

perfectION™

Comb F 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. 電極および測定の準備	4
電極の準備	4
電極の機能チェック(スロープ)	6
サンプルの条件	7
測定のヒント	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	14
直接校正法	16
低濃度校正法	20
既知量添加法	22
滴定法	28
酸性溶液中のフッ化物	30
アルカリ性溶液中のフッ化物	32
5. 電極の特性	34
電極の反応	34
再現性	35
検知限界	35
温度依存	36
干渉物質	37
pH 依存	38
錯体形成	39
測定の理論	39
6. トラブルシューティング	42
トラブルシューティング チェックリスト	44
7. 注文情報	45
8. 電極の仕様	47

1. はじめに

この取扱説明書には、フッ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。フッ化物電極を使えば、水溶液中の遊離フッ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 F 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™ 比較液絡部構造により、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 F は、イオンメーター用BNC コネクタ (品番 51344715) およびメトラー・トレド滴定装置用Lemo コネクタ (品番 51344815) 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・トレード製測定機器、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 F 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
フッ化物イオン分析には、プラスチック器具を使用することを強くお勧めします。
5. 蒸留水または脱イオン水
6. 比較電解液 A (品番 51344750)
7. フッ化物イオン標準液 1000 mg/L (品番 51344775)
8. 総イオン強度調整剤 (TISAB)
サンプルおよび標準液のイオン強度を一定にし、フッ化物イオンの錯体を分解し、さらに溶液の pH を調整します。

品番	説明
51344765	TISAB II (CDTA 含有、3.8 L ボトル入り)
51344766	TISAB III (濃縮 CDTA 含有、475 mL ボトル入り)

注: TISAB III と TISAB II の化学式は同じです。
TISAB III は TISAB II が濃縮されたものであるため、この試薬とサンプルまたは標準液との混合比は異なります。

低濃度 TISAB

低濃度 TISAB には、錯化剤が含まれていません。TISAB II や TISAB III より含有化学物質の種類が少なく、イオン強度の低い調整剤です。干渉物質を含んでいないサンプルでの低濃度測定において、電極の性能を高めます。低濃度 TISAB は、フッ化物イオン濃度が 0.4 mg/L (2×10^{-5} mol/L) 未満で、鉄イオンやアルミニウムイオンなどのフッ化物イオンの錯化剤となる物質を含まないサンプルを測定する場合に使用します。

低濃度 TISAB の調製方法：500 mL の蒸留水を 1 L ビーカーに注ぎます。57 mL の氷酢酸と 58 グラムの試薬グレードの塩化ナトリウムをビーカーに加ええます。ビーカーを水槽に入れて冷却します。校正済みの pH 電極を溶液に浸し、pH が 5.0 ~ 5.5 になるまで 5 mol/L の NaOH をゆっくり加えます。溶液を室温まで冷却します。

溶液を 1 L の容量フラスコに注ぎ、フラスコのマークの位置まで蒸留水で希釈します。緩衝液中のフッ化物イオン濃度を低く保つために、どの試薬もできる限り純粋なものを使用してください。

TISAB IV

TISAB IV は、1 mg/L のフッ化物イオンの存在下で 100 mg/L を超える鉄イオンまたはアルミニウムイオンとの錯体を形成します。200 mg/L の鉄イオンまたはアルミニウムイオンが存在する場合、1 mg/L のフッ化物イオンの測定において 5% の誤差が生じます。

TISAB IV の調製方法：500 mL の蒸留水を 1 L の容量フラスコに注ぎます。84 mL の濃縮 HCl (36 ~ 38 %)、242 グラムの TRIS (ヒドロキシメチル) アミノメタン、および 230 グラムの酒石酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) をフラスコに加ええます。溶けるまで攪拌し、溶液を室温まで冷却します。フラスコのマークの位置まで蒸留水を加えて希釈します。

TISAB II の場合と同じ手順に従い、同容量の TISAB IV をサンプルまたは標準液に混ぜてから測定します。

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 A 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。

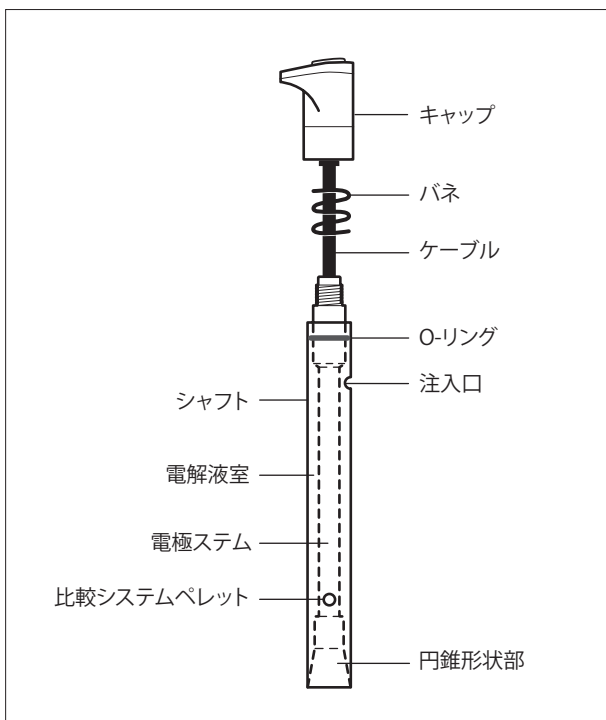


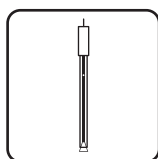
図 1 – perfectION™ comb F 複合電極

電極の機能チェック (スロープ)

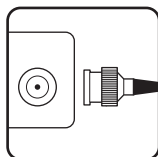
多くのイオンメーターを使ってできる一般的な電極の機能チェックの手順について説明します。

