

銅イオン電極は、一般的な水溶液中の銅イオン濃度の測定のほか、一般河川、湖沼などの銅イオン測定または、メッキ工業、金属工業、顔料製造などのプラント管理にご利用いただけます。

イオン電極を正しくお使いいただくために、ご使用になる前にこの取扱説明書をよくお読みください。

1 一式の内訳

- 銅イオン電極……………1本
- 耐水研磨紙(#1200) ……1枚
- 取扱説明書……………1部

2 仕様

測定範囲	0.06mg/L～6,350mg/L Cu ²⁺ (10 ⁻⁶ ～10 ⁻¹ mol/L Cu ²⁺)	
pH範囲*1	pH2～6 (6.35mg/L Cu ²⁺)	
使用温度範囲	0～50℃	
電位勾配*2	29mV	
応答速度T90*3	10秒以内	
ボディ部材質	エポキシ樹脂	
対応比較電極	ダブルジャンクション形	
8006-06T	2535A-06T	
8006-10C	2565A-10T	
比較電極	内筒部	3.33mol/L KCl : Cat. No#300 (248.3g/L塩化カリウム)
内部液の種類	外筒部	1mol/L KNO3 (100g/L硝酸カリウム)

(※1)
測定イオン濃度が () 内記載値において許容できるpH範囲 (イオン濃度により、pH範囲は若干変化します。)

(※2)
イオン濃度が10倍濃くなったときの電極電位の変化 (at 25℃)

