

Title	亜硝酸ガス電極を用いる亜硝酸塩の定量
Sub Title	Determination of nitrite in aqueous solution with Orion nitrogen oxide electrode
Author	河村, 倫子(Kawamura, Michiko) 河西, 茂子(Kasai, Shigeko) 山口, 美江(Yamaguchi, Yoshie) 鹿島, 哲(Kashima, Tetsu)
Publisher	共立薬科大学
Publication year	1983
Jtitle	共立薬科大学研究年報 (The annual report of the Kyoritsu College of Pharmacy). No.28 (1983.) ,p.25- 32
JaLC DOI	
Abstract	
Notes	原報
Genre	Technical Report
URL	https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=AN00062898-00000028-0025

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.

亜硝酸ガス電極を用いる亜硝酸塩の定量*

河村倫子, 河西茂子, 山口美江, 鹿島 哲

Determination of nitrite in aqueous solution with Orion nitrogen oxide electrode

Michiko KAWAMURA, Shigeko KASAI,
Yoshie YAMAGUCHI and Tetsu KASHIMA

The concentration of nitrite in aqueous solution was measured with Orion nitrogen oxide electrode. Nitrite in the sample was changed into nitrogen oxide gas by means of acidic buffer ($\text{H}_2\text{SO}_4\text{—Na}_2\text{SO}_4$) at pH 1.0~1.2 and $\mu=0.6$, so that all the nitrous acid is converted to nitrogen oxide gases (NO , NO_2 and N_2O_3). The electrode responded was a proportionally over the measuring ranges from $3 \times 10^{-8}\text{M}$ to $3 \times 10^{-6}\text{M}$ and was near Nernstian slope of about 57 mV per nitrogen oxide concentration decade at 25.0°C.

The influence of the coexisting ion Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ , NH_4^+ , Cl^- , Br^- , NO_3^- , CH_3COO^- , HCO_3^- , and CO_3^{2-} was negligible. But volatile material, acetic acid and ammonia slightly disturbed the determination of the nitrite.

1. まえがき

亜硝酸ガス電極¹⁾²⁾を用いて電位差測定法で水溶液中の溶存亜硝酸塩³⁾⁴⁾を測定するときの測定条件を検討した。測定温度 25.0°Cにおいて、硫酸-硫酸ナトリウム緩衝液で pH 1.0~1.2, $\mu=0.6$ として測定したところ、 $3 \times 10^{-8}\text{M} \sim 3 \times 10^{-6}\text{M}$, 57 mV/pC で定量することができた。酢酸のような揮発性物質は妨害を与える場合もあるが、無機イオンを始め、ほとんど共存イオンの影響を受けず電位差測定法で定量できるので報告する。