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。

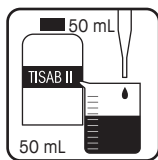
1. 電極が乾燥した状態で保管されていた場合は、「電極の準備」の節に従って電極を準備します。



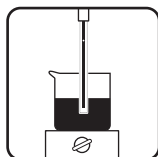
2. 電極を mV モードに対応するメーターに接続します。メーターを mV モードに設定します。



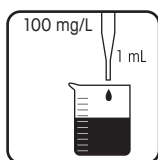
3. 50 mL の蒸留水と 50 mL の TISAB II を 150 mL ビーカーに注ぎます。溶液を十分に攪拌します。
TISAB III を使用する場合は、90 mL の蒸留水と 10 mL の TISAB III を 150 mL ビーカーに注ぎ、十分に攪拌します。



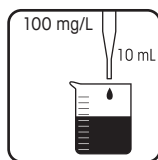
4. 電極を蒸留水で洗浄し、手順 3 で調製した溶液に浸します。



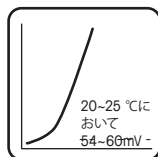
5. 0.1 mol/L のフッ化ナトリウムまたは 100 mg/L のフッ化物イオン標準液を用意します。ピペットで 1 mL の標準液をビーカーに加え、溶液を十分に攪拌します。測定値が安定したら、電位 (mV) を記録します。



-
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。電位の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

フッ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。

溶液の温度は 100 °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。

測定する際は、測定前にすべてのサンプルおよび標準液に TISAB を加えてください。

測定のヒント

フッ化物イオン濃度は、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することができます。

表 1 – フッ化物イオン濃度単位の換算係数

モル/リットル (mol/L)	濃度 mg/L
1.0	19000
10^{-1}	1900
10^{-2}	190
10^{-3}	19
10^{-4}	1.9

- TISAB II または TISAB III を選択し、溶液に対する TISAB の希釈率が一定になるように、すべてのサンプルおよび標準液に加えてください。TISAB II は、標準液またはサンプル 50 mL あたり 50 mL 加えます。TISAB III は、標準液またはサンプル 90 mL あたり 10 mL 加えます。
- 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。
- 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。
- 正確に測定できるよう、標準液とサンプルはすべて同じ温度にしてください。
- 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。
- 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、電極の再校正を行ってください。

- 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（フッ化物イオンを除く）を持つよう準備してください。
- 強酸性または強塩基性の溶液は、TISAB を加える前に pH を 5 ～ 6 に調整してください。
- 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。再び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、電極をフッ化物イオンの入った 4 mol/L の塩化カリウム溶液に浸して保管してください。保管用溶液のフッ化物イオン濃度は、最も濃度が低いフッ化物イオンの校正標準液に近い濃度にしてください。

保管液に TISAB 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。

フッ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、低いスロープ値、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 秒間回転させます。
6. 電極を蒸留水で洗浄し、1 mg/L または 10^{-4} mol/L のフッ化物イオン標準液に 10 分間浸します。

フッ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。
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。

フッ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. 清潔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最も簡単な方法です。段階希釈では、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が必要な場合は、以下の公式を使用すると簡単に用意することができます。

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

- 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、1 mg/L のフッ化物イオン標準液 100 mL を 100 mg/L のフッ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 = 100 mg/L のフッ化物イオン
 V_1 = 未知
 C_2 = 1 mg/L のフッ化物イオン
 V_2 = 100 mL
 $100 \text{ mg/L} \cdot V_1 = 1 \text{ mg/L} \cdot 100 \text{ mL}$
 $V_1 = (1 \text{ mg/L} \cdot 100 \text{ mL}) / 100 \text{ mg/L} = 1 \text{ mL}$

1 mg/L のフッ化物イオン標準液を調製するには、ピペットで 100 mg/L のフッ化物イオン標準液 1 mL を 100 mL 容量フラスコに注ぎます。マークの位置まで脱イオン水で希釈し、よく混ぜます。

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(フッ化物イオンを除く)が同様になるように、すべての溶液に TISAB を加えます。

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フッ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して測定できます。

- **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。
- **既知量削減法**は、簡易的におこなう滴定として有効です。また、安定した標準液が存在しない場合の測定にも役立ちます。ただし、標準液とサンプルの化学量比が分かっている必要があります。既知量削減法では、測定対象イオンを検知する電極を使用します。標準液には、サンプルと完全に既知の化学量比で反応する種の、安定した試薬を用意することが必要です。

- **サンプル添加法**は、可溶性の固体サンプル、粘性の高いサンプル、少量のサンプルまたは非常に高濃度のサンプルを測定するためによく使用されます。また、複雑なサンプルの組成の影響を軽減したり、またはサンプルの温度変化の影響を軽減したりするためにも使用します。

この方法は、低濃度のサンプルの測定には適していませんが、錯化剤が存在していても総濃度の測定が可能です。測定対象のイオンを含む標準液に電極を浸し、サンプルの一定量を標準液に加えます。サンプル添加前と添加後の電位の変化から、サンプルの濃度を特定します。

- **サンプル削減法**は、測定に直接使用できる電極が存在しないイオンの測定に使用します。電極で検知可能で濃度を知りたいイオンと反応するイオンを含む溶液に、電極を浸します。サンプルが少量の場合、安定した標準液の調製が困難なサンプルである場合、粘性が高いか非常に高濃度のサンプルを測定する場合に役立ちます。この方法は、濃度の低いサンプルには適しません。また、この方法を利用する場合、標準液とサンプルの反応時の化学量比が明らかでなければなりません。