(※3)
10⁻⁴mol/Lから10⁻²mol/L Cu²⁺に置換させた時に電極電位が90%に達するまでの応答速度

**銅イオン選択性電極
8006形
取扱説明書**

CODE : I041410000

3 各部の名称

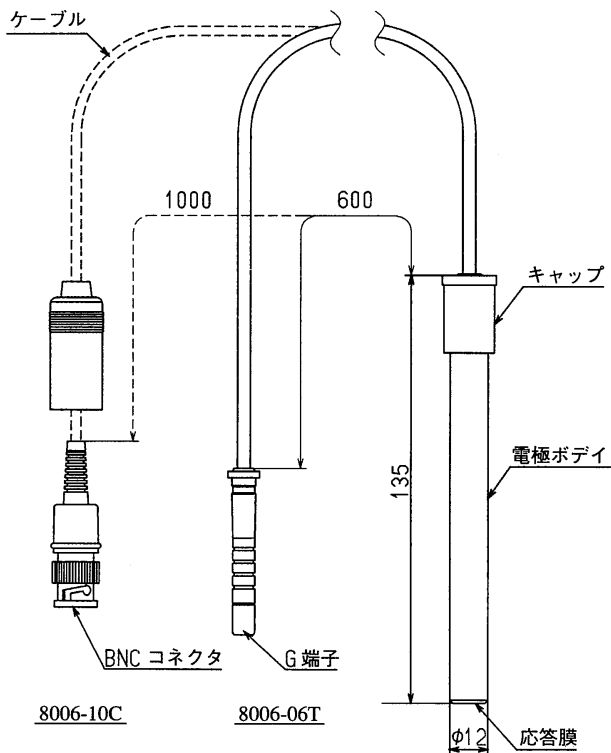


図-1

4 電極特性

1. 検量特性

銅イオン濃度と電極電位差の関係を図-2に示します。

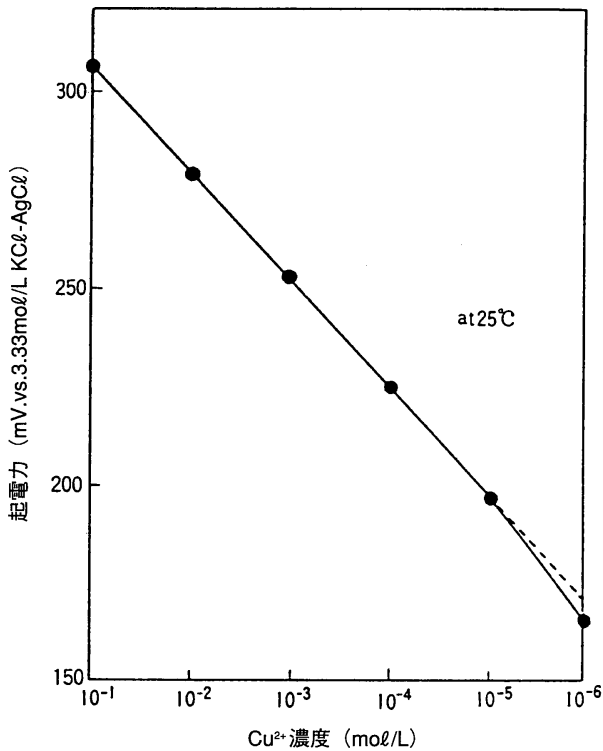


図-2

2. pHの影響

銅イオン電極はアルカリ性領域において難溶性の水酸化物となるため、酸性から中性領域で測定する必要があります。水酸化物が生成されるpHは銅イオン濃度および温度により異なりますが、pH6付近です。

図-3に銅イオン電極の出力電位差とpHの関係を示します。

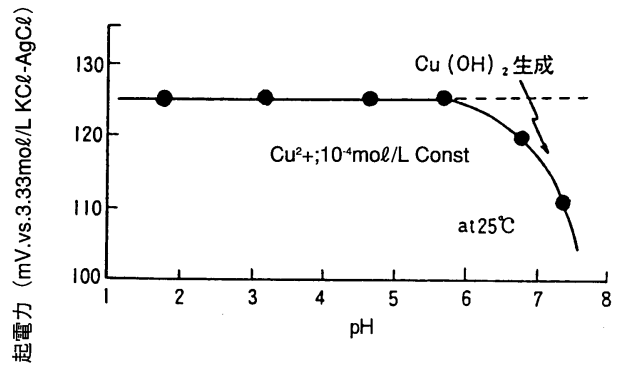


図-3

3. 共存イオン影響

銅イオン電極は、種々の共存イオンによって影響を受けます。この影響の度合いを共存許容限界で表しますと次式のKで表されます。

$$E = E_0 - \frac{2.303RT}{2F} \log \left(a_{Cu^{2+}} + \frac{1}{K} a_x^n \right)$$

ここで、 $a_{Cu^{2+}}$ が銅イオン濃度で a_x が共存する妨害イオンの濃度で n がその電荷数です。従って、 K の値が大きいほど、また測定イオン濃度が増大するほど妨害イオンの共存影響の程度は少なくなります。

共存許容限界値(K)を表-1に記載します。

表-1 共存許容限界

妨害イオン	共存許容限界値
Ni ²⁺ , Na ⁺	1000
Fe ²⁺	0.1

銅イオンはハロゲンイオン (Cl⁻, Br⁻, I⁻) と難溶性沈澱物を生成します。これらのアニオンが試料中に含まれるとき銅イオン濃度が減少しますので、注意が必要です。

妨害イオンが共存許容限界値を越えている場合、マスキング剤を検討してください。

(マスキング剤はキレート試薬、沈澱化剤、錯形成剤などが考えられます。)

4. 温度の影響

電極の検量線は、温度によって変化します。従って、標準液の温度と試料液の温度はできる限り一致させてください。

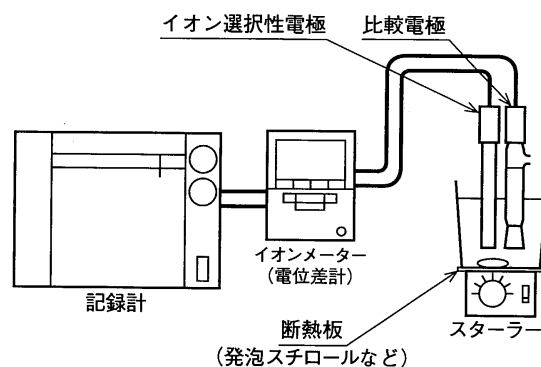


図-4

5 測定前の準備

1. 標準液の調製

市販の特級硫酸銅 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 3.928gを精秤し、これを純水に溶解して1Lにしますとこの溶液は1000mg/L Cu^{2+} 標準液となります。

