

コンデンサー法による簡易硝子電極測定法*

大竹茂夫

Measuring Method for Simplified Glass Electrode with Condensor.

Shigeo OTAKE

緒言

魚肉蛋白質の研究に際して粘度又は溶解量等は溶液の pH によつて鋭敏に変化する。著者はこれ等の研究を行ふ場合、従来の簡易な pH 測定法である溶液比色法又はアンチモン電極法を用ひて来たが、これ等の簡易法の pH 値では信頼出来かねる場合にしばしば遭遇した。そこでこうした場合には真空管法を用ひたが、pH 測定が研究の主目的ではなく、多数の資料をある程度の正確度（例えば $\frac{1}{10}$ pH）で測定することが必要である魚肉蛋白質の研究には、真空管法はあまりに複雑且つ測定に長時間を要する不便がある。その上魚肉蛋白質の研究の如く大抵の場合 $\frac{1}{10}$ pH の正確度でたりる場合は、この種の不便はいよいよ強く感ぜられる。

この観点より硝子電極法の最簡易なものが実用になるかどうかを確認するために此の研究を行ひ、併せて従来の簡易測定法がどの程度の正確度を示すものかについて検討した。

硝子電極の動電力を測定する方法としては静電々位計による方法、真空管電位差計による方法及びコンデンサー法が挙げられるが、此の研究の目的ではコンデンサー法が簡易化され得る点で利用価値がある。コンデンサー法で測定する方法は、Davis & Davidson¹⁾, Beans & Walden²⁾, Dole³⁾, Neuss & Rieman⁴⁾, Benewitz u. Keller⁵⁾ 等によつて研究され、いづれも真空管法の代用として正確度を 0.1 mv. (= 0.002 pH) とすることに目標をおいて測定している。そのためポテンシオメーターを用ひて電極の動電力と同一の動電力を作り、これをガルバノメーター又はミリボルトメーターを用ひて比較し又は消却して測定している。この方法も硝子電極に等しい抵抗を用ひたり、又は被測定電位差に等しい電位差を作る等の手数を要し可成複雑である。ここではコンデンサーと弾動電流計のみで組立て得る第 1 図の如きものを採用し、上記の手数をはぶいても尚 $\frac{1}{10}$ pH の正確度を得ることが出来るかどうかを検討することにした。

実 験

I もつとも簡易化されたコンデンサー法として第 1 図の如き装置を組立てた。この装置をもつて測定した同一資料を真空管法で測定し、此の両者の値を比較して目的とする正確度の有無を見ることとした。

第 1 図のうち、F、G は切換スイッチで F は E.M.F. をを反転せしめる目的でつけた。K はコンデンサー中の残余電気を放電せしめるためのキーであり、0.05~1.0 の数字はコンデンサーの容量を μF

* 昭和 25 年 11 月水産学会西日本支部創立記念大会にて講演したものについて統計的処理を追加した。

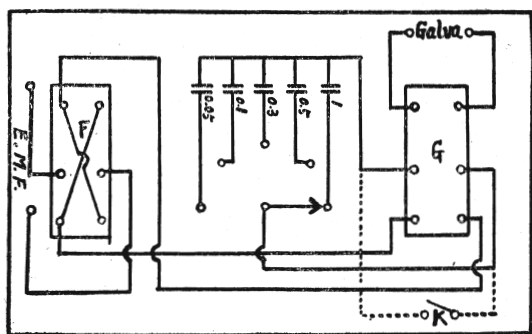


Fig. 1. Circuit of Simplified Condenser method.