2. 実験

2.1 試薬

亜硝酸イオン標準液：亜硝酸ナトリウム特級試薬（国産化学）を用いて、1.5 M の保存溶液を調製し用時希釈使用。

カリウムイオン溶液：KCl (Merck) 使用。

アンモニウムイオン溶液： NH_4Cl (米山薬品) 使用。

マグネシウムイオン溶液： $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (国産化学) 使用。

カルシウムイオン溶液： $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (国産化学) 使用。

* 日本薬学会第 103 年会 (1983年 4月) で発表

塩化物イオン溶液：KCl (Merck) 使用。

臭化物イオン溶液：KBr (岩井化学) 使用。

硝酸イオン溶液：KNO₃ (米山薬品) 使用。

酢酸イオン溶液：CH₃COONa (米山薬品) 使用。

炭酸水素イオン溶液：NaHCO₃ (和光純薬) 使用。

アンモニア水：28% (国産化学) 使用。

酢酸：非水滴定用試薬 (和光純薬) 使用。

硝酸：60% (和光純薬) 使用。

エチルアミン：70% (東京化成) 使用。

ジエチルアミン：(和光純薬) 使用。

モノエタノールアミン：(東京化成) 使用。

硫酸-硫酸ナトリウム緩衝溶液：0.6 M-H₂SO₄ および 0.6 M-Na₂SO₄ の等量混合溶液使用。

pH 0.7, $\mu=0.6$

以上各試薬はすべて特級試薬を用いた。

2.2 装置

亜硝酸ガス電極：オリオン社製 95-46 型。

イオンメーター：オリオン社製デジタル pH/mV メーター 801 A 型。

プリンター：オリオン社製デジタルプリンター 751 型。

恒温槽：小松-ヤマト CTE-2 型および 21 型。

pH メーター：メトローム社製 E-603 型。

2.3 実験方法

亜硝酸イオン標準液 $1.5 \times 10^{-2} M \sim 1.5 \times 10^{-6} M$ 溶液 20 ml をウォータージャケット付容器に入れ、これに電極をつけて液温 25.0°C に保ち、マグネチックスターラーでゆっくりと一定速度でかきまぜる。これは試料液と同温にした硫酸-硫酸ナトリウム緩衝液 10 ml を加えて、酸性(pH

Table I. Relationship between the concentration of NaNO₂ and the electromotive force of nitrogen oxide electrode. (25.0°C, $\mu=0.6$)

NO ₂ ⁻ , M	E.M.F.mV	S.D.	mV/pC	pH
10 ⁻²	97.0	1.52		1.12
			75.2	
3×10 ⁻³	59.4	1.15		1.11
			56.0	
10 ⁻³	31.4	1.43		1.11
			58.3	
10 ⁻⁴	- 26.9	1.12		1.11
			57.5	
10 ⁻⁵	- 84.4	1.24		1.11
			55.0	
3×10 ⁻⁶	-111.9	1.66		1.11
			34.8	
10 ⁻⁶	-129.3	2.74		1.12

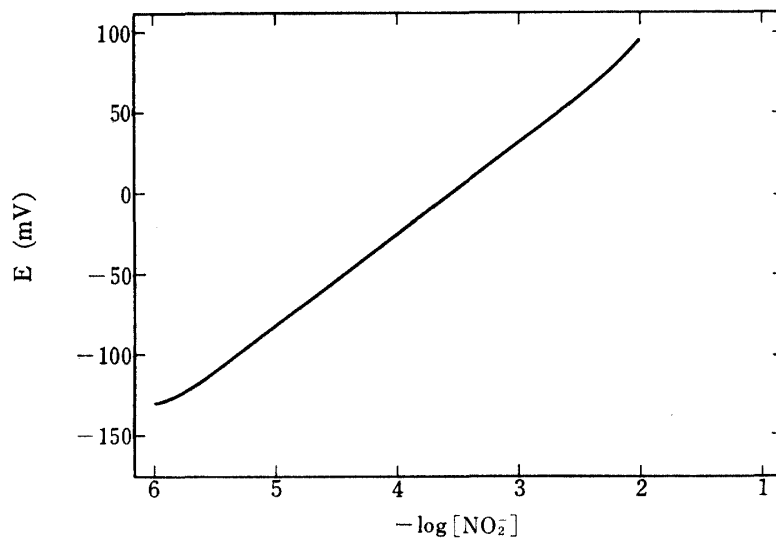


Fig. 1. Electromotive force of nitrogen oxide electrode in the solution NaNO_2 . (pH 1.1, $\mu=0.6$, 25.0°C)

Table II. Effect of temperature on the determination of nitrogenoxide electrode.

35.0°C		25.0°C			15.0°C				
NO_2^- M	E.M.F. mV	mV/pC	pH	E.M.F.mV	mV/pC	pH	E.M.F.mV	mV/pC	pH
10^{-3}	34.9		1.16	30.3		1.05	20.2		1.12
					58.8				
10^{-4}	-23.9		1.16	-27.8		1.06	-35.5		1.14
					60.4				
10^{-5}	-84.3		1.17	-86.7		1.07	-91.6		1.12