- **滴定**は、測定の対象となっているイオン、すなわちフッ化物イオンと反応する滴定剤をサンプル溶液に加えていくことによりフッ化物イオンの濃度を測定する定量分析法です。検知電極を使用すれば、滴定の終点を判断することができます。特にイオン選択電極は、サンプルの色や濁度の影響を受けないため、終点検知の道具として有用です。滴定の精度は、直接校正法の約10倍です。

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、メーターに校正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。

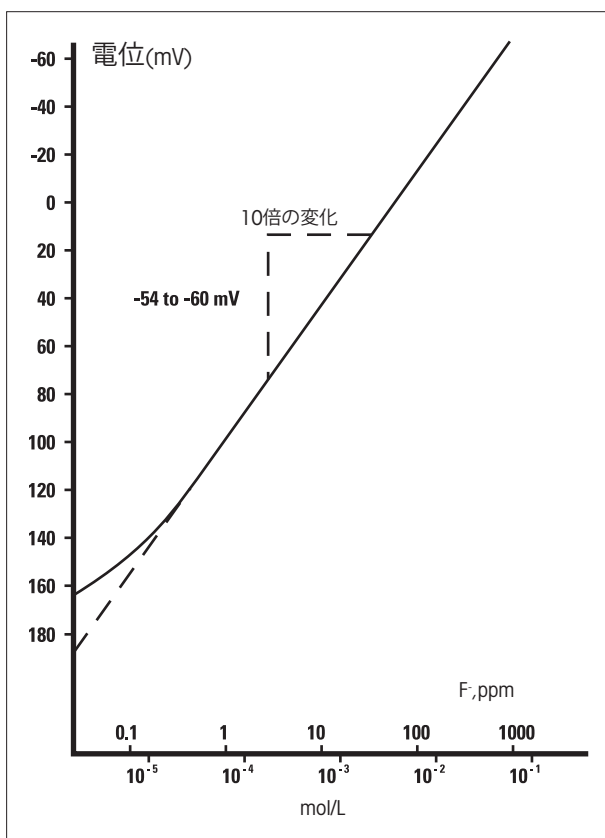


図 2 – 典型的な直接校正曲線

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。

標準液もしくはサンプルの TISAB II に対する希釈率を一定に保つために、サンプル 50 mL あたり 50 mL の TISAB II を加えてください。

イオンメーターを使用した直接校正法

注: メーターの使用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. 濃度が低い方の標準液 50 mL と 50 mL の TISAB II 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。
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 50 mL と 50 mL の TISAB II 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. 50 mL のサンプルと 50 mL の TISAB II 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: TISAB III を使用する場合は、手順1、3、および 6 で 5 mL の TISAB III を 50 mL の標準液 またはサンプルに加えます。

mV 測定のパーターを使用した直接校正法

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 50 mL と 50 mL の TISAB II 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 50 mL と 50 mL の TISAB II 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. 50 mL のサンプルと 50 mL の TISAB II を、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: TISAB III を使用する場合は、手順2、4、および 7 で 5 mL の TISAB III を 50 mL の標準液またはサンプルに加えます。

低濃度校正法

ここで紹介する方法は、フッ化物イオンと錯体を形成する錯化剤を含まず、フッ化物イオン濃度が 2×10^{-5} mol/L (0.38 mg/L) 未満でイオン強度の低い溶液の測定に使用します。フッ化物イオン濃度が低く、総イオン強度が高い溶液の場合は、サンプルと同様の組成と総イオン強度（ただしフッ化物イオンを除く）を持つ標準液を調製して、同じ手順を実行します。正確に測定するには、次の条件が満たされている必要があります。

- 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。
- 標準液およびサンプルには、必ず低濃度 TISAB（下記参照）を使用してください。

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. 低濃度 TISAB を調製します。手順については、「必要な器具・試薬」の節を参照してください。低濃度 TISAB は低濃度測定の場合以外使用しないでください。
4. 100 mL の標準液を調製します。1000 mg/L のフッ化物イオン標準液を 10 mg/L に希釈します。
5. 100 mL の低濃度 TISAB と 100 mL の標準液をビーカーに注ぎます。

注: 低濃度 TISAB は、錯化剤を含まず、TISAB II や TISAB III より含有化学物質の少ない、イオン強度の低い調整剤です。干渉イオンを含んでいないサンプルの低濃度測定において、電極の検知機能を向上させます。低濃度 TISAB は、フッ化物イオン濃度が 0.4 mg/L (2×10^{-5} mol/L) 未満で、鉄イオンやアルミニウムイオンなどのフッ化物イオンの錯化剤を含まないサンプルを測定する場合に使用します。

低濃度校正と測定

1. 50 mL の脱イオン水と 50 mL の低濃度 TISAB を 150 mL ビーカーに注ぎます。
2. 電極を脱イオン水で洗浄し、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、低濃度TISAB入りの10 mg/L または 10^{-3} mol/L のフッ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. 片対数グラフ用紙に、比例軸（縦）にmV値、対数軸（横）に標準液の濃度をとり、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. 50 mL のサンプルと 50 mL の低濃度 TISAB をきれいな 150 mL ビーカーに注ぎます。電極を脱イオン水で洗浄し、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ます。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 - 低濃度測定 of 校正曲線

50 mL の脱イオン水および 50 mL の低濃度 TISAB に加える低濃度 TISAB 入り標準液の量

手順	ピペット サイズ	添加容量	mg/L	mol/L
1	1 mL	0.1 mL	0.01	1×10^{-6}
2	1 mL	0.1 mL	0.02	2×10^{-6}
3	1 mL	0.2 mL	0.04	4×10^{-6}
4	1 mL	0.2 mL	0.06	6×10^{-6}
5	1 mL	0.4 mL	0.10	1×10^{-5}
6	2 mL	2.0 mL	0.29	2.9×10^{-5}
7	2 mL	2.0 mL	0.48	4.8×10^{-5}

