慶應義塾大学学術情報リポジトリ
Keio Associated Repository of Academic resouces

Title	銅イオン選択性電極を用いる混合試料溶液中の銅イオンの定量： 電位差測定法と電位差滴定法の比較
Sub Title	Determination of cupric ion in the mixture using cupric ion-selective electrode : comparison of electromotive force measurement and potentiometric titration methods
Author	内田, 美佐(Uchida, Misa) 鈴木, 礼子(Suzuki, Reiko) 遠井, 美智子(Toi, Michiko) 鹿島, 哲(Kashima, Tetsu)
Publisher	共立薬科大学
Publication year	1975
Jtitle	共立薬科大学研究年報 (The annual report of the Kyoritsu College of Pharmacy). No.20 (1975.) ,p.15- 25
JaLC DOI	
Abstract	
Notes	原報
Genre	Technical Report
URL	https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=AN00062898-00000020-0015

慶應義塾大学学術情報リポジトリ(KOARA)に掲載されているコンテンツの著作権は、それぞれの著作者、学会または出版社/発行者に帰属し、その権利は著作権法によって保護されています。引用にあたっては、著作権法を遵守してご利用ください。

The copyrights of content available on the KeiO Associated Repository of Academic resources (KOARA) belong to the respective authors, academic societies, or publishers/issuers, and these rights are protected by the Japanese Copyright Act. When quoting the content, please follow the Japanese copyright act.

〔共立薬科大学研究年報 No. 20, 15～25(1975)〕

銅イオン選択性電極を用いる混合試料溶液中の銅イオンの定量*
電位差測定法と電位差滴定法の比較

内田　美佐，鈴木　礼子，遠井美智子，鹿島　　哲

Determination of Cupric Ion in the mixture using Cupric Ion-selective electrode
Comparison of Electromotive Force Measurement and Potentiometric Titration Methods

Misa UCHIDA, Reiko SUZUKI, Michiko TOI and Tetsu KASHIMA

(Received September 30, 1975)

Cupric ion in 0.01 *M* acetate buffer can be determined by the measurement of electromotive force between Orion cupric ion electrode and Razaran calomel reference electrode. The response of the electrode is linear over the concentration ranges from 10^{-1} to 10^{-5} *M* and an Nernstian slope of 29 mV per concentration decade at 25.0°C (Table I, Fig. 1). The influence of the coexisting cations are represented in Table II, Table III and Fig. 2. It may be said that 10^{-1} to 10^{-5} *M* cupric ion can be determined even if equimolar Mg(II), Ca(II), Sr(II), Ba(II), Al(III), Mn(II), Co(II), Ni(II), Zn(II) and Pb(II) ions are coexisted, but Cr(III) considerablly disturbs the determination of cupric ion.

50 μ mole of cupric ion in the 0.1 *M* acetate buffer at about pH 5.5 can be titrated potentiometrically usiug Orion cupric ion electrode as indicator with 0.025 *M* EDTA. The effects of equimolar coexisting Mg(II), Ca(II), Sr (II) and Ba(II) ions to the determination of cupric ion are neglegible, but Al (III), Mn(II) and Cr(III) ions disturb the titration, and Co(II), Ni(II), Zn(II) and Pb(II) are titrated simultaneously with cupric ion. (Table IV and V) It appears that in the buffer of pH 3.5, the influence of Mn(II) or Al(III), and of pH 4.0, the affect of Cr(III) would be both neglected to the titration of cupric ion. (Table VI)

It may be concluded that the electromotive force measurement method is more adventageous than the potentiometric titration method for the determination of cupric ion, but the latter method is more favarable than the former, when Cr(III) is present in the sample.

1. まえがき

一般的にいって特定イオンを定量するのに電位差測定法によれば迅速簡便にできるが，測定誤

* 日本薬学会第95年会（1975年4月）で発表

差がやや大きく，共存イオンの影響を受け易く，また電位差滴定法によれば比較的正確に定量でき，共存イオンの影響を受けないよう滴定試薬を選ぶことができるが，手数がかかる．そこで，昨年の鉛イオン選択性電極[1]にひき続いて，銅イオン選択性電極を用いて混合試料液中の銅イオンの定量をする場合を例にとって，二つの測定法を比較するため，Cu(II) に Mg(II), Ca(II), Sr(II), Ba(II), Al(III), Cr(III), Mn(II), Co(II), Ni(II), Zn(II) 及び Pb(II) が共存する試料について検討したので報告する．

2. 実　　験

2.1. 試　薬

銅イオン試料溶液：$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ の特級試薬で 1 M の保存溶液を調製し，用時希釈使用．

