

シアン化物イオン選択性電極
8001形
取扱説明書
CODE : I041405100

シアン化物イオン電極は、工場排水、一般河川および湖沼などのシアン化物イオン濃度の測定または薬品工場、メッキ工業などのプラント管理用として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

- シアン化物イオン電極.....1本
- 耐水研磨紙(#1200).....1枚
- 取扱説明書.....1部

2 仕様

| | |
|-----------------------|---|
| 測定範囲 | 0.03mg/L~2,600mg/L CN ⁻ (10 ⁻⁶ ~10 ⁻¹ mol/L CN ⁻) |
| pH範囲 ^{※1} | pH12~13 (2.6mg/L CN ⁻) |
| 使用温度範囲 | 0~50℃ |
| 電位勾配 ^{※2} | -59mV |
| 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 | |
| 8001-06T | 2080A-06Tまたは2535A-06T |
| 8001-10C | 2060A-10Tまたは2565A-10T |
| 比較電極 内部液の種類 | 3.33mol/L KCl : Cat.No.#300 (248.3g/L塩化カリウム) |

- (※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 CN⁻に置換させた時の応答速度

3 各部の名称

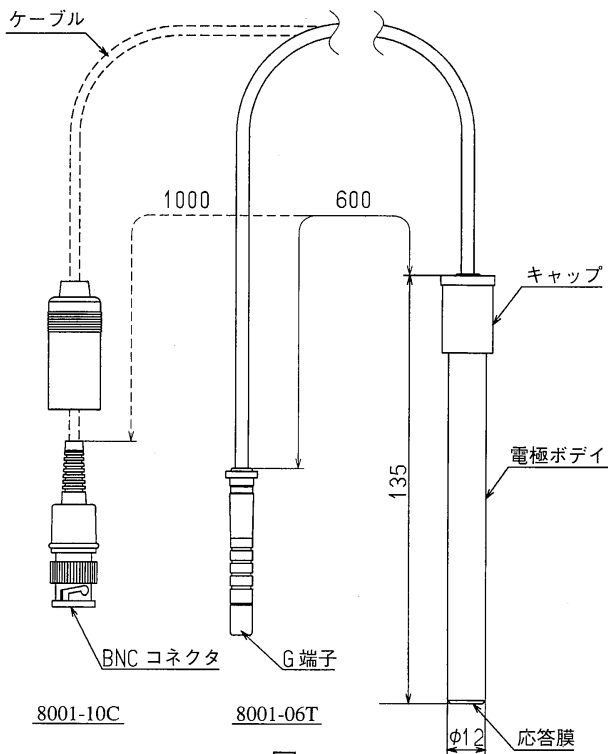


図-1

4 電極特性

1. 検量特性

シアン化物イオン濃度と電極電位差の関係を図-2に示します。

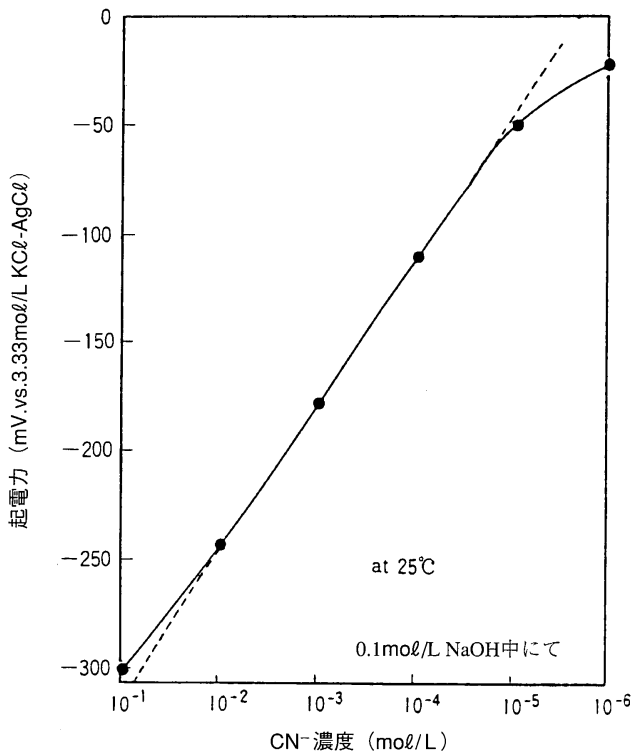


図-2

2. pHの影響

シアン化物イオンは酸性領域においてシアン化水素となり、電極による測定は不可能となります。

標準液および試料のpHは12以上に保って測定してください。図-3にシアン化物イオン電極の出力電位差とpHの関係を示します。

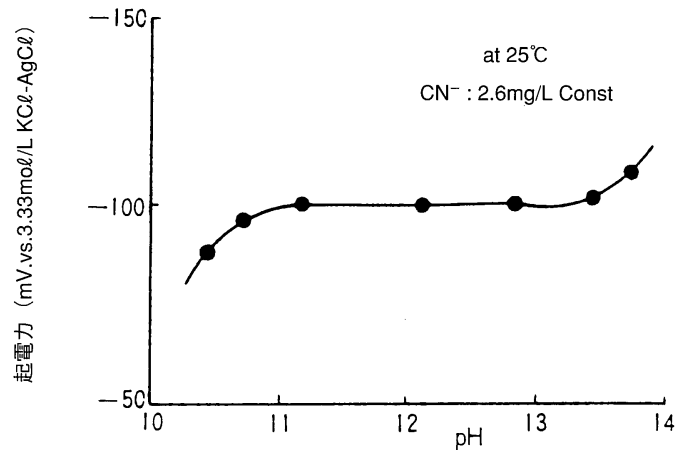


図-3

シアン化物水溶液中に於けるHCNとpHの関係

| pH | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 |
|----------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| HCN / (HCN + CN ⁻) % | 99.9 | 99.3 | 93.3 | 58.1 | 12.2 | 1.37 | 0.14 | 0.14 |

HCNの電磁定数 $K_a = 7.2 \times 10^{-10}$ (25°C)

3. 共存イオン影響

シアン化物イオン電極は、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。

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

ここで、 a_{CN^-} がシアン化物イオン濃度で a_x が共存する妨害イオンの濃度です。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。

表一1 共存許容限界

| 妨害イオン | 共存許容限界値 |
|-------------------|---------|
| $S_2O_3^{2-}$ | 1 |
| I^- | 0.1 |
| S^{2-}, MnO_4^- | 不可 |

(注) 不可とは固体応答膜が化学変化するものです。

