

perfectION™ Guidebook

perfectION™

comb CN 複合電極

確実なイオン測定のために



METTLER TOLEDO

目次

1. はじめに	1
2. 必要な器具・試薬	3
3. 電極および測定の前準備	4
電極の前準備	4
電極の機能チェック(スロープ)	6
サンプルの条件	7
測定の前準備	8
電極の保管とメンテナンス	10
段階希釈	13
4. 測定分析法	15
直接校正法	16
少量向け直接校正法	19
低濃度校正法	22
既知量添加法	24
5. 電極の特性	31
電極の反応	31
再現性	31
電極の寿命	31
温度依存	32
干渉物質	33
検知限界	34
錯体形成	34
測定の前準備	35
6. トラブルシューティング	37
トラブルシューティング チェックリスト	39
7. 注文情報	41
8. 電極の仕様	43

毒性に関する注意

シアン化物水溶液は酸性になるとHCN ガスを放出します。強い毒性がありますので、吸い込んだり皮膚から吸収したりすると大変危険です。推奨されている ISA を使用して、必ず溶液を pH 10 以上に保ってください。溶液を酸性にする必要がある場合は（「錯体形成」を参照）、作業はドラフトチェンパ内で行ってください。シアン化物水溶液は猛毒です。必ずピペット器具を使用し、絶対に口でピペットを吸引してはいけません。

1. はじめに

この取扱説明書には、シアン化物イオン選択電極 (ISE) の準備、操作、およびメンテナンスに関する情報が記載されています。また、一般的な測定の手順、電極の特性、および電極の機能の理論についても説明します。シアン化物イオン電極を使えば、水溶液中の遊離シアン化物イオンを素早く簡単かつ正確に、コスト効率に優れた方法で測定することができます。

perfectION™ comb CN 複合電極

比較電極と検知電極が 1 本の電極に一体化されているため、必要なサンプルが少量で済み、無駄を減らすことができます。Click & Clear™ 比較液絡部により、液絡部の目詰まりを防ぎ、素早く安定した測定を可能にします。

perfectION™ comb CN ISE は、イオンメーター用BNC コネクタ (品番 51344709) およびメトラー・トレド滴定装置用Lemo コネクタ (品番 51344809) の2種類が準備されています。

2. 必要な器具・試薬

1. セブンマルチ卓上型メーターやセブンゴープロ ポータブル型メーターなどのイオンメーター、または Tx (T50、T70、T90) Excellence や G20 Compact 滴定装置などのメトラー・トレド製測定機器、BNC コネクタで他社の イオン濃度測定機器に接続して使用可能。
2. perfectionION™ comb CN イオン選択電極
3. スターラー (攪拌機)
4. 容量フラスコ、メスシリンダー、ビーカー、およびピペット
低濃度シアン化物測定には、プラスチック器具が必要です。
5. 蒸留水または脱イオン水
6. 比較電解液 B (品番 51344751)
7. シアン化物イオン標準液 1000 mg/L (品番 51344773)
8. シアン化物イオン強度調整剤 (ISA) : 10 mol/L の NaOH (アルカリ性試薬)
溶液の pH を電極の測定範囲に調整し、サンプルおよび標準液のイオン強度を一定にします。

3. 電極および測定の前準備

電極の前準備

検知部から出荷用保護キャップを外します。キャップは保管用に取っておいてください。電極を比較電解液 B で満たします。

電極への電解液注入:

1. 電解液ボトルに注入キャップを取り付け、注ぎ口を垂直に立てます。
2. 注ぎ口を電極の電解液注入口に差し込み、電解液室に少量の電解液を注入します。
電極を逆さにして O リングを湿らせてから直立にします。
3. 電極を持ち、親指でキャップを押し下げ、電解液数滴を電極から流出させます。
4. 流出確認後電極キャップを放します。シャフトが元の位置に戻らない場合は、O リングが湿っているか確認し、シャフトが元の位置に戻るまで手順 2 ~ 4 を繰り返します。
5. 電解液を注入口の高さまで電極に注入します。

注: 電解液は、毎日電極の使用前に補充してください。適切な流量を確保するには、比較電解液の水位をビーカー内のサンプルの溶液より 2.5 cm 以上高い位置に保つ必要があります。測定の際は、必ず注入口を開けておいてください。

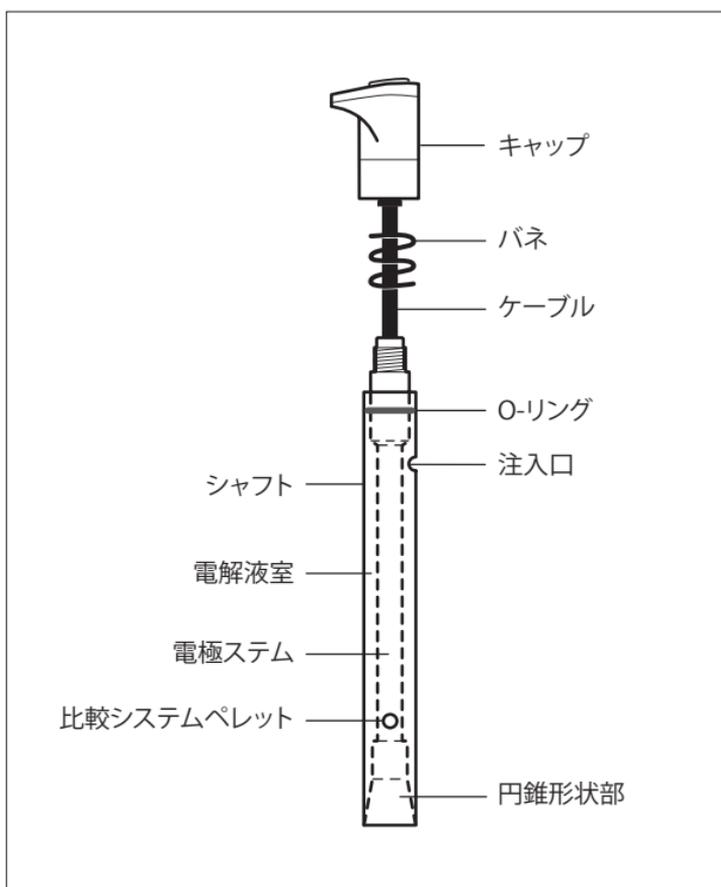


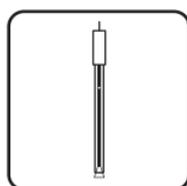
図 1 – perfectION™ comb CN 複合電極

電極の機能チェック (スロープ)

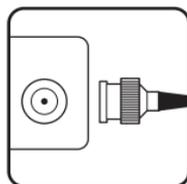
多くのイオンメーターを使ってできる一般的な電極の機能チェックの手順について説明します。

ここでは、電極のスロープを測定します。スロープは、濃度が 10 倍変化した時に観測される mV の変化として定義されています。スロープ値の確認は、電極の機能をチェックする最善の方法です。

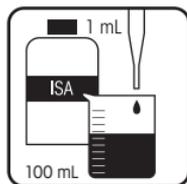
1. 電極が乾燥した状態で保管されていた場合は、「電極の準備」の節に従って電極を準備します。



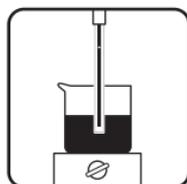
2. 電極を mV モードに対応するメーターに接続します。メーターを mV モードに設定します。



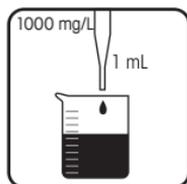
3. 100 mL の蒸留水と 1 mL の ISA を 150 mL ビーカーに注ぎます。溶液を十分に攪拌します。



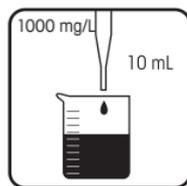
4. 電極を蒸留水で洗浄し、手順 3 で調製した溶液に浸します。



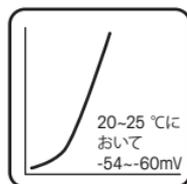
5. 10^{-2} mol/L または 1000 mg/L のシアン化物イオン標準液を用意します。ピペットで 1 mL の標準液をビーカーに加え、溶液を十分に攪拌します。表示される測定値が安定したら、電位 (mV) を記録します。