この溶液を100mL、10mLおよび1mLとり1Lに希釈すると、100mg/L、10mg/L、1mg/L Cu^{2+} 標準液になります。但し、このとき各溶液に支持塩として0.1mol/Lの硝酸カリウム (10g/L KNO_3)を入れてください。また、試料にも標準液と同じ濃度の支持塩をいれることにより、より精度の高い測定ができます。

2. 比較電極の準備

測定にあたっては、比較電極が必要です。これには、スリーブ形液絡部のダブルジャンクション型電極を使用し、外筒部の内部液には1mol/Lの硝酸カリウムを入れてください。なお、硝酸カリウムの秤量精度は100±2g/L程度で充分です。

3. 電極のコンディショニング

測定前に電極を100mg/L程度の Cu^{2+} 標準液に10分程度浸して測定に備えます。

- 溶液はマグネチックスターラーで一定速度 (300~500rpm程度) でかくはんしてください。
- マグネチックスターラーの発熱で、試料の液温が上昇することにより、見かけ上の電位ドリフトが発生する場合があります。このようなときは、発砲スチロール等の断熱材をスターラーの上に置き、その上にビーカーを置いて温度変化のないようにします。
- かくはんの影響により電極電位にノイズが生じる場合があります。このようなときは、スムージング機能を有するイオン計の場合、スムージングに設定してください。
- 記録計は必要に応じて使用してください。

2. 試料の準備

試料には、市販の特級硝酸カリウムを0.1mol/L (10g/L KNO_3)になるように添加してください。

3. 操作

濃度の10倍程度異なる2~3種の標準液を用い電極の検量線を作成してください。これは検量の準備と同時に動作確認のためです。次に試料の測定に移るわけですが、その手法には次のような方法があります。

- (a) 検量線法
- (b) 既知量添加法
- (c) 既知量削減法
- (d) 電位差滴定法

これらのテクニックについては、JISK0122 (イオン電極法通則) に詳しいので参照して下さい。ここでは(a)検量線法について、簡単にふれておきます。

6 測定するときは

1. 装置

電極、イオン計 (電位差計) を図-4のように組み合わせて測定してください。

検量線法は試料液中の測定イオン濃度前後の2種の標準液で検量線を作成したのち試料液中で電位差を測定し、検量線により定量するというものです。

7 取扱い上の注意事項について

1. 電極の応答膜部を強くこすったり、衝撃を与えますと応答膜に傷がつき、特性劣化を招く場合があります。
2. 応答膜部に直射日光等が当たりますと、光影響により電位が変動する場合があります。このような条件下で使用するときには、褐色のビニールを用いてください。
3. 濃度の異なる液に電極を浸漬する前には、電極を必ず純水（イオン交換水）で洗浄してください。
4. 電極コネクタ部は高絶縁性が要求されます。この部分を汚れた手などで触れたり、水をかけたりしないでください。

8 動作がおかしいとき

1. イオン計（電位差計）に原因がないかを確認してください。
2. 電極の応答が遅くなったり、感度が劣化したときには次の要領で応答膜の再生をしてください。
 - 付属の耐水研磨紙に水を数滴落として、その上に電極を垂直に立てた状態で円を描くようにして、その上に電極を垂直に立てた状態で円を描くようにして、応答膜を軽く研磨してください。その後、電極を100mg/L Cu^{2+} 標準液に約10分程度浸して、測定に備えてください。

9 保守について

- 電極を長期保存する場合、電極の応答膜部を純水で洗浄し、ろ紙などで拭きとった後、付属のゴムキャップを応答膜部に装着し、冷暗所にて乾燥状態で保存してください。



株式会社 堀場製作所

本社・工場/京都市南区吉祥院宮の東町2
電話(075)313-8121 郵便番号601
東京セールスオフィス/東京都千代田区東神田
1-7-8 (東神田大治ビル)
電話(03)3861-8231 郵便番号101

**COPPER ION-SELECTIVE ELECTRODE
Type 8006
INSTRUCTION MANUAL
CODE : I041410000**

The copper ion-selective electrode may be used to measure the copper ion concentration in any aqueous solution including rivers, lakes and marshes, or used in plant management in the plating, metals or cosmetics industries. In order to ensure correct usage of the ion electrode, be sure to read the operating instructions carefully before usage.

