

perfectION™

Comb Pb 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
測定のコツ	8
電極の保管とメンテナンス	11
段階希釈	12
4. 測定分析法	13
直接校正法	15
少量向け直接校正法	19
低濃度校正法	22
既知量添加法	24
鉛イオン滴定法・硫酸イオン滴定法	31
5. 電極の特性	34
電極の反応	34
検知限界	34
再現性	34
温度依存	34
干渉物質	35
錯体形成	36
pH 依存	36
測定のコツ	37
6. トラブルシューティング	40
トラブルシューティング チェックリスト	41
7. 注文情報	43
8. 電極の仕様	45

1. はじめに

この取扱説明書には、鉛イオン選択電極 (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、および電極の理論についても説明します。鉛イオン電極を使えば、水溶液中の遊離鉛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 Pb 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 Pb は、イオンメーター用BNC コネクタ (品番 51344730) およびメトラー・トレド滴定装置用Lemo コネクタ (品番 51344830) 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 Pb 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
低濃度鉛イオン測定には、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. 鉛イオン標準液 1000 mg/L (品番 51344780)
8. メタノール - ホルムアルデヒド。メタノール - ホルムアルデヒド混合溶液を使用すると、電極の検知膜の酸化と溶解が抑制されます。すべてのサンプル溶液および標準液にメタノール - ホルムアルデヒド溶液を 1:1 の割合で加えてください。

調製の方法:

メタノール-ホルムアルデヒド溶液 - 37% のホルムアルデヒド 3 滴を 1 リットルの試薬グレードのメタノールに加えます。

9. 鉛イオン測定用イオン強度調整剤 (ISA)。ISA は、サンプルおよび標準液のイオン強度を一定にします。

調製の方法:

5 mol/L の NaClO_4 - 80.25 g の試薬グレードの $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ を 100 mL 容量フラスコにとります。50 mL の蒸留水を加え、すべて溶けるまで攪拌します。マークの位置まで蒸留水で希釈し、溶液を十分に攪拌します。

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と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。

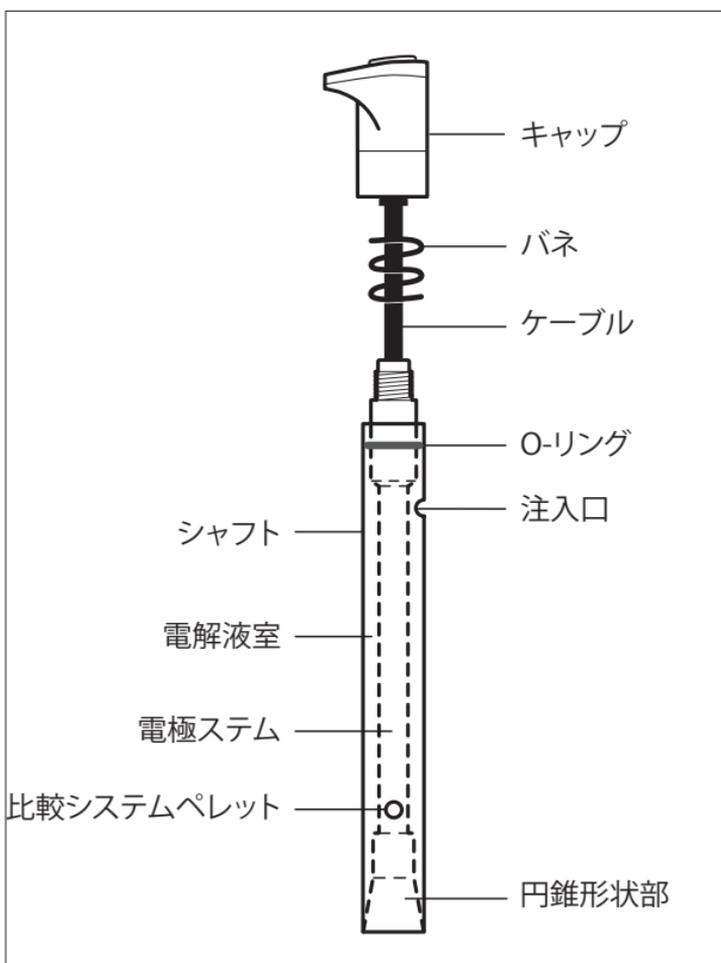


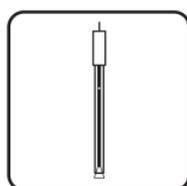
図 1 – perfectION™ comb Pb 複合電極

電極の機能チェック (スロープ)

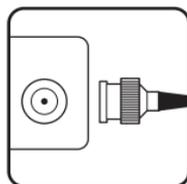
多くのイオンメーターを使ってできる一般的な電極の機能チェックの手順について説明します。