6. ピペットで同じ標準液 10 mL を同じビーカーに注ぎ、溶液を十分に攪拌します。測定値が安定したら、電位 (mV) を記録します。



7. 液温が 20 ~ 25 °C の場合、2 つの mV 測定値の差は -54 ~ -60 mV になります。電位差がこの範囲に収まらない場合は、「トラブルシューティング」の節を参照してください。



サンプルの条件

シアン化物イオン電極のエポキシ本体は、無機溶液に対する耐性があります。電極は、メタノール、ベンゼン、またはアセトンを含む溶液でも一時的であれば使用可能です。

電極の検知部（メンブラン）は、シアン化物イオンの影響で、次第に機能を損ないます。シアン化物イオン濃度が 25 mg/L または 10^{-3} mol/L を超える場合は、長時間の連続測定は避け、必ず間隔をあけて測定を行ってください。可能であれば、シアン化物イオン濃度が 25 mg/L または 10^{-3} mol/L 未満になるようにサンプルを希釈してください。電極を使用するにつれて、検知メンブランを研磨ストリップで時々研磨する必要があります。「**電極の維持と管理**」の節を参照してください。

溶液の温度は 80 °C 未満である必要があり、サンプルおよび標準液は同じ温度でなければなりません。

シアン化物イオン溶液では、温度差 1°C ごとに誤差が 2% 生じます。

シアン化物イオン (CN^-) が HCN 分子に変化しないよう、サンプルおよび標準液の pH を 10 以上に維持してください。ISA を使用により、サンプルと標準液の pH を適切に保つことができます。測定分析方法の種類に関わらず、測定および校正前にすべてのサンプルおよび標準液に ISA を加えてください。

測定のヒント

シアン化物イオン濃度は、モル/リットル (mol/L)、ミリグラム/リットル (mg/L, ppm)、または任意の単位で測定できます。

表 1 – シアン化物イオン濃度単位の換算係数

モル/リットル (mol/L)	シアン化物イオン (CN ⁻) 濃度 mg/L
1.0	19000
10 ⁻¹	1900
10 ⁻²	190
10 ⁻³	19
10 ⁻⁴	1.9

- すべての標準液およびサンプルは、一定の同じ速さでゆっくり攪拌してください。マグネチックスターラーからサンプル溶液への熱伝導による測定値の不安定化を防ぐために、スターラーとビーカーの間に発泡スチロールやダンボールなどの熱を遮断するものをはさんでください。
- 校正には、必ず新しく用意した標準液を使用してください。
- サンプルのキャリーオーバーによるサンプル間の汚染が起こらないよう測定と測定の間、必ず蒸留水で電極を洗浄してください。余分な水気は取り除いてください。＜注意＞ 電極の検知膜を拭いたり擦ったりしないでください。
- 正確に測定するために、標準液とサンプルはすべて同じ温度にしてください。
- 高濃度（シアン化物イオン濃度が 25 mg/L または 10⁻³ mol/L を超える）サンプルは、測定前に希釈してください。
- 2 時間おきに、電極の校正が有効か次の方法で確認してください。校正に使用した最低濃度の標準液を再度用意して、値を測定します。値の変化が 2% を超えた場合は、電極の再校正をおこなってください。
- 溶液に電極を浸した後に、電極のメンブランに気泡が付着していないか確認してください。付着している場合は、電極を溶液に再度浸し、軽くたたいて気泡を取り除いてください。

- 高イオン強度のサンプルを測定する場合、標準液もサンプルと同様のイオン強度(シアン化物イオンを除く)を持つよう準備してください。
- 比較電解液の流出が一定におきるように、測定中は再注入口のカバーを開けておいてください。
- 電極を浮遊物の多い濁液や泥水などのサンプルまたは粘性の高いサンプルで使用した場合、また電極の反応が遅くなった場合などは、まず電極の電解液室内を完全に空にします。そして、液絡部を開いたまま、液絡部を蒸留水で洗い流してください。電解液室内から水を完全に除き、新しい電解液で満たします。電極キャップを押し下げ、電解液数滴を液絡部から流出させ、流出分の電解液を補給します。
- 校正および測定は、濃度の一番低い標準液またはサンプルから開始してください。

電極の保管とメンテナンス

電極の保管

次の測定を 1 週間以内におこなう場合は、電極を 4 mol/L の塩化カリウム溶液に電極を浸して保管してください。保管液に ISA を加えないでください。また、電極内の電解液が蒸発しないようにしてください。蒸発すると結晶化し、使用できなくなる可能性があります。

測定を 1 週間以上おこなわない場合は、電極内の電解液を排出し、電解液室を蒸留水で洗い流し、メンブランに出荷用保護カバーをかぶせてください。内部の水分をできるだけ乾燥させ、乾燥した場所で保管してください。

シアン化物イオン複合電極の検知膜の研磨

固体でできた電極の検知メンブランの表面は時間とともに劣化します。劣化の現象は、低いスローブ値、ドリフト、低い再現性、低濃度サンプルでの反応の損失として現れます。劣化した電極の反応は、メンブランの表面を研磨ストリップで磨くことにより回復させることができます。研磨ストリップは、表面が傷ついたり化学的に汚染したりした場合にも使用できます。

1. 研磨ストリップを約 2.5 cm 切り取ります。
2. 電極を持ち、検知メンブランを上に向けます。
3. メンブランに蒸留水数滴を落とします。
4. 研磨ストリップの粗い面をメンブランにあて、指で軽く押さええます。
5. 電極を約 30 秒間回転します。
6. 電極を蒸留水で洗浄し、1 mg/L または 10^{-5} mol/L のシアン化物イオン標準液に 10 分間浸します。

シアン化物イオン複合電極の洗浄

電極のシャフトの内側やシャフト内の電極ステム先端のメンブランの付いた円錐形状部にサンプルまたは沈殿物が付着した場合は、電解液または蒸留水で洗い流してください。

1. 親指で電極キャップを押し下げて、電極から電解液をすべて排出します。電解液室からすべての電解液が排出されるまで、キャップを押し下げてください。
2. 電極を蒸留水で満たし、電解液室から水がすべて排出されるまでキャップを押し下げます。電極からすべてのサンプルまたは沈殿物が取り除かれるまでこの手順を繰り返します。
3. 電極の再注入口まで新しい電解液で満たします。キャップを押し下げ、電解液数滴を電極から排出し、排出分の電解液を補給します。

シアン化物イオン複合電極の分解と再組み立て

注: 通常、分解は必要ありません。徹底した洗浄が必要な場合を除き、行わないでください。

1. 電極を傾け、電解液で電極ステムの O リングを湿らせます。電極本体を片手で支え、親指で電極キャップを押し下げて、電極内の溶液を排出します。
2. 電極頭部のキャップを反時計回りに回し、キャップとバネをケーブル側にスライドさせます。
3. シャフトをおさえ、ケーブルをゆっくりとシャフト内に押入れ、シャフトから電極ステムを押し出します。
4. きれいな柔らかいティッシュペーパーを使用して円錐形状部をつかみ、ゆっくりとシャフトからステムを引き出します。電極ステム上の比較システムペレットに触れないよう注意してください。触れた場合、ペレットが損傷する可能性があります。電極ステムおよびシャフト全体を蒸留水で洗い、空気乾燥させます。
5. 電極ステムの O リングに電解液を 1 滴落として湿らせます。電極ステムをシャフトに差し込みます。
6. 円錐形状部の底面近くの側面と角度を持ったシャフトの先端がきっちりとはまるまで、ゆっくりとまわしてステムをシャフトに収めます。
7. 電極ステムにバネを取り付け、キャップをまわして止めます。電極を電解液で再度満たします。

段階希釈

段階希釈は、一連の標準液を準備するのに最も簡単な方法です。段階希釈では、容量ガラス器具で基本になる比較的濃度の高い標準液を希釈して第 2 段階の標準液を調製します。同様に、第 2 段階の標準液を希釈して第 3 段階の標準液を調製します。希望の範囲の標準液が調製できるまで、この作業を繰り返します。

1. **100 mg/L の標準液の調製** – ピペットで 1000 mg/L の標準液 10 mL を 100 mL 容量フラスコに注ぎます。マークの位置まで脱イオン水で希釈し、よく混ぜます。
2. **10 mg/L の標準液の調製** – ピペットで 100 mg/L の標準液 10 mL を 100 mL 容量フラスコに注ぎます。マークの位置まで脱イオン水で希釈し、よく混ぜます。
3. **1 mg/L の標準液の調製** – ピペットで 10 mg/L の標準液 10 mL を 100 mL 容量フラスコに注ぎます。マークの位置まで脱イオン水で希釈し、よく混ぜます。

