

# perfectION™ Guidebook

perfectION™

comb NO3 複合電極

硝酸イオン

より確実なイオン測定のために



METTLER TOLEDO

## 目次

<b>1. はじめに</b>	<b>1</b>
<b>2. 必要な器具・試薬</b>	<b>3</b>
<b>3. 電極および測定の前準備</b>	<b>4</b>
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	10
段階希釈	12
<b>4. 測定分析法</b>	<b>13</b>
直接校正法	15
少量向け直接校正法	19
低濃度校正法	23
既知量添加法	25
<b>5. 電極の特性</b>	<b>32</b>
電極の反応	32
再現性	33
検知限界	33
電極の寿命	33
温度依存	34
干渉物質	35
測定のコツ	38
<b>6. トラブルシューティング</b>	<b>41</b>
トラブルシューティング チェックリスト	43
<b>7. 注文情報</b>	<b>45</b>
<b>8. 電極の仕様</b>	<b>47</b>



## 1. はじめに

この取扱説明書には、硝酸イオン選択電極 (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。

硝酸イオン電極を使えば、水溶液中の遊離硝酸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 NO<sub>3</sub> 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 NO<sub>3</sub> ISE は、イオンメーター用 BNC コネクタ (品番 51344727) およびメトラー・トレド滴定装置用 Lemo コネクタ (品番 51344827) 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. perfectION™ comb NO<sub>3</sub> 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  
低濃度の硝酸イオン濃度測定には、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 F (品番 51344755)
7. 硝酸イオン標準液 1000 mg/L (品番 51344779)
8. 硝酸イオン測定用イオン強度調整剤 (ISA) (品番 51344763)  
サンプル溶液および標準液の硝酸イオン以外の総イオン強度を一定にします。
9. 干渉イオン抑制剤 (ISS) (品番 51344764)  
硝酸イオンの ISA の代わりに使用して、飲料水、排水、土壌などのサンプル溶液に含まれる塩化物イオンなど様々な干渉陰イオンを除去することができます。詳細については、「干渉物質」の節を参照してください。
10. 防腐剤 (お客様が調製)  
溶液内の微生物などの繁殖を防止するために、標準液およびサンプル溶液 100 mL あたり 1 mL の防腐剤を加えます。  
  
調製に関する注意：  
防腐剤となる 1 mol/L のホウ酸溶液を用意するには、100 mL の沸騰したお湯に試薬グレードのホウ酸 6.2 g を溶かします。溶液は冷ましてお使いください。

### 3. 電極および測定の準備

#### 電極の準備

注：電極を組み立てる際に、メンブランモジュールの検知膜や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。

1. バイアルからメンブランモジュールを取り出します。バイアルはモジュールの保管に使用しますので廃棄しないでください。モジュールの O リングが所定の位置にあることを確認します。
2. 電極頭部のキャップを回して緩めます。
3. シャフトを握り、キャップを上面から親指で押し電極ステムに接続されている赤の保管用チップをシャフトの外に押し出します。
4. キャップを押したまま赤の保管用チップを回して電極ステムから外し、保管用にしまっておきます。
5. 保管用チップを外したときと同様にキャップをシャフト方向に押したまま、メンブランモジュールを電極ステムに回して取り付けます。モジュールが軽く動かなくなるまで締め、押ししていたキャップを放します。モジュールをさらに 1/4 回転させれば、ステムに確実に取り付けられます。モジュールは締めすぎないように注意してください。
6. メンブランモジュールを取り付けた後は、検知膜を傷つけないよう注意しながら慎重にキャップとシャフトを回して抵抗を感じるまで締めます。抵抗を感じたら止め、締めすぎないようにします。キャップは完全には止まりません。閉めすぎた場合は、キャップを緩めて組み立てなおしてください。
7. キャップを上面から親指で押し、電極の電解液排出のためのフラッシュ動作（メンブランモジュールとシャフトの分離）がスムーズで、親指を離れた後シャフトが元の位置に戻ることを確認します。
8. 比較電解液 F 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。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。
9. 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。流出確認後キャップを放します。

10. シャフトが元の位置に戻らない場合は、電解液を補給し、シャフトが元の位置に戻るまで手順 9 を繰り返します。
11. シャフトがきちんと戻ることが確認できたら、電解液を注入口の高さまで電極に注入します。
12. 使用前に、電極を蒸留水で洗浄し、100 mg/L (ppm) または  $10^{-2}$  mol/L の硝酸イオン標準液に 1 ~ 2 時間浸します。

**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溶液の水位より 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ください。

