

## 参考文献

- 1) 『機器分析のてびき (増補改訂版)』, 化学同人 (1985). けい光X線分析法: 多田芳史, p.53, 粉末X線解析法: 足立吟也, p.69.
- 2) 中村利広, 川瀬 晃, 大野勝美, 『X線分析法』, 共立出版 (1987).
- 3) 合志洋一, 佐藤公隆編, 『エネルギー分散型X線分析半導体検出器の使い方』, 学会出版センター (1989).
- 4) 田中 勇, 浜田広樹, 佐藤公隆, 『X線分析の進歩 11』, 科学技術社 (1979), p.183.
- 5) JIS K 0119, 蛍光X線分析方法通則 (1997).
- 6) 谷口一雄, ふんせき, 168 (1993).
- 7) 貴家恕夫, 阿部彰宏, 中村利廣, 浅田栄一, 青田利裕, 『X線分析の進歩 8』, 科学技術社 (1976), p.79.
- 8) 土器屋由起子, 広瀬勝巳, 『X線分析の進歩 15』, アグネ技術センター (1983), p.89.
- 9) 田中 茂, 田島将典, 佐藤宗一, 橋本芳一, 『X線分析の進歩 17』, アグネ技術センター (1985), p.253.

## 4.7 電気分析法

### 4.7.1 電位差法 (ポテンシヨメトリー, Potentiometry)

#### (1) はじめに

電位差法は, 目的イオンに感応する電極 (作用電極, pH 電極を含むイオン選択性電極) と参照電極とを試料溶液に浸し, この両電極間の電位差を測定することにより目的イオンの濃度 (正確には活量) を測定する手法である。電極間を流れる電流は無視できるほど小さく, 非破壊的に目的イオンを分析できるという特徴を持つ。そのため, 定性・定量分析だけでなく, 化学平衡や電極反応機構の解析にも有効な手法である。

#### (2) 原 理

金属イオン  $M^{n+}$  の溶液に金属  $M$  でできた電極を浸した系を考える。金属表面で酸化還元反応が平衡状態に達したとき, 電極は溶液に対してある一定の電位  $E$  を示す。このとき次の関係が成り立つ。

$$E = E_0 + \frac{2.303 RT}{nF} \log \frac{[a_{M^{n+}}]}{[M]} \quad (4-26)$$

これをネルンスト式といい、 $E_0$ はこの系の標準酸化還元電位、 $R$ は気体定数、 $T$ は絶対温度、 $n$ は反応に関与する電子数、 $F$ はファラデー定数である。また、固体物質は常に活量が1であるとみなすので、電位はイオン活量の対数と一次の関係となる。この系を半電池 (half-cell) という。半電池の電位は単独では測定できないため、2つの半電池を組み合わせた電池 (cell) を構成し、この電池の起電力 (すなわち半電池間の電位差) を測定する。

電位差法では取り扱いが容易で、一定の電位が得られる飽和カロメル電極 (Saturated Calomel Electrode : SCE) や飽和銀-塩化銀電極を参照電極として用いる。参照とする半電池の電位を  $E_r$ 、作用極側の半電池を  $E_w$ 、起電力を  $E$  とすると、次の関係が成り立つ。

$$E = E_w - E_r \quad (4-27)$$

ここでは  $E_r$  は一定であるから、観測される  $E$  から目的イオンの活量を知ることができる。また、希薄溶液では目的イオンの活量係数は1であり、濃度と活量は等しいので、濃度を求めることができる。

### (3) 参照電極

基準となる半電池として標準水素電極 (Normal Hydrogen Electrode : NHE) が採用されており、この電極電位が零と定められている。しかし、NHEは取り扱いが煩雑なことから、先に述べた SCE や銀-塩化銀電極を参照電極として用いるのが一般的である。これらの電極電位は電極の接する溶液の塩化物イオン濃度に依存するが、図 4-22 に示した構造にすることで容易に一定の電位を得ることができる。

### (4) イオン選択性電極

イオン選択性電極 (ISE) は目的イオンに感応する膜を組み込んだもので、試料溶液中の目的イオン濃度に応じて電位が変化する。図 4-23 にいくつかの ISE の構造を示す。

