慶應義塾大学学術情報リポジトリ
Keio Associated Repository of Academic resouces

Title	電導度測定を併用するイオン選択性電極を用いるシアンイオンの定量
Sub Title	Determination of cyanide ion in the mixture using ion-selective electrode with the aid of conductivity measurement
Author	伊藤, 千枝(Ito, Chie) 坂本, 裕子(Sakamoto, Hiroko) 鹿島, 哲(Kashima, Tetsu)
Publisher	共立薬科大学
Publication year	1973
Jtitle	共立薬科大学研究年報 (The annual report of the Kyoritsu College of Pharmacy). No.18 (1973.) ,p.29- 35
JaLC DOI	
Abstract	
Notes	原報
Genre	Technical Report
URL	https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=AN00062898-00000018-0029

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
No. 18, 29～35(1973)〕

電導度測定を併用するイオン選択性電極を用いるシアンイオンの定量*

伊藤千枝，坂本裕子，鹿島　哲

Determination of cyanide ion in the mixture using ion-selective electrode with the aid of conductivity measurment

Chie Ito, Hiroko Sakamoto and Tetsu Kashima

(Received September 29, 1973)

Cyanide ion can be determined potentiometrically using cyanide ion-selective electrode about pH 12 with calcium hydroxide buffer at the concentration 3×10^{-1} to 3×10^{-5} M. The reference curve between concentration of cyanide ion and electromotive force is corrected for by ionic strength of the solution. It is found that the ionic strength is fairly proportional to conductivity of the solution. Determination of cyanide ion is scarcely disturbed with Br^-, Cl^-, and Pb^{++}, but NH_4^+ and Zn^{++} slightly interfers the measurement.

1. まえがき

シアンイオン選択性電極[1~6]を用いて，未知試料中のシアンイオンの濃度を電位差測定法で求めるため，濃度と起電力との関係および測定条件，電導度とイオン強度の関係，イオン強度と起電力の関係について，検討を行なったのでここに報告する．また，Br^-, I^-, NH_4^+, Pb^{2+}, Zn^{2+} イオンが共存するときの影響についても検討を行なった．

2. 実　験

2.1. 試　薬

シアンイオン試料溶液：KCN の特級試薬で 1M の保存液をつくり，適宜希釈して用いた．

ヨウ素イオン溶液：KI の一級試薬より調製

シュウ素イオン溶液：KBr の一級試薬より調製

アンモニウムイオン溶液：NH_4Cl の一級試薬より調製

鉛イオン溶液：$Pb(NO_3)_2$ の特級試薬より調製

亜鉛イオン溶液：$Zn(NO_3)_2\cdot4H_2O$ の特級試薬より調製

エタノールアミン-塩酸緩衝液：$H_2NCH_2CH_2OH$ (2-アミノエタノール) の特級試薬，HCl の特級試薬を蒸留した定沸点塩酸を用いた．それぞれ 0.1M 溶液を 30 対 1 の割合で混合．

飽和水酸化カルシウム緩衝液：$Ca(OH)_2$ の特級試薬 3 g に水 1 l を加え，1時間ほど振りまぜたのち，上澄液を用いた．

水酸化ナトリウム：NaOH の特級試薬

* 日本薬学会第 93 年会（1973 年 4 月）で発表

純水：イオン交換樹脂精製水 (5 MΩ cm 以上)

2.2. 装　置

シアンイオン選択性電極：フィリップス社製の IS-550 型およびオリオン社製 94-06 型

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

電位差計：オリオン社製デジタル pH/mV メーター 801 型，0.1 mV まで表示

電導度計：ラジオメーター社電導度計 type CDM 3，目盛 Siemens (=μʊ) 表示

電導度計セル：ラジオメーター社標準電導度セル type CDM 304

pH メーター：東亜電波 HM-5 A 型

電子恒温循環槽：シャープ循環式電子冷熱装置 TE-14 および小松ソリデート型 CTE-2 型，25±0.1°C

プリンター：デジタルプリンター 751 型 (デジタル pH/mV メーター用)