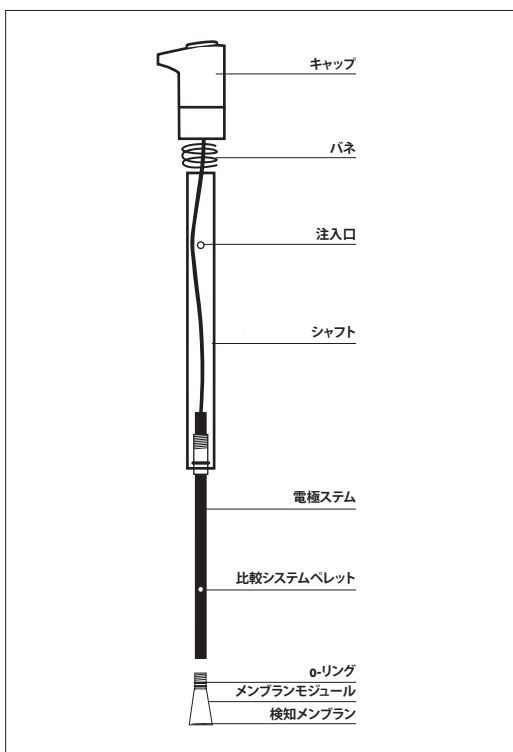


図 1. perfectION™ comb NO<sub>3</sub> 複合電極

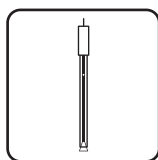


## 電極の機能チェック (スロープ)

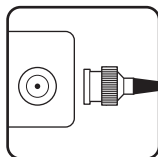
多くのイオンメーターを使ってできる一般的な電極の機能チェックの手順について説明します。

ここでは、電極のスロープを確認します。スロープは、濃度が 10 倍変化した時に測定される 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。

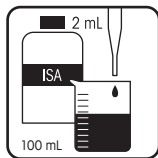
1. 電極が乾燥した状態で保管されていた場合は、「電極の準備」の節に従って電極を準備します。



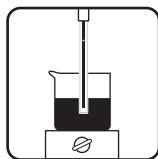
2. 電極を mV モードに対応するメーターに接続します。メーターを mV モードに設定します。



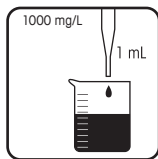
3. 100 mL の蒸留水と 2 mL の ISA を 150 mL ビーカーに注ぎます。溶液を十分に攪拌します。



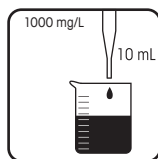
4. 電極を蒸留水で洗浄し、手順 3 で調製した溶液に浸します。



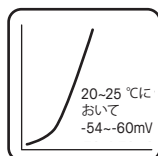
5. 0.1 mol/L または 1000 mg/L 硝酸イオン標準液を準備します。ピペットで 1 mL の標準液をビーカーに加え、溶液を十分に攪拌します。測定値が安定したら、電位 (mV) を記録します。



- 
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 つの測定値の差は - 54 ~ - 60 mV になります。もし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」を参照してください。



## サンプルの条件

サンプルは水溶液でなければ測定できません。有機溶媒が含まれていると測定できません。

液温は 40 °C 未満である必要があります。また、サンプルと標準液は同じ温度でなければなりません。10<sup>-3</sup> mol/L の硝酸イオン溶液の場合、温度差 1 °C につき誤差が約 1.5% 生じます。

サンプルには干渉物質が存在しないように注意する必要があります。考えられる干渉物質については、「干渉物質」の節を参照してください。サンプル中に存在する干渉物質を除去できない場合は、干渉イオン抑制剤 (ISS) をサンプルと 1:1 の割合になるように混ぜて使用してください。ISS を使用する場合は、ISA は使用できません。

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 ISA または ISS を加えてください。

## 測定のヒント

硝酸イオン濃度は、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. 硝酸イオン濃度単位の換算係数

モル/リットル (mol/L)	硝酸イオン換算 mg/L	窒素換算 mg/L
1.0	62000	14000
10 <sup>-1</sup>	6200	1400
10 <sup>-2</sup>	620	140
10 <sup>-3</sup>	62.0	14.0
10 <sup>-4</sup>	6.20	1.40

- 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。
- 測定と測定の間は、イオン電極を 10<sup>-2</sup> mol/L または 100 mg/L の硝酸イオン標準液に浸して保存してください。
- 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。
- 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、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（硝酸イオンを除く）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 3 日間以内におこなう場合は、電極は  $10^{-2}$  mol/L または 100 mg/L の硝酸イオン標準液中で保管することができます。電極内の電解液が蒸発しないように御注意ください。蒸発すると結晶化して測定ができなくなります。

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、電極を分解してメンブランモジュールをバイアルに入れて保管してください。

