

液膜型ヒスタミンイオン選択性電極の作製

工藤 恵, 片岡正光, 神原富民*[Ⓔ]

(1979年5月21日受理)

1 緒 言

筋肉, 麦角などに含まれるアルカロイドの一種で, 強力な生理活性を示す物質として古くから知られているヒスタミンは二塩基で, その酸解離指数は $pK_1=5.78$, $pK_2=9.76$ と報告¹⁾ されている. 数種の医薬品に感応する液膜型イオン選択性電極の試作が報告²⁾³⁾ されているが, 本報では, ヒスタミン陽イオン (H_2his^{2+}) とテトラフェニルホウ酸陰イオン (TPB^-) とのイオン対のニトロベンゼン (NB) 抽出液をイオン交換液とした, 液膜型ヒスタミンイオン選択性電極の試作とその特性及び応用について検討した.

2 実 験

2.1 試 薬

10⁻¹M ヒスタミン二塩酸塩溶液: 和光純薬特級二塩酸ヒスタミン 4.6018 g を精ひょうし, 脱イオン水に溶解して 250 ml とした.

10⁻¹M テトラフェニルホウ酸ナトリウム溶液: 同仁化学研究所のドータイト・カリボール (純度 99.7% 以上) 34.2230 g を精ひょうし, 脱イオン水に溶解して 1 dm³ とした.

2.2 装 置

電位差は, オリオン社のマイクロプロセッサイオナライザー 901 型に, 同社製銀・塩化銀電極 90-01 型と, 既報⁴⁾⁵⁾ の外筒を用いて作製したイオン電極を接続して測定した. 作製したイオン電極を含む電池の構成を以下に示す.

Pt-Pt electrode	Internal reference soln., 1 mM histamine pH=3.0	Liquid ion-exchanger, 1 mM $H_2his^{2+}-(TPB^-)_2$ in NB	Sample soln. pH=3.0
Ion-selective electrode			

ヒスタミンイオン電極を含む電池の起電力は, Nikolsky-Eisenman 式⁶⁾ によって示される.

$$E = E_0 + \frac{RT}{2F} \ln(a_{H_2his^{2+}} + \sum K_{H_2his^{2+}, j} a_j^{2/z_j}) \quad (1)$$

* 北海道大学理学部化学科: 北海道札幌市北区北 10 条西 8 丁目

式中 E_0 は定数, $a_{H_2his^{2+}}$ 及び a_j は, それぞれヒスタミン陽イオン及び共存イオンの活量, $K_{H_2his^{2+}, j}$ は選択係数, z_j は共存イオンの電荷の絶対値である.

2.3 イオン交換液の調製

容量 100 ml の分液漏斗に, 10⁻²M ヒスタミン二塩酸塩溶液 1.0 ml と 10⁻²M テトラフェニルホウ酸ナトリウム溶液 2.0 ml を採り, これに pH 3 の Britton-Robinson 緩衝溶液 5 ml を加えた後, ニトロベンゼン 10 ml を加え, 10 分間振り混ぜる. 分相後有機相を分取し, 無水硫酸ナトリウムで脱水してイオン交換液とした.

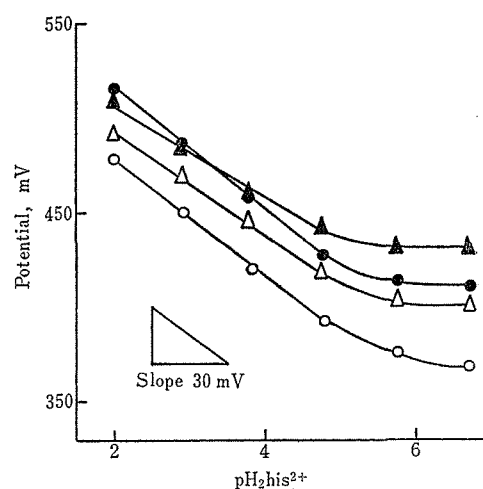


Fig. 1 Effect of $H_2his^{2+}-(TPB^-)_2$ ion-pair concentration

—○— 2.5 mM; —●— 1.0 mM; —△— 0.5 mM; —▲— 0.1 mM; Internal reference electrode: Pt-Pt electrode; pH of the sample solution: 3.0; Temp.: 19.0°C

3 結果及び考察

3.1 イオン交換液中のイオン対濃度の検討

イオン交換液中のイオン対濃度を变化させて得られた検量線を Fig. 1 に示す. イオン対濃度が 0.5 mM 以下では, 検量線の傾斜がネルンスト式から予想される 29 mV/decade よりも低く, 又測定電位も不安定であった.

