

# キンヒドロロン法に依る携帯用微量 $pH$ 測定 電極に就て

農學博士 板野新夫

## 緒言

極く微量の供試材料を以て $pH$ 價を測定し得る事は種々なる研究を行ふに當り便宜であり又極めて必要なる事と考へられる。

著者は曩に此目的に従ひ一つの電極を考案し既に發表したのであるが、使用上或場合に不便なる點を認めたる故に、此處に新しく電極を改良し照會する次第である。

従來微量用電氣的 $pH$ 測定法としては、ガラス、アンチモン、水素瓦斯、キンヒドロロン電極等の、種々なる型のものが考案されて居る。然し之等の内理論上理想的なるものは測定上操作に困難が伴ひ又操作の容易なるものは理論其他に缺點を有して、多くのものが一得一失を免れ得ない。諸種電極の性能を要約すれば第一表の如くである。(第一表参照)

著者の此處に照會する装置も完全無缺とは言ひ難いけれども、従來の同種のものに比すれば次の如き特長を擧げる事が出来る。

第一表 諸種 pH 電極の性能

型	使用 pH 範囲	pH 誤差	電位差の範囲 <sup>*</sup>	一般的性能	應用
水素ガス	0-14	± 0.01	+0.25   +1.10	1) 極正確 2) 全 pH 測定可能 3) 溶解ガス、泡沫液、酸化還元性液は不可 4) 純 H <sub>2</sub> ガス、新白金の鍍金を要す 5) 鹽類による誤差なし	1) 一般的 2) 標準測定 3) 生化学研究
キンヒドロン	0-9	± 0.01	-0.45   +0.10	1) 安價、操作簡便 2) 供試液とキンヒドロンと混和す 3) 酸化還元液不可 4) 鹽類による小誤差	1) 一般的 2) 生物體液 3) 工業 (Ni 鍍金飲料水、乳産製造) 其他
ガラス	1-12	± 0.10 (± 0.02) <sup>**</sup>	+0.40   +0.25	1) 酸化還元に関係なし 2) 無緩衝液可 3) 供試液を汚染せず 4) pH 9.6 以上 Na 鹽の存在による誤差あり 5) 破損容易、操作複雑	1) 一般 2) 膠質液 3) 鞣液 4) 強き酸化還元液中の測定
アンチモン	4-11.5 (2-12) ×	± 0.20 (± 0.05) <sup>**</sup>	+0.10   +0.68	1) 頑丈、簡易 2) 連続的測定可、不汚染 3) E.M.F./pH 不定 4) 酸化還元 Cu, Ag 及び Na 濃厚の混合不可	1) 工業的 (製糖、製紙、淨水等) 2) 連続的記録

註 \* カロメル電極を+に連結して得たる pH 値を+とす。

※ 測定前後に注意して檢度を行へば誤差は減ずる。

× 或る特殊の場合には可能

- 1) 0.5cc 位の供試液中の pH 値を測定する事が出来る。
- 二) 供試材料を直接に電極部内に收容出来る故に空氣其他の雜物の混入の憂がない。
- 三) キンヒドロンは單に電極部内に採取せる供試材料と混和するのみにて其他の部分を汚染しない。
- 四) 測定が迅速

キンヒドロン法に依る携帯用微量 pH 測定電極に就て

に完了する爲に還元其他の影響を或程度迄回避する事が出来る。

五) 電極ガラス部の殺菌が容易であるから無菌状態にて試料の採取並びに測定が可能である。

電極部の装置、測定方法及び測定結果を示せば次の如くである。

装置

キンヒドロンの電極部及びカロメル電極部の構造は第一圖に示す如くである。

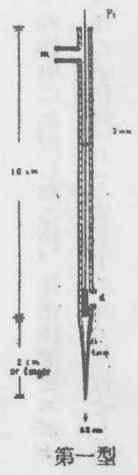
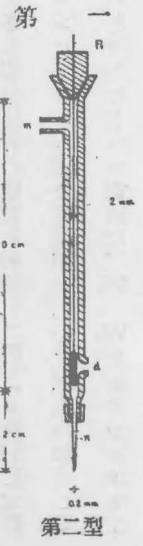
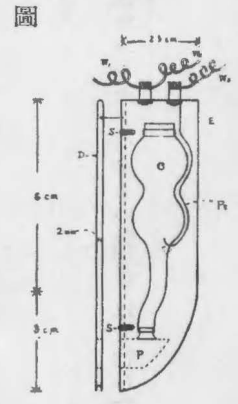
〔A〕 携帯用カロメル電極