1. シャフトをつかみ、電極キャップをまわして緩めます。
2. 電解液室を蒸留水でできるだけ洗浄した後、シャフトを握り、キャップを上面から親指で押し電極ステムに接続されているメンブランモジュールをシャフトの外に押し出します。
3. キャップを押ししたままメンブランモジュールを回して電極ステムからはずし、シャフトをキャップとステムから外します。電極ステムとモジュールを再び接続し、蒸留水でできるだけよく洗浄します。ステムとモジュールを再接続する際には接続部に水が入らないよう、周辺部分の水気は丁寧に拭いて取り除くようにしてください。シャフトの内部も蒸留水できれいに洗い、乾かします。
4. 乾いたら検知メンブラン（膜）に触れないよう注意しながら、メンブランモジュールを慎重に電極ステムから外します。
5. 次回使用するときまで、メンブランモジュールはバイアルに入れて保管します。電極ステムの内側および O リング付近は、水分をきれいな紙や布などにやさしく吸わせて取り除きます。電極は赤色の保管チップをはめた状態で電極を組み立て、乾燥した場所で保管します。

### 硝酸イオンメンブランモジュールの洗浄

電極を高濃度の干渉イオンを含むサンプル中で使用してしまうと、ドリフトが生じ、反応が遅くなる場合があります。正常な性能を取り戻すには、電極を蒸留水に 1 時間浸し、内部の比較電解液を廃棄して新しいきれいな電解液を再注入します。そして電極を  $10^{-2}$  mol/L または 100 mg/L の硝酸イオン標準液に数時間浸します。もし上記の作業をおこなっても電極の性能が正常に戻らない場合は、メンブランモジュールを交換してください。

## 硝酸イオン複合電極内の異物の除去

電極のシャフトの内側やシャフト内のモジュール部分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なくなるまでこの作業を繰り返します。
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。
4. 電極を蒸留水で洗浄し、100 mg/L または  $10^{-2}$  mol/L の硝酸イオン標準液に 1 ~ 2 時間浸します。

## 硝酸イオンメンブランモジュールの交換

電極の検知メンブラン（膜）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。電極の反応は、メンブランモジュールを交換すると元に戻ります。

メンブランモジュールの寿命は、標準的な測定方法で約 3 か月程ですが、実際の寿命は、測定するサンプルの種類や使用方法によって異なります。

モジュールの交換をするには、まず電極内の溶液を排出し、電解液室を蒸留水で洗い流します。シャフトをしっかりと持ち、電極キャップを上面から親指で押し電極ステムに接続されているメンブランモジュールをシャフトの外に押し出します。

メンブランモジュールを傷つけないよう、水分は、きれいな紙や布などにやさしく吸わせて取り除き、メンブランモジュールを慎重に電極ステムから外してください。古いメンブランモジュールは廃棄します。新しい硝酸イオンメンブランモジュール（品番 51344852）を取り付けてください。電極の組み立て方の詳細については、「電極の準備」の節を参照してください。

## 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、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 (= ppm)** の硝酸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

$V_1$  = 元の標準液の体積

$C_2$  = 希釈後の標準液の濃度

$V_2$  = 希釈後の標準液の体積

たとえば、100 mg/L の硝酸イオン標準液 100 mL を 1400 mg/L の硝酸イオン標準液から調製する場合は、次のようになります。

$C_1$  = 1400 mg/L の硝酸イオン溶液

$V_1$  = 未知

$C_2$  = 100 mg/L の硝酸イオン溶液

$V_2$  = 100 mL

$1400 \text{ mg/L} \cdot V_1 = 100 \text{ mg/L} \cdot 100 \text{ mL}$

$V_1 = (100 \text{ mg/L} \cdot 100 \text{ mL}) / 1400 \text{ mg/L} = 7.14 \text{ mL}$

## 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（硝酸イオンを除く）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。

この方法は予測されるサンプルの硝酸イオン濃度が  $10^{-4}$  mol/L（または窒素 (N) 換算で 1.4 mg/L）未満の場合に使用します。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 23 ~ 24 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硝酸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。



	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
[N] < 1.4 mg/L			✓	
[N] < 1.4 mg/L	✓	✓		✓
一時的な サンプリング による確認				✓
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 mol/L を 超える	✓			✓