イオン濃度の測定について、それぞれの基本的な操作法を以下に示す。

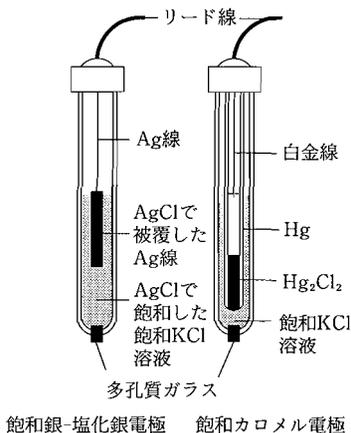
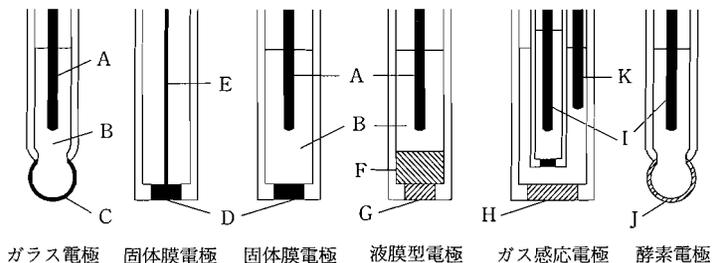


図4-22 参照電極の構造の概略



A: 内部電極, B: 内部液, C: ガラス膜, D: 固体膜, E: リード線,  
 F: イオン交換液膜, G: 多孔質膜, H: ガス透過膜, I: 内部イオン選択性電極, J: 酵素含有膜, K: 参照電極

図4-23 イオン選択性電極の構造別概略

まず、長期（24時間以上）にわたって使用しなかった場合は、ISE 定量下限の10～100倍の濃度の目的イオンとイオン強度調整剤を含む溶液に10～30分間、溶液を攪拌しながら浸し、コンディショニングを行う。検量線法によりイオン濃度を求める場合には、既知の濃度の目的イオンを含む溶液の電位差を濃度の低い方から測定し、イオン濃度の対数に対して電

位差をプロットした検量線を作成する。コンディショニングののち試料溶液の電位差を測定し、検量線から目的イオン濃度を算出する。また、試料中に目的イオンと反応する物質が共存しない場合には、標準添加法を採用すると信頼性の高いデータを得られる。測定した試料溶液中の目的イオン濃度が検量線の上限あるいはそれ以上であった場合には、再度コンディショニングが必要である。なお、市販のISEを表4-4にまとめた。

表4-4 市販のイオン選択性電極の例

測定イオン	測定範囲 (M)	主な妨害イオン
<b>固体膜電極</b>		
F <sup>-</sup>	1~10 <sup>-6</sup>	OH <sup>-</sup>
Cl <sup>-</sup>	1~5×10 <sup>-5</sup>	S <sup>2-</sup> , CN <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , I <sup>-</sup>
Br <sup>-</sup>	1~5×10 <sup>-6</sup>	S <sup>2-</sup> , CN <sup>-</sup> , I <sup>-</sup>
I <sup>-</sup>	1~5×10 <sup>-8</sup>	S <sup>2-</sup>
CN <sup>-</sup>	0.01~10 <sup>-6</sup>	S <sup>2-</sup> , I <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup>
SCN <sup>-</sup>	1~5×10 <sup>-5</sup>	S <sup>2-</sup> , I <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , CN <sup>-</sup> , S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
S <sup>2-</sup>	1~10 <sup>-7</sup>	Hg <sup>2+</sup>
Ag <sup>+</sup>	1~10 <sup>-7</sup>	Hg <sup>2+</sup>
Pb <sup>2+</sup>	1~10 <sup>-6</sup>	Ag <sup>+</sup> , Hg <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup>
Cd <sup>2+</sup>	1~10 <sup>-7</sup>	Ag <sup>+</sup> , Hg <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup>
Cu <sup>2+</sup>	1~10 <sup>-8</sup>	Ag <sup>+</sup> , Hg <sup>2+</sup> , S <sup>2-</sup>
<b>液膜型電極</b>		
Na <sup>+</sup>	1~10 <sup>-5</sup>	K <sup>+</sup>
K <sup>+</sup>	1~10 <sup>-6</sup>	Cs <sup>+</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
Ca <sup>2+</sup>	1~5×10 <sup>-7</sup>	
2価陽イオン	1~10 <sup>-6</sup>	Zn <sup>2+</sup> , Fe <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup>
BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0.1~10 <sup>-5</sup>	I <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
Cl <sup>-</sup>	1~10 <sup>-5</sup>	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , I <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , OH <sup>-</sup>
ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0.1~10 <sup>-5</sup>	OH <sup>-</sup> , I <sup>-</sup> , ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.1~10 <sup>-5</sup>	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , I <sup>-</sup> , ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup>
<b>ガス隔膜電極</b>		
NH <sub>3</sub>	1~10 <sup>-6</sup>	揮発性弱酸
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	5×10 <sup>-3</sup> ~4×10 <sup>-6</sup>	揮発性アミン
CO <sub>2</sub>	0.01~10 <sup>-4</sup>	
O <sub>2</sub>	0~14 ppm	