イオン対濃度を 1 mM とした電極の検量線は, ヒスタミン陽イオン濃度 10⁻² から 1.5 × 10⁻⁵ M の範囲で直線となった. 又, 内部参照電極について検討したが, 銀及び銀・塩化銀電極は, イオン交換基として使用したテトラフェニルホウ酸イオンと銀イオンが難溶性の沈殿を生成することから不適當であり, 白金黒付き白金電極を内部参照電極として採用した.

3.2 電位の pH 依存性

塩化ナトリウムでイオン強度を 0.1 M とした 1 mM ヒスタミン陽イオンを含む試料溶液に、同濃度のヒスタミンを含む 0.1 M 塩酸又は水酸化ナトリウム溶液を加えて pH を変化させて電位を測定した結果、pH が 1.5 から 6.0 の範囲で電位は一定となったが、6.0 以上では pH の上昇に伴い電位は負の方向へ変化した。これは、ヒスタミンの pK_1 が 5.78 であり、 $pH > pK_1$ で 2 価のヒスタミン陽イオンの濃度が減少する事実とよく一致する。

3.3 選択係数

作製したイオン電極を用いた目的イオン濃度の測定に及ぼす共存イオンの影響は、式 (1) 中の $K_{H_2his^{2+},j}$ によって示される。選択係数は separate solution 法⁷⁾ により、目的イオン及び共存イオンの濃度を 10^{-2} M とした 2 種類の溶液の電位、 E_1 及び E_2 を用いて算出した。選択係数は、活量 (a) と濃度 (C) とが近似的に等しいと仮定すると、次式によって表される。

$$-\log K_{H_2his^{2+},j} = \left\{ (E_1 - E_2) / \alpha \right\} - \log (C_{H_2his^{2+}} / C_j^{2/z_j}) \dots\dots\dots (2)$$

式中 α は検量線の傾斜であり、共存イオンが 2 価のイオンのとき、目的イオンと共存イオンの濃度が等しいので式 (2) は簡略化されて次式となる。

$$-\log K_{H_2his^{2+},j} = (E_1 - E_2) / \alpha \dots\dots\dots (3)$$

種々の陽イオンに対する選択係数を Table 1 に示す。ヒスタミンの前駆体であるヒステジンなどのアミノ酸や、ナトリウム、銅(II)、鉄(II) 及び鉄(III) などの金属イオンは大きな妨害を示さなかったが、テトラフェニルホウ酸とイオン対を形成し、容易にニトロベンゼンに抽出されるカリウム、第 4 級アンモニウムイオンなどは大きな妨害を示した。

Table 1 Selectivity coefficients for H_2his^{2+} ion-selective electrode

Cation	$-\log K_{H_2his^{2+},j}$	Cation	$-\log K_{H_2his^{2+},j}$
Na ⁺	3.02	Zephiramine ⁺	-14.1
K ⁺	-0.82	Tetramethylammonium ⁺	- 2.26
NH ₄ ⁺	0.06	Cetylpyridinium ⁺	-13.1
Ca ²⁺	3.71	L-Histidine	3.16
Cu ²⁺	2.94	L-Phenylalanine	4.03
Fe ²⁺	1.87	L-Cystine	1.19
Fe ³⁺	2.33		