# 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。

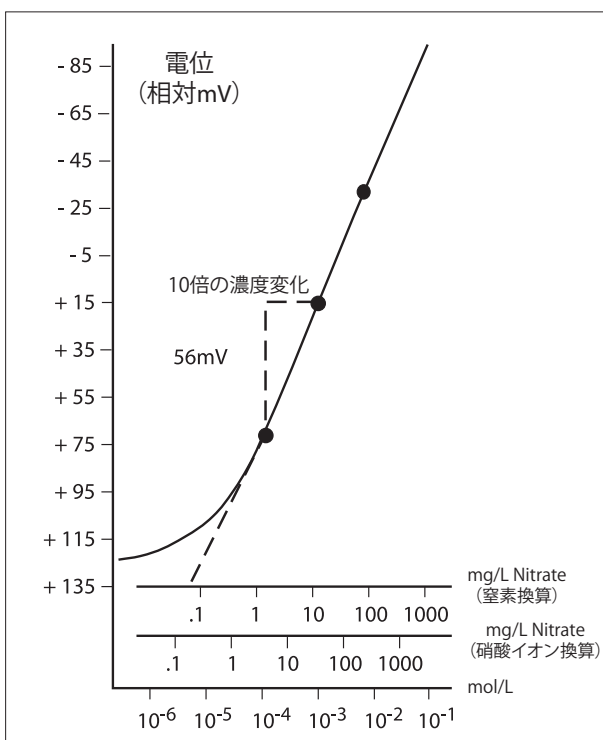


図 2. 典型的な直接校正曲線

## 直接校正法の概要

ここで紹介する直接測定法は、サンプル中の硝酸イオンが中～高濃度の測定をする際にお勧めします。サンプルは、電極の直線測定領域内、すなわち硝酸イオン濃度が  $10^{-4}$  mol/L (窒素換算で 1.4 mg/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 2 mL の ISA を加えてください。サンプル中に存在する干渉物質を除去できない場合は、標準液またはサンプル 50 mL あたり 50 mL の干渉イオン抑制剤 (ISS) を加えてください。ISSを使用する場合は、ISA を使用しないでください。
- 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 (ただし硝酸イオンを除く) 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。

## 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、すべての標準液とサンプルが同じ温度になるようにしてください。

## 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的詳細については、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 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。
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 100 mL と 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 -54 ~ -60 mV になります。
6. 100 mL のサンプルと 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:**溶液と ISA の比が 50:1 であれば、上記以外の容量を使用することもできます。

**注:**サンプル中に存在する干渉物質を除去できない場合は、標準液またはサンプル 50 mL あたり 50 mL の ISS を加えてください。

ISS を使用する場合は、ISA を使用しないでください。サンプルまたは標準液と ISS の比が 1:1 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:**パーターの使用方法的詳細については、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 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 100 mL と 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、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。
7. 100 mL のサンプルと 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:**溶液と ISA の比が 50:1 であれば、上記以外の容量を使用することもできます。

**注:**サンプル中に存在する干渉物質を除去できない場合は、標準液またはサンプル 50 mL あたり 50 mL の ISS を加えてください。

ISSを使用する場合は、ISA を使用しないでください。サンプルまたは標準液とISS の比が 1:1 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™ 硝酸イオン複合電極に採用された特殊な構造、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、硝酸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、サンプルの硝酸イオン濃度はすべて  $10^{-4}$  mol/L (窒素換算で 1.4 mg/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 25 mL あたり 0.5 mL の ISA を加えてください。標準液またはサンプルと ISA の比を 50:1 に保ってください。
- サンプル中に存在する干渉物質を除去できない場合は、標準液またはサンプル 25 mL あたり 25 mL の ISS を加えてください。ISS を使用する場合は、ISA を使用しないでください。標準液またはサンプルと ISS の比は 1:1 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（ただし硝酸イオンを除く）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、同じになるようにしてください。

## 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 と 0.5 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 25 mL と 0.5 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. 25 mL のサンプルと 0.5 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 50:1 であれば、上記以外の容量を使用することもできます。

**注：**サンプル中に存在する干渉物質を除去できない場合は、標準液またはサンプル 25 mL あたり 25 mL の ISS を加えてください。

ISS を使用する場合は、ISA を使用しないでください。サンプルまたは標準液と ISS の比が 1:1 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少量向け直接校正法

**注:**パーターの使用方法的詳細については、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 25 mL と 0.5 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 と 0.5 mL の ISA を 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、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。
7. 25 mL のサンプルと 0.5 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 50:1 であれば、上記以外の容量を使用することもできます。

**注:**サンプル中に存在する干渉物質を除去できない場合は、標準液またはサンプル 25 mL あたり 25 mL の ISS を加えてください。

ISS を使用する場合は、ISA を使用しないでください。溶液と ISS の比が 1:1 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、硝酸イオン濃度が  $10^{-4}$  mol/L (窒素換算で 1.4 mg/L) 未満の溶液を測定する際にお勧めします。硝酸イオン濃度が低く、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 (ただし硝酸イオンを除く) 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、次の条件を満たす必要があります。