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。

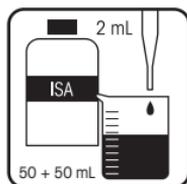
1. 電極が乾燥した状態で保管されていた場合は、「電極の準備」の節に従って電極を準備します。



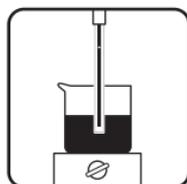
2. 電極を mV モードに対応するメーターに接続します。メーターを mV モードに設定します。



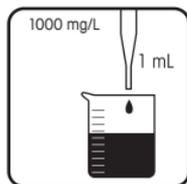
3. 50 mL の蒸留水、50 mL のメタノール - ホルムアルデヒド溶液、および 2 mL の ISA を 150 mL ビーカーに注ぎます。溶液を十分に攪拌します。



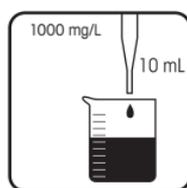
4. 電極を蒸留水で洗浄し、手順 3 で調製した溶液に浸します。



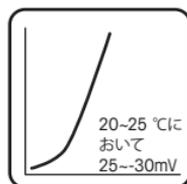
5. 0.1 mol/L または 1000 mg/L の鉛イオン標準液を用意します。ピペットで 1 mL の標準液をビーカーに加え、溶液を十分に攪拌します。測定値が安定したら、電位 (mV) を記録します。



-
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 25 ~ 30 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

鉛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。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。10⁻³ mol/L の鉛イオン溶液では、温度差 1 °C につき誤差が約 2% 生じます。

溶液の温度は 50 °C 未満に維持する必要があります。

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

鉛イオン濃度は、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 – 鉛イオン濃度単位の換算係数

モル/リットル (mol/L)	鉛 (Pb ²⁺) 濃度 mg/L
1.0	207200
10 ⁻¹	20720
10 ⁻²	2072
4.83 x 10 ⁻³	1000
10 ⁻³	207.2
10 ⁻⁴	20.72
4.83 x 10 ⁻⁶	1

- 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。
- メタノール - ホルムアルデヒド溶液が推奨されている場合は、必ず使用してください。

- 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。
- 高濃度（鉛イオン濃度が 10^{-1} 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（鉛イオンを除く）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。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 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。

鉛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^{-5} mol/L の鉛イオン標準液に 10 分間浸します。

鉛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。

鉛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. キャップのネジ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 の鉛イオン標準液の調製 – 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 の鉛イオン標準液 1000 mL を 20720 mg/L の鉛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 = 20720 mg/L の鉛イオン

V_1 = 未知

C_2 = 100 mg/L の鉛イオン

V_2 = 1000 mL

$20720 \text{ mg/L} \cdot V_1 = 100 \text{ mg/L} \cdot 1000 \text{ mL}$

$V_1 = (100 \text{ mg/L} \cdot 1000 \text{ mL}) / 20720 \text{ mg/L} = 4.8 \text{ mL}$

4. 測定分析法

イオン濃度を測定・分析には、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（鉛イオンを除く）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鉛イオン濃度が 1 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鉛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。
- **滴定**は、測定の対象となっているイオン、すなわち鉛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鉛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	少量向け 直接校 正法	低濃度 校正法	既知量 添加法	滴定
[Pb ²⁺] < 1.0 mg/L			✓		
[Pb ²⁺] > 1.0 mg/L	✓	✓		✓	✓
精度向上					✓
一時的な サンプリング				✓	
少量の サンプル		✓			
多数の サンプル	✓		✓	✓	
化学物質使用 量の低減		✓			
現場測定		✓			
イオン強度が 0.1 M を超 える				✓	
複雑な組成					✓