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。

5 測定前の準備

1. 標準液の準備

市販の特級シアン化カリウム0.25gを精秤し、0.1mol/L水酸化ナトリウム(4g/L NaOH)に溶解します。この溶液は100mg/L CN^- 標準液となります。この溶液を100mL, 10mL, および1mLとり0.1mol/L水酸化ナトリウム溶液で各々1Lになるように希釈すると、10mg/L, 1mg/L, 0.1mg/Lの CN^- 標準液になります。

2. 電極のコンディショニング

測定前に電極を1mg/L程度の CN^- 標準液に10分程度浸して測定に備えます。

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。

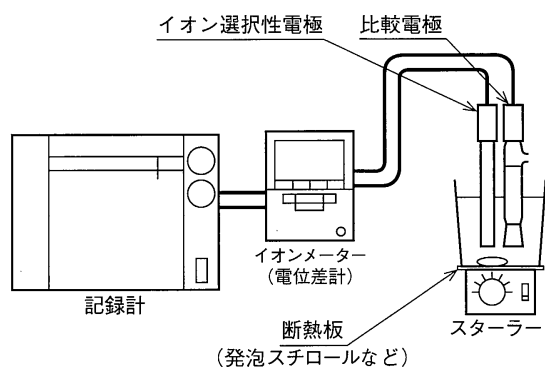


図-4

- 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。
- 100mg/L以上の CN^- 濃度を測定するとき、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。また、0.1mol/L水酸化ナトリウムで試料を10mg/L CN^- 以下に希釈することにより、かくはんの影響が低減し、安定に測定できます。
- 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、市販の特級水酸化ナトリウムを0.1mol/L(4g/L NaOH)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。

- 検量線法
- 既知量添加法
- 既知量削減法
- 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)に詳しく記載されていますので参照してください。ここでは(a)検量線法について、簡単にふれておきます。

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 取扱い上のご注意

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、褐色のビーカーを用いてください。
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、応答膜を軽く研磨してください。その後、再度電極の校正を実施してください。

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（イオン交換水）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601-8510
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101-0031

**CYANIDE ION-SELECTIVE ELECTRODE
Type 8001
INSTRUCTION MANUAL
CODE : I041405100**

The cyanide ion-selective electrode may be used to measure the cyanide ion concentration in factory drainage, rivers, and lakes, or used in plant management in the pharmaceutical or plating 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