1 Contents of the Package

Copper Ion-selective Electrode 1
 Water proof abrasive paper (#1200) 1
 Instruction Manual 1

2 Specifications

Concentration range	0.06mg/L ~ 6,350mg/L Cu ²⁺ (10 ⁻⁶ ~ 10 ⁻¹ mol/L Cu ²⁺)	
pH range ^{※1}	pH2 ~ 6 (6.35mg/L Cu ²⁺)	
Temperature range	0 ~ 50°C	
Slope(mV/activity decade) ^{※2}	29mV	
Response time T90 ^{※3}	Less than 10 seconds	
Material used for the body	Epoxy resin	
Supported reference electrodes 8006-06T 8006-10C	Double junction referense electrode 2535A-06T 2565A-10T	
Reference electrode Type of internal filling solution	Inner tube	3.33 mol/L KCl : Cat. No. 300 (248.3g/L KCl)
	Outer tube	1mol/L KNO3 (100g/L KNO3)

(※1)

This is the permitted pH range for the sample liquid ion concentration value given inside the brackets. (The pH range varies slightly depending on the ion concentration).

(※2)

This is the change in the electrode potential when the ion concentration becomes 10 times denser (at 25 degrees C.)

(※3)

The response time when the concentration is changed from 10⁻⁴ mol/L to 10⁻² mol/L.

3 The Electrode

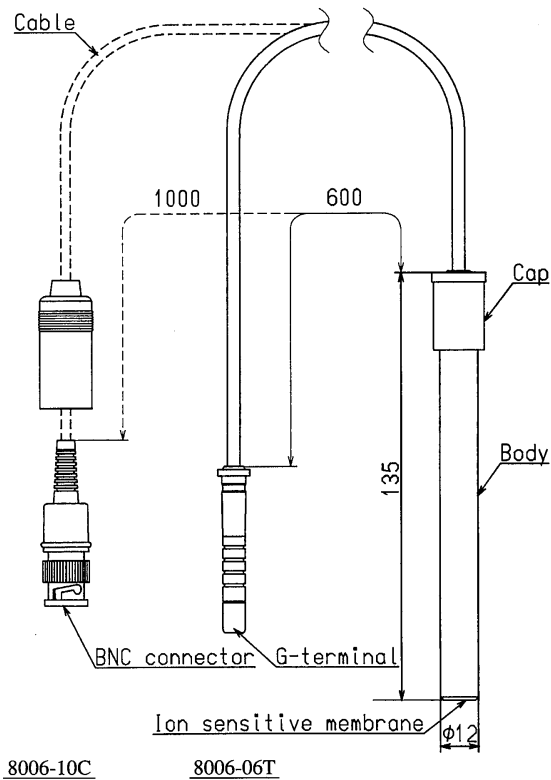


Fig.1

4 Electrode Characteristics

1. Detection characteristic

Figure 2 shows the relationship between the copper ion concentration and the electrode potential.