1.0~1.2) にした試料液の起電力を 30 秒毎にデジタルプリンターで記録した。さらに、共存イオン K^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , Br^- , NO_3^- , HCO_3^- , $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ および CO_3^{2-} その他 CH_3COOH , HNO_3 , NH_3aq , ジエチルアミン, モノエタノールアミンおよびエチルアミンの等モル濃度または 10 倍モル濃度を含む混合試料を調製して、亜硝酸イオン標準液測定操作と同様の方法で起電力を測定した。

2.4 実験結果

2.4.1 標準溶液の定量

亜硝酸イオンを含む試料液 $3 \times 10^{-3} \text{ M} \sim 3 \times 10^{-6} \text{ M}$ の濃度範囲では理論値に近い 57 mV の電位差を示し、再現性も良好であった。(Table I, Fig. 1)

2.4.2 緩衝液の検討

$\text{H}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4$ 緩衝液の組成比とイオン強度について検討を行った。 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4$ の組成比を (1:1), (1:2), (3:2) および (2:3) さらに、イオン強度 $\mu=0.2$, 0.6 として、標準溶液 $10^{-3} \text{ M} \sim 10^{-5} \text{ M}$ について測定したところ、再現性および安定性が良好で平衡に達する速度が早いことから、 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4$ 緩衝液は組成比 (1:1), $\mu=0.6$ に調整し使用した。

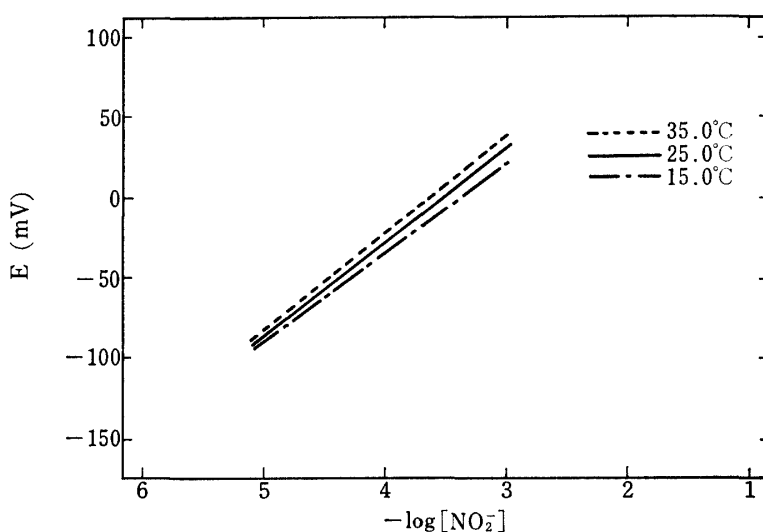


Fig. 2. Effect of temperature on the determination of nitrogen oxide electrode. (pH 1.1~1.2, $\mu=0.6$, 25.0°C)

Table III. Determination of NO_2^- in the mixture coexisting ten molar times concentration of the cations by electromotive force measurement of nitrogen oxide electrode. (pH 1.11~1.17, 25.0°C)

Ion	K^+		NH_4^+		Mg^{2+}		Ca^{2+}		
	NO_2^- M	E.M.F. (mV)	mV/pC	E.M.F. (mV)	mV/pC	E.M.F. (mV)	mV/pC	E.M.F. (mV)	mV/pC
10^{-3}	26.7		28.5		29.1		26.1		
		58.1		58.6		58.9		58.8	
10^{-4}	-31.4		-30.1		-29.8		-32.7		
		53.7		57.1		58.5		56.2	
10^{-5}	-85.1		-87.2		-88.3		-88.9		

Table IV. Determination of NO_2^- in the mixture coexisting ten molar times concentration of the anions by electromotive force measurement of nitrogen oxide electrode. (pH 1.11~1.17, 25.0°C)