既知量添加法

既知量添加法は、校正曲線を必要としない便利な方法です。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。

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フッ化物イオン濃度が 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した既知量添加法

1. 既知量添加モードで測定するようにメーターを設定します。メーターの使用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。
2. 50 mL のサンプルと 50 mL の TISAB II または 5 mL の TISAB III をビーカーに注ぎます。電極を脱イオン水で洗浄し、サンプル溶液に浸し、溶液を十分に攪拌します。
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測定のパーターを使用した既知量添加法

1. パーターを相対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. 50 mL のサンプルと 50 mL の TISAB II または 5 mL の TISAB III を 150 mL ビーカーに注ぎ、十分に攪拌します。
3. 電極を脱イオン水で洗淨し、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 4** を使用して、電位変化 ΔE に対応する Q (濃度比) の値を特定します。元のサンプル濃度を特定するには、次の式を使用します。

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

$C_{\text{標準液}}$ = 標準液の濃度

$C_{\text{サンプル}}$ = サンプルの濃度

Q = **表 4** 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。

$$Q = \frac{p}{[(1 + p)10^{\Delta E/S}] - 1}$$

ΔE = $E_2 - E_1$

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/サンプルの容量

表 4 -容量変化が10%の時の濃度比 Q の値

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	0.2894	0.2933	0.2972	0.3011
5.2	0.2806	0.2844	0.2883	0.2921
5.4	0.2722	0.2760	0.2798	0.2835
5.6	0.2642	0.2680	0.2717	0.2754
5.8	0.2567	0.2604	0.2640	0.2677
6.0	0.2495	0.2531	0.2567	0.2603
6.2	0.2436	0.2462	0.2498	0.2533
6.4	0.2361	0.2396	0.2431	0.2466
6.6	0.2298	0.2333	0.2368	0.2402
6.8	0.2239	0.2273	0.2307	0.2341
7.0	0.2181	0.2215	0.2249	0.2282
7.2	0.2127	0.2160	0.2193	0.2226
7.4	0.2074	0.2107	0.2140	0.2172
7.6	0.2024	0.2056	0.2088	0.2120
7.8	0.1975	0.2007	0.2039	0.2073
8.0	0.1929	0.1961	0.1992	0.2023
8.2	0.1884	0.1915	0.1946	0.1977
8.4	0.1841	0.1872	0.1902	0.1933
8.6	0.1800	0.1830	0.1860	0.1890
8.8	0.1760	0.1790	0.1820	0.1849
9.0	0.1722	0.1751	0.1780	0.1809
9.2	0.1685	0.1714	0.1742	0.1771
9.4	0.1649	0.1677	0.1706	0.1734
9.6	0.1614	0.1642	0.1671	0.1698
9.8	0.1581	0.1609	0.1636	0.1664
10.0	0.1548	0.1576	0.1603	0.1631
10.2	0.1517	0.1544	0.1571	0.1598
10.4	0.1487	0.1514	0.1540	0.1567
10.6	0.1458	0.1484	0.1510	0.1537
10.8	0.1429	0.1455	0.1481	0.1507
11.0	0.1402	0.1427	0.1453	0.1479
11.2	0.1375	0.1400	0.1426	0.1451
11.4	0.1349	0.1374	0.1399	0.1424
11.6	0.1324	0.1349	0.1373	0.1398
11.8	0.1299	0.1324	0.1348	0.1373
12.0	0.1276	0.1300	0.1324	0.1348
12.2	0.1253	0.1277	0.1301	0.1324
12.4	0.1230	0.1254	0.1278	0.1301
12.6	0.1208	0.1232	0.1255	0.1278
12.8	0.1187	0.1210	0.1233	0.1256
13.0	0.1167	0.1189	0.1212	0.1235
13.2	0.1146	0.1169	0.1192	0.1214
13.4	0.1127	0.1149	0.1172	0.1194
13.6	0.1108	0.1130	0.1152	0.1174
13.8	0.1089	0.1111	0.1133	0.1155
14.0	0.1071	0.1093	0.1114	0.1136
14.2	0.1053	0.1075	0.1096	0.1118
14.4	0.1036	0.1057	0.1079	0.1100
14.6	0.1019	0.1040	0.1061	0.1082
14.8	0.1003	0.1024	0.1045	0.1065
15.0	0.0987	0.1008	0.1028	0.1048
15.5	0.0949	0.0969	0.0989	0.1009
16.0	0.0913	0.0932	0.0951	0.0971
16.5	0.0878	0.0897	0.0916	0.0935
17.0	0.0846	0.0865	0.0883	0.0901