2.3. 実験方法

2.3.1. 電位差測定

シアンイオンの解離を完全に近くするため，試料溶液の pH を 11 以上に保って測定した．KCN 溶液単独では，10^{-1}～$10^{-5}M$ のとき pH 9.5～6.5 であるため，エタノールアミン-塩酸緩衝液，飽和水酸化カルシウム緩衝液，および 0.1M 水酸化ナトリウムを用いて pH を調製した．緩衝液を加え，pH を 11 以上に保った CN^- 溶液 10^{-1}～$10^{-5}M$ のそれぞれの濃度溶液に，オリオン社製のデジタル mV メーターにとりつけたオリオン社製のシアンイオン選択性電極と比較電極を浸し，試料溶液を電子恒温槽で 25.0°C に保ち，30 秒ごとに起電力をプリンターで記録した．次に，片対数方眼紙に，横軸に CN^- イオンの濃度 (M)，縦軸に得られた起電力の数値 (mV) をとり，グラフより起電力差をよみとった．

妨害イオンの影響をみるため，Br^-，I^-，NH_4^+，Pb^{2+}，Zn^{2+} イオンの共存についても検討した．

2.3.2. 電導度測定

ラジオメーター社製 CDM-3 型電導度計を用いて，試料溶液を電子恒温槽で 25.0°C に保ち，電導度を測定した．次に，片対数方眼紙の横軸にイオン強度 (または CN^- イオンの濃度)，縦軸に得られた電導度の値をとり，イオン強度と電導度との関係をみた．

緩衝液の種類および濃度を変化させた場合，CN^- 試料溶液に他のイオンが共存したときの影響についても検討した．

2.4. 実験結果

2.4.1. 起電力について

試料に緩衝液を加えて，pH ≧ 11 に保ち電位差を測定したところ，CN^- 試料溶液の濃度が $3\times10^{-2}M$～$3\times10^{-5}M$ の範囲で濃度と起電力が比例し，濃度が 1 ケタ違うときの電位差は，57～60 mV でネルンスト式の理論値 (59.12 mV/pC 25.0°C) に近い値が得られた．

飽和水酸化カルシウム緩衝液を用いた場合，濃度を高くした方が低濃度での起電力差が理論値に近くなった．その結果を Fig 1，Table I に示す．

0.1M 水酸化ナトリウム緩衝液を用いた場合の結果を Fig 2，Table II に示す．

共存イオンの影響については，Mg^{2+}，Fe^{3+}，Ni^{2+}，Co^{2+}，Cd^{2+}，Cu^{2+} および Ag^+ イオンに関しては，それらの水酸化物が沈殿するので問題はないと考えられるので，Pb^{2+}，Zn^{2+} イオン

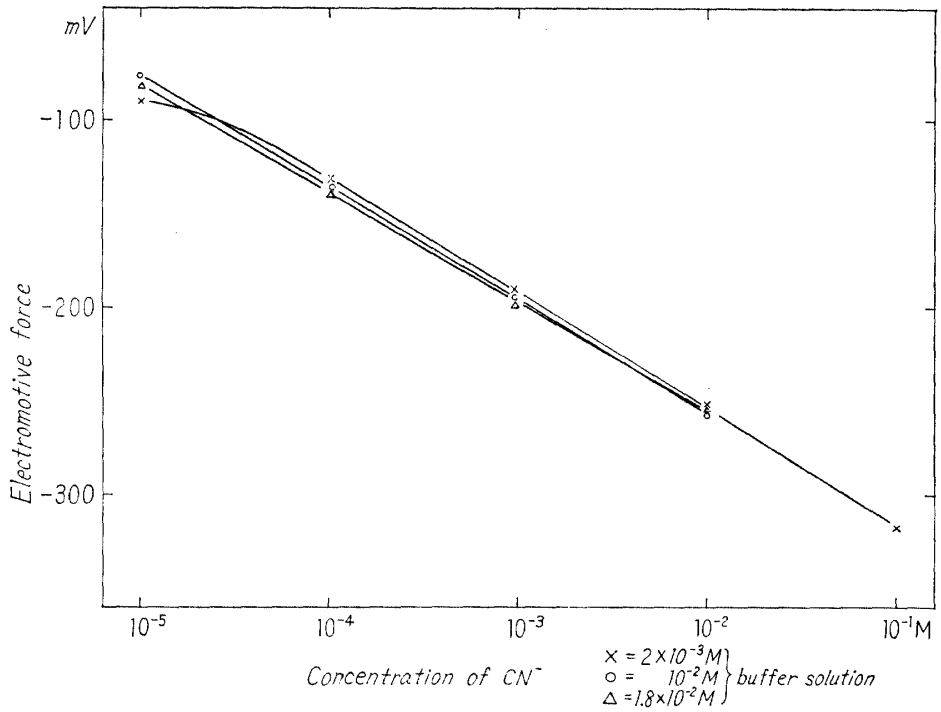


Fig. 1. Electromotive force of cyanide ion-selective electrode in solution of CN^- [pH 12, $Ca(OH)_2$]