### (5) pH 測定

pH は水溶液の水素イオン濃度を表す尺度として水素イオン濃度 (mol/

l) の逆対数として定義された。しかし、電池の起電力の測定において、実測されるのは水素イオンの活量であることより

$$\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+} \quad (4-28)$$

と改められた。

pH の測定には、一般に図 4-23 に示したガラス電極が使用される。内部溶液として一定濃度の塩化カリウムを含んだ pH 緩衝液が使用され、内部電極には銀-塩化銀電極あるいはカロメル電極が用いられている。また、ガラス電極、参照電極、および温度補正用感応素子を 1 本にまとめた複合電極が一般的になっている。これを使用する際には、ガラス感応膜の数ミリ程度上部に参照電極との液絡部があり、この部分まで溶液に浸す必要がある。測定ごとに電極を純水で洗浄し、よく拭き取る。

ガラス電極と pH メーターを用いることで試料溶液の pH 測定ができるが、それに先だって規格 pH 標準溶液あるいは調製 pH 標準溶液による装置の較正が必要である。pH 標準溶液については日本工業規格 (JIS Z 8802-1984) に定められている。また市販の標準溶液、標準溶液用粉末も入手可能である。最近の pH メーターには較正用のメモリーが内蔵されており、pH 標準溶液に電極を浸し、較正用のボタンを押すことで自動的に較正を行えるものもある。通常 1 点から 3 点の較正を行うが、あらかじめ試料溶液の pH が予想できる場合、その pH に近い値の標準溶液を用いることが好ましい。また、電極の較正は一連の測定に先立って行うことが望ましいが、最低その日の測定を開始する直前に、1 回は行う。

被検液の pH 測定にあたっては、電極の先端を純水で洗浄し、電極表面を傷つけないように拭き取った後、被検液に浸し、測定ボタンを押す。通常、2、3 分以内に一定の pH を示すので、その値を読みとる。機種によっては自動読み取り機能を持つものもある。

使用後は、pH 電極を純水に浸しておく。長期間使用しない場合には、飽和 KCl を満たした付属のゴムキャップをかぶせてガラス膜を保護し、再使用にあたっては十分に純水に浸す。

### 4.7.2 電気伝導度法 (Conductometry)

水溶液の電気抵抗は、溶存するイオン量が増大すると低下する。電気伝導度法は、試料溶液に一对の電極を浸して両電極間の電導度を測定し、溶解しているイオン量のおおよその値を短時間に推定する手法である。この方法は水の純度測定、塩類の濃度、錯体の解離度などの測定、液体クロマトグラフィーの検出器などに用いられている。

#### (1) 原理

電解質の当量伝導度  $\Lambda$  は、その電解質の構成イオンの当量伝導度  $\lambda_+$ 、 $\lambda_-$  の和で表される。電解質の解離度を  $\alpha$ 、当量濃度を  $C$ 、比伝導率を  $k$  とすると

$$\Lambda = 1000 \frac{k}{C} = \alpha (\lambda_+ + \lambda_-) \quad (4-29)$$

であり、多種のイオンが  $c_i$  (g・イオン/l) の濃度で混合しているときの導電率  $k$  は

$$k = \frac{1}{1000} \sum_i z_i c_i \lambda_i \quad (4-30)$$

で近似的に表される。ここで、 $z_i$  はイオンの価数である。また、イオンの当量伝導度は水素イオン、水酸化物イオンが他のイオンに比べて大きい。他のイオンの値はほぼ同程度である。したがって中性あるいは pH 変動が小さければ、溶解しているイオン量のおおよその値を電導度から推定することができる。