ΔE	Q 濃度比			
	-57.2	-58.2	-59.2	-60.1
17.5	0.0815	0.0833	0.0852	0.0870
18.0	0.0786	0.0804	0.0822	0.0839
18.5	0.0759	0.0776	0.0793	0.0810
19.0	0.0733	0.0749	0.0766	0.0783
19.5	0.0708	0.0724	0.0740	0.0757
20.0	0.0684	0.0700	0.0716	0.0732
20.5	0.0661	0.0677	0.0693	0.0708
21.0	0.0640	0.0655	0.0670	0.0686
21.5	0.0619	0.0634	0.0649	0.0664
22.0	0.0599	0.0614	0.0629	0.0643
22.5	0.0580	0.0595	0.0609	0.0624
23.0	0.0562	0.0576	0.0590	0.0605
23.5	0.0545	0.0559	0.0573	0.0586
24.0	0.0528	0.0542	0.0555	0.0569
24.5	0.0512	0.0526	0.0539	0.055
25.0	0.0497	0.0510	0.0523	0.0536
25.5	0.0482	0.0495	0.0508	0.0521
26.0	0.0468	0.0481	0.0493	0.0506
26.5	0.0455	0.0467	0.0479	0.0491
27.0	0.0442	0.0454	0.0466	0.0478
27.5	0.0429	0.0441	0.0453	0.0464
28.0	0.0417	0.0428	0.0440	0.0452
28.5	0.0405	0.0417	0.0428	0.0439
29.0	0.0394	0.0405	0.0416	0.0427
29.5	0.0383	0.0394	0.0405	0.0416
30.0	0.0373	0.0383	0.0394	0.0405
31.0	0.0353	0.0363	0.0373	0.0384
32.0	0.0334	0.0344	0.0354	0.0364
33.0	0.0317	0.0326	0.0336	0.0346
34.0	0.0300	0.0310	0.0319	0.0328
35.0	0.0285	0.0294	0.0303	0.0312
36.0	0.0271	0.0280	0.0288	0.0297
37.0	0.0257	0.0266	0.0274	0.0283
38.0	0.0245	0.0253	0.0261	0.0269
39.0	0.0233	0.0241	0.0249	0.0257
40.0	0.0222	0.0229	0.0237	0.0245
41.0	0.0211	0.0218	0.0226	0.0233
42.0	0.0201	0.0208	0.0215	0.0223
43.0	0.0192	0.0199	0.0205	0.0212
44.0	0.0183	0.0189	0.0196	0.0203
45.0	0.0174	0.0181	0.0187	0.0194
46.0	0.0166	0.0172	0.0179	0.0185
47.0	0.0159	0.0165	0.0171	0.0177
48.0	0.0151	0.0157	0.0163	0.0169
49.0	0.0145	0.0150	0.0156	0.0162
50.0	0.0138	0.0144	0.0149	0.0155
51.0	0.0132	0.0137	0.0143	0.0148
52.0	0.0126	0.0131	0.0136	0.0142
53.0	0.0120	0.0125	0.0131	0.0136
54.0	0.0115	0.0120	0.0125	0.0130
55.0	0.0110	0.0115	0.0120	0.0124
56.0	0.0105	0.0110	0.0115	0.0119
57.0	0.0101	0.0105	0.0110	0.0114
58.0	0.0096	0.0101	0.0105	0.0109
59.0	0.0092	0.0096	0.0101	0.0105
60.0	0.0088	0.0092	0.0096	0.0101

滴定法

このフッ化物イオン電極は、硝酸ランタンでおこなうフッ化物イオンサンプルの滴定に使える非常に高感度の終点検知器です。丁寧に作業を行った場合、滴定精度は、サンプルの総フッ化物イオン濃度の $\pm 0.2\%$ となっています。滴定曲線で傾きが大きく明らかな変曲を得るためには、サンプルの総フッ化物イオン濃度は 10^{-3} mol/L 以上でなければなりません。

アルミニウム、鉄、または三価クロムなどのイオンが総フッ化物イオンに対して 1% 以上存在すると、フッ化物イオンの滴定の結果は、測定値が低いものとなります。

ここでは、フッ化物イオンを含むサンプルの、硝酸ランタンによる滴定の手順を説明します。

1. 0.1 mol/L の硝酸ランタン溶液を次の方法で調製します。43.3 g の試薬グレードの $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を 1 L 容量フラスコに入れ、約 700 mL の蒸留水に溶かします。硝酸ランタンが溶けたら、フラスコのマークの位置まで蒸留水で希釈します。
2. 0.1 mol/L のフッ化物イオン標準液に対して滴定を行い、硝酸ランタン溶液を標準化します。ピペットで正確に 25 mL のフッ化物イオン標準液を 250 mL プラスチックビーカーに注ぎ、50 mL の蒸留水を加え、電極をサンプルに浸します。滴定を行っている間は、溶液を十分に攪拌してください。
3. Tx Excellence または G20 Compact 滴定装置に設定されている「Titer with EQP」テンプレートを変更し、当量点 (EQP) 滴定をおこないます。当量点とは、滴定曲線のスロープが最大になる点 (変曲点) です。図 3 をご参照ください。EQP での容量 (VEQ) を、硝酸ランタン滴定剤の滴定量の計算に使用します。作業後、電極を洗浄し、水分をきれいな紙や布に吸わせて取り除き、乾かします。
4. 濃度不明のフッ化物イオンサンプルを滴定します。ピペットで正確に 25 mL のサンプルを 250 mL ビーカーに注ぎ、50 mL の蒸留水を加えます。電極をサンプルに浸します。滴定を行っている間は、溶液を十分に攪拌してください。
5. Tx Excellence または G20 Compact 滴定装置に設定されている「EQP」テンプレートを変更し、標準化された硝酸ランタン滴定剤を使用して当量点 (EQP) 滴定を実行します。サンプルの濃度を次の式で計算します。

$$R \text{ (mol/L)} = Q \cdot C / m$$

ここでは、

$$Q = \text{VEQ} \cdot c \cdot \text{TITER}$$

VEQ = EQP での容量

c = 硝酸ランタン滴定剤の公称濃度

TITER = 硝酸ランタン滴定剤の滴定量

C = $1/z$, $z=3$ (硝酸ランタンの当量数)