- 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 ISA (下記参照) を使用してください。サンプル中に存在する干渉物質を除去できない場合は、低濃度 ISA の代わりに硝酸イオン ISS を使用してください。
- 低濃度の硝酸イオンの測定には、必ず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。低濃度の測定には、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、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、低濃度の 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。サンプル中に存在する干渉物質を除去できない場合は、低濃度の ISA の代わりに ISS を使用してください。標準液またはサンプル 90.9 mL あたり 10.1 mL の ISS を加えます。
4. 標準液を次の 2 種類から選択します。窒素換算で 100 mg/L の硝酸イオン標準液または  $10^{-3}$  mol/L の硝酸イオン標準液を使用します。

## 低濃度校正法

- 100 mL の蒸留水と 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 3 に示す順番に従って、100 mg/L または  $10^{-3}$  mol/L の硝酸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。
- 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。
- 100 mL のサンプルと 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。
- 低濃度の校正曲線を使用して、サンプル濃度を特定します。

表 3. 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	添加容量	窒素換算 mg/L	mol/L
1	1 mL	0.1 mL	0.1	$1.0 \times 10^{-6}$
2	1 mL	0.1 mL	0.2	$2.0 \times 10^{-6}$
3	1 mL	0.2 mL	0.4	$3.9 \times 10^{-6}$
4	1 mL	0.2 mL	0.6	$5.9 \times 10^{-6}$
5	1 mL	0.4 mL	1.0	$9.8 \times 10^{-6}$
6	2 mL	2.0 mL	2.9	$2.9 \times 10^{-5}$
7	2 mL	2.0 mL	4.7	$4.7 \times 10^{-5}$

## 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（硝酸イオン濃度が  $10^{-4}$  mol/L（窒素換算、1.4 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、直接校正法の結果を確認したり、大量の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、次の条件を満たす必要があります。

- 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はなりません。
- 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 回または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 2 mL の ISA を加えてください。サンプル中に存在する干渉物質を除去できない場合は、標準液またはサンプル 50 mL あたり 50 mL の ISS を加えてください。ISS を使用する場合は、ISA を使用しないでください。

## 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硝酸イオン濃度が 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 4 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 4. 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

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. 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 2 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モード対応の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. 100 mL のサンプルと 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、メーターの mV 値を 0.0 に設定します。測定値を 0.0 mV に調整できない場合は、実際の mV 値を記録します。
4. ピペットで適切な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。手順 3 でメーターを 0.0 mV に設定できなかった場合は、ここで得た測定値から手順 3 で得た測定値を差し引き、 $\Delta E$  を計算します。
6. **表 6** を使用して、電位変化  $\Delta E$  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。

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

$$C_{\text{標準液}} = \text{標準液濃度}$$

$$C_{\text{サンプル}} = \text{サンプル濃度}$$

$$Q = \text{表 6 から得られた濃度比の値}$$

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。

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

$$Q = \text{表 6 から得られた濃度比の値}$$

$$\Delta E = E_2 - E_1$$

$$E_1 = \text{測定電位 1}$$

$$E_2 = \text{測定電位 2}$$

$$S = \text{電極のスロープ}$$

$$p = \text{標準液の容量 / サンプルおよび ISA の容量}$$

$$r = \text{サンプルおよび ISA の容量 / サンプルの容量}$$

## 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 5 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 5. 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	$\Delta E$ (電位差)	=C7 - C6
12	溶液の容量比	=C3/C2
13	逆対数関数項	=10 <sup>(C11/C8)</sup>
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 6** 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)

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



$\Delta E$	Q 濃度比			
	-57.2	-58.2	-59.2	-60.1
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
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

$\Delta E$	Q 濃度比			
	-57.2	-58.2	-59.2	-60.1
37.0	0.0258	0.0267	0.0275	0.0283
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  $-54 \sim -60$  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の数分まで様々です。