Table I Electromotive force, molar conductivity and ionic strength of CN^- [$Ca(OH)_2$ buffer]

CN^- Concentration M	Electromotive force mV ( ) = difference			Molar Conductivity $\mu\upsilon$			Ionic strength			pH		
	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C
10^{-1}	−310.5 (58.1)	—	—	12,300	16,000	—	1.0×10^{-1}	1.3×10^{-1}	—	11.3	12.1	—
10^{-2}	−292.4 (58.9)	−253.7 (60.8)	−252.9 (59.8)	2,000	5,500	8,000	1.1×10^{-2}	2.5×10^{-2}	6.4×10^{-2}	11.2	12.0	12.3
10^{-3}	−193.5 (60.5)	−192.9 (59.6)	−193.1 (60.8)	920	4,400	6,500	2.5×10^{-3}	1.6×10^{-2}	5.5×10^{-2}	11.1	12.0	12.2
10^{-4}	−133.0 (45.0)	−133.3 (57.3)	−132.3 (52.6)	740	4,200	6,600	1.6×10^{-3}	1.5×10^{-2}	5.4×10^{-2}	11.1	12.0	12.2
10^{-5}	−88.0	−76.0	−79.7	762	3,900	7,000	1.5×10^{-3}	1.5×10^{-2}	5.4×10^{-2}	11.1	11.8	12.2

A, $2\times10^{-3}M$; B, $10^{-2}M$; C, $1.8\times10^{-2}M$: buffer solution

などシアン錯体になる可能性があるものについて，その影響を検討してみた．また，Br^-，I^- イオンなどシアンイオン選択性電極に応答するイオンについても試みた．

Pb^{2+} および Br^- イオンが共存したときは，等モル濃度含まれていても妨害しなかったが，NH_4^+ および Zn^{2+} イオンの共存では等モル濃度で，やや妨害がみられた．I^- イオンの共存では，影響が大きく 10^{-3} モル濃度共存で，どうにか測定可能であった．それらの結果を Fig. 3. および Table III に示す．

他のイオンが共存した場合，CN^- イオンの低濃度において，CN^- イオンの解離が妨げられ測

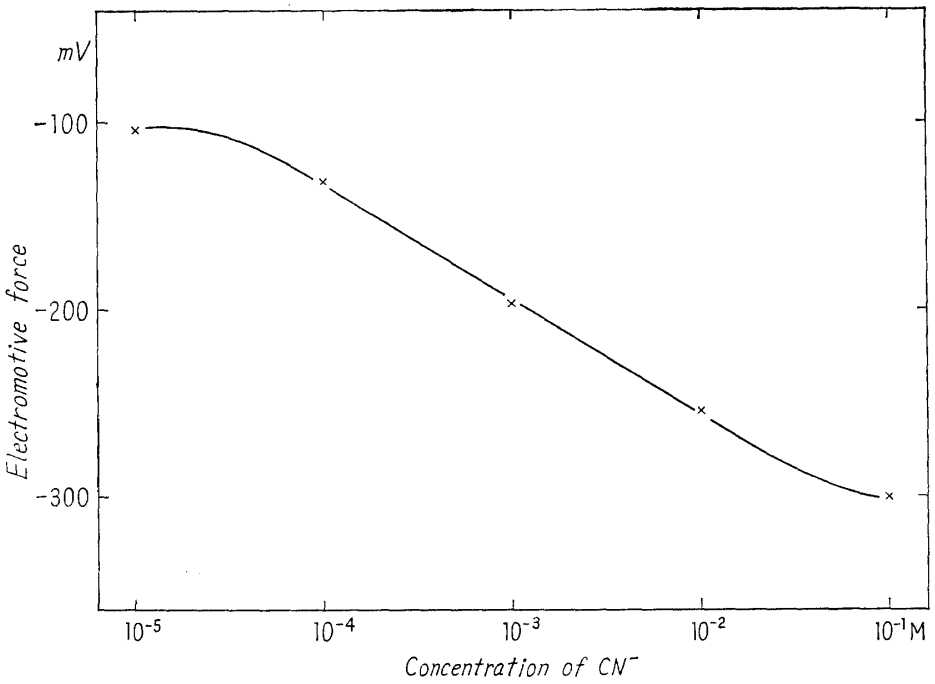


Fig. 2. Electromotive force of cyanide ion-selective electrode in solution of CN^- [pH 12.7 NaOH]