の大きいものを用いた。弾動電流計は $0.56 \times 10^{-10} \text{A}$, 1.6×10^{-10} クーロンの感度の島津製を使用した。此の弾動電流計の臨界抵抗は $210,000 \Omega$, 周期 25 Sec. であった。ランプスケールは検流計の前方 1 m の点におき像の移動距離を耗までよんだ。

硝子電極の恒数を決定するには普通に用ひられるように⁵⁾標準緩衝溶液を 2 種作り, この値を測定したランプスケールの読みを用ひて計算し, これを使用して被検液の pH を求める。例えば KH-phthalate 0.05 M の pH は 4.008 で, これを測定したときの目盛を E_1 , 0.1 N HCl の pH 1.085, これを測定したときの目盛を E_2 とすれば恒数 a は

$$a = \frac{E_1 - E_2}{1.0085 - 4.008}$$

又被検液についての目盛を E_x とすると求める pH は

$$\text{pH}_x = \frac{E_x - E_2}{a} + 4.008$$

となる。

次に電極をどの位長くコンデンサーに接続すべきか所謂充電時間の問題であるが, 理論的には q を charge, 被検電位差を e , コンデンサーの極間電位差を v , 電極内抵抗を R , コンデンサーの絶縁抵抗を L とすると, 充電時間 T と q との関係は²⁾

$$dq = \left(\frac{e-v}{R} - \frac{v}{L} \right) dT.$$

即ち

$$T = RC \frac{L}{L+R} \ln \left[\frac{e}{e-v} \frac{L+R}{L} \right]$$

従つて $L \gg R$ とすると近似的に

$$T = RC \ln \frac{e}{e-v} = 2.303 RC \log \frac{e}{e-v}$$

今 $R = 50 \text{M}\Omega$ とし, 100 mv. に対して 0.5 mv. の誤差を許すとすれば, $C = 0.5 \mu\text{F}$ では $T = 1.36$ 分となる。

実際測定した結果は 5 分以上であった。これは理論値と可成の喰違ひがあるが, L が R に比してあまり大きくないこと, 即ちペーパーコンデンサーはあまりよくないことが知られる。

第 1 表はコンデンサー法と真空管法とで同一被検液を測定した場合の測定値を示す。

で示したもので, 感度を調節するために異なる容量のものを数箇使用した。

E.M.F. のターミナルに被検硝子電極を接続し, G スキツチを F スキツチ側に切り換えてコンデンサーに充電し, 一定時間 (充電時間) 後 G スキツチをターミナル Galva の方向に切り換えて弾動電流計に放電せしめ, ランプアンドスケールを以て弾動電流計の鏡の廻転角を読みとる。コンデンサーはよく吟味されたマイカ製を用ひねばならないが入手出来なかつたので, 松下無線製のペーパーコンデンサーの絶縁抵抗

Table 1. pH values measured by the simplified condensor method and vacuum tube method.

no.	pH by Cond. Method.	pH by Vacc. Method.	Different.
1	2.15	2.24	-0.09
2	2.97	2.87	+0.10
3	3.96	3.97	-0.01
4	4.14	4.11	+0.03
5	4.88	4.73	+0.15
6	5.72	5.73	-0.01
7	6.38	6.24	+0.14
8	7.30	7.45	-0.15
9	8.77	8.96	-0.19

Ⅱ 次に従来の簡易 pH 測定法の正確度を $\frac{1}{10}$ pH を規準として比較するために、pH 試験紙法、溶液比色法、簡易アンチモン電極測定法並にポテンシオメーターを用ひるキンヒドロン電極法をとりあげ、これと真空管法との値を以て検討した。方法としてはキトザン塩酸塩 (0.02%, 正コロイド), ポリヴィニールアルコール硫酸加里 (0.02%, 負コロイド), 寒天 (0.13%) 及び卵アルブミン溶液 (0.02%) を NaOH 及び HCl の 0.1N 溶液で適当に pH を調節したものを資料とし、各種測定法で同一資料を測定した。

pH 試験紙は東洋濾紙製を、アンチモン電極は島津製迅速 pH 測定器を用ひ、キンヒドロン電極電位差は精密級ポテンシオメーター (横川製) を用ひて測定した。第 2 表はその結果を示すものである。

Table 2. pH values for colloidal solutions measured by different methods.