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。

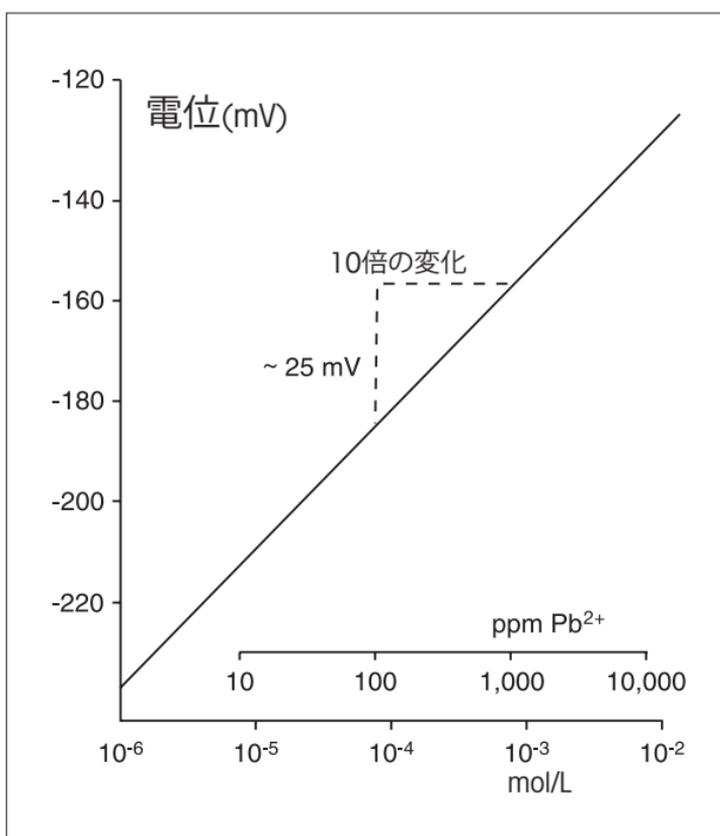


図 2 – 典型的な直接校正曲線

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、すなわち鉛イオン濃度が 1 mg/L または 5×10^{-6} 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溶液 50 mL あたり 2 mL の ISA と 50 mL のメタノール - ホルムアルデヒド溶液を加えてください。
- 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、鉛イオンを除く）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: 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. 濃度が低い方の標準液 50 mL、50 mL のメタノール - ホルムアルデヒド溶液、および 2 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 50 mL、50 mL のメタノール - ホルムアルデヒド溶液、および 2 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 25 ～ 30 mV になります。
6. 50 mL のサンプル溶液、50 mL のメタノール - ホルムアルデヒド溶液、および 2 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、メタノール - ホルムアルデヒド、ISA の比が 50:50:2 であれば、上記以外の容量を使用することもできます。

mV 測定のみーターを使用した直接校正法

注: 詳細については、みーターの取扱説明書を参照してください。

1. みーターを mV モードに設定します。
2. 濃度が低い方の標準液 50 mL、50 mL のメタノール - ホルムアルデヒド溶液、および 2 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 50 mL、50 mL のメタノール - ホルムアルデヒド溶液、および 2 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) に標準液の濃度をとり、校正曲線を作成します。
7. 50 mL のサンプル溶液、50 mL のメタノール - ホルムアルデヒド溶液、および 2 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、メタノール - ホルムアルデヒド、ISA の比が 50:50:2 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™ 鉛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、鉛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。ただし、サンプルの鉛イオン濃度はすべて 1 mg/L または 5×10^{-6} 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 25 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、これより少なくても測定可能です。

校正のヒント

- 標準液の濃度は、予測されるサンプル溶液濃度範囲をカバーしている必要があります。
- 溶液、メタノール - ホルムアルデヒド、ISA の比を 50:50:2 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（ただし鉛イオンを除く）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: 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 25 mL、25 mL のメタノール - ホルムアルデヒド溶液、および 1 mL の ISA を 50 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 25 mL、25 mL のメタノール - ホルムアルデヒド溶液、および 1 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 25 ~ 30 mV になります。
6. 25 mL のサンプル溶液、25 mL のメタノール - ホルムアルデヒド溶液、および 1 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、メタノール - ホルムアルデヒド、ISA の比が 50:50:2 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 of the meter を使用した少量向け直接校正法

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

1. メーターを mV モードに設定します。
2. 濃度が低い方の標準液 25 mL、25 mL のメタノール - ホルムアルデヒド溶液、および 1 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 25 mL、25 mL のメタノール - ホルムアルデヒド溶液、および 1 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. 25 mL のサンプル、25 mL のメタノール - ホルムアルデヒド溶液、および 1 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、未知のサンプル溶液濃度を特定します。

注: 溶液、メタノール - ホルムアルデヒド、ISA の比が 50:50:2 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、鉛イオン濃度が 1 mg/L (5×10^{-6} mol/L) 未満の溶液を測定する際に使用します。鉛イオン濃度が低く、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 (ただし鉛イオンを除く) 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。
- 標準液およびサンプルには、必ず低濃度の ISA (下記参照) を使用してください。
- 低濃度鉛イオンの測定には、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. ピペットで 20 mL の ISA を 100 mL 容量フラスコに注ぎ、マークの位置まで蒸留水で希釈して、低濃度 ISA を調製します。低濃度の ISA は、低濃度測定の場合のみ使用してください。
4. 標準液を選択します。10 mg/L の鉛イオン標準液または 10^{-4} mol/L の鉛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 の標準液 10 mL を 1 リットル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. 50 mL の蒸留水、50 mL のメタノール - ホルムアルデヒド溶液、および 1 mL の低濃度 ISA を 150 mL ビーカーに注ぎます。