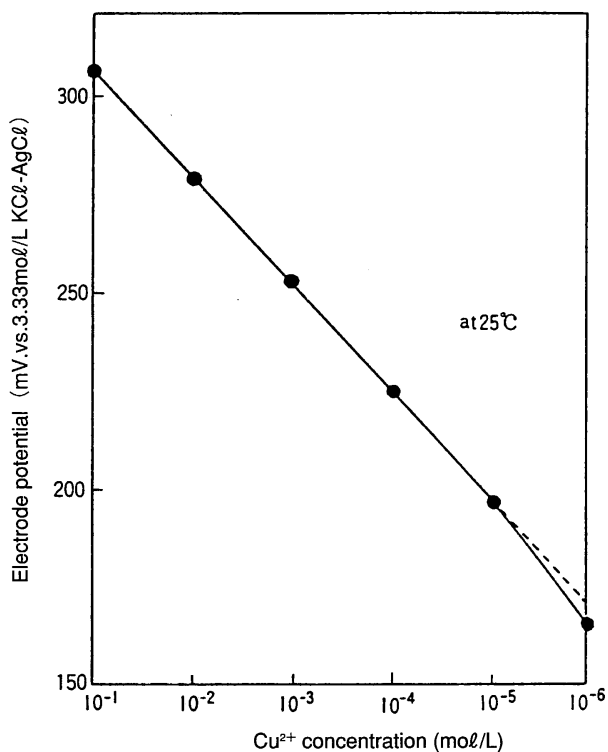


Fig.2

2. The influence of pH

In alkaline regions, the copper ion becomes a hydroxide that is difficult to dissolve. The electrode must be used in a neutral to acidic solution. Although the pH level that gives rise to hydroxides varies with the copper concentration and the temperature, it is close to pH6.

Figure 3 shows the relationship between the pH and the difference in output electrode potential for the copper ion electrode.

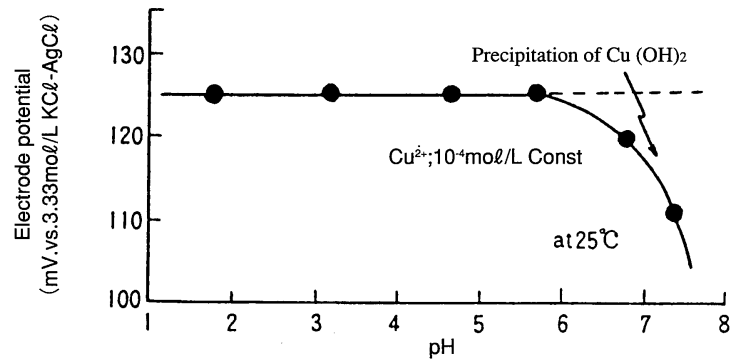


Fig.3

3. Influence of coexisting ions

The copper ion electrode is influenced by various other ions. The influence of the coexisting ions can be shown in the following equation. K is the selectivity constant and is used as a standard for quantitatively indicating the influence of the coexisting ions.

$$E = E_0 - \frac{2.303RT}{2F} \log \left(a_{Cu^{2+}} + \frac{1}{K} a_x^{\frac{2}{n}} \right)$$

Where $a_{Cu^{2+}}$ is the cyanide ion concentration a_x is the concentration of interfering ions, n is the charge number of interfering ions. The effects of the other ions becomes smaller as K becomes larger, or when the ion concentration in the test sample increases.

The selectivity constant K for various ions is listed in Table-1.

Table-1. Selectivity constants

Interfering Ion	Selectivity constant (Limit capacity)
Ni ²⁺ , Na ⁺	1000
Fe ²⁺	0.1

The copper ion forms a difficult to dissolve precipitate with the halogen ions (Cl⁻, Br⁻, I⁻). Note that if these anions exist in the test sample, there will be a reduction in the copper ion concentration reading.

When the concentration of coexisting ions exceeds the selectivity constant, try using a masking agent.

(Masking agents that could be considered are a chelating reagent, a precipitating agent, or complex compound.)

4. Influence of temperature

The calibration curve of the electrode varies with temperature. You must maintain the standard solution and the sample solution at the same temperature during measurement.

5 Preparations Before Measurement

1. Preparation of the standard solution

Accurately weigh out 3.928g of commercially available guaranteed reagent grade copper sulfate ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) and dissolve it in pure (deionized) water. Add enough pure water to make 1 L. This solution is your 1000mg/L Cu^{2+} standard solution. Dilute 100mL, 10mL, and 1mL of this solution with pure water to produce 100mg/L, 10mg/L and 1 mg/L Cu^{2+} standard solutions.

Add 0.1mol/L of potassium nitrate (10g/L KNO_3) as a supporting electrolyte to each of these solutions. In addition, add the same concentration of supporting electrolyte as the standard solution to the test sample to obtain an even higher level of accuracy in your measurements.

2. Preparation of the reference electrode

A reference electrode is necessary for measurement. A double junction electrode with a sleeve type of liquid junction is used. Fill the outer tube with 1mol/L potassium nitrate as the internal solution. An accuracy level of $100 \pm 2\text{g/L}$ is adequate.