3.4 電位差滴定への応用

作製したヒスタミンイオン選択性電極を指示電極として、ヒスタミンイオンの標定を行った。0.1 M テトラフェニルホウ酸標準液 10 ml を 100 ml ビーカーに採り、酢酸緩衝液を添加して pH を 3 に調整した後、脱イオン水を加えて全量を 50 ml とした溶液を、0.1 M ヒスタミン二塩酸塩溶液で沈殿滴定した。Fig. 2 に示すように、終点付近で約 100 mV の電位飛躍を示す良好な滴定曲線が得られた。本法の終点を 0.1 M 水酸化ナトリウム標準溶液を用いた酸-塩基滴定の結果と比較したところ、0.1 M ヒスタミン試料溶液のファクターはそれぞれ 0.9845 及び 0.9839 で、両法には 95% の信頼限界で有意差がなかった。

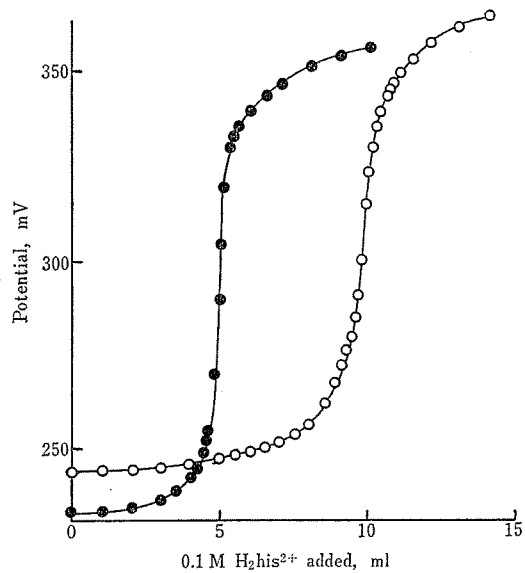


Fig. 2 Potentiometric titration curves of 0.1 M sodium tetraphenyl-borate with 0.1 M histamine dihydrochloride
0.1 M NaTPB taken: —●— 10 ml, —○— 20 ml

文 献

- 1) H. A. Sober: "Handbook of Biochemistry", 2nd Ed., p. J-115 (1970), (The Chemical Rubber Publishing Co., Cleveland, Ohio).
- 2) 深町和美, 中川礼子, 森本昌宏, 石橋信彦: 分化, **24**, 428 (1975).
- 3) 深町和美, 石橋信彦: 分化, **27**, 152 (1978).
- 4) 片岡正光, 神原富民: 電化, **43**, 654 (1975).
- 5) M. Kataoka, T. Kambara: *J. Electroanal. Chem.*, **73**, 279 (1976).
- 6) G. Eisenman: "Glass Electrode for Hydrogen and Other Cations", p. 63 (1967), (Dekker, New York).

- 7) K. Srinivasan, G. A. Rechnitz : *Anal. Chem.*, **41**, 1203 (1969).

☆

Construction of liquid membrane type histamine ion-selective electrode. Megumu KUDOH, Masamitsu KATAOKA and Tomihito KAMBARA (Department of Chemistry, Faculty of Science, Hokkaido University, Kita 10, Nishi 8, Kita-ku, Sapporo-shi, Hokkaido)

Construction of a liquid membrane type ion-selective electrode sensitive to divalent histaminium cation and its application to potentiometric titration are described. Histamine cation (abbreviated as H_2his^{2+}) forms an ion-pair with tetraphenylborate anion (abbreviated as TPB^-) in aqueous phase. The extract shows the property of histamine cation-sensitive membrane. Platinized platinum electrode was employed as the internal reference electrode. The calibration curve of the electrode shows a Nernstian response for H_2his^{2+} ion in the concentration range from 10 mM to 15 μ M. Effect of pH on the electrode potential was observed and the potential is almost constant over the pH range from 1.5 to 6.0. Selectivity coefficients of the histaminium ion-selective electrode was evaluated by means of the separate solution method. Some quaternary ammonium cations showed serious interferences. Sodium tetraphenylborate standard solution was successfully titrated with histamine solution potentiometrically by using the present electrode.

(Received May 21, 1979)

Keywords

Histamine

Ion-selective electrode

Potentiometric titration