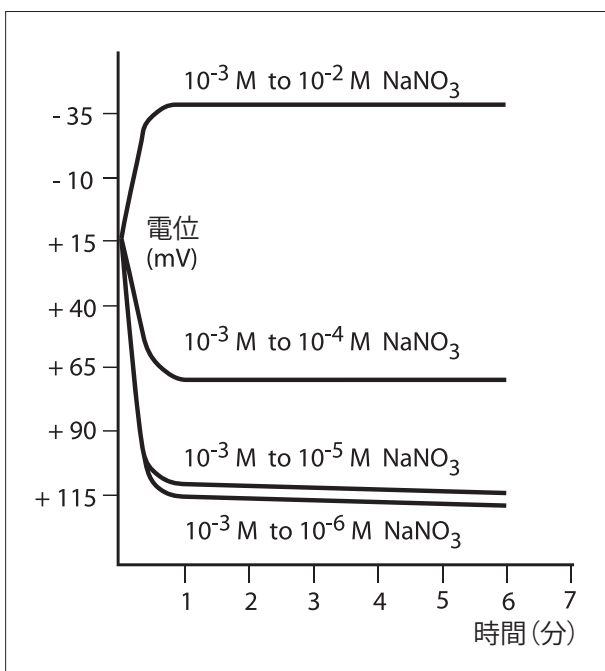


図 3. 硝酸イオン濃度に対する典型的な電極の反応

## 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。

## 検知限界

純粋な硝酸イオン溶液の場合、検知限界の上限は1 mol/Lです。可能であれば、サンプルは電極の直線測定範囲になるよう希釈してください。サンプルを希釈しない場合、比較液絡部に発生する拡散電位および塩の析出による影響の可能性を考慮する必要があります。高い塩濃度では、塩が電極メンブラン（膜）上で析出し、理論的反応をしなくなる原因になる可能性があります。10<sup>-1</sup> ~ 1 mol/Lのサンプルを測定する場合は、その濃度の間で4点または5点の校正をおこなうか、サンプルを希釈してください。

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。図3では、低濃度の場合、実際の反応ではなく理論上の反応を示しています。測定を濃度10<sup>-4</sup> mol/L(窒素換算で1.4 mg/L)未満で行う場合は、低濃度測定法を使うことをお勧めします。

## 電極の寿命

各メンブランモジュールは、標準的な実験測定で約3か月間使用できますが、実際の寿命は、測定するサンプルの種類や状態によって異なります。メンブランモジュールの交換方法については、「**電極の保管とメンテナンス**」の節を参照してください。電極は、使用しているうちにスロープが低下したり、測定値のドリフトが始まったりします。これらの現象が頻繁に見られる場合は、モジュールの交換時期を示します。モジュールを無駄に使用しないように、必ず交換前に、「**トラブルシューティング**」の節を参照し、問題の原因がメンブランモジュールであることを確認してください。

## 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が  $\pm 1$  °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 につき 1.5 % 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; 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 7 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 ~ 40 °C の間で温度平衡に達していれば使用できます。標準液、サンプル、電極の電解液などが大幅に異なる温度で準備・保管されていた場合は、測定時はすべてが同じ温度になるまで測定しないでください。

表 7. 理論的スロープの値と温度

温度 (°C)	スロープ (mV)
0	- 54.20
10	- 56.18
20	- 58.16
25	- 59.16
30	- 60.15
40	- 62.13

電極に付属の比較電解液 F 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。比較電解液 F を使用すると、等電位点は硝酸イオン濃度  $3.2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  となります。等電位点とは、電極電位が温度に左右されない濃度です。

このように電極の等電位点分かっているため、硝酸イオン複合電極は、イオン測定の自動温度補償が可能なメーターで使用することができます。等電位点を設定し、測定に ATC プローブを使用すれば、温度が変化してもメーターによって校正曲線のスロープが自動調整されるため、より正確な測定を行うことができます。

## 干渉物質

陰イオンの種類によっては、ある程度高濃度になると干渉物質となり、測定誤差を生む原因になります。**表 8** では、一般的な陰イオンが 10% の誤差を引き起こす濃度を 3 種類の硝酸イオン濃度において示しています。

土壌、飲料水、排水、植物組織などのサンプル中に存在する様々な干渉陰イオンを除去するために、干渉イオン抑制剤 (ISS) を使用することをお勧めします。ISS は、サンプルおよび標準液との容量比が 1:1 になるように混合します。たとえば、標準液またはサンプル 50 mL あたり 50 mL の ISS を加えます。これにより、サンプルと標準液のイオン環境がほぼ同様になり、希釈時に補正係数を考慮する必要がなくなります。ISS を使用する場合は、ISA を使用しないでください。

電極は大量の干渉イオンに触れると、ドリフトが生じ、反応が遅くなることがあります。このようになった場合に正常な電極の性能を取り戻すには、電極を蒸留水に 1 時間浸し、電極内の比較電解液を新しい電解液と交換し、電極を  $10^{-2} \text{ mol/L}$  または  $100 \text{ mg/L}$  の標準液に数時間浸します。電極を浸しても通常の電極性能が戻らない場合は、「**電極のメンテナンス**」の節のメンブランモジュールの交換方法を参照してください。

サンプル中に存在する干渉物質の濃度が一定のときは、干渉物質の濃度が表 8 の濃度より高ければ、硝酸イオンを正確に測定できる場合もあります。たとえば、人工海水で校正を行うことで、海水中の硝酸イオンを測定できます。