- 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。
- 表 2 に示す順番に従って、10 mg/L または 10^{-4} mol/L の鉛イオン標準液と低濃度 ISA の混合溶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。
- 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。
- 50 mL のサンプル溶液、50 mL のメタノール - ホルムアルデヒド溶液、および 1 mL の低濃度 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。
- 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。
- 低濃度用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 の低濃度 ISA に加える標準液の量

手順	ピペットサイズ	追加容量	濃度 (mg/L)
1	1 mL	1.0 mL	0.20
2	1 mL	1.0 mL	0.39
3	2 mL	2.0 mL	0.77
4	2 mL	2.0 mL	1.13

手順	ピペットサイズ	追加容量	濃度 (mol/L)
1	1 mL	0.5 mL	1.0×10^{-6}
2	1 mL	0.5 mL	2.0×10^{-6}
3	1 mL	1.0 mL	3.9×10^{-6}
4	1 mL	1.0 mL	5.8×10^{-6}

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（鉛イオン濃度が 0.6 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 50 mL あたり 2 mL の ISA と 50 mL のメタノール - ホルムアルデヒド溶液を加えてください。
- 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 50:1 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鉛イオン濃度が 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. 50 mL のサンプル溶液、50 mL のメタノール - ホルムアルデヒド溶液、および 2 mL の ISA を 150 mL 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モード測定メーターを使用した既知量添加法

1. メーターを相対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 のサンプル溶液、50 mL のメタノール - ホルムアルデヒド溶液、および 2 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	サンプル溶液および ISA の容量 (mL)	102
3	加えた容量 (mL)	10
4	加えた溶液の濃度	10
5	サンプル溶液の容量	50
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	28.2
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 – 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			
	28.6	29.1	29.6	30.1
5.0	0.3114	0.3170	0.3225	0.3281
5.2	0.2990	0.3044	0.3098	0.3152
5.4	0.2874	0.2927	0.2979	0.3032
5.6	0.2764	0.2816	0.2867	0.2919
5.8	0.2661	0.2712	0.2762	0.2812
6.0	0.2564	0.2614	0.2663	0.2711
6.2	0.2473	0.2521	0.2569	0.2616
6.4	0.2386	0.2433	0.2480	0.2527
6.6	0.2304	0.2350	0.2396	0.2441
6.8	0.2226	0.2271	0.2316	0.2361
7.0	0.2152	0.2196	0.2240	0.2284
7.2	0.2082	0.2125	0.2168	0.2211
7.4	0.2015	0.2058	0.2099	0.2141
7.6	0.1952	0.1993	0.2034	0.2075
7.8	0.1891	0.1932	0.1972	0.2012
8.0	0.1833	0.1873	0.1912	0.1951
8.2	0.1778	0.1817	0.1855	0.1894
8.4	0.1725	0.1763	0.1801	0.1839
8.6	0.1674	0.1712	0.1749	0.1786
8.8	0.1626	0.1662	0.1699	0.1735
9.0	0.1579	0.1615	0.1651	0.1687
9.2	0.1535	0.1570	0.1605	0.1640
9.4	0.1492	0.1527	0.1561	0.1595
9.6	0.1451	0.1485	0.1519	0.1552
9.8	0.1411	0.1445	0.1478	0.1511
10.0	0.1373	0.1406	0.1439	0.1471
10.2	0.1337	0.1369	0.1401	0.1433
10.4	0.1302	0.1333	0.1364	0.1396
10.6	0.1268	0.1298	0.1329	0.1360
10.8	0.1235	0.1265	0.1296	0.1326
11.0	0.1203	0.1233	0.1263	0.1293
11.2	0.1173	0.1202	0.1231	0.1261
11.4	0.1143	0.1172	0.1201	0.1230
11.6	0.1115	0.1143	0.1172	0.1200
11.8	0.1087	0.1115	0.1143	0.1171
12.0	0.1061	0.1088	0.1116	0.1143
12.2	0.1035	0.1062	0.1089	0.1116
12.4	0.1010	0.1037	0.1063	0.1090
12.6	0.0986	0.1012	0.1038	0.1064
12.8	0.0963	0.0988	0.1014	0.1040
13.0	0.0940	0.0965	0.0991	0.1016
13.2	0.0918	0.0943	0.0968	0.0993
13.4	0.0897	0.0922	0.0946	0.0971
13.6	0.0876	0.0901	0.0925	0.0949
13.8	0.0856	0.0880	0.0904	0.0928
14.0	0.0837	0.0860	0.0884	0.0907
14.2	0.0818	0.0841	0.0864	0.0887
14.4	0.0800	0.0823	0.0845	0.0868
14.6	0.0782	0.0804	0.0827	0.0849
14.8	0.0765	0.0787	0.0809	0.0831