異なる濃度の標準液を調製する場合は、以下の式を使用します:

$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2$$

C_1 = 元の標準液の濃度

V_1 = 元の標準液の容量

C_2 = 希釈後の標準液の濃度

V_2 = 希釈後の標準液の容量

たとえば、100 mg/L のシアン化物イオン標準液 100 mL を 260 mg/L のシアン化物イオン標準液から調製する場合は、次のようになります:

C_1 = 260 mg/L のシアン化物溶液

V_1 = 未知

C_2 = 100 mg/L のシアン化物溶液

V_2 = 100 mL

$260 \text{ mg/L} \cdot V_1 = 100 \text{ mg/L} \cdot 100 \text{ mL}$

$V_1 = (100 \text{ mg/L} \cdot 100 \text{ mL}) / 260 \text{ mg/L} = 38.5 \text{ mL}$

4. 測定分析法

イオン濃度を測定・分析するには、様々な方法があります。ここでは、これらの方法について説明します。

直接校正法は、多数のサンプルを測定する場合に適した簡単な方法です。測定は各サンプル1回しか必要ありません。校正は、段階希釈で準備した一連の標準液を使用して行います。

サンプルの濃度は、標準液と比較して特定します。サンプルと標準液のイオン強度（シアン化物イオンを除く）が同様になるように、すべての溶液に ISA を加えます。

低濃度校正法は、直接校正法と似ています。

ここで紹介する方法は、予想されるサンプルのシアン化物イオン濃度が 0.4 mg/L または 5×10^{-6} mol/L 未満の溶液に対して使用します。この低濃度における測定では、電極の非直線性反応に対応するよう、少なくとも 3 点で校正を行うことをお勧めします。低濃度校正法に使う校正標準液は、特殊な調製方法を使って準備する必要があります。（詳細は22ページを参照）。

増分法は、校正をせずに、サンプルの濃度を測定できる便利な方法です。次にいくつかの増分法について説明します。これらの方法は、過剰な（50 ~ 100 倍）錯化剤が存在する場合でもシアン化物イオンの総イオン濃度を測定できます。直接校正法と同様に、任意の濃度単位を使用できます。

- **既知量添加法**は、濃度の低いサンプルの測定、直接校正法の結果の確認（錯化剤が存在しない場合）、過剰な錯化剤が存在する状況での総イオン濃度の測定に役立ちます。電極をサンプルに浸し、測定するイオンを含む標準液の一定量をサンプルに加えます。標準液添加前と添加後の電位の変化から、元のサンプルの濃度を特定します。

直接校正法

典型的な直接校正曲線

直接校正法では、校正曲線は、メーターに構成させるか片対数グラフ用紙上で作成します。対数（横）軸の濃度に対して、電極で測定した標準液の電位を比例（縦）軸にデータをとります。曲線の直線領域では、校正曲線を決定するために最低限必要な標準液の種類は 2 種類です。

非直線領域では、さらに多くの校正点が必要になります。直接校正法は、直線反応領域における濃度を特定するために使用します。非直線領域での低濃度測定法については、後の節で説明します。

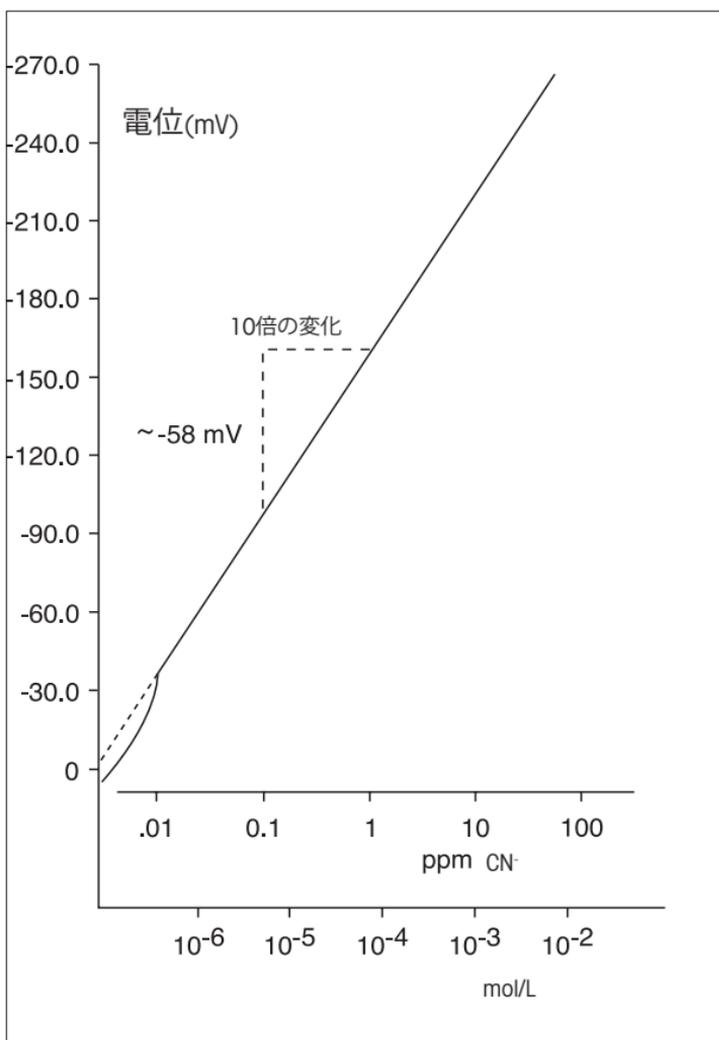


図 2 – 典型的な直接校正曲線

直接校正法の概要

ここで説明する直接測定法は、中～高濃度の測定にお勧めします。サンプルは、電極の直線測定領域内、すなわちシアン化物イオン濃度が 0.5 mg/L または 2×10^{-5} mol/L を超えている必要があります。2 点校正で十分ですが、さらに多くの校正点を使用することもできます。イオンメーターを使用すると、サンプル濃度をメーターから直接読み取ることができます。mV メーターの場合は、校正曲線を片対数グラフ用紙上に作成するか、スプレッドシートまたはグラフ作成プログラムを使用して（対数濃度値に対する）線形回帰を実行することができます。

校正のヒント

- 標準液の濃度は、予測されるサンプル濃度範囲をカバーしている必要があります。
- 必ず、標準液またはサンプル 100 mL あたり 1 mL の ISA を加えてください。
- 総イオン強度が 0.1 mol/L 以上の高イオン強度サンプルの場合は、サンプルと同様の組成と総イオン強度（ただし、シアン化物イオンを除く）を持つ標準液を調製するか、既知量添加法を使用してサンプルを測定してください。
- 校正の際は、濃度の一番低い標準液から始め、順番に一番濃度の高い標準液にむかっておこないます。

直接校正法の準備

1. 「**電極の準備**」の節に記載の通りに電極を準備します。
2. 電極をメーターに接続します。
3. 標準液は、予測されるサンプルの濃度の範囲をカバーし、10 倍の濃度差を持つ最低2種類以上を準備します。標準液は、分析の目的に合わせて任意の濃度単位で準備できます。標準液の調製方法については、「**段階希釈**」の節を参照してください。測定をおこなう際、すべての標準液は、サンプルと同じ温度になるようにしてください。電極性能に対する温度依存の詳細については、「**温度依存**」の節を参照してください。

イオンメーターを使用した直接校正法

注: 詳細については、メーターの取扱説明書を参照してください。

1. 濃度が低い方の標準液 100 mL と 1 mL の ISA を 150 mL ビーカーに注ぎ、溶液を十分に攪拌します。
2. 電極を蒸留水で洗浄し、水分をきれいな紙や布に吸わせて取り除き、手順1で準備した標準液が入ったビーカーに浸して校正を始めます。測定値が安定したら、メーターの取扱説明書の手順に従って標準液の値が表示されるようにメーターを調整します。
3. 次に濃度が高い方の標準液 100 mL と 1 mL の ISA を別の 150 mL ビーカーに注ぎ、溶液を十分に攪拌します。
4. 電極を蒸留水で洗浄し、水分を取り除き、手順3で準備した標準液が入ったビーカーに浸して校正を始めます。測定値が安定したらメーターの取扱説明書の説明に従って今の標準液の値が表示されるようにメーターを調整します。
5. 得られた結果からスロープ値を計算（高濃度－低濃度）します。標準液が 20 ～ 25 °C の場合、スロープは -54 ～ -60 mV になります。
6. 100 mL のサンプルと 1 mL の ISA をきれいな 150 mL ビーカーに注ぎ、溶液を十分に攪拌します。
7. 電極を蒸留水で洗浄し、水分を取り除き、サンプルに浸し測定を開始します。サンプルの濃度がメーターに表示されます。