表 8. 硝酸イオン電極の干渉物質

干渉物質 (mol/L)	$10^{-4}$ mol/L の 硝酸イオン	$10^{-3}$ mol/L の 硝酸イオン	$10^{-2}$ mol/L の 硝酸イオン
(d) $\text{ClO}_4^-$	$1 \times 10^{-8}$	$1 \times 10^{-7}$	$1 \times 10^{-6}$
(b) $\text{I}^-$	$5 \times 10^{-7}$	$5 \times 10^{-6}$	$5 \times 10^{-5}$
(d) $\text{ClO}_3^-$	$5 \times 10^{-6}$	$5 \times 10^{-5}$	$5 \times 10^{-4}$
(b) $\text{CN}^-$	$1 \times 10^{-5}$	$1 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-3}$
(b) $\text{Br}^-$	$7 \times 10^{-5}$	$7 \times 10^{-4}$	$7 \times 10^{-3}$
(c) $\text{NO}_2^-$	$7 \times 10^{-5}$	$7 \times 10^{-4}$	$7 \times 10^{-3}$
(b) $\text{HS}^-$	$1 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-3}$	$1 \times 10^{-2}$
(a) $\text{HCO}_3^-$	$1 \times 10^{-3}$	$1 \times 10^{-2}$	0.1
(a) $\text{CO}_3^{2-}$	$2 \times 10^{-3}$	$2 \times 10^{-2}$	0.2
(b) $\text{Cl}^-$	$3 \times 10^{-3}$	$3 \times 10^{-2}$	0.3
(b) $\text{H}_2\text{PO}_4^-$	$5 \times 10^{-3}$	$5 \times 10^{-2}$	0.5
(b) $\text{HPO}_4^{2-}$	$5 \times 10^{-3}$	$5 \times 10^{-2}$	0.5
(b) $\text{PO}_4^{3-}$	$5 \times 10^{-3}$	$5 \times 10^{-2}$	0.5
(e) $\text{OAc}^-$	$2 \times 10^{-2}$	0.2	2
$\text{F}^-$	$6 \times 10^{-2}$	0.6	6
$\text{SO}_4^{2-}$	0.1	1.0	10

干渉物質 (mg/L)	窒素換算で 1 mg/L の 硝酸イオン	窒素換算で 10 mg/L の 硝酸イオン	窒素換算で 100 mg/L の 硝酸イオン
(d) $\text{ClO}_4^-$	$7 \times 10^{-4}$	$7 \times 10^{-3}$	$7 \times 10^{-2}$
(b) $\text{I}^-$	$4 \times 10^{-2}$	0.4	4
(d) $\text{ClO}_3^-$	0.3	3	30
(b) $\text{CN}^-$	0.2	2	20
(b) $\text{Br}^-$	4	40	400
(c) $\text{NO}_2^-$	2	23	230
(b) $\text{HS}^-$	2	23	230
(a) $\text{HCO}_3^-$	44	440	4400
(a) $\text{CO}_3^{2-}$	86	860	8600
(b) $\text{Cl}^-$	76	760	7600
(b) $\text{H}_2\text{PO}_4^-$	346	3464	34640
(b) $\text{HPO}_4^{2-}$	343	3430	34300
(b) $\text{PO}_4^{3-}$	339	3390	33900
(e) $\text{OAc}^-$	1042	10420	104200
$\text{F}^-$	814	8140	81400
$\text{SO}_4^{2-}$	6857	68570	685700

(a) 炭酸塩および重炭酸塩は、サンプルを硫酸で pH 4.5 に酸性化し、イオンを二酸化炭素に変換することにより除去できます。

(b) これらの干渉物質は、銀で沈殿させることにより最小限にすることができます。除去するには、サンプルに固体の硫酸銀を溶かします。

(c) 亜硝酸塩は、十分な量のスルファミン酸をサンプルに加えることにより除去できます。

(d) これらの干渉物質は除去できません。硝酸イオンをアンモニアに変換し、アンモニア電極を使用してサンプルを測定してください。

この他、還元カラムを使用して硝酸塩を亜硝酸塩に変換し、亜硝酸塩レベルを測定することもできます。

(e) 多くの有機（カルボン酸）陰イオンも硝酸イオン測定の干渉物質となります。これらの陰イオンは、1 mol/L の ISA 溶液で除去できます。

**注：**上記の方法を使用して干渉物質を除去する場合、標準液をサンプル同様に処理・準備する必要があります。



## 測定の理論

硝酸イオン電極は、交換可能な検査済みのメンブランモジュールを電極ステムに接続する構造になっています。メンブランモジュールには内部電解液が含まれ、この電解液は硝酸イオン選択イオン交換体を持つゲル状の有機親和性メンブラン(膜)と接しています。