	no.	Test paper.	Indicator Method.	Simplified Antimon E.	Quinhyd. E.	Glass E.
Chitosan-HCl	1	1.3	1.5	1.4	1.50	1.42
	2	1.5	1.9	1.9	2.00	1.96
	3	2.5	2.6	2.4	2.66	2.66
	4	4.9	5.0	3.8	4.13	4.08
	5	5.3	5.1	4.1	4.27	4.35
	6	5.5	5.2	4.8	5.02	5.06
	7	5.8	5.8	5.5	5.89	6.05
P.V.S.-K.	1	1.2	1.5	1.3	1.50	1.65
	2	2.3	2.7	2.3	2.69	2.77
	3	2.7	2.7	2.5	2.89	3.04
	4	5.3	6.2	5.3	6.60	7.10
Agar.	1	1.4	1.5	1.3	1.64	1.45
	2	1.3	1.9	1.9	1.94	2.01
	3	2.0	2.3	2.2	1.77	1.69
	4	5.9	6.1	5.7	6.28	6.50
	5	3.9	2.9	3.0	3.22	2.75
	6	4.1	3.4	3.4	3.69	3.25
Egg Albumin.	1	2.1	2.5	2.1	2.45	2.87
	2	4.9	4.7	4.6	4.61	4.73
	3	5.7	6.3	6.1	6.23	6.24
	4	6.2	7.3	6.6	7.10	7.44
	5	7.7	7.9	7.4	7.78	7.75

各種測定法によつて測定された値の硝子電極法による値に対する比較は、その変動が方法の如何にかかはらず、偶然におこるものであるか又は方法の差による必然的なものであるかを知る必要がある。そのためには分散分析法⁹⁾を適用することが出来ると考えて次の如き処理をした。

即ち今硝子電極法による測定値を x 、其の他の方法による測定値を y として

$$y = kx + l$$

なる正規直線回帰を考えれば l を用ひて分析すればよいが、実際は x と y との相関が極めて高いので回帰係数 k は $k=1$ としてよい。例えばキトゾン塩酸塩の pH 試験紙による測定値と硝子電極法による測定値との間の回帰係数は $k=1.03$ となる。従つて l は両測定値の差となりこれを用ひればよいこととなる。実験結果の分析表は第3表である。但し計算の便のため $l \times 100$ を用ひた。表中

Table 3. Analysis of the pH measuring method treatment data to isolate sources of variation.

	Source of variat.	Sum of squares.	Degrees of freedom.	Mean square.	Variance ratio.	F
Chit.-HCl	B	14.906	6	2.484	2.27	$\alpha=0.05$ 2.66
	V	7.450	3	2.483	2.27	$\alpha=0.05$ 3.16
	B \times V	19.677	18	1.093		
	B V	42.033	27			
P.V.S.-K.	B	29.348	3	9.783	12.08 **	$\alpha=0.01$ 6.99
	V	10.666	3	3.555	4.38 *	$\alpha=0.05$ 3.86
	B \times V	7.295	9	810		
	B V	47.309	15			
A gar	B	33.222	5	6.644	6.64 **	$\alpha=0.01$ 4.56
	V	1.268	3	422	0.42	$\alpha=0.05$ 3.29
	B \times V	15.008	15	1.000		
	B V	49.498	23			
Egg Albumin	B	14.056	4	3.514	6.40 **	$\alpha=0.01$ 5.41
	V	7.025	3	2.341	4.26 *	$\alpha=0.05$ 3.26
	B \times V	6.591	12	549		
	B V	27.672	19			

Note: B. pH ranges. V. Methods.