注: 溶液と ISA の比が 100:1 であれば、上記以外の容量を使用することもできます。

mV 測定のパーターを使用した直接校正法

注: 詳細については、パーターの取扱説明書を参照してください。

1. パーターを mV モードに設定します。
2. 濃度が低い方の標準液 100 mL と 1 mL の ISA を 150 mL ビーカーに注ぎ、溶液が均一に混ざるよう十分に攪拌します。
3. 電極を蒸留水で洗淨し、水分をきれいな紙や布に吸わせて取り除き、手順2で準備した標準液が入ったビーカーに浸して校正を始めます。測定値が安定したら、標準液の濃度とそのmV値を記録します。
4. 次に濃度が高い方の標準液 100 mL と 1 mL の ISA を別の 150 mL ビーカーに注ぎ、溶液を十分に攪拌します。
5. 電極を蒸留水で洗淨し、水分を取り除き、手順4で準備した標準液が入ったビーカーに浸して校正を始めます。測定値が安定したら、標準液の濃度とそのmV 値を記録します。
6. 片対数グラフ用紙を使用して、線形軸 (縦) にmV値、対数軸 (横) に標準液の濃度を取り、校正曲線を作成します。
7. 100 mL のサンプルと 1 mL の ISA をきれいな 150 mL ビーカーに注ぎ、溶液を十分に攪拌します。
8. 電極を蒸留水で洗淨し、水分を取り除き、ビーカーに浸して測定を始めます。測定値が安定したら、mV 値を記録します。
9. 手順 6 で作成した校正曲線を使用して、未知のサンプル濃度を特定します。

注: 溶液と ISA の比が 100:1 であれば、上記以外の容量を使用することもできます。

少量向け直接校正法

perfectiON™ シアン化物イオン複合電極に採用された特殊な液絡部構造、Click & Clear™により、5 mL 程度の少量のサンプルでも直接校正法を応用すれば測定することができます。必要な溶液の容量が少ないことから、シアン化物イオン標準液および ISA といった試薬の使用量を減らすことができます。また、この電極は複合型で別に比較電極が必要ないため、現場での測定にも便利です。サンプルのシアン化物イオン濃度は 1 mg/L または 3.84×10^{-5} mol/L を超えている必要があります。校正は 2 点で十分ですが、3 点以上でもかまいません。次に説明する手順では、サンプルの量を 20 mLとしていますが、溶液の最終的な量は、電極の下部が十分に浸れば、これより少なくとも測定可能です。

校正のヒント

- 標準液濃度は、予測されるサンプル濃度範囲をカバーしている必要があります。
- 標準液またはサンプルと ISA の比を 100:1 に保ってください。
- 総イオン強度が 0.1 mol/L 以上の高イオン強度サンプルの場合は、サンプルと同様の組成と総イオン強度（ただしシアン化物イオンを除く）を持つ標準液を調製するか、既知量添加法を使用してサンプルを測定してください。
- 校正は、濃度の一番低い標準液から始め、順番に一番濃度の高い標準液にむかっておこないます。
- 校正に使用する標準液と測定に使用するサンプルの量は、同じになるようしてください。

少量向け直接校正法の準備

1. 「**電極の準備**」の節に記載の通りに電極を準備します。
2. 電極をメーターに接続します。
3. 標準液は、予測されるサンプルの濃度の範囲をカバーし、10倍の濃度差を持つ最低 2種類を準備します。標準液は、分析の目的に合わせて任意の濃度単位で準備できます。
標準液の調製方法については、「**段階希釈**」の節を参照してください。測定をおこなう際、すべての標準液は、サンプルと同じ温度になるようにしてください。温度による電極の性能に対する影響の詳細については、「**温度依存**」の節を参照してください。

イオンメーターを使用した少量向け直接校正法

注: 詳細については、メーターの取扱説明書を参照してください。

1. 濃度が低い方の標準液 20 mL と 0.2 mL の ISA を 50 mL ビーカーに注ぎ、溶液が均一に混ざるよう十分に攪拌します。
2. 電極を蒸留水で洗浄し、水分をきれいな紙や布に吸わせて取り除き、手順1で準備した標準液が入ったビーカーに浸して校正を始めます。測定値が安定したら、メーターの取扱説明書の説明に従って標準液の値が表示されるようにメーターを調整します。
3. 次に濃度が高い方の標準液 20 mL と 0.2 mL の ISA を別の 50 mL ビーカーに注ぎ、溶液を十分に攪拌します。
4. 電極を蒸留水で洗浄し、水分を取り除き、手順3で準備した標準液が入ったビーカーに浸して校正を始めます。測定値が安定したらメーターの取扱説明書の手順に従って今の標準液の値が表示されるようにメーターを調整します。
5. 得られた結果からスロープ値を計算（高濃度－低濃度）します。標準液が 20 ～ 25 °C の場合、スロープは -54 ～ -60 mV になります。
6. 20 mL のサンプルと 0.2 mL の ISA をきれいな 50 mL ビーカーに注ぎ、溶液を十分に攪拌します。
7. 電極を蒸留水で洗浄し、水分を取り除き、サンプルに浸し測定を開始します。サンプルの濃度がメーターに表示されます。

注: 溶液と ISA の比が 100:1 であれば、上記以外の容量を使用することもできます。

mV 測定のパーターを使用しておこなう少量向け直接校正法

注: パーターの使用パ法の詳細については、パーターの取扱説明書を参照してください。

1. パーターを mV モードに設定します。
2. 濃度が低い方の標準液 20 mL と 0.2 mL の ISA を 50 mL ビーカーに注ぎ、溶液が均一に混ざるよう十分に攪拌します。
3. 電極を蒸留水で洗浄し、水分をきれいな紙や布に吸わせて取り除き、手順 2 で準備した標準液が入ったビーカーに浸して校正を始めます。測定値が安定したら、標準液の濃度とその mV 値を記録します。
4. 次に濃度が高い方の標準液 20 mL と 0.2 mL の ISA を別の 50 mL ビーカーに注ぎ、溶液を十分に攪拌します。
5. 電極を蒸留水で洗浄し、水分を取り除き、手順 4 で準備した標準液が入ったビーカーに浸して校正を始めます。測定値が安定したら、標準液の濃度とその mV 値を記録します。
6. 片対数グラフ用紙を使用して、線形軸（縦）に mV 値、対数軸（横）に標準液の濃度を取り、校正曲線を作成します。
7. 20 mL のサンプルと 0.2 mL の ISA をきれいな 50 mL ビーカーに注ぎ、溶液を十分に攪拌します。
8. 電極を蒸留水で洗浄し、水分を取り除き、ビーカーに浸して測定を始めます。測定値が安定したら、mV 値を記録します。
9. 手順 6 で作成した校正曲線を使用して、未知のサンプル濃度を特定します。

注: 溶液と ISA の比が 100:1 であれば、上記以外の容量を使用することもできます。

低濃度校正法

ここで紹介する方法は、シアン化物イオン濃度が 0.5 mg/L (2×10^{-5} mol/L) 未満の溶液を測定する際に使用します。

シアン化物イオン濃度が低く、総イオン強度が高い (10^{-1} mol/L を超える) 溶液の場合は、サンプルと同様の組成と総イオン強度 (ただしシアン化物イオンを除く) を持つ標準液を調製して、同じ手順を実行します。これより低い濃度の測定を正確に行うに

は、perfectION™ comb Ag/S₂ 複合電極を BNC コネクタ (品番 51344700) または LEMO コネクタ (品番 51344800) を使用しておこなう指示薬測定法をお勧めします。

正確な結果を得るには、次の条件が満たされている必要があります:

- 予測されるサンプル濃度範囲をカバーした、少なくとも 3 種類の濃度の校正標準液を調製してください。
- 低濃度のシアン化物イオンの測定には、プラスチック器具を使用してください。
- 電極が安定するまで十分な時間をとってください。低濃度測定には、長い反応時間が必要です。
- すべての標準液およびサンプルは、一定の同じ速さで攪拌してください。

低濃度校正法の準備

1. 「電極の準備」の節に記載の通りに電極を準備します。
2. 電極をメーターに接続します。メーターを mV モードに設定します。
3. 10 mg/L のシアン化物イオン標準液または 10^{-3} mol/L のシアン化物イオン標準液を使用してください。10 mg/L の標準液を調製するには、ピペットで 1000 mg/L のシアン化物イオン標準液 1 mL を 100 mL 容量フラスコに注ぎます。マークの位置まで蒸留水で希釈し、溶液を十分に混ぜます。

低濃度校正と測定

1. 100 mL の蒸留水と 1 mL の ISA を 150 mL ビーカーに注ぎます。
2. 電極を蒸留水で洗浄し、水分をきれいな紙や布に吸わせて取り除き、ビーカーに浸します。溶液をしっかりと攪拌します。
3. 表 2 に示す順番に従って、10 mg/L または 10^{-3} mol/L のシアニ化物イオン標準液をビーカーに加えていきます。加えるごとに、安定した mV 値を記録します。
4. 片対数グラフ用紙を使用して、比例軸 (縦) に mV 値、対数軸 (横) に標準液の濃度を取り、校正曲線を作成します。校正曲線は、毎日新しい標準液を使用して作成してください。
5. 100 mL のサンプルと 1 mL の ISA をきれいな 150 mL ビーカーに注ぎます。電極を蒸留水で洗浄し、水分を取り除き、サンプルに浸します。
6. 溶液を十分に攪拌し、測定値が安定したら、その mV 値を記録します。
7. 低濃度の校正曲線を使用して、サンプル濃度を特定します。

表 2 – 低濃度校正法の校正曲線

100 mL の蒸留水および 1 mL の ISA に加える標準液の量

ステップ	ピペットサイズ	追加容量	濃度 (mg/L)
1	1 mL	0.1 mL	0.01
2	1 mL	0.4 mL	0.05
3	1 mL	0.8 mL	0.13
4	2 mL	2.0 mL	0.32

ステップ	ピペットサイズ	追加容量	濃度 (mol/L)
1	1 mL	0.1 mL	1.0×10^{-6}
2	1 mL	0.4 mL	5.0×10^{-6}
3	1 mL	1.0 mL	1.5×10^{-5}
4	2 mL	2.0 mL	3.4×10^{-5}

既知量添加法

既知量添加法は、校正曲線が必要ないため、電極の直線測定領域（シアン化物イオン濃度が 0.5 mg/L を超えている）のサンプルを測定する場合に便利です。また、この方法では、直接校正法の結果を確認したり、過剰な錯化剤が存在する場合での総イオン濃度を測定したりすることも可能です。標準液を加える前と後にサンプルの電位を測定します。

正確な結果を得るには、次の条件が満たされている必要があります：

- 添加後に、濃度が約 2 倍になるようにしてください。
- サンプル濃度は予想される結果の 3 倍以内でなければなりません。
- 錯化剤がまったく存在しない状態か、もしくは錯化剤が過剰に存在している状態でなければなりません。
- 非錯イオンと錯イオンの比が標準液の追加によって変化してはなりません。
- サンプルおよび標準液はすべて同じ温度にしてください。
- 2 回から複数回にわたって既知量添加を行う場合、最終的に添加する標準液の濃度は、サンプル濃度の 10 ~ 100 倍にする必要があります。
- 測定前に、サンプル 100 mL あたり 1 mL の ISA を加えてください。
- 加える標準液の容量は、サンプル容量の 10% を超えないようにしてください。超えてしまう場合は、あらかじめ標準液に ISA を 100:1 の割合で加えておいてください。**表 3** を参照

既知量添加法の準備

1. 「電極の準備」の節に記載の通りに電極を準備します。
2. 電極をメーターに接続します。
3. サンプルに加えるとサンプルのシアノ化物イオン濃度が 2 倍になる標準液を調製します。ガイドラインについては、表 3 を参照してください。
4. 「電極の機能チェック (スロープ)」の節の手順に従って、電極のスロープを特定します。
5. 電極を蒸留水で洗浄します。

表 3 – 既知量添加法のガイドライン

追加する容量	標準液の濃度
1 mL	サンプル濃度の 100 倍
5 mL	サンプル濃度の 20 倍
10 mL*	サンプル濃度の 10 倍

* 最も扱いやすい容量

既知量添加モード対応のメーターを使用する場合

注: メーターの使用方法の詳細については、メーターの取扱説明書を参照してください。

1. 既知量添加モードにメーターを設定します。
2. 100 mL のサンプルと 1 mL の ISA をビーカーに注ぎます。電極を蒸留水で洗浄し、サンプル溶液に浸し、十分に攪拌します。
3. 測定値が安定したら、必要に応じて、メーターの取扱説明書に従ってメーターを調整します。
4. ピペットで適切な容量の標準液をビーカーに加え、溶液を十分に攪拌します。
5. 測定値が安定したら、サンプル濃度を記録します。

mV測定のパラメータを使用した既知量添加法

1. パラメータを相対mVモードに設定します。相対mVモードを使用できない場合は、mVモードを使用します。
2. 100 mL のサンプルと 1 mL の ISA を 150 mL ビーカーに注ぎ、十分に攪拌します。
3. 電極を蒸留水で洗浄し、水分をきれいな紙や布に吸わせて取り除き、ビーカーに浸し測定を開始します。測定値が安定したら、実際の mV 値を記録します。
4. ピペットで適切な容量の標準液をビーカーに加え、溶液を十分に攪拌します。
5. 測定値が安定したら、mV 値を記録します。ここで得た測定値から手順3で得た測定値を差し引き、 ΔE を計算します。
6. 表 5 を使用して、電位変化 ΔE に対応する Q の値を特定します。元のサンプル濃度を特定するには、Q (濃度比) に、加えた標準液の濃度を掛けます:

$$C_{\text{サンプル}} = Q \cdot C_{\text{標準液}}$$

$C_{\text{標準液}}$ = 標準液の濃度

$C_{\text{サンプル}}$ = サンプルの濃度

Q = 表 5 から得られた濃度比の値

表の濃度比 (Q) の値は、10% の容量変化について計算されています。スロープおよび容量変化が異なる場合の Q の計算式は、次のとおりです

$$Q = (p \cdot r) / \{(1 + p) \cdot 10^{\Delta E/S} - 1\}$$

Q = 表 5 から得られた濃度比の値

$\Delta E = E_2 - E_1$ E_1 =測定電位1 E_2 =測定電位2

S = 電極のスロープ

p = 標準液の容量/サンプルおよび ISA の容量

r = サンプルおよび ISA の容量/サンプルの容量

Excel を使用した既知量添加法のサンプル測定結果の計算

標準液の添加でサンプルと標準液の割合が変化しても、既知量添加法の結果を計算できるように単純なスプレッドシートを設定することもできます。一般的なワークシートを表 4 に示します。表中の数値は例ですが、式およびその位置については、この表から変えないでください。

表 4 – Excel スプレッドシートを使用した既知量添加法の計算

A	B	C
1		値を入力
2	サンプルおよび ISA の容量 (mL)	101
3	加えた容量 (mL)	10
4	加えた溶液の濃度	10
5	サンプルの容量	100
6	初期 mV 測定値	-45.3
7	最終的な mV 測定値	-63.7
8	電極のスロープ	-59.2
9		
10		得られた値
11	ΔE (電位差)	=C7 - C6
12	溶液の容量比	=C3/C2
13	逆対数関数項	=10 [^] (C11/C8)
14	サンプルの容量比	=C2/C5
15	Q 項	=C12*C14/ (((1+C12)*C13)-1)
16	初期濃度の計算値	=C15*C4

表 5 – 10% の容量変化に対する Q 値
スロープ (列の頭) の単位は (mV) / (10倍の濃度変化)