#### (2) 電導度測定

表面積  $A$  cm<sup>2</sup> の同一形状の白金黒付白金板電極 2 枚を 1 cm の距離で平行に向かい合わせて水溶液に浸したとき、電極間の電導度  $K$  (単位は S:シーメンス) は次式であらわされる。

$$K = \frac{1}{R_x} = k \frac{A}{l} \quad (4-31)$$

ここで、 $R_x$  は電極間の抵抗 ( $\Omega$ )、 $k$  は  $A=1$  cm<sup>2</sup>、 $l=1$  cm のときの導電率 (S/cm) であり、比導電率と呼ばれる。 $R_x$  を求める交流ブリッジの例を図 4-24 に示す。可変抵抗  $R_1$  と  $R_2$  を動かして電流検出器がゼロを示すとき

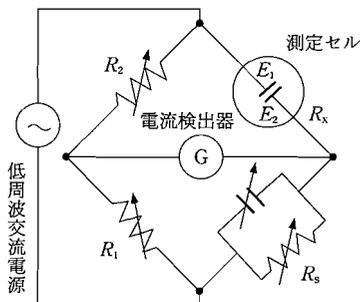


図 4-24 電導度測定装置の回路の概略

$$\frac{R_x}{R_s} = \frac{R_2}{R_1} \quad (4-32)$$

の関係が成り立ち、 $R_x$ を求めることができる。

測定に際して、電極間に気泡を残さないこと、温度を一定に保つことに注意を払う必要がある。また、任意の温度  $t$  で測定した場合

$$kt = k_{25^\circ\text{C}} \{1 + 0.022(t - 25)\} \quad (4-33)$$

の式を用いて標準温度の  $k$  に換算することも多い。

### 4.7.3 酸素電極

酸素透過性プラスチック膜で覆われた電極内部に一对の電極と電解質溶液をもち、膜を透過した酸素を電気化学的に還元することで、気相中あるいは試料溶液中の酸素濃度を測定できる。滴定法（ウインクラー法、3.2.2 参照）に対して簡便・迅速に溶存酸素量を知ることができる。

#### (1) 原理

クラーク型酸素電極を図 4-25 に示す。酸素透過膜は厚さ  $10 \sim 20 \mu\text{m}$  のテフロン、ポリエチレンまたはシリコン製のガス透過膜である。膜を透過した酸素はカソード上で還元される。酸素の電気化学還元は定電位電解式あるいはガルバニ電池式のいずれでも行うことができる。前者の場合白金カソード、銀・塩化銀アノード、KCl 溶液を、後者の場合白金カソード、鉛アノード、KOH 溶液を用いる場合が多い。いずれもカソード上で



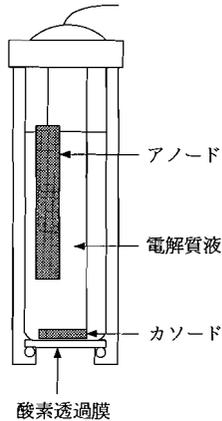


図 4-25 酸素電極の構造の概略

の反応が、アノード側では金属の酸化反応が進む。

膜を透過する酸素量は膜の内側（電極側）と外側の酸素分圧の差に比例すること、電極において透過した酸素はすぐに消費されることから酸素を透過させる圧力は膜の外側の酸素分圧の絶対値に等しくなる。したがって、観測される電流は試料の酸素分圧に比例する。

## (2) 測定

市販の酸素電極を使用する場合、取り扱い説明書にしたがって検量線を作成したのち、試料の測定を行う。通常、酸素濃度ゼロと相対湿度 100 % の空気あるいは空気飽和溶液の 2 点で測定して検量線を作成する。溶存酸素量は温度、塩濃度に依存するため、それらを一定に保つことが望ましい。また検出の際に酸素は消費されるため、試料を十分に攪拌しながら測定する必要がある。

(宇都正幸，片岡正光)

### 4.7.4 ボルタンメトリー

環境分析におけるボルタンメトリーの分析対象物質<sup>1)</sup>は、金属イオンのみならず、種々の有機物のほか、有機スズなどの有機金属化合物、フミン