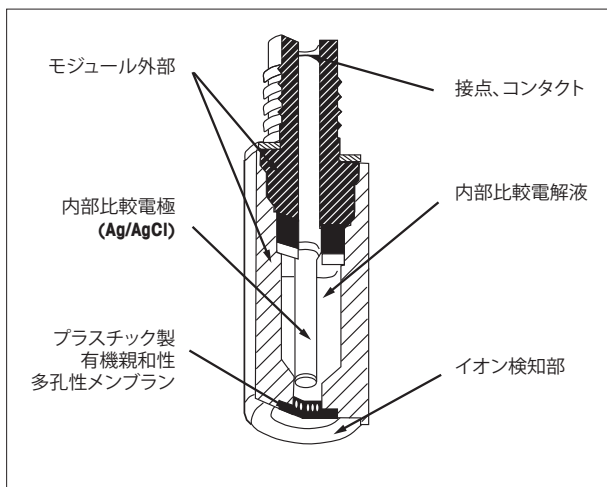


図 4. イオンメンブランモジュールの例

硝酸イオンを含む溶液にモジュールが接触すると、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硝酸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。溶液中の硝酸イオン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

$E_0$  = 標準電位 (一定)

A = 溶液中の硝酸イオンの活量

S = 電極のスロープ

(濃度が 10 倍変化することに約 -57 mV)

$S = (2.3 RT) / nF$

R (ガス定数) および F (ファラデー定数)、T = 温度 (K、ケルビン)

n = イオン電荷

A は、溶液中の遊離硝酸イオンの活量、すなわち硝酸イオンの「有効濃度」です。硝酸イオンの活量は、遊離硝酸イオン濃度  $C_i$  と活量係数  $\gamma$  の積になります。

$$A = \gamma \cdot C_i$$

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

$\sum$  は溶液中の全種類のイオンの合計を表す

硝酸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硝酸イオンの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。硝酸イオン濃度の変化にかかわらず、硝酸イオン以外のイオン強度を高くし一定にするために、すべての硝酸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。硝酸イオンの場合は、ISA として  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  を使用することをお勧めします。サンプルに干渉イオンが含まれる場合は、干渉イオンを除去するための専用の溶液である干渉イオン抑制剤 (ISS) を使用することをお勧めします。

硝酸イオン測定を妨げる干渉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 (硝酸イオンを除く) 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硝酸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、電極の機能を確認します。
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、ISA、またはISSと標準液を使用し、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

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**」、および「**干渉物質**」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、測定する硝酸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**」の節の硝酸イオン複合電極内の汚物の除去の手順を参照してください。
- メンブランモジュールが正しく取り付けられていない、汚れている、もしくは不具合がある - 「**電極の準備**」の節を参照して、電極が正しく組み立てられていることを確認してください。「**電極の保管とメンテナンス**」の節の新しいメンブランモジュールの取り付け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。「**段階希釈**」、「**測定のヒント**」、および「**測定分析方法**」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。
- 干渉物質が存在する - ISA の代わりに ISS を使用してください。
- 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。
- メンブランモジュール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
硝酸イオン複合電極 (perfectION™ comb NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 用 BNC コネクタ) :	<b>51344727</b>
硝酸イオン複合電極 (perfectION™ comb NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 用 Lemo コネクタ) :	<b>51344827</b>
perfectION™ 硝酸イオン電極用 メンブラン (膜) モジュール:	<b>51344852</b>
比較電解液 F:	<b>51344755</b>
硝酸イオン標準液 1000 mg/L:	<b>51344779</b>
硝酸イオン測定用 イオン強度調整剤 (ISA) :	<b>51344763</b>
硝酸イオン測定用 干渉イオン抑制剤 (ISS) :	<b>51344764</b>





## 8. 電極の仕様

### メンブラン (膜) の種類

ポリマー

### 測定濃度範囲

$7 \times 10^{-6} \text{ mol/L} \sim 1 \text{ mol/L}$

(窒素換算で  $0.1 \text{ mg/L} \sim 14,000 \text{ mg/L}$  の硝酸イオン)

### pH 範囲

2.5 ~ 11

低濃度測定では、水素イオンまたは水酸化物イオンによる干渉の影響を受ける場合があります。

### 温度範囲

0 ~ 40 °C

### 電極抵抗

0.1 ~ 5 MΩ

### 再現性

± 2%

### サンプルの最小量

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

キャップ径: 16 mm

ケーブルの長さ: 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](http://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 1001/2.12 1001/2.12

ME-51710849