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

2 Specifications

| | |
|---|--|
| Concentration range | 0.03mg/L~2,600mg/LCN ⁻ (10 ⁻⁶ ~10 ⁻¹ mol/L CN ⁻) |
| pH range* ¹ | pH12~13 (2.6mg/LCN ⁻) |
| Temperature range | 0~50°C |
| Slope(mV/activity decade)* ² | -59mV |
| Response time T90* ³ | Less than 10 seconds |
| Material used for the body | Epoxy resin |
| Supported reference electrodes | |
| 8001-06T | 2080A-06T or 2535A-06T |
| 8001-10C | 2060A-10T or 2565A-10T |
| Reference electrode | 3.33mol/LKCl(Cat.No.300) |
| Type of internal filling solution | (248.3 g/L KCl) |

(※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

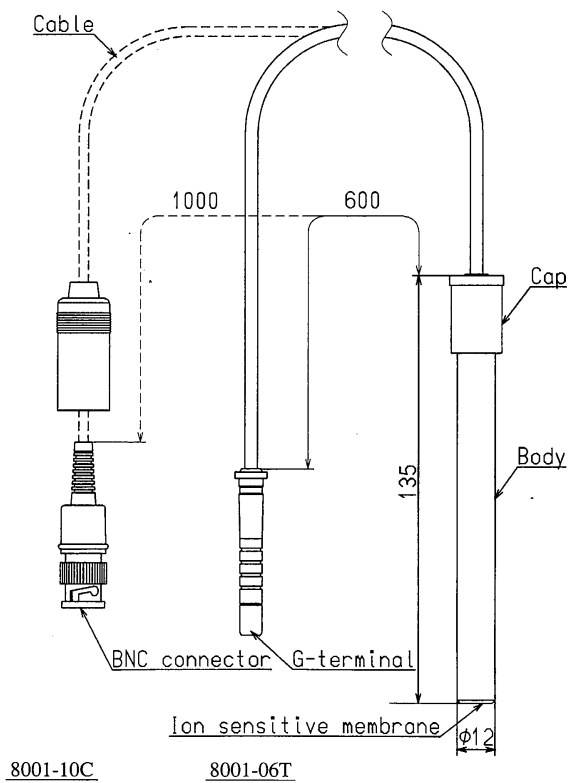


Fig.1

4 Electrode Characteristics

1. Detection characteristic

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

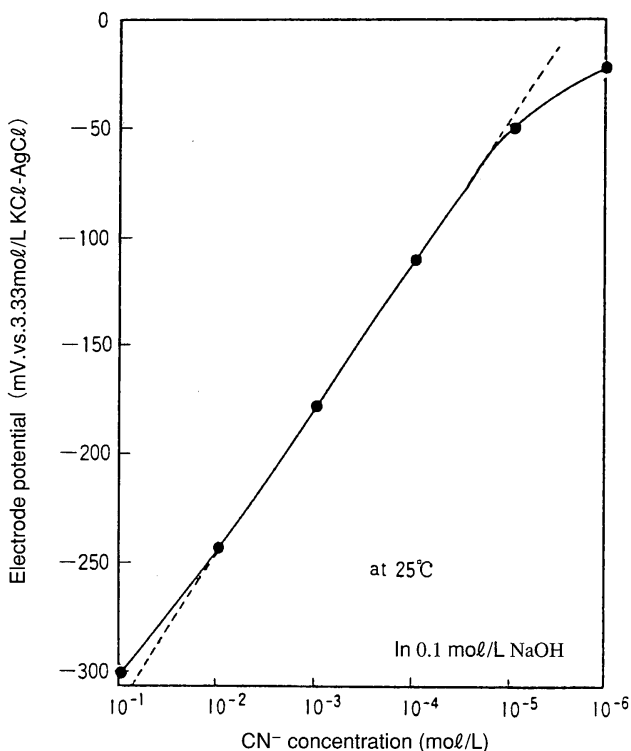


Fig.2

2. Influence of pH

In acid, cyanide ions combine with the hydrogen to become hydrogen cyanide, making it impossible to measure using the electrode. Be sure to maintain the pH at 12 or higher in the standard solution and the test sample. Figure 3 shows the relationship between the pH and the electrode potential output for the cyanide ion electrode.