ΔE	Q 濃度比			
	28.6	29.1	29.6	30.1
15.0	0.0748	0.0770	0.0792	0.0813
15.5	0.0708	0.0729	0.0750	0.0771
16.0	0.0671	0.0691	0.0711	0.0732
16.5	0.0636	0.0655	0.0675	0.0695
17.0	0.0603	0.0622	0.0641	0.0660
17.5	0.0573	0.0591	0.0609	0.0627
18.0	0.0544	0.0561	0.0579	0.0597
18.5	0.0517	0.0534	0.0551	0.0568
19.0	0.0491	0.0508	0.0524	0.0541
19.5	0.0468	0.0483	0.0499	0.0515
20.0	0.0445	0.0460	0.0476	0.0491
20.5	0.0424	0.0439	0.0454	0.0469
21.0	0.0404	0.0418	0.0432	0.0447
21.5	0.0385	0.0399	0.0413	0.0427
22.0	0.0367	0.0380	0.0394	0.0407
22.5	0.0350	0.0363	0.0376	0.0389
23.0	0.0334	0.0346	0.0359	0.0372
23.5	0.0318	0.0331	0.0343	0.0355
24.0	0.0304	0.0316	0.0328	0.0340
24.5	0.0290	0.0302	0.0313	0.0325
25.0	0.0277	0.0288	0.0300	0.0311
25.5	0.0265	0.0276	0.0286	0.0297
26.0	0.0253	0.0263	0.0274	0.0285
26.5	0.0242	0.0252	0.0262	0.0273
27.0	0.0231	0.0241	0.0251	0.0261
27.5	0.0221	0.0231	0.0240	0.0250
28.0	0.0211	0.0221	0.0230	0.0239
28.5	0.0202	0.0211	0.0220	0.0229
29.0	0.0193	0.0202	0.0211	0.0220
29.5	0.0185	0.0194	0.0202	0.0211
30.0	0.0177	0.0185	0.0194	0.0202
30.5	0.0170	0.0178	0.0186	0.0194
31.0	0.0162	0.0170	0.0178	0.0186
31.5	0.0155	0.0163	0.0171	0.0178
32.0	0.0149	0.0156	0.0163	0.0171
32.5	0.0143	0.0150	0.0157	0.0164
33.0	0.0137	0.0143	0.0150	0.0157
33.5	0.0131	0.0137	0.0144	0.0151
34.0	0.0125	0.0132	0.0138	0.0145
34.5	0.0120	0.0126	0.0133	0.0139
35.0	0.0115	0.0121	0.0127	0.0134
35.5	0.0110	0.0116	0.0122	0.0128
36.0	0.0106	0.0111	0.0117	0.0123
36.5	0.0101	0.0107	0.0112	0.0118
37.0	0.0097	0.0102	0.0108	0.0114
37.5	0.0093	0.0098	0.0104	0.0109
38.0	0.0089	0.0094	0.0099	0.0105
38.5	0.0086	0.0090	0.0095	0.0101
39.0	0.0082	0.0087	0.0092	0.0097
39.5	0.0079	0.0083	0.0088	0.0093

ΔE	Q 濃度比			
	28.6	29.1	29.6	30.1
39.0	0.0082	0.0087	0.0092	0.0097
39.5	0.0079	0.0083	0.0088	0.0093
40.0	0.0075	0.0080	0.0085	0.0089
40.5	0.0072	0.0077	0.0081	0.0086
41.0	0.0069	0.0074	0.0078	0.0082
41.5	0.0067	0.0071	0.0075	0.0079
42.0	0.0064	0.0068	0.0072	0.0076
42.5	0.0061	0.0065	0.0069	0.0073
43.0	0.0059	0.0063	0.0066	0.0070
43.5	0.0056	0.0060	0.0064	0.0068
44.0	0.0054	0.0058	0.0061	0.0065
44.5	0.0052	0.0055	0.0059	0.0062
45.0	0.0050	0.0053	0.0057	0.0060
45.5	0.0048	0.0051	0.0054	0.0058
46.0	0.0046	0.0049	0.0052	0.0055
46.5	0.0044	0.0047	0.0050	0.0053
47.0	0.0042	0.0045	0.0048	0.0051
47.5	0.0041	0.0043	0.0046	0.0049
48.0	0.0039	0.0042	0.0044	0.0047
48.5	0.0037	0.0040	0.0043	0.0046
49.0	0.0036	0.0038	0.0041	0.0044
49.5	0.0034	0.0037	0.0040	0.0042
50.0	0.0033	0.0035	0.0038	0.0041
50.5	0.0032	0.0034	0.0036	0.0039
51.0	0.0030	0.0033	0.0035	0.0038
51.5	0.0029	0.0031	0.0034	0.0036
52.0	0.0028	0.0030	0.0032	0.0035
52.5	0.0027	0.0029	0.0031	0.0033
53.0	0.0026	0.0028	0.0030	0.0032
53.5	0.0025	0.0027	0.0029	0.0031
54.0	0.0024	0.0026	0.0028	0.0030
54.5	0.0023	0.0025	0.0027	0.0029
55.0	0.0022	0.0024	0.0026	0.0027
55.5	0.0021	0.0023	0.0025	0.0026
56.0	0.0020	0.0022	0.0024	0.0025
56.5	0.0019	0.0021	0.0023	0.0024
57.0	0.0019	0.0020	0.0022	0.0024
57.5	0.0018	0.0019	0.0021	0.0023
58.0	0.0017	0.0019	0.0020	0.0022
58.5	0.0017	0.0018	0.0019	0.0021
59.0	0.0016	0.0017	0.0019	0.0020
59.5	0.0015	0.0017	0.0018	0.0019
60.0	0.0015	0.0016	0.0017	0.0019