Ion	Cl^-		Br^-		NO_3^-		$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$		HCO_3^-		CO_3^{2-}		
	NO_2^- M	E.M.F. (mV)	mV/pC	E.M.F. (mV)	mV/pC	E.M.F. (mV)	mV/pC	E.M.F. (mV)	mV/pC	E.M.F. (mV)	mV/pC	E.M.F. (mV)	mV/pC
10^{-3}	26.7		28.5		26.0		32.9		25.6		26.0		
		58.1		60.0		58.2		58.4		59.6		57.3	
10^{-4}	-31.4		-31.5		-32.2		-25.3		-33.7		-31.3		
		53.7		55.0		57.4		56.6		56.3		58.3	
10^{-5}	-85.1		-86.5		-89.6		-81.9		-89.2		-89.6		

Table V. The electromotive force of nitrogen oxide electrode in the mixture of $10^{-3}M \sim 10^{-5}M$ NO_2^- and CH_3COOH .

NO_2^-, M	Standard			equivalent ion existed			10 times of equivalent ion existed		
	E.M.F. mV	mV/pC	pH	E.M.F. mV	mV/pC	pH	E.M.F. mV	mV/pC	pH
10^{-3}	26.4		1.13	25.9		1.11	30.5		1.12
		58.1			57.4			56.6	
10^{-4}	-31.7		1.13	-31.5		1.11	-26.1		1.11
		58.2			57.8			58.8	
10^{-5}	-89.9		1.12	-89.3		1.11	-84.9		1.10

Table VI. The electromotive force of nitrogen oxide electrode in the mixture of $10^{-3}M \sim 10^{-5}M$ NO_2^- and $NH_3aq.$

NO_2^-, M	Standard			equivalent ion existed		
	E.M.F. mV	mV/pC	pH	E.M.F. mV	mV/pC	pH
10^{-3}	28.5		1.09	22.6		1.16
		58.7			54.7	
10^{-4}	-30.2		1.09	-32.1		1.16
		59.1			57.5	
10^{-5}	-89.3		1.10	-89.6		1.16

Table VII. The electromotive force of nitrogen oxide electrode in the mixture of $10^{-3}M \sim 10^{-5}M$ NO_2^- and ethylamine.

NO_2^-, M	Standard			equivalent ion existed			10 times of equivalent ion existed		
	E.M.F. mV	mV/pC	pH	E.M.F. mV	mV/pC	pH	E.M.F. mV	mV/pC	pH
10^{-3}	27.7		1.08	25.1		1.10	21.5		1.21
		57.8			54.5			51.2	
10^{-4}	-30.1		1.10	-29.4		1.09	-29.7		1.08
		56.9			54.7			55.0	
10^{-5}	-87.0		1.10	-84.1		1.09	-84.8		1.10

2.4.3 測定温度の影響

温度による影響を検討するため、通常測定温度 $25.0^\circ C$ の他 $15.0^\circ C$ または $35.0^\circ C$ について測定したところ、 $35.0^\circ C$ では液温の上昇に伴い電位変化が大きくなり、電極も不安定になった。(Table II, Fig. 2)

2.4.4 共存イオンの影響

亜硝酸ガス電極の作用に妨害を与える物質として揮発性弱酸および塩基が考えられる。その他陽イオン、陰イオンおよびアミン類について検討した。亜硝酸イオン濃度 $10^{-3}M \sim 10^{-5}M$ の範囲では K^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , Br^- , NO_3^- , HCO_3^- , $C_2H_3O_2^-$, CO_3^{2-} および HNO_3 を 10

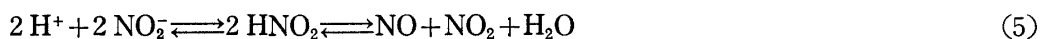
倍モル濃度共存していても亜硝酸イオン濃度の測定には影響を示さなかった。酢酸は亜硝酸イオン濃度の10倍モル濃度共存するとき、電位が低下して影響を示した。 NH_3aq およびエチルアミンは亜硝酸イオン濃度と等モル濃度で共存するときは、起電力値および電位がわずかに低下し影響を示した。その他アミン類として、ジエチルアミン、モノエタノールアミンについて検討したが、影響を示さなかった。(Table III~VII)