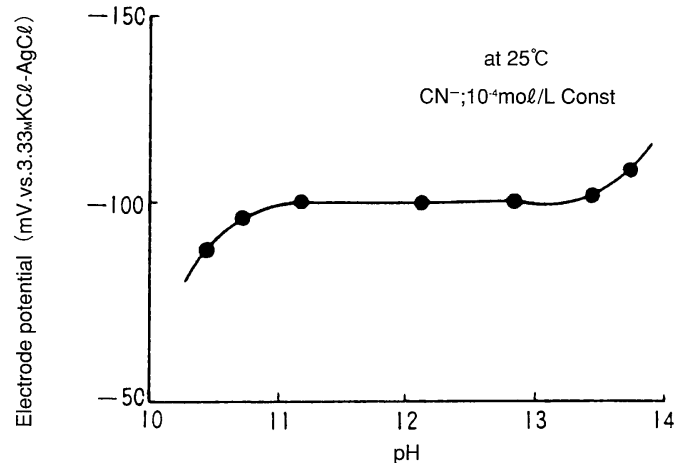


Fig.3

Relationship between pH and HCN in hydrogen cyanide

| pH | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 |
|---|------|------|------|------|------|------|------|------|
| $\frac{\text{HCN}}{\text{HCN}+\text{CN}^-}$ % | 99.9 | 99.3 | 93.3 | 58.1 | 12.2 | 1.37 | 0.14 | 0.14 |

The HCN dissociation constant $K_a = 7.2 \times 10^{-10}$ (25°C)

3. Influence of coexisting ions

The cyanide 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.

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

Where a_{CN^-} is the cyanide ion concentration, a_x is the concentration 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) |
|-------------------|---------------------------------------|
| $S_2O_3^{2-}$ | 1 |
| I^- | 0.1 |
| S^{2-}, MnO_4^- | Not possible |

Note : "Not possible" means that these ions cause a chemical change in the ion sensitive membrane.

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

1. Preparation of the standard solution

Accurately weigh out 0.25 g of commercially available guaranteed reagent grade potassium cyanide and dissolve it in 0.1 mol/L sodium hydroxide (4 g/L NaOH). This solution is your 100 mg/L CN^- standard solution. Dilute 100 mL, 10 mL, and 1 mL of this solution with 1L of the 0.1 mol/L sodium hydroxide to produce 10 mg/L, 1 mg/L and 0.1 mg/L CN^- standard solutions.

2. Electrode conditioning

Prepare the electrode before taking measurements by soaking it for approximately 10 minutes in the 1 mg/L CN^- standard solution.

6 Measuring

1. Equipment

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

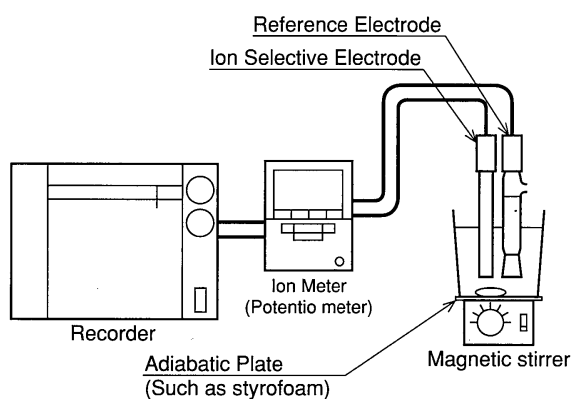


Fig.4

- 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 electric potential of the electrode when measuring CN^- concentrations of greater than 100 mg/L. If this happens, and you are using an ion meter with a smoothing function, enable the smoothing function. An alternative is to dilute the test sample to less than 10 mg/L using 0.1 mol/L sodium hydroxide. This will reduce the effects of the stirring and allow stable measurements to be taken.
- Use a recorder if required.

2. Preparation of the sample solution

Add commercially available guaranteed reagent grade NaOH to the sample solution until it becomes 0.1 mol/L (4 g/L NaOH).

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.

- Direct potentiometric Method
- Known Addition Method
- Known Subtraction Method
- 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 response membrane by holding the electrode vertically over the paper and rubbing it in circles, then recalibrate the electrode.

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.



HORIBA

Main Office/Factory: 2-Banchi, Kisshouinmiya-no-higashi-machi Minami-ku, Kyoto 601-8510
Tel: (075) 313-8121
Tokyo Sales Office: 1-7-8 Higashi-kanda Chiyoda-ku, Tokyo 101-0031
Tel: (03) 3861-8231