Vは測定方法, Bは pH 域を示す。又*は有意水準 0.05, **は 0.01 であることを示す。方法の差による有意性は P.V.S.-K 及び卵アルブミンについてのみ見られ、且つ有意水準は 0.05 であるに反し、pH 域による有意性はキトゾン塩酸塩以外有意水準が 0.01 で認められる。

第4表は pH 域についての l の信頼限界を示す表である。

Table 4. The confidence limits of the pH values measured by the different methods.

	pH Test paper.	Indicator method.	Simplified. E.	Quinhyd. E.
P.V.S.-K.	-0.8±1.23	-0.4±0.62	-0.8±1.08	-0.2±0.30
Albumin	-0.5±0.69	-0.0±0.30	-0.4±0.42	-0.2±0.24
(Chit-HCL)	+0.2±0.52	+0.2±0.45	-0.2±0.14	-0.0±0.07
(Agar)	+0.2±0.79	+0.1±0.35	-0.0±0.46	-0.2±0.29

考 察

実験Ⅱから知られるように、4種の膠質溶液のうち P.V.S.-K と Albumin については、キンヒドロ法がもつとも正確度が高く溶液比色法はこれにつき、他の2方法は大同小異で極めて正確度が低い。又 pH 域においてもいづれの方法も区域による差をもつていて、pH 値3以上は可成正確度が低下する。従つてこれ等の簡易 pH 測定法は $\frac{1}{10}$ pH 精度の目的のためにはキンヒドロ電極法以外は不適當であり、且つキンヒドロ法も測定範囲に限界があり、更に pH 域においても一様な誤差ではないことに注意せねばならない。

之に反して硝子電極法は測定範囲の限界は可成広い上に、最簡単な此処に採用した方法においても $\frac{1}{10}$ pH の正確度では十分適用出来ることになる。即ち魚肉の研究におけるように多数の資料を迅速に且つ $\frac{1}{10}$ pH の正確度で測定しようという場合には、経費のすくなくてすむ此の方法でも十分であると考えることが出来る。

摘 要

1. 魚肉蛋白質の研究上迅速簡易で $\frac{1}{10}$ pH 精度を得る方法の必要を感じた。
2. 此の目的のためにもつとも簡易化された硝子電極によるコンデンサー法を採用し、真空管電位差計法による値と比較し目的を達することを観察した。
3. 数種の膠質溶液の pH を簡易型 pH 測定法 (pH 試験紙法, 溶液比色法, アンチモン電極迅速 pH 計及びキンヒドロ電極法) にて測定し、キンヒドロ法以外は $\frac{1}{10}$ pH の精度に不適當であること、並にどの方法も pH 域によつて誤差が一様でなく、比較的低い pH 域で正確度が高いことを述べた。

本研究に対し、統計的取扱ひについて御批判を与えられた日本海区水産研究所山中技官、種々御教示賜つた東海水研右田博士、松本技官及び実験の一部を担当された香住支所高橋信江嬢に謝意を表す。

文 献

- 1) Davis and Davidson: J. A. C. S. 50 2053 (1928)
- 2) Beans and Walden: ibid. 50 2673 (1928)

- 3) Dole: *ibid.* 53 620 (1931)
- 4) Neus's and Rieman: *ibid.* 56 2238 (1934)
- 5) Benewitz und Keller: *Z. anal Chem.* 102 1 (1935)
- 6) 谷井・大竹: 日永誌 15 620 (1950)
- 7) 統計数値表 I p. 111 (昭18)
- 8) 増山元三郎: 少数例の纏め方と実験計画の立て方 (昭24)

補 遺

此の実験は Beckman pH meter が広範に使用される以前に、簡単に $\text{pH} \pm 0.1$ の精度の測定値を必要としたため開始されたものであるが、印刷の関係で遅滞した。然し安価であり、且つ極めて簡単に組立てられしかも所要の精度を得ることが出来る点はその特徴と認められるので敢て報告する次第である。

Synopsis

The accuracy of the condensor glass electrode method, the electrode being constructed at a low price and using the apparatus in the ordinary laboratory, has been examined. On the contrary, the confidence limits of the pH values by the simplifying pH measuring method, pH test paper method, indicator method, antimon electrode, and quinhydrone electrode which had chiefly used before Beckman pH meter circulated against the glass electrode have been estimated showing table 4.