Table. II Electromotive force, molar conductivity and ionic strength of CN^- [NaOH buffer]

CN^- Concentration M	Electromotive force mV	Difference mV	pH	Molar Conductivity $\mu\upsilon$	Ionic strength
10^{-1}	−300.0		12.7	32,500	2.0×10^{-1}
		47.0			
10^{-2}	−253.0		12.7	24,000	1.1×10^{-1}
		60.0			
10^{-3}	−192.0		12.7	23,200	1.0×10^{-1}
		60.0			
10^{-4}	−132.1		12.7	23,000	1.0×10^{-1}
		29.0			
10^{-5}	−103.2		12.6	22,800	1.0×10^{-1}

定が困難となり，ネルンストの式を満足する濃度範囲が 10^{-2}～$10^{-4}M$ と減少した．さらに，シアンイオン選択性電極への応答時間も，5分ほどかかった．共存イオンにおける緩衝液は，すべて飽和水酸化カルシウム緩衝液を用い，普通は $4\times10^{-3}M$ 濃度とし，妨害がみられたときは，$10^{-2}M$ 濃度とした．試料溶液の pH は 12 前後である．

2.4.2. 電導度について

電導度は，溶液のイオン強度にほぼ比例した．試料溶液が一種類の塩で，しかも1価1価イオンを含むとき，イオン強度は濃度と等しくなる．用いた緩衝液のうち，エタノールアミン塩酸の場合，エタノールアミンのみ 10^{-1}～$10^{-5}M$ の範囲において測定したところ，電導度と濃度はほぼ比例しているとみられるが，無機塩溶液の直線の勾配とは異にした．濃度が高いほどずれは大

きくなり，勾配は無機塩溶液の勾配より緩やかであった．これは，エタノールアミンの解離状態が関係していると考えられる．

試料溶液の pH を11以上に保つためには，緩衝液の濃度が $4\times10^{-3}M$ より高い必要がある．そのため CN^- 溶液が 10^{-3}～$10^{-5}M$ では緩衝液の濃度が影響するので，イオン強度が高くなり，電導度も増すが，10^{-1}～$10^{-2}M$ では，イオン強度のオーダーが CN^- 溶液の濃度と等しくなるため，電導度も CN^- 溶液単独の場合にほとんど近い値となる．

CN^- 試料溶液 10^{-1}～$10^{-5}M$ において，それぞれに加える緩衝液の濃度をかえ，混合溶液のイオン強度を一定にした場合，電導度はほぼ一定の値を示した．イオン強度の低い方が値のずれは大きくなった．$0.1M$ 水酸化ナトリウムの緩衝液を使用した場合，CN^- 試料溶液 $10^{-1}M$ までイオン強度は緩衝液のオーダーになるため，電導度はほぼ一定の値を示した．また，エタノールアミン塩酸緩衝液を用いて，混合溶液のイオン強度を一定 ($\mu=5\times10^{-1}$, $\mu=2\times10^{-1}$, $\mu=2\times$