ΔE	Q 濃度比			
	-57.2	-58.2	-59.2	-60.1
5.0	0.2917	0.2957	0.2996	0.3031
5.2	0.2827	0.2867	0.2906	0.2940
5.4	0.2742	0.2781	0.2820	0.2854
5.6	0.2662	0.2700	0.2738	0.2772
5.8	0.2585	0.2623	0.2660	0.2693
6.0	0.2512	0.2550	0.2586	0.2619
6.2	0.2443	0.2480	0.2516	0.2548
6.4	0.2377	0.2413	0.2449	0.2480
6.6	0.2314	0.2349	0.2384	0.2416
6.8	0.2253	0.2288	0.2323	0.2354
7.0	0.2196	0.2230	0.2264	0.2295
7.2	0.2140	0.2174	0.2208	0.2238
7.4	0.2087	0.2121	0.2154	0.2184
7.6	0.2037	0.2070	0.2102	0.2131
7.8	0.1988	0.2020	0.2052	0.2081
8.0	0.1941	0.1973	0.2005	0.2033
8.2	0.1896	0.1927	0.1959	0.1987
8.4	0.1852	0.1884	0.1914	0.1942
8.6	0.1811	0.1841	0.1872	0.1899
8.8	0.1770	0.1801	0.1831	0.1858
9.0	0.1732	0.1762	0.1791	0.1818
9.2	0.1694	0.1724	0.1753	0.1779
9.4	0.1658	0.1687	0.1716	0.1742
9.6	0.1623	0.1652	0.1680	0.1706
9.8	0.1590	0.1618	0.1646	0.1671
10.0	0.1557	0.1585	0.1613	0.1638
10.2	0.1525	0.1553	0.1580	0.1605
10.4	0.1495	0.1522	0.1549	0.1573
10.6	0.1465	0.1492	0.1519	0.1543
10.8	0.1437	0.1463	0.1490	0.1513
11.0	0.1409	0.1435	0.1461	0.1485
11.2	0.1382	0.1408	0.1434	0.1457
11.4	0.1356	0.1382	0.1407	0.1430
11.6	0.1331	0.1356	0.1381	0.1404
11.8	0.1306	0.1331	0.1356	0.1378
12.0	0.1282	0.1307	0.1331	0.1353
12.2	0.1259	0.1283	0.1308	0.1329
12.4	0.1236	0.1260	0.1284	0.1306
12.6	0.1214	0.1238	0.1262	0.1283
12.8	0.1193	0.1217	0.1240	0.1261
13.0	0.1172	0.1195	0.1219	0.1239
13.2	0.1152	0.1175	0.1198	0.1218
13.4	0.1132	0.1155	0.1178	0.1198
13.6	0.1113	0.1136	0.1158	0.1178
13.8	0.1094	0.1117	0.1139	0.1159

ΔE	Q 濃度比			
	-57.2	-58.2	-59.2	-60.1
14.0	0.1076	0.1098	0.1120	0.1140
14.2	0.1058	0.1080	0.1102	0.1121
14.4	0.1041	0.1063	0.1084	0.1103
14.6	0.1024	0.1045	0.1067	0.1066
14.8	0.1008	0.1029	0.1050	0.1069
15.0	0.0992	0.1012	0.1033	0.1052
15.5	0.0953	0.0973	0.0994	0.1012
16.0	0.0917	0.0936	0.0956	0.0974
16.5	0.0882	0.0902	0.0921	0.0938
17.0	0.0850	0.0869	0.0887	0.0904
17.5	0.0819	0.0837	0.0856	0.0872
18.0	0.0790	0.0808	0.0825	0.0841
18.5	0.0762	0.0779	0.0797	0.0813
19.0	0.0736	0.0753	0.0770	0.0785
19.5	0.0711	0.0727	0.0744	0.0759
20.0	0.0687	0.0703	0.0719	0.0734
20.5	0.0664	0.0680	0.0696	0.0710
21.0	0.0642	0.0658	0.0673	0.0687
21.5	0.0621	0.0637	0.0652	0.0666
22.0	0.0602	0.0617	0.0631	0.0645
22.5	0.0583	0.0597	0.0612	0.0625
23.0	0.0564	0.0579	0.0593	0.0606
23.5	0.0547	0.0561	0.0575	0.0588
24.0	0.0530	0.0544	0.0558	0.0570
24.5	0.0514	0.0528	0.0541	0.0553
25.0	0.0499	0.0512	0.0525	0.0537
25.5	0.0484	0.0497	0.0510	0.0522
26.0	0.0470	0.0483	0.0495	0.0507
26.5	0.0456	0.0469	0.0481	0.0492
27.0	0.0443	0.0455	0.0468	0.0479
27.5	0.0431	0.0443	0.0455	0.0465
28.0	0.0419	0.0430	0.0442	0.0452
28.5	0.0407	0.0418	0.0430	0.0440
29.0	0.0395	0.0407	0.0418	0.0428
29.5	0.0385	0.0396	0.0407	0.0417
30.0	0.0374	0.0385	0.0396	0.0406
30.5	0.0364	0.0375	0.0385	0.0395
31.0	0.0354	0.0365	0.0375	0.0384
31.5	0.0345	0.0355	0.0365	0.0374
32.0	0.0335	0.0345	0.0356	0.0365
32.5	0.0327	0.0336	0.0346	0.0355
33.0	0.0318	0.0328	0.0337	0.0346
33.5	0.0310	0.0319	0.0329	0.0337
34.0	0.0302	0.0311	0.0320	0.0329
34.5	0.0294	0.0303	0.0312	0.0321
35.0	0.0286	0.0295	0.0305	0.0313
35.5	0.0279	0.0288	0.0297	0.0305
36.0	0.0272	0.0281	0.0290	0.0298
36.5	0.0265	0.0274	0.0282	0.0290
37.0	0.0258	0.0267	0.0275	0.0283

ΔE	Q 濃度比			
	-57.2	-58.2	-59.2	-60.1
37.5	0.0252	0.0260	0.0269	0.0276
38.0	0.0246	0.0254	0.0262	0.0270
38.5	0.0240	0.0248	0.0256	0.0263
39.0	0.0234	0.0242	0.0250	0.0257
39.5	0.0228	0.0236	0.0244	0.0251
40.0	0.0223	0.0230	0.0238	0.0245
40.5	0.0217	0.0225	0.0232	0.0239
41.0	0.0212	0.0219	0.0227	0.0234
41.5	0.0207	0.0214	0.0221	0.0228
42.0	0.0202	0.0209	0.0216	0.0223
42.5	0.0197	0.0204	0.0211	0.0218
43.0	0.0192	0.0199	0.0206	0.0213
43.5	0.0188	0.0195	0.0202	0.0208
44.0	0.0183	0.0190	0.0197	0.0203
44.5	0.0179	0.0186	0.0192	0.0198
45.0	0.0175	0.0181	0.0188	0.0194
45.5	0.0171	0.0177	0.0184	0.0190
46.0	0.0167	0.0173	0.0179	0.0185
46.5	0.0163	0.0169	0.0175	0.0181
47.0	0.0159	0.0165	0.0171	0.0177
47.5	0.0156	0.0162	0.0168	0.0173
48.0	0.0152	0.0158	0.0164	0.0169
48.5	0.0148	0.0154	0.0160	0.0166
49.0	0.0145	0.0151	0.0157	0.0162
49.5	0.0142	0.0147	0.0153	0.0158
50.0	0.0139	0.0144	0.0150	0.0155
50.5	0.0135	0.0141	0.0146	0.0151
51.0	0.0132	0.0138	0.0143	0.0148
51.5	0.0129	0.0135	0.0140	0.0145
52.0	0.0126	0.0132	0.0137	0.0142
52.5	0.0124	0.0129	0.0134	0.0139
53.0	0.0121	0.0126	0.0131	0.0136
53.5	0.0118	0.0123	0.0128	0.0133
54.0	0.0116	0.0120	0.0125	0.0130
54.5	0.0113	0.0118	0.0123	0.0127
55.0	0.0110	0.0115	0.0120	0.0125
55.5	0.0108	0.0113	0.0118	0.0122
56.0	0.0106	0.0110	0.0115	0.0119
56.5	0.0103	0.0108	0.0113	0.0117
57.0	0.0101	0.0106	0.0110	0.0114
57.5	0.0099	0.0103	0.0108	0.0112
58.0	0.0097	0.0101	0.0105	0.0110
58.5	0.0095	0.0099	0.0103	0.0107
59.0	0.0093	0.0097	0.0101	0.0105
59.5	0.0091	0.0095	0.0099	0.0103
60.0	0.0089	0.0093	0.0097	0.0101