m = サンプルの容量

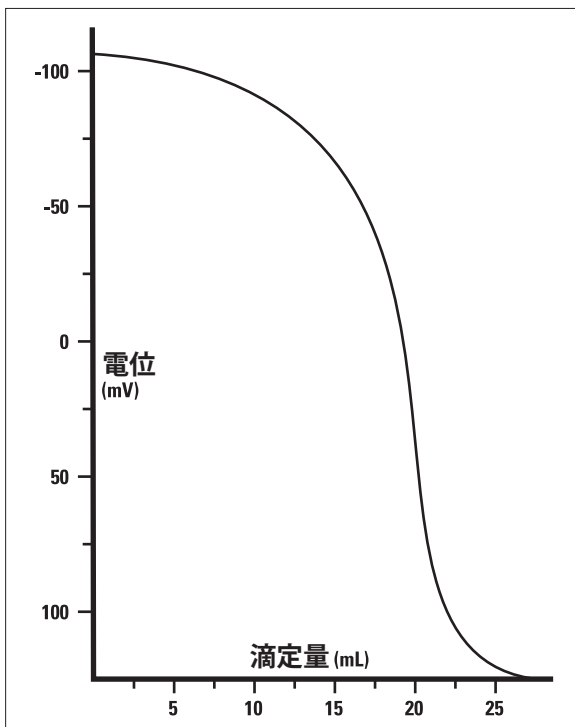


図 3 - 0.1 mol/L $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ による 0.114 mol/L の F⁻ の滴定

酸性溶液中のフッ化物イオン

pH が 5 未満の溶液中では、水素イオンがフッ化物イオンの一部と結合して錯体 HF または HF_2^- を形成します。これらの錯体はフッ化物イオン電極で検知できません。錯体フッ化物を遊離させるには、測定前に、溶液の pH を弱酸性から弱塩基性領域に調整する必要があります。

pH 調整には水酸化ナトリウムなどの強塩基を使用しないでください。これは、調整後のサンプルおよび標準液の総イオン強度が、元の溶液の pH および加えられた水酸化ナトリウムの量に従って変化するためです。

総イオン強度の変化は、濃度測定の正確性に影響を与えます。一方、サンプルおよび標準液を過剰な量（分子の絶対数）の酢酸ナトリウムで希釈すると、pH が 5 以上で緩衝されるため、サンプルおよび標準液の総イオン強度を同程度に調整する上で役立ちます。

手順

1. 15% の酢酸ナトリウム溶液を調製します。試薬グレードの酢酸ナトリウム (CH_3COONa) を蒸留水に溶かします。すべてのサンプルおよび標準液を希釈するのに十分な量の 15% 酢酸ナトリウムを調製してください。
2. サンプルと同様の組成と総イオン強度（ただしフッ化物イオンを除く）を持つ溶液を調製します。この溶液を使って、標準液を調製します。
3. 上記（手順2）の溶液にフッ化物イオンを加え、未知のサンプルの濃度範囲をカバーする標準液を調製します。各標準液は、酢酸ナトリウム溶液を使用して 10:1 の割合に希釈します（酢酸ナトリウムが 9、標準液が 1）。標準液中のフッ化物濃度が 10 mg/L 未満の場合は、2 週間ごとに新しい標準液を調製してください。ISE（濃度）メーターを使用する場合は、少なくとも 2 種類の濃度の標準液を調製します。mV モード対応のメーターを使用する場合は、少なくとも 3 種類の濃度の標準液を調製します。
4. 「電極の機能チェック（スロープ）」の節の手順に従って、電極を校正します。
5. 濃度不明のサンプルを測定します。測定前に、酢酸ナトリウムを使用して各サンプルを 10:1 の割合に希釈します（酢酸ナトリウムが 9、未知のサンプルが 1）。

注: 多くの場合、サンプルと同様の組成（フッ化物イオンを除く）を持つ溶液を使用して標準液を調製する必要はありません。特別に調製した標準液と純粋なフッ化ナトリウムだけで調製した標準液の測定値が、酢酸ナトリウムでの希釈後に同じ場合、特別に溶液を準備する必要はありません。

アルカリ性溶液中のフッ化物イオン

塩基性溶液でフッ化物イオン濃度が低い (pH 9.5 以上で 10^{-4} mol/L 未満) 場合、電極はフッ化物イオンに加えて水酸化物イオンにも反応します。水酸化物イオンおよびフッ化物イオンの両方が存在するときの電位測定値は、フッ化物イオンのみの場合よりも低くなります。「**干渉物質**」の節を参照してください。

4.0 mol/L の酢酸カリウム緩衝液で pH を 5 ~ 6 に調整することにより、水酸化物イオンによる誤差を排除し、サンプルおよび標準液の総イオン強度を同じ値に引き上げることができます。緩衝液を使用してサンプルおよび標準液を 10:1 の割合で希釈した後は、フッ化物イオン濃度を通常の方法で特定できます。

手順

1. 容器をウォーターバス・水槽に浸けた状態で6.0 mol/L の酢酸 (CH_3COOH) 2 に対して蒸留水 1 を加えて、4.0 mol/L の酢酸カリウム緩衝液を調製します。pH が 5 になるまで 50% KOH 溶液を酢酸にゆっくり加えます。加える際はたえず攪拌し、pH測定時は攪拌をとめるか最低限に抑えてください。すべてのサンプルおよび標準液を希釈するのに十分な量の酢酸カリウム溶液を調製してください。
2. 必要に応じて、フッ化物イオンを除くすべてのサンプル成分を含む溶液を調製します。この溶液は、標準液を調製するために使用します。
3. 手順2の標準液調製溶液にフッ化物イオン溶液を加え、未知のサンプルの濃度範囲をカバーする標準液を調製します。各標準液は、酢酸カリウム溶液を使用して 10:1 の割合に希釈します（酢酸カリウムが 9、標準液が 1）。
標準液中のフッ化物イオン濃度が 10 mg/L 未満の場合は、2 週間ごとに新しい標準液を調製してください。ISE（濃度）メーターを使用する場合は、少なくとも 2 種類の濃度の標準液を調製します。mV モード対応のメーターを使用する場合は、少なくとも 3 種類の濃度の標準液を調製します。
4. 「電極の機能チェック（スロープ）」の節の手順に従って、電極を校正します。
5. 濃度不明のサンプルを測定します。測定前に、酢酸カリウムを使用して各サンプルを 10:1 の割合に希釈します（酢酸カリウムが 9、未知のサンプルが 1）。