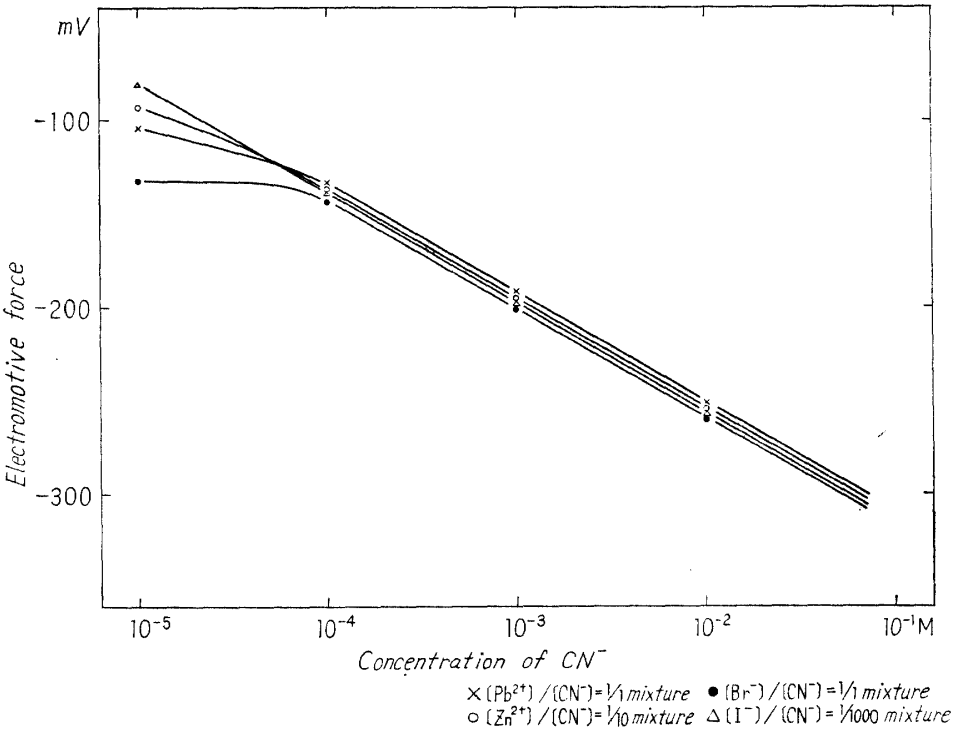


Fig. 3. The effect of Br^-, I^-, Pb^{2+} and Zn^{2+} in CN^- solution

Table, III The effect of Br^-, I^-, Pb^{2+} and Zn^{2+} in CN^- solution

Mixture	pH	Concentration of CN^- ( )=Difference, mV			
		$10^{-2}M$	$10^{-3}M$	$10^{-4}M$	$10^{-5}M$
Pb^2/CN^- 1/1	12.0	−251 (58)	−192 (58)	−134 (30)	−104
Zn^{2+}/CN^- 1/10	11.7	−254 (59)	−195 (59)	−136 (43)	− 93
Zn^{2+}/CN^- 1/1	12.0	−243 (54)	−189 (37)	−152 (39)	−113
Br^-/CN^- 1/1	12.0	−257 (60)	−197 (60)	−143 (11)	−132
I^-/CN^- 1/1000	12.0	−256 (59)	−197 (60)	−137 (56)	− 81

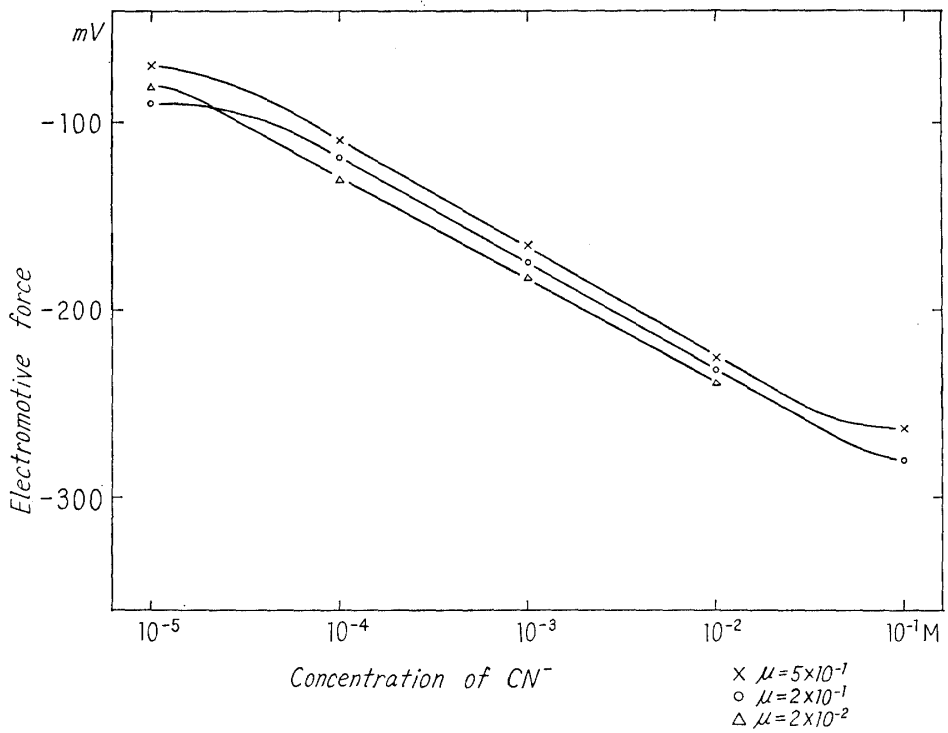


Fig. 4. Electromotive force of cyanide ion-selective electrode in solution of some sorts of strength [pH 10.5 $H_2NCH_2CH_2OH$]