同電極は曩に發表せる土壌の天然的状态に於ける pH の測定に使用せる電極部の形を改良せるものである。即ち飽和 KCl カロメル電極 (C) はエポナイト容器 (E) 中に装置され、其の先端は透過栓 (P) に接続し容器外に表はれてゐる。此の露出部は測定に際しキンヒドロンの電極部の (d) と連絡せしむるのであるが、此の際キンヒドロンの電極部を安定せしむる爲にエポナイト容器 (E) の一面に溝 (D) があり、又更に緊密に固定する必要上溝の上下二ヶ所に金屬製のバンド (B) が装置されてゐる。

〔B〕 微量キンヒドロンの電極

電極部の詳細は第一圖に於ける第一、及び第二型の如くである。

キンヒドロンの法に依る携帯用微量 pH 測定電極に就て



之等の電極は何れも内径 $2.5\text{mm}$ のガラス管にて作られ、上部に側枝(m)及び下部に小突起(d)を有してゐる。第一型の場合は先端部は内径 $0.2\text{mm}$ 大の毛細管に引伸されて居り、第二型はガラス管の先端に極めて細長い内径 $0.2\text{mm}$ の注射針が附加されてゐる。

電極としては何れも径 $0.5\text{mm}$ 大の白金線の一端を圖に示す如く螺旋狀に巻いて使用した。

### PHの測定法

先づキンヒドロンのペーストを白金線の螺旋部に塗附し、圖の如くガラス容器中に装置したる後、其電極部をエポナイト容器(E)の凹部(D)にバンド(s)を以て固定し小突起(d)がカロメル電極の露出部(P)と密着する如く位置せしめる。斯くしてキンヒドロンの電極部の先端の毛細管を供試材料中に挿入すれば普通の場合供試液は毛細管中に上昇し白金線に塗附されたキンヒドロンの混和する。然し供試液が自然に上昇せざる場合は管の他端を密閉し(m)より吸引して管内に供試液を上昇せしめ又必要に應じては白金線を上下に動揺してキンヒドロンの完全に混和せしむ。以上の如くしてカロメル電極との連結及び供試液の採取を終りたる後に直ちに導線 $W_1$ をキンヒドロンの電極に、 $W_2$ をポテンシオメーターに接続して電動力を測定する。

### 測定結果

上述の装置並に方法により標準緩衝液のPH値を測定しK-typeのポテンシオメーターの装置を以て行ひたる結果と比較すれば次の如くである。

第二表 pH 測定結果

緩衝液	K— 装置		板野— 装置	
	$\pi$	pH	$\pi$	pH
# 1	0.3882	1.14	0.3870	1.15
# 2	0.3448	1.89	0.3420	1.94
# 3	0.2318	3.85	0.2310	3.84
# 4	0.1732	4.87	0.1720	4.89

考 察

此の方法によつて種々の場合に極少量、假令ば 0.05cc の供試液中の pH を正確に且つ敏速に測定し得られ、然も操作は非常に簡單であり、試料も經濟的に使用する事が出来る。又電極部ガラス容器の多數を豫め準備殺菌して置く事によつて無菌状態の下に連續的に極微量の液を用ひて pH 價を測定する事が可能であるから微生物學又は醫學的研究に便宜である。殊に毛細管の部分長く引伸ばす事によつて三角瓶等へ直接挿入して供試液を採る事も可能である。

總 括

携帶用微量 pH 測定装置を考案し、装置、測定法並びに測定結果を報告せり。此の方法に依れば極微量の供試液中の pH 價を簡單且正確に測定する事が出来る。

此の論文は既に發表されたる下記歐文報告に一般的資料を追加したものである。

Compt. rend. du Lab. Carlsberg, Ser. chim., Vol. 22 : 235—238, 1938. Volume jubilaire en l'honneur du Professeur S. P. L. Sorensen pour son 70ième anniversaire.