3. Electrode conditioning

Prepare the electrode before taking measurements by soaking it for approximately 10minutes in the 100mg/L Cu^{2+} standard solution.

6 Measuring

1. Equipment

Assemble the electrode and ion meter (potentiometer) as shown in figure 4.

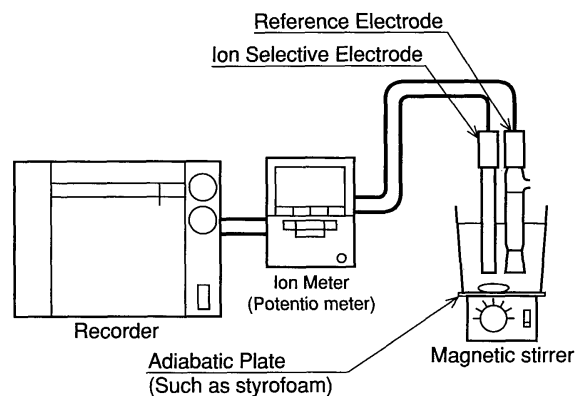


Fig.4

- Stir the solution at a constant speed (approximately 300 to 500 rpm) using the magnetic stirrer.
- Because of heat generated from the stirrer, the temperature of the solution is slowly rising, causing a drift in the electrode potential. If this is the case, lay a sheet of adiabatic material such as styrofoam between the stirrer and the beaker in order to prevent temperature changes.
- The stirring may generate noise in the electrode potential. If this happens, and you are using an ion meter with a smoothing function, enable the smoothing function.
- Use a recorder if required.

2. Preparation of the test sample

Add enough commercially available guaranteed reagent grade potassium nitrate to the test sample to make 0.1mol/L (10 g/L KNO_3).

3. Operation

Create a calibration curve for the electrode using 2 or 3 types of standard solutions with 10-fold differences in concentration. This step is both for preparing the calibration curve, and also for verifying operation. The next step is to make quantitative measurements of the sample solutions using one of the following methods.

- (a) Direct potentiometric Method
- (b) Known Addition Method
- (c) Known Subtraction Method
- (d) Potentiometric Titration Method

Consult the JIS K 0122 standards (General Rules for Ion Electrode Methods) which covers each of these measurement techniques in detail. Here is a brief overview of (a) Direct Potentiometric Method.

With the Direct Potentiometric Method, you first create a calibration curve using two types of standard solutions with ion concentrations slightly higher and slightly lower than the ion concentration in the sample solution. You then measure the electrode potential in the sample solution, and arrive at the quantification value using the calibration curve.

7 Precautions

1. Do not rub or hit the ion sensitive membrane of the electrode. It may damage the membrane and degrade its special characteristics.
2. If direct sunlight falls on the ion sensitive membrane, the light may cause changes in the electrode potential. Use a brown beaker when using the equipment under such conditions.
3. Before soaking the electrode in a liquid with a different concentration, be sure to wash it first with deionized water.
4. The electrode connector requires a high degree of insulation. Take care not to touch this part with dirty hands or dampen it.

8 Troubleshooting

1. Check whether the problem is in the ion meter (potentiometer).
2. If the response from the electrode is slow, or its sensitivity has degraded, take the following steps to revive the ion sensitive membrane.
 - Drop a few drops of water onto the water proof abrasive paper included in the package. Lightly polish the ion sensitive membrane by holding the electrode vertically over the paper and rubbing it in circles. Afterwards, soak the electrode for approximately 10 minutes in 100mg/L Ca^{2+} standard solution before taking measurements.

9 Storage

- When storing the electrode for long periods, wash the ion sensitive membrane on the electrode with deionized water, and wipe it with some gauze. Fit the rubber cap included with the package over the response membrane and store the electrode in a cool dark place with a dry atmosphere.



Main Office/Factory: 2-Banchi, Kisshouinmiya-no-higashi-machi Minami-ku, Kyoto 601
Tel: (075) 313-8121
Tokyo Sales Office: 1-7-8 Higashi-kanda Chiyoda-ku, Tokyo 101
Tel: (03) 3861-8231