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。図 2 を参照してください。

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 4 を参照してください。

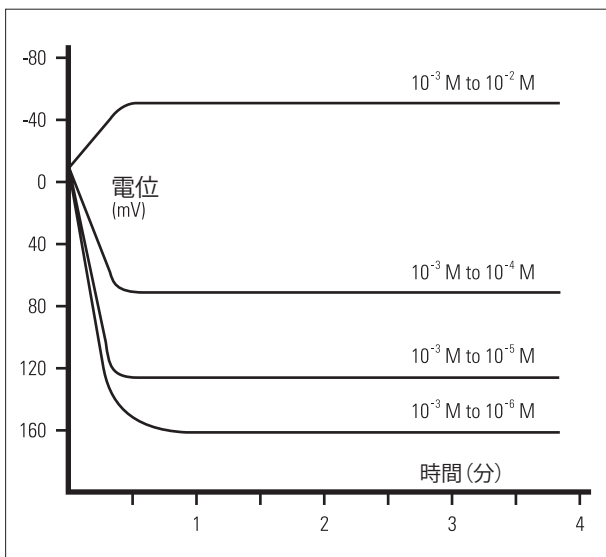


図 4 – NaF 濃度を変化させたときの典型的な電極の反応

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% の直接校正測定方法による値の再現性が得られます。

検知限界

フッ化物イオン濃度は、中性溶液で最低 10^{-6} mol/L (0.02 mg/L) まで測定できます。ただし、 10^{-6} mol/L 未満の濃度を特定する場合は、サンプルに外部からのフッ化物イオンが混入し汚染されないように注意する必要があります。検知限界の上限は、飽和状態のフッ化物イオン溶液です。

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 $\pm 1^\circ\text{C}$ になるようにしてください。濃度 10^{-3} mol/L の場合、温度差 1°C ごとに 2% の誤差が生じます。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。フッ化物イオン電極のスロープもネルンストの式の S (39 ページ参照) で示されているように温度とともに変化します。表 5 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、電極を再校正しなければなりません。

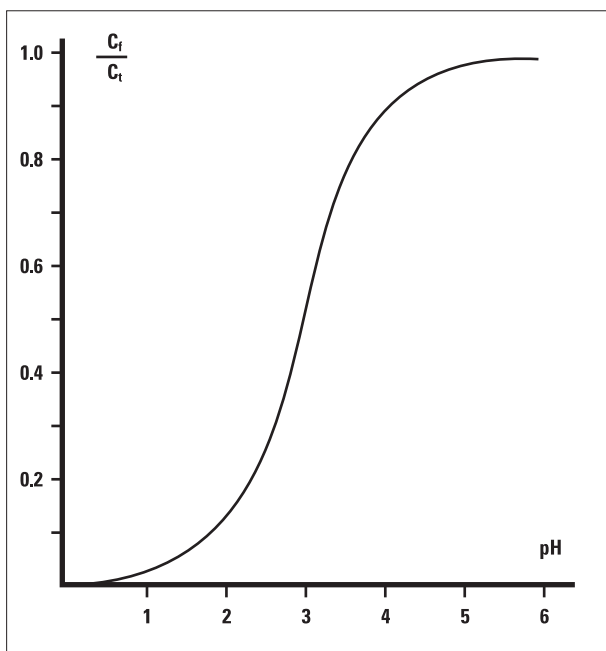


図 5 – 溶液の pH に依存する遊離フッ化物イオンの割合。水素は唯一の錯化物質

温度が一定であれば、電極は 0 ~ 100 °C の温度で使用できます。室温と大幅に異なる温度環境で使用する場合は、1 時間ほど温度を一定にするための時間をとることをお勧めします。液温が 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 5 – 理論的スロープと温度値

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

ほとんどの陽イオンおよび陰イオンは、フッ化物イオンとフッ化物イオン電極への反応に干渉しません。一般に、フッ化物イオンと似た特徴を持つとされる Cl⁻、Br⁻、I⁻、SO₄²⁻、HCO₃⁻、PO₄³⁻、酢酸イオンなどの陰イオンは、電極の機能に干渉しません。OH⁻ イオンは電極の干渉物質となります。それについては「**pH 依存**」の節を参照してください。CO₃²⁻ や PO₄³⁻ などの一部の陰イオンは、サンプルを塩基性に傾かせるため、干渉物質であるOH⁻が増加しますが、それら自体が電極には直接干渉しません。

pH 依存

pH が 5 未満の酸性溶液では、水素イオンが溶液中の一部のフッ化物イオンと錯体を形成し、非解離性の酸 HF および HF_2^- イオンになります。図 5 は、酸性溶液中の遊離フッ化物イオンの割合を示しています。溶液中の水酸化物イオン濃度がフッ化物イオン濃度の 10 分の 1 を超えると、水酸化物イオンはフッ化物イオンの電極の反応に干渉します。たとえば、pH 7 では、水酸化物イオン濃度が 10^{-7} mol/L 以下であれば、水酸化物イオンはフッ化物イオンの測定に干渉しません。(図 6 を参照) ところが水酸化物イオン濃度が 10^{-4} mol/L (pH10) の場合、フッ化物イオン濃度が 10^{-2} mol/L では誤差は生じませんが、それが 10^{-4} mol/L になると 10%、そして 10^{-5} mol/L になるとさらに大きな誤差が生じます。フッ化物イオン標準液およびサンプルに TISAB II または TISAB III を加えると、pH が 5.0 ~ 5.5 で緩衝されるため、水酸化物イオンによる干渉や水酸化物イオンとフッ化物イオンの錯体形成を防ぐことができます。TISAB IV では pH はだいたい 8.5 に調整されます。TISAB IV は、非常に低濃度サンプルの測定には使用しないでください。