10^{-2}) にして，電位差測定を行なったところ，イオン強度が高い場合，起電力の絶対値が減少した．これは，イオン強度が高まることにより，CN^- イオンの活動度が減少するためである．ゆえに，イオン強度の高い試料溶液を測定する場合，この標準曲線を用いて補正する必要がある．その結果を Fig. 4. に示す．

3. 考　察

シアンイオン選択性電極の使用にあたり，始めは，$10^{-3}M$ のシアン化カリウム溶液に一晩浸して電極膜のコンディショニングを行なっていたが，電極が $Ag(CN)_2^-$ として溶出してくるので，電極の表面を軽く純水で洗うだけにして測定したところ，結果は良好であった．しかし，溶液を静止して測定すると起電力が時間とともに低下したので，溶液を一定速度でゆっくり攪拌した．HCN は弱酸であるので，少なくとも pH 10 以上，常に安定して測定できるのは pH 12 前後であった．測定濃度範囲は，単独の場合 3×10^{-1}～$3\times10^{-5}M$ であり，共存イオンが含まれると 10^{-2}～$10^{-4}M$ と範囲が減少した．これは，共存イオンの妨害，pH 緩衝液に含まれるイオンの影響が加わるためだと考えられる．応答時間は，低濃度の場合や共存イオンが含まれると遅くなるが，プリンターで自動的に記録されるので，大変能率よく実験できた．

電極の組成が Ag_2S-AgI と考えられるので，Br^- イオンは妨害しないが，当然 I^- イオンが妨害した．また，pH が高いので，CN^- と錯体をつくらず，OH^- と強固な結合をするイオンは妨害しないので，検討しなかった．

用いた緩衝液のなかで，pH の標準緩衝液の一つである飽和水酸化カルシウム緩衝液では，その pH 調整が 12 前後であること，および，飽和溶液の濃度が $2\times10^{-2}M$ であるので，100 m*l* 中に 20 m*l* 緩衝液を加えたとしても $4\times10^{-3}M$ でありそれほど高い濃度にはならないので，混合

溶液のイオン強度に影響することは少ないなどから，空気中の CO_2 を吸収し易い NaOH より使い易いと考えられる．

エタノールアミン-塩酸緩衝液の場合，pH 調整が高々 10.5 であるため，CN^- の解離が不完全であり，またエタノールアミンの分子が大きいため好ましくなかった．

0.1M 水酸化ナトリウム緩衝液が pH を上げイオン強度を一定にするため使われているが，イオン強度が 10^{-1} と高いので，CN^- の活動度が落ち，なかでも $10^{-4}M$ 以下の低い濃度になると電極の感度も落ちるので，あまり好ましくない．しかし，いずれの緩衝液の場合でも，25.0 ℃ において勾配の理論値 59.12 mV/pC に近い値 57～60 mV を得た．

4. 結　論

シアンイオン選択性電極を用いて，試料液の pH を 11 以上に保って電位差を測定したところ，シアンイオンの濃度が 3×10^{-1}～$3\times10^{-5}M$ の範囲では起電力と濃度が大よそ比例し，理論値 59.12 mV/pC に近い値を示した．

共存イオンの影響は，Pb^{2+}, Br^- イオンにおいては等モル濃度含まれていても，妨害の影響はみられなかった．NH_4^+, Zn^{2+} イオンは等モル濃度，I^- イオンは 100 分の 1 モル濃度共存で妨害した．緩衝液としては，飽和水酸化カルシウム緩衝液が好ましかった．

電導度については，溶液のイオン強度と電導度はほぼ比例することがわかった．緩衝液の濃度が試料溶液の濃度のオーダーより 1～2 低い濃度では問題が少ないが，それ以上濃いイオン強度になると起電力測定に影響をおよぼした．

文　献

1) D. H. Evans, *Anal. Chem.*, **44**, 875 (1972).
2) M. S. Frant, J. W. Ross, Jr., and J. H. Riseman, *Ibid.*, **44**, 2227 (1972).
3) R. A. Durst, Editor: "*Ion-selective Electrodes*", (1969), National Bureau of Standards Special Publication 314.
4) R. P. Buck: "*Potentiometry: pH Measurements and Ion Selective Electrodes*", "*Techniques of Chemistry*", Vol. I, Chop. 2, Edited by A. Weissberger and B. W. Rossiter, (1971), Wiley-Interscience, New York.
5) R. P. Buck, *Anal. Chem.*, **44**, 270 R (1972).
6) G. J. Moody, J. D. R. Thomas, Thomas, "*Selective Ion-Sensitive Electrodes*", (1971), Merrow, England.