3. 考察

亜硝酸ガス電極は他のガス感応膜電極と同じく疎水性ガス透過膜を有する電極で、亜硝酸イオンを含む酸性試料液から生じた無水亜硝酸ガスは電極先端部の膜の細孔を通じて内部溶液の薄層にとけこむ。その結果、試料液と内部液の中の窒素酸化物(NO , NO_2 および N_2O_3)の分圧が等しく平衡状態となるまで拡散される。亜硝酸ナトリウム溶液からの窒素酸化物の発生機構は次のように考えられる。



まず式(1)のように解離し、この亜硝酸イオン溶液中の pH を低くすることにより (H^+ の増加) 平衡が右へ移動し、亜硝酸を生成する。これは水溶液中で不安定であるため、式(3)で示すように徐々に分解して一酸化窒素を発生し、次に同時に生成した硝酸と一酸化窒素によって式(4)から二酸化窒素を発生することが考えられる。亜硝酸ナトリウム溶液の pH が低い程、窒素酸化物の発生量が大きく、かつ、窒素酸化物中の二酸化窒素ガスの占める割合が大きくなることが考えられる。



亜硝酸は溶液中で反応して式(5)に示す平衡状態に達したとき、電極膜内の内部液の pH が変化して電極感応素子の pH ガラス電極がこれに应答する。この窒素酸化物が平衡に達したとき、電極内部液の亜硝酸、亜硝酸イオンおよび水素イオンとの間には次の通り、平衡関係式が成立する。

$$\frac{[\text{H}^+][\text{NO}_2^-]}{[\text{HNO}_2]} = \text{Const.}$$

内部液には亜硝酸濃度が一定とみなすに十分な高濃度の亜硝酸ナトリウムが含まれているので、従って水素イオン濃度は亜硝酸に比例する。比較電極素子の電位は一定に保たれている。

$$[\text{H}^+] = [\text{HNO}_2] \cdot \text{Const.} \quad (6)$$

この水素イオン濃度に関する式を、pH 電極の電位で表わすネルンストの式に代入すると

$$E = E^\circ + 2.3 \frac{RT}{nF} \log[\text{H}^+] \quad (7)$$

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

式(7)は電極が亜硝酸に対してネルンストの関係に従って反応することを示している。

$$E = E^\circ + 2.3 \frac{RT}{nF} \log[\text{HNO}_2] \quad (8)$$

水溶液中の亜硝酸イオン，亜硝酸は式(1)，(2)で示したように pH を低くすることにより亜硝酸を生成し，徐々に窒素酸化物を発生する。この亜硝酸と亜硝酸イオンとの関係は

$$\frac{[\text{NO}_2^-]}{[\text{HNO}_2]} = \frac{\text{H}^+}{K_1} \text{ または } \log \frac{[\text{NO}_2^-]}{[\text{HNO}_2]} = \text{pH} - \text{p}K_1$$