5. 電極の特性

電極の反応

片対数グラフ用紙の比例軸（縦）にmV値、対数軸（横）に標準液の濃度を取った校正曲線では、電極は10倍の濃度変化につき約 -54 ~ -60 mV のスロープの直線を描きます。

電極の反応（測定される電位の値が99%安定するまで）に要する時間は、高濃度溶液での数秒から検知限界付近での数分まで様々です。

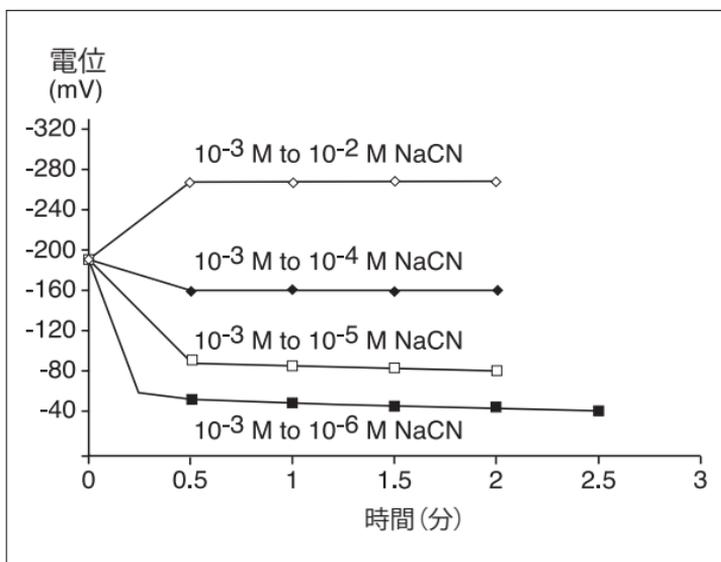


図 3 – 典型的な電極の反応

再現性

再現性は、温度変化、ドリフト、ノイズなどの要因による影響を受けます。電極のスペック測定範囲内では、濃度による再現性への影響はありません。1 時間ごとに校正を行った場合、± 2 % の直接校正測定法による値の再現性が得られます。

電極の寿命

検知部（メンブラン）はシアン化物イオンによって侵食されるため、高濃度のシアン化物イオンにさらされると電極の寿命は短くなります。 10^{-3} mol/L を超える濃度での測定は、必ず断続的に行い、連続測定はしないでください。

温度依存

電極電位は温度変化の影響を受けるため、サンプルと標準液の温度差は ± 1 °C 以内になるようにしてください。濃度が 10^{-3} mol/L の場合、温度差 1°C ごとに 2% を超える誤差が生じます。比較電極の絶対電位は、溶解度平衡が温度に依存するため、温度変化に伴って変化します。電極のスロープもネルンストの式の S (スロープ、傾き; 35 ページ参照) で示されているように温度と共に変化します。表 6 ではそれぞれの温度におけるスロープの理論上の値を示しています。温度が変化した場合は、電極を再校正しなければなりません。

電極は、0 ~ 80 °C の間で温度平衡に達していれば使用できます。室温と大幅に異なる温度で使用する場合は、校正標準液とサンプルが同じ温度になるまで測定しないでください。80 °C を超える場合は、電極を時々休ませ、測定し続けないようにしてください。

表 6 – 理論的スロープと温度の値

温度 (°C)	スロープ (mV)
0	-54.2
10	-56.2
20	-58.2
25	-59.2
30	-60.1
40	-62.1
50	-64.1

干渉物質

表 7 に示すイオンが高濃度で存在すると、検知部（メンブラン）表面で不溶性塩類を形成して、電極が正常に機能しなくなる可能性があります。

また、溶液に強度の還元剤を使用すると、表面に金属の層が形成されるおそれがあります。検知部表面が汚染された場合は、メンブランを研磨して機能を回復させてください。

表 7 に、一般的な干渉イオンの最大許容濃度を、干渉イオンのシアン化物イオンに対するモル濃度の比で示してあります。この比を超えた場合、測定値に誤差が生じます。比が表の値より低ければ、測定精度および電極のメンブラン（膜）表面のどちらにも影響ありません。

表 7 – シアン化物イオン電極の干渉物質

干渉物質	最大濃度比 (mol/L)
Cl ⁻	10 ⁶
I ⁻	0.1
Br ⁻	5 x 10 ³
S ²⁻	存在してはならない

例

シアン化物イオン濃度が 10⁻⁴ mol/L のサンプルで許容されるヨウ化物イオンの最高濃度を求めます。

表 7 より、最大比は次のとおりになります:

$$[I^-] / [CN^-] = 0.1.$$

$$[I^-] = 0.1 \cdot [CN^-] = 0.1 \cdot 10^{-4} = 10^{-5} \text{ mol/L}$$
 の最高ヨウ化物イオン濃度

検知限界

電極が反応するシアン化物イオンの濃度は、 $8 \times 10^{-6} \sim 10^{-2}$ mol/L です。しかし、常にシアン化物イオンは検知部を侵食しており、劣化します。特に、 10^{-3} mol/L を超える濃度での測定は、必ず長時間測定し続けないようにしてください。

検知限界の下限は、イオン交換体自身が持つわずかな水溶性によって生じる理論的反応からのずれによって決まります。低濃度では、電極はサンプル中のシアン化物と同様に、検知部から溶解したイオンにも反応するため、検知部から溶解したイオンへの反応が原因となり、理論的な直線反応と実際の反応曲線にずれが生じます。

低濃度では、シアン化物イオンが失われないように注意してください。プラスチック器具を使用し、ピーカーをパラフィルムで覆ってください。安定した最善の結果を得るために、測定を始める前に十分に時間を取るようにしてください。

錯体形成

電極はシアン化物イオンに対する選択性が高く、遊離イオンだけでなく、種類によっては金属イオンと形成した弱い錯体に含まれるシアン化物イオンも検知することができます。この錯体に関する電極の反応は、金属とシアン化物の錯体の安定度によって決まります。そのため、亜鉛やカドミウムの錯体の場合、シアン化物イオン濃度が $10^{-2} \sim 10^{-6}$ mol/L に希釈されていれば、溶液中の亜鉛またはカドミウムの量に関係なく、存在するシアン化物イオンの濃度が測定できます。銅、銀、金など、より強い錯体を形成する金属の溶液の場合は、遊離したシアン化物のみが検知されます。

銅やニッケルなどの多くの金属イオンは、シアン化物イオンと強い錯体を形成します。これらの錯体は、EDTA で分離することができます。

1. シアン化物イオン濃度が 10 mg/L (約 10^{-3} mol/L) 未満のサンプルの場合、十分な酢酸を加えてサンプルを pH 4 にし、次に Na_4EDTA を 0.02 mol/L の濃度 (サンプル 100 mL あたり 0.76 グラムの Na_4EDTA) まで加えます。これより高濃度のサンプルは、希釈してから同じ手順に従います。
2. 錯体の分離に掛かる時間を節約するために、ドラフトチャンバ内で溶液を 5 分間約 50°C に温めます。そして、溶液を室温まで冷却します。
3. ISA を加えて pH を 13 に調節します。金属の EDTA 錯体がゆっくり分離し、シアン化物イオンが測定をおこなうのに十分な時間は遊離した状態になるため、この間に濃度測定を行うことができます。

測定の理論

シアン化物イオン電極は、検知部が電極ステムに直接接続されています。シアン化物イオンを含む溶液に検知部が接触すると、電極電位が検知膜をはさんで発生します。この電位は溶液中の遊離シアン化物イオンの濃度によって異なり、デジタル pH/mV メーターまたは イオンメーターで一定に設定されている比較電極の電位に対して測定されます。溶液中のシアン化物イオンの濃度に対応する測定電位は、ネルンストの式で表されます。

$$E = E_0 + S \cdot \log (A)$$

E = 測定電位

E₀ = 標準電位 (一定)

A = 溶液中のシアン化物イオンの活量

S = 電極のスロープ (濃度が10倍変化することにより約 -57 mV)