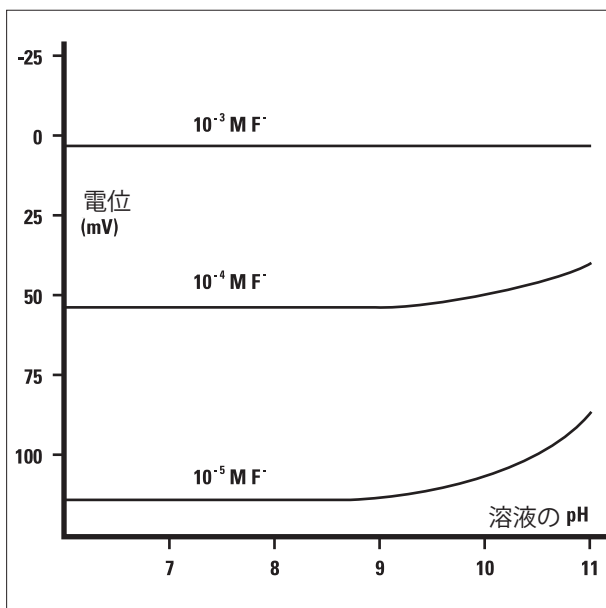


図 6 – アルカリ性溶液中での電極の反応

錯体形成

フッ化物イオンは、水素イオンに加え、アルミニウム、シリコン、鉄 (+3)、およびその他の多価陽イオンと錯体を形成します。錯体形成の程度は、錯化剤の濃度、溶液の総フッ化物イオン濃度と pH、および溶液の総イオン強度によって異なります。

TISAB II および TISAB III には、サンプル中のアルミニウムまたは鉄イオンと優先的に錯体を形成する化学物質 CDTA が含まれています。1 mg/L のフッ化物イオンサンプルでは、TISAB II または TISAB III は約 5 mg/L のアルミニウムまたは鉄イオンと錯体を形成します。これより高濃度のアルミニウムまたは鉄イオンは、TISAB IV を使用すれば錯体を形成させることができます。

測定の理論

フッ化物イオン電極は、検知部が電極ステムに直接接続されています。フッ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フッ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。溶液中のフッ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。

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

ここでは

E = 測定電位

E₀ = 標準電位 (一定)

A = 溶液中のフッ化物イオンの活量

S = 電極のスロープ

(濃度が10倍変化するごとに約 57 mV)

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

$$A = \gamma_i \cdot C_i$$

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。イオン強度は次のように定義されています。

$$\text{イオン強度} = 1/2 \sum C_i Z_i^2$$

C_i = イオン i の濃度

Z_i = イオン i の電荷

Σ は溶液中の全種類のイオンの合計を表す

フッ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フッ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。

フッ化物イオン以外のイオン強度を高くし、フッ化物イオンを錯体から遊離させ、溶液を適切な pH にするために、すべてのフッ化物イオン標準液およびサンプルにイオン強度調整剤 (TISAB) を加えます。

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フッ化物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。

ただし、上記の条件を十分に満たす電解液が存在しないサンプルもいくつかあります。特に問題になるのは、高レベルの強酸（pH 0 ~ 2）や強塩基（pH 12 ~ 14）のサンプルです。サンプル中の水素イオンおよび水酸化物イオンの拡散はどちらも極めて速いことから、いかなる種類のいかなる濃度の塩由来のイオンも拡散電位への影響を「打ち消す」ことができません。このような溶液の測定には、サンプルと同じ pH で校正を行うか、既知量添加法でイオンを測定することをお勧めします。

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**」の節の記載の通りに、電極を十分に洗浄します。電極内の電解液を排出し、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、TISAB、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、測定するフッ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。サンプルの粘性が高い場合は、サンプル添加法によって問題が解決することがあります。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。
- 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。
- TISAB が使用されていないか、使用した TISAB が正しくない – すべての標準液およびサンプルに TISAB を加える必要があります。TISAB 溶液については、「**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 – 電極とメーター/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チェックしてください。
- 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/滴定装置の機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	注文番号
フッ化物イオン複合電極 (PerfectION™ comb F ⁻ 用 BNC コネクタ付き) :	51344715
フッ化物イオン複合電極 (perfectION™ comb F ⁻ 用 Lemo コネクタ付き) :	51344815
比較電解液 A:	51344750
フッ化物イオン標準液 1000 mg/L:	51344775
TISAB II (CDTA 含有) :	51344765
TISAB III (濃縮、CDTA 含有) :	51344766

8. 電極の仕様

メンブラン (膜) の種類

固体

濃度範囲

10^{-6} mol/L (0.02 mg/L) ~ 飽和

pH 範囲

10 mol/L (F-換算で 0.02 mg/L) のとき pH 5 ~ 7

温度範囲

0 ~ 80 °C (連続使用の場合)

80 ~ 100 °C (断続的使用の場合)

電極抵抗

150 ~ 200 k Ω

再現性

± 2%

サンプルの最少量

50 mL ビーカーに 5 mL

寸法

シャフト径: 13 mm

シャフト長: 110 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-51710846