で示される。

試料液は亜硝酸ナトリウムを用いた。この溶液に酸性緩衝液を測定直前に加え，発生する窒素酸化物を亜硝酸ガス電極で測定する。そこでこれに用いる酸性緩衝液の種類と pH について検討を行った。緩衝液は塩酸-塩化ナトリウム，塩酸-クエン酸ナトリウムおよび硫酸-硫酸ナトリウムを用いた。硫酸-硫酸ナトリウム緩衝液が最も安定で平衡に達する時間が早く，標準液 $3 \times 10^{-3} M \sim 3 \times 10^{-6} M$ における電位は 57 mV/pC とほぼ理論値に近い値 (96%) を示し，その再現性も良好であった。他の 2 種の緩衝液については，試料液が $10^{-4} M$ より希薄な溶液では電位変化が極度に低下して再現性も悪かった。これは塩酸によりクロロ錯体が生成すると思われる。揮発性の塩酸に対し用いた硫酸は不揮発性であるため，妨害とならず良好な結果がえられた。次に緩衝液の組成比について検討した。 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4$ の比を (1:1)，(1:2)，(3:2) および (2:3) とし，さらに，イオン強度 $\mu=0.2, 0.6$ と変えて測定した。試料液の pH を 1.0~1.2 に保ち，電位の再現性のよい (1:1)， $\mu=0.6$ の緩衝液を用いた。このようにガス検出によるイオン電極の場合は比較的イオン強度を高くする必要がある。しかし， $3 \times 10^{-6} M$ より低い濃度では起電力変化が小さくなる。これは標準液の濃度に比べて加える緩衝液の濃度が非常に高いため，無関係イオンの影響が原因と思われる。測定温度による起電力の影響について検討した。式(7)より E は 25.0°C で 59.16 mV の値を示し，1 pH あたりの起電力値は温度に影響する。そこで実際に 15.0°C (=288 K) のとき，その起電力は約 2 mV 低下しており，逆に 35.0°C (=308 K) では約 1 mV 高い値を示したことから温度による影響のあることがわかった。通常，試料液の温度は 25.0°C で行っているが，実験の結果では，電極の安定性などの点で 15.0°C で測定することも可能であるが，35.0°C では液温がやや高いため，電極の先端部に気泡が発生して不安定な状態であった。

次に共存イオンによる影響について検討した。 $\text{K}^+, \text{NH}_4^+, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{NO}_3^-, \text{HCO}_3^-, \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-, \text{CO}_3^{2-}$ と天然に多く存在する $\text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}$ を共存しても亜硝酸イオンの測定に影響を示さなかった。このガス感応膜電極はこれら無機イオンを透過しないためである。揮発性弱酸は妨害を与える場合がある。共存イオン物質の濃度とその選択定数によって妨害の大きさが決まる。酢酸は亜硝酸イオン溶液の 10 倍モル濃度を共存するとき，亜硝酸イオン溶液 $10^{-3} M$ において約 10% 高い起電力を示した。揮発性塩基の NH_3aq は亜硝酸イオン溶液と等モル濃度共存するとき，起電力にわずかに影響を示した。アミン類としてエチルアミン，ジエチルアミンおよびモノエタノールアミンについて検討したところ，エチルアミンが等モル濃度共存するとき，起電力および電位差に影響を示した。それは沸点の低い揮発性物質であるため，妨害を示したものと思われる。電極は常に実験直前に精製水に浸し，スターラーでゆるくかきまぜながら放置すると，約 30 分位で先端の膜は安定し，電極が早く回復することがわかった。

4. 結 論

水溶液中の溶存亜硝酸塩を亜硝酸ガス電極を用いて電位差測定を行うとき，溶液に $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4$ (1:1) 緩衝液を測定直前に加えて pH 1.0~1.2， $\mu=0.6$ に保ち，亜硝酸塩を窒素酸化物 (NO, NO_2 および N_2O_3) に変換して測定するとき， $3 \times 10^{-3} M \sim 3 \times 10^{-6} M$ 濃度範囲 57 mV/pC

で再現性のよい値で電位差測定で定量を行うことができた。測定温度は常に 25.0°C で行った。ガス感応膜電極は無機陰、陽イオンの妨害をうけなかった。揮発性弱酸である酢酸は亜硝酸イオン溶液に対して等モル濃度共存しても妨害を示さなかった。また NH_3aq およびエチルアミンは亜硝酸イオン溶液の 1/10 モル濃度共存するとき、測定には影響しなかった。その他ジエチルアミン、モノエタノールアミン等のアミン類が共存しても全く妨害を示さなかった。

文 献

- 1) G. J. ムーディ, J. D. R. トーマス共著, 宗森 信, 白色和夫共著: “イオン選択性電極” 共立出版 (1977)
- 2) 鈴木周一: “イオン電極と酵素電極” 講談社, サイエンティフィック (1981)
- 3) S. Tanaka, Y. Hashimoto: 分析化学, **26**, 285 (1977)
- 4) H. Hara, S. Okazaki, T. Fujinaga: Bull. Chem. Soc. Jpn., **53**, 3610 (1980)