S = (2.3 R T) / nF

R および F は定数、T = 温度 (K)、

n = イオン電荷

A は、溶液中の遊離シアン化物イオンの活量、すなわち「有効濃度」です。シアン化物イオンの活量は、遊離シアン化物イオン濃度 C_i と活量係数 γ の積という関係になっています。

$$A = \gamma \cdot C_i$$

イオン活量係数は変化し、総イオン強度に大きく左右されます。溶液のイオン強度は、溶液中に存在するすべてのイオンによって決まり、個々のイオンの濃度とその電荷の 2 乗を掛け合わせ、これらの値をすべて合計して 2 で割ることによって求められます。

$$\text{イオン強度} = 1/2 \sum (C_i Z_i^2)$$

C_i = イオン i の濃度

Z_i = イオン i の電荷

∑ は溶液中の全種類のイオンの合計を表します。

シアン化物イオン以外の総イオン強度が高く、検知するイオンすなわちシアン化物イオン濃度に対して変化しない場合は、活量係数は一定で、活量は濃度に直接比例します。シアン化物イオン濃度の変化にかかわらず、シアン化物イオン以外のイオン強度を高くし一定にするために、すべてのシアン化物イオン標準液およびサンプルにイオン強度調整剤 (ISA) を加えます。シアン化物イオンの場合は、ISA として 10 mol/L の NaOH を使用することをお勧めします。しかし、シアン化物イオン電極の反応に干渉するイオンを含んでいなければ、その他の溶液を使用することもできます。

サンプルのイオン強度が高い (0.1 mol/L を超える) 場合は、サンプルと同様の組成とイオン強度 (シアン化物イオンを除く) を持つ標準液を調製してください。

比較電極の条件も考慮する必要があります。電極を溶液につけると、2種類の組成の異なる溶液 (比較電解液とサンプル・標準液) が接触するため電位差が発生します。その電位は、2種類の溶液中のイオンの相互拡散によって生じるもので、拡散電位と呼ばれています。これは、イオンの拡散の速度が種類によって異なるため、電荷の拡散が溶液界面で不均等になるのが原因です。したがって、測定を行う際は、この拡散電位が電極を標準液に浸したときとサンプルに浸したときで同じでなければなりません。さもなければ、拡散電位の違いが、測定している特定イオンすなわち鉛イオンの測定電位の誤差として現れます。

測定時に注意しなければならないものには、比較電解液の組成があります。とくに、電解液中の陽イオンと陰イオンができるだけ同じ速さでサンプルに拡散するものを選びます。それにより、正電荷と負電荷の移動による拡散電位の発生が最小限に抑えられるためです。perfectION™ 用比較電解液は、比較電極に求められる条件を満たすよう特別に調製されています。

6. トラブルシューティング

下記の順番に従って問題を特定してください。円滑にトラブルシューティングを行うために、測定用機器と工程の確認は、メーター、電極、サンプル、および測定方法の4つの部分に分けられています。

メーター/滴定装置

メーター/滴定装置は、測定エラーの原因として最も簡単に判別できる部分です。メーター/滴定装置の取扱説明書の指示に従ってください。

電極

1. 電極を蒸留水で十分に洗浄します。
2. 「**電極の機能チェック (スロープ)**」の節の手順に従って、電極の性能を確認します。
3. 電極が本来のスロープで反応しない場合は、「**測定のヒント**」の節を参照してください。「**電極の保管とメンテナンス**」の節に記載の通りに、電極を十分に洗浄します。電極内の溶液を排出し、新しい電解液で満たします。
4. 「**電極の機能チェック (スロープ)**」の節の手順を繰り返します。
5. ここで電極が正常に正しいスロープで反応しても、測定時の問題が解決されない場合は、サンプルに干渉物質または錯化剤が含まれているか、測定方法の選定が不適切である可能性があります。
6. 不具合のある電極として交換する前に、この取扱説明書を見直し、電極を十分に洗浄してください。電極を正しく準備し、適切な電解液、ISA、および標準液を使用し、サンプルに合った正しい測定方法を選定して、「**トラブルシューティング チェックリスト**」の節を確認してください。

サンプル/アプリケーション

測定結果は、標準液の質によって大きく左右されます。問題が発生した場合は、必ず新しい標準液を調製してください。こうすることで、何時間もかけて不必要なトラブルシューティングを行わずに済む場合があります。標準液が原因となる理由として、汚染された標準液、不正確な希釈、質の悪い蒸留水、濃度の計算間違いなどが考えられます。

標準液を調製する最善の方法は段階希釈です。「**段階希釈**」の節を参照してください。電極およびメーターが標準液では機能しても実際のサンプルで機能しないことがあります。このような場合は、サンプルの組成（干渉物質の存在とそれによる測定への影響）、または温度依存による影響がないか確認してください。「**サンプルの条件**」、「**温度依存**」、「**干渉物質**」、および「**pH 依存**」の節を参照してください。

測定方法

問題が解決されない場合は、測定方法を見直してください。校正および測定の見直し、適切な方法を選定しているか確認してください。また、測定するシアン化物イオンの濃度が電極の検知できる測定範囲内にあることを確認してください。

測定方法が実際のサンプルの条件に適しているか確認してください。

直接測定法が必ずしも最善の方法とは限りません。大量の錯化剤が存在する場合は、既知量添加法が最善です。低濃度のサンプルを測定する場合は、「**低濃度校正法**」の節の手順に従ってください。

トラブルシューティング チェックリスト

- 比較電極電解液が十分でない - 電極の注入口まで新しい電解液で満たしてください。詳細については、「電極の準備」の節を参照してください。
- 間違った比較電解液を使用している - 「電極の準備」の節を参照して、正しい比較電解液が使用されていることを確認してください。
- 電極の液絡部が乾いている - 電極キャップを押し下げて、電極から電解液数滴を流出させてください。
- 電極が詰まっているか汚れている - 「電極の保管とメンテナンス」の節の洗浄の手順を参照してください。
- メンブランが汚れているか傷ついている - 「電極の保管とメンテナンス」の節の洗浄の手順を参照してください。
- 標準液が汚染されているか、正しく調製されていない - 新しい標準液を調製してください。「測定のヒント」および「測定分析法」の節を参照してください。
- ISA が使用されていないか、間違った ISA を使用している - ISA はすべての標準液およびサンプルに加える必要があります。ISA については、「必要な器具・試薬」の節を参照してください。
- サンプルと標準液の温度が異なる - すべてを同じ温度にしてください。
- メンブランに気泡が付着している - 電極を溶液に再度浸して気泡を取り除いてください。
- 電極がメーター/滴定装置に正しく接続されていない - 電極をメーター/滴定装置に接続しているケーブルを抜き、接続しなおしてください。
- メーター/滴定装置またはスターラーが正しく接地されていない - メーター/滴定装置およびスターラーが正しく接地されているか確認してください。
- 静電気が存在する - 洗剤で湿らせた布でメーター/滴定装置のプラスチック部品を拭いてください。
- メーター/滴定装置に不具合がある - メーター/滴定装置の性能を確認してください。メーター/滴定装置の取扱説明書を参照してください。

7. 注文情報

品名	品番
シアン化物イオン複合電極 (perfectION™ comb CN ⁻ 用 BNC コネクタ付き)	51344709
シアン化物イオン複合電極 (perfectION™ comb CN ⁻ 用 Lemo コネクタ付き)	51344809
比較電解液 B:	51344751
シアン化物イオン標準液 1000 mg/L:	51344773

8. 電極の仕様

メンブラン (膜) の種類

固体

濃度範囲

8×10^{-6} mol/L \sim 10^{-2} mol/L (0.2 mg/L \sim 260 mg/L)

pH 範囲

0 \sim 14

(pH 10 \sim 14 のサンプルで使用することを強く推奨)

温度範囲

0 \sim 80 °C

電極抵抗

30 M Ω 未満

再現性

\pm 2%

サンプルの最少量

50 mL ビーカーに 5 mL

寸法

シャフト長: 110 mm

シャフト径: 13 mm

キャップ直径: 16 mm

ケーブル長: 1.2 m

* 仕様は予告なく変更されることがあります。

www.mt.com/jp

For more information

メトラー・トレド株式会社 科学機器営業本部

東京 TEL:03-5815-5515

FAX:03-5815-5525

大阪 TEL:06-6266-1187

FAX:06-6266-1379

E-mail:sales.admin.jp@mt.com

東京本社 〒110-0008 東京都台東区池之端2-9-7 池之端日殖ビル6F

大阪支社 〒541-0053 大阪市中央区本町2-1-6 堺筋本町センタービル15F

©02/2011 Mettler-Toledo AG

Printed in Switzerland 1001/2.12

ME-51710845