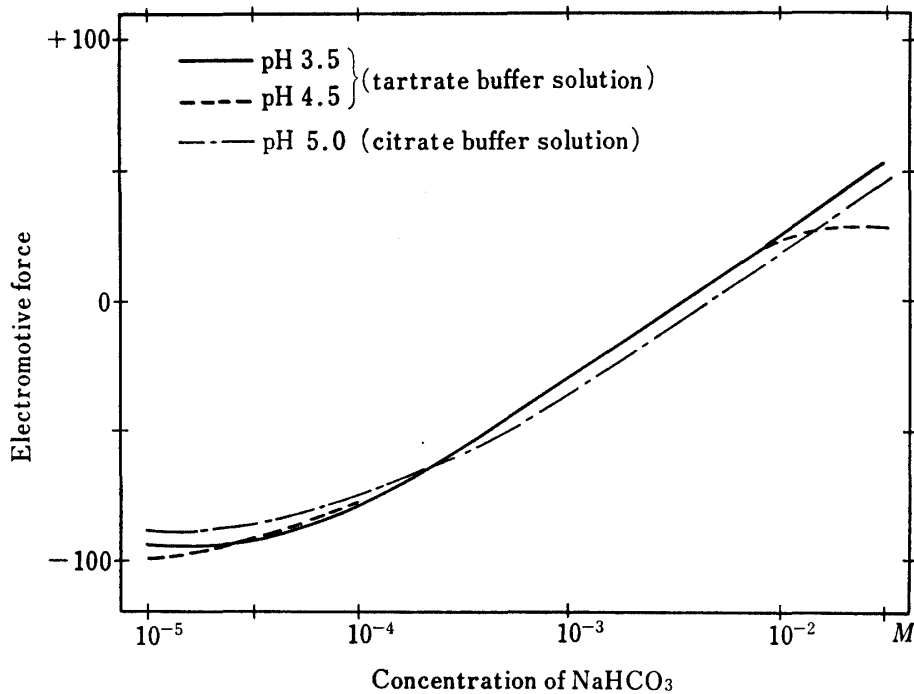


Fig. 4. Effect of pH on the carbon dioxide electrode in solution of NaHCO₃ ($\mu=0.05$)

ガス電極で測定するとき、その pH 溶液によって得られる電位差より反応の至適 pH を検討した。Fig. 4 に示したように溶液の pH の低い方が電位差が大きく、 $10^{-2}M$ 以上でも安定し理論値に近い結果がえられる。用いた緩衝液の種類により二酸化炭素の生成が異なり、酒石酸塩緩衝液、クエン酸塩緩衝液およびリン酸塩緩衝液を用いた。酒石酸塩とクエン酸塩は大差はないが、クエン酸塩緩衝液を用いたときは $10^{-3}M$ 以下の濃度ではやや電位の飛躍が小さくなり、検量線は曲線となる。酸性緩衝液の緩衝性は限定されるが、酒石酸塩緩衝液はイオン強度 0.05 と比較的 low としても緩衝性が高く再現性のよい値を示した (Table I) ので pH 3.5 で酒石酸塩緩衝液を用いた。

内部液の濃度については Fig. 3 に示すように $10^{-2}M$ NaHCO₃ に $0.1 M$ KCl を含む溶液は、Orion 社製内部液に比べいく分電位差も大きく良好な値を示した。比較的薄い塩化カリウムは余分のイオンを含まないため、妨害にならないと考えられる。

共存イオンの影響は感応膜電極の長所であるガス透過性メンブランは無機イオンを透過しないため、妨害となりにくいことは前報⁷⁾ のアンモニア電極の場合と同様である。しかし、天然には多くの Mg(II), Ca(II) が存在するので測定を試みた。予想通り妨害にならないことが確認された。特に妨害するイオンとして CH₃COO⁻ および NO₂⁻ があげられる。最も安定していると考えられる $10^{-3}M$ CO₂ 標準溶液に対する妨害の状態は $1/10 M$ 濃度の CH₃COO⁻ を含むとき、その起電力は標準液に対して 27% も低い値を示した。さらに、等モル濃度以上存在するときは非常に妨害して測定値が一定しなかった。また、NO₂⁻ もかなり妨害を示し、 $10^{-3} M$ CO₂ 標準液と等濃度存在するとき、13% の起電力の低下と変化を示した。共存するイオンは水溶液では弱い酸性を示し、pH が充分保たれないためと考えられる。妨害イオンを測定したときは、特に、電極

の応答性が正常に回復しにくいいため、電極の回復処置として、内部液の交換及び長時間 $10^{-4}M$ 炭酸水素ナトリウム標準液に浸し、メンブランと感応素子部を安定させてから測定を行った。内部液の交換と同時に電極のボディチェックも行い感応面の状態を確認した。空気中の二酸化炭素ガスの吸収について無視できないので、交換樹脂を通した直後の純水とこれをさらに、一夜放置し二酸化炭素ガスを飽和吸収させた。二者の液について同じ測定条件で測定した結果では、起電力測定には直接の影響のないことが確かめられたが、安全のため純水はイオン交換樹脂を通した直後使用し、測定も密閉状態の容器内で行った。測定温度は $25.0^{\circ}C$ で行ったが、発生した二酸化炭素ガスが逃げないようにやや低く $20.0^{\circ}C$ でも行ったが、わずかにガスの発生が遅いためか、値が安定しにくかった。高濃度の溶液を測定したときには、電極の応答性がやや不良となるので、内部液を頻繁に交換することで電極の回復が早く行われることがわかった。

4. 結 論

水溶液中の溶存二酸化炭素を二酸化炭素ガス電極を用いて測定を行うとき、溶液を酒石酸塩緩衝液で $pH\ 3.5$, $\mu=0.05$ 酸性に保ち、すべての炭酸水素塩と炭酸塩を水和二酸化炭素に変換して測定すれば、 $2 \times 10^{-2}M \sim 10^{-4}M$ 濃度範囲を $52.3\ mV/pC$ で再現性の良い値で電位差測定定量を行うことができた。ガス感応電極は無機イオンの妨害をうけないが、天然中に多く含まれる $Ca(II)$, $Mg(II)$ の共存イオンの影響は全く示さなかった。 CH_3COO^- , NO_2^- が共存する場合は、起電力値が低下して等濃度以上を含むとき、測定値は不安定であった。空気中の炭酸ガスの吸収については起電力に影響を及ぼさなかったが、測定は密閉容器で行うことが望ましい。

文 献

- 1) Orion Research incorporated, Instruction manual Carbon dioxide electrode (1978).
- 2) M. A. Jensen and G. A. Rechnitz, Anal. Chem., **51**, 1972 (1979).
- 3) 河端他, 日本化学会誌, **10**, 1542 (1980).
- 4) 北野他, “炭酸ガスの化学,” 共立出版 (1977).
- 5) David, M. Kern, Journal of Chemical Education, **37**, 14~22 (1960).
- 6) Pefer Jones, Max. L. Hanggett, *ibid.*, **47**, 610~612 (1964).
- 7) 河村倫子, 岡本和子, 岡本淳子, 鹿島 哲, 共立薬大年報, **25**, 1~10 (1980).