鉛イオン滴定法

鉛イオン電極は、EDTA でおこなう鉛イオンサンプルの滴定に使える非常に高感度の高い終点検知器です。丁寧に作業を行った場合、滴定精度は、サンプルの総鉛イオン濃度の $\pm 0.3\%$ となっています。

EDTA は、鉛イオン以外の陽イオンとも錯体を形成します。EDTA との錯体が特定の pH 値でのみ安定するアルカリ土類およびその他の干渉イオンは、滴定前にサンプルを適切な範囲の pH に調整することによって排除できます。

また、多くの場合もその他の干渉物質は、サンプルの pH を調節し、サンプルにマスキング剤を加えることによって排除できます。これらの手法の総合リストについては、L. Meites 著『Handbook of Analytical Chemistry』（McGraw Hill Book Co. 編集、New York、（第 1 版））pp. 3-76、3-225 に記載されています。

鉛イオン滴定法の準備

1. 「電極の準備」の節に記載の通りに電極を準備します。
2. 電極を滴定装置の mV センサ入力部に接続します。
3. 0.01 mol/L の EDTA 原液を調製します。試薬グレードの Na_4EDTA 3.772 グラムを 1 リットル容量フラスコに入れ、50 mL のメタノール - ホルムアルデヒド溶液で攪拌して溶かします。さらに蒸留水でマークの位置まで希釈し、溶液を十分に混ぜます。

鉛イオン滴定手順

1. 50 mL のサンプル溶液と 50 mL のメタノール-ホルムアルデヒド溶液を 150 mL ビーカーに注ぎます。サンプル溶液に電極を浸し、溶液を十分に攪拌します。
2. Tx Excellence および G20 Compact 滴定装置に設定されている標準 EQP (当量点) 滴定法テンプレートをを使用して、当量点滴定を行います。滴定の EQP とは、スロープが最も大きくなる点 (変曲点) です。図 3 を参照
3. 希釈前のサンプルの濃度を次の式で計算します。

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

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

VEQ = 等量点 (EQP) での容量

c = EDTA 滴定剤の公称濃度

TITER = EDTA 滴定剤の滴定量

C = $1/z$, $z=1$ (EDTA 滴定剤の当量数)

m = サンプルの容量

硫酸塩滴定法

鉛イオン電極は、過塩素酸鉛 ($\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$) を使用しておこなう硫酸塩の滴定において感度の高い終点検知器として使用できます。この方法は、重量分析法または比濁分析法による硫酸塩の特定より簡単かつ短時間で行えます。また、硫酸塩溶液の濃度が 10^{-4} mol/L (10 mg/L) のように低くても、それらの分析方法と同程度もしくはより精度の高い測定が可能です。

次に示すイオンは、下記の濃度 (mol/L) を超えると、滴定での測定時に干渉することが知られています。

$$\text{NO}_3^- > 50 \times \text{SO}_4^{2-}$$

$$\text{HCO}_3^- > 100 \times \text{SO}_4^{2-} \quad (\text{pH } 4 \text{ において})$$

$$\text{Cl}^- > 50 \times \text{SO}_4^{2-}$$

リン酸イオンおよびカルシウムイオンが存在してはいけません

滴定剤として 0.1 mol/L の $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$ 標準液を使用します。この標準液は、予想されるサンプル濃度に応じて適切な濃度に調節できます。基本的に、使用する過塩素酸鉛の濃度は、予想されるサンプル中の硫酸イオン濃度の約 10 倍である必要があります。滴定剤は、硫酸ナトリウム溶液を使用して標準化することが可能です。

滴定前に、イソプロパノールを使用してサンプル溶液を 1:1 の割合に希釈します。

次の手順は、硫酸イオン濃度が約 10^{-3} mol/L のサンプルの滴定をおこなう場合の方法です。硫酸塩濃度がこれより低い場合は、それに応じて希釈された滴定剤を使用してください。

1. 0.01 mol/L の $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$ 滴定剤を調製します。 0.1 mol/L の $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$ 標準液 100 mL を 1 リットル容量フラスコに注

- ぎ、マークの位置まで蒸留水で希釈します。
- 50 mL のサンプルと 50 mL のイソプロパノールを 150 mL ビーカーに注ぎ、1 mol/L の HClO_4 を 1 mL 加えてサンプルを酸性にします。サンプルに電極を浸し、溶液を十分に攪拌します。
 - Tx Excellence および G20 Compact 滴定装置に設定されている標準 EQP (当量点) 滴定法テンプレートを使用して、当量点滴定を行います。滴定の EQP とは、スロープが最も大きくなる点 (変曲点) です。図 3 を参照
 - 希釈前のサンプルの濃度を次の式で計算します。

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

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

VEQ = 等量点 (EQP) での容量

c = 過塩素酸鉛 滴定剤の公称濃度

TITER = 過塩素酸鉛 滴定剤の滴定量

C = $1/z$, $z=2$ (過塩素酸鉛 滴定剤の当量数)

m = サンプル溶液の容量

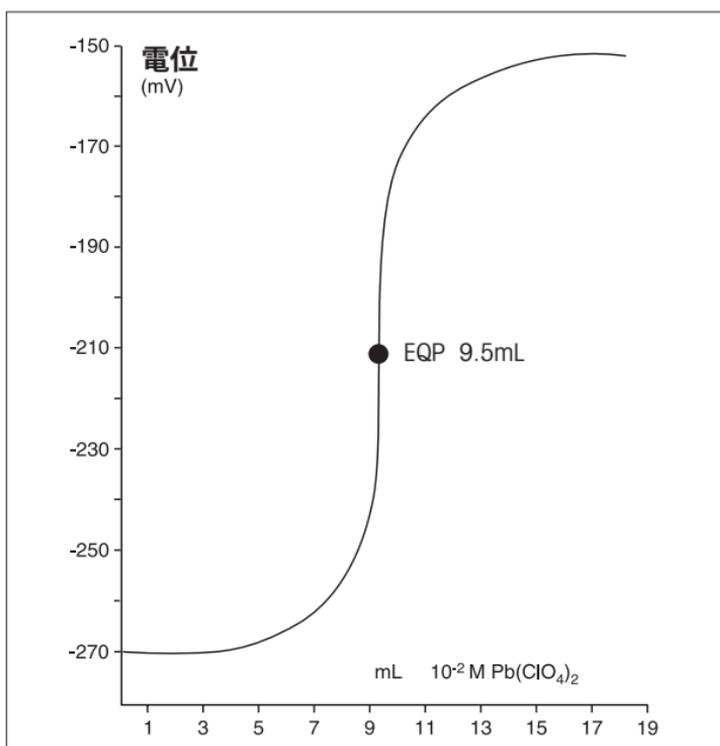


図 3 – 典型的な硫酸塩滴定曲線

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 25～30 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。

検知限界

中性溶液の場合、測定できる最低鉛イオン濃度は、 10^{-6} mol/L (0.2 mg/L) です。 10^{-5} mol/L (0.6 mg/L) 未満の濃度を測定する場合は、サンプルの汚染や容器への鉛イオンの吸着を防ぐように、細心の注意が必要です。

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、± 4 % の直接校正測定法による値の再現性が得られます。

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 ± 1 °C以内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 4 % 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；37 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値

温度 (°C)	スロープ (mV)
0	27.1
10	28.1
20	29.1
25	29.6
30	30.1
40	31.1
50	32.1

電極に付属の比較電解液 B を使用すると、液絡部の拡散電位の発生を最小限に抑え、温度および反応時間に関して最適な条件が得られます。

干渉物質

この電極は、陰イオンやほとんどの陽イオンに反応しません。銅、水銀、および銀イオンは鉛イオン電極の検知部を汚染するため、これらのイオンがサンプルに存在してはいけません。鉄 (III) およびカドミウムイオンもサンプルの鉛イオンの濃度を超過していると、メンブラン表面に影響を与えます。鉄 (III) またはカドミウムイオンの濃度が鉛イオンより低ければ、干渉は起きません。鉄イオン (III) は、サンプルの pH を水酸化ナトリウムで 4 より高くすることにより排除できます。

電極は高濃度の干渉イオンに触れると、不安定になり、反応が遅くなる場合があります。この場合は、電極を研磨して電極の性能を回復してください。「**電極の保管とメンテナンス**」の節を参照してください。

錯体形成

鉛イオンは、酢酸塩、クエン酸塩、チオ硫酸塩、ピロリン酸塩、水酸化物イオンなど、頻繁に水溶液に存在している一般的なイオンと錯体を形成します。電極は、溶液中の遊離イオンにのみ反応し、錯体を形成した鉛イオンには反応しません。錯体の種類によっては、pHを適切に調整することで分解することができる場合もあります。(図4を参照) 錯化剤の濃度が分かっている場合、組成が同じ標準液を使用することで、総濃度を測定できます。錯化剤が過剰に存在する場合は、既知量添加法で総鉛イオン濃度を測定できます。

pH 依存

様々な pH における溶液中の鉛イオンに対する電極の反応を図4に示します。電極は幅広い pH 範囲で使用できますが、低濃度の鉛イオンを測定する場合、水素イオンが干渉します。図4の網掛け部分で示す pH では、水素イオンの干渉を受け、鉛イオン測定ができない範囲を示しています。

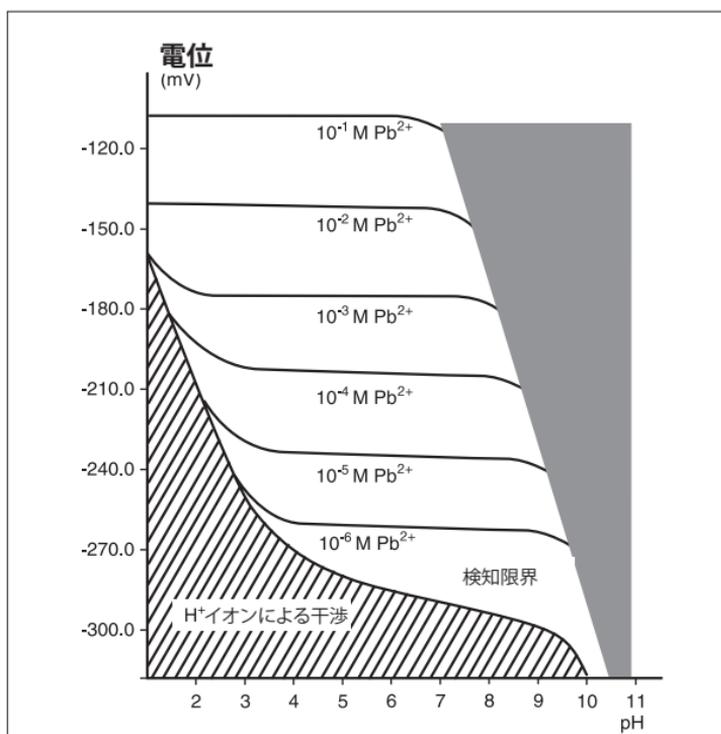


図4 – 25 °Cにおける pH の変化に伴う $Pb(ClO_4)_2$ 溶液の電位の変化

測定の理論

鉛イオン電極は、検知部が電極ステムに直接接続されています。鉛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鉛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。溶液中の鉛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 = 比較電位 (一定)

A = 溶液中の鉛イオンの活量

S = 電極のスロープ

(濃度が10倍変化するごとに約 28 mV)

S = (2.3 RT) / nF

R および F は定数、T = 温度 (K)

n = イオン電荷

A は、溶液中の遊離鉛イオンの活量、すなわち「有効濃度」です。鉛イオンの活量は、遊離鉛イオン濃度 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。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す

鉛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鉛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。鉛イオン濃度の変化にかかわらず、鉛イオン以外のイオン強度を高くし一定にするために、すべての鉛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。鉛イオンの場合は、ISA として 5 mol/L の NaClO_4 を使用することをお勧めします。鉛イオン測定を妨げる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 (鉛イオンを除く) 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、測定方法を確認してください。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、測定する鉛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	品番
鉛イオン複合電極 (perfectION™ comb Pb ²⁺ 用 BNC コネクタ付き)	51344730
鉛イオン複合電極 (perfectION™ comb Pb ²⁺ 用 Lemo コネクタ付き)	51344830
比較電解液 B:	51344751
鉛イオン標準液 1000 mg/L:	51344780

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 ~ 0.1 mol/L (0.2 mg/L ~ 20'700 mg/L)

pH 範囲

4 ~ 7

温度範囲

0 ~ 80 ° C

電極抵抗

1 M Ω 未満

再現性

± 4%

サンプル溶液の最少量

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-51710848