マグネシウムイオン溶液：$Mg(No_3)_2 \cdot 6H_2O$ の特級試薬で 0.5 M の保存溶液を調製．

カルシウムイオン溶液：$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ の特級試薬で 0.2 M の保存溶液を調製．

ストロンチウムイオン溶液：$Sr(NO_3)_2$ の特級試薬で 0.5 M の保存溶液を調製．

バリウムイオン溶液：$Ba(NO_3)$ の特級試薬で 0.2 M の保存溶液を調製．

アルミニウムイオン溶液：$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ の特級試薬で 1 M の保存溶液を調製．

クロムイオン溶液：$Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ の特級試薬で 1 M の保存溶液を調製．

マンガンイオン溶液：$Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ の一級試薬で 1 M の保存溶液を調製．

コバルトイオン溶液：$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ の一級試薬で 1 M の保存溶液を調製．

ニッケルイオン溶液：$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ の特級試薬で 1 M の保存溶液を調製．

亜鉛イオン溶液：$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ の特級試薬で 1 M の保存溶液を調製．

鉛イオン溶液：$Pb(NO_3)_2$ の特級試薬で 1 M の保存溶液を調製．

酢酸塩緩衝液：電位差測定法—0.1 M 酢酸と 0.1 M 水酸化ナトリウム溶液を混合して pH 5.85 としたもの．電位差滴定法—0.25 M 酢酸と 0.25 M 水酸化ナトリウム溶液を混合して pH 5.5, 4.0 及び 3.5 としたもの．

EDTA 試薬溶液：EDTA・2Na の特級試薬を 80°C で 5 時間加熱乾燥したもので 0.1 M 溶液を調製。

2.2. 装　置

銅イオン選択性電極：オリオン社製 94-29 A 型．

比較電極：ベックマン社製 Lazaran 電極．

電位差計：電気化学計器製デジタル pH メーター HG-2 型，最小値 1 mV．

電位差滴定装置：メトローム社製ポテンショグラフ E 436 型，電動式ピストンビューレット，容量 5 ml．

電子恒温槽：小松—ヤマト製クールニクス CTE-2 型，25.0°C．

スターラー：エムエス機器製アクロバットスターラー．

2.3. 実験方法

2.3.1. 電位差測定法

1 M～$10^{-5}M$ 濃度の銅イオン試料溶液 10 ml に酢酸塩緩衝液 10 ml を加え，水で全量を100 ml とした溶液をビーカーに入れ，銅イオン選択性電極と比較電極を挿入し 25.0°C の恒温槽につけた．アクロバットスターラーで試料溶液を攪拌し恒温槽の温度に等しくなったのち，その起電力をゆっくり一定速度でかきまぜながらデジタル pH メーターで測定した。銅イオン以外のイオン

が共存する混合溶液の場合には，$10^{-2}M$ 濃度の銅イオン試料溶液 10 ml に 1 M～$10^{-4}M$ 濃度の共存イオン試料溶液 10 ml と酢酸塩緩衝液 10 ml を加えてから，水で全量を 100 ml として測定した．

2.3.2. 電位差滴定法

$10^{-2}M$ 銅イオン試料溶液を正確に 5 ml はかりとり，滴定フラスコに入れ，酢酸塩緩衝液 10 ml と水 5 ml を加えて全量を約 20 ml とした．この時の試料溶液の pH は約 5.5 であった．この試料溶液に銅イオン選択性電極と比較電極を挿入し，ポテンショグラフを使って $2.5\times10^{-2}M$ EDTA をピストンビュレットより約 0.4 ml/min の速度で滴下し，室温でゆっくり一定速度でかきまぜながら，その滴定曲線を記録させた．共存イオンの影響を求めるときには，水の代わりに目的とする濃度の共存イオン溶液を正確に 5ml 加えて全量を 20ml としたものを滴定した．

2.4. 実験結果

2.4.1. 電位差測定法

銅イオンのみを含む試料では $10^{-1}M$～$3\times10^{-6}M$ までの範囲で理論値にほとんど一致し，この方法で測定可能である．電位の標準偏差も 0.4～1.2mV で，pH メーターの精度 1mV と同程度であり，起電力変化の変動も約 2％であった。$3\times10^{-6}M$ 以下では起電力の変化が小さいうえに電位も安定しなかった (TableI, Fig 1).

Table I Relationship between the concentration of Cu(II) and the electromotive force of cupric ion-selective electrode and calomel reference electrode 25.0°C

Cu (II)	E.M.F. (mV)	S. D.	mV/pC	pH
$10^{-1}M$	279.8	0.8		4.3
			30.1	
$10^{-2}M$	249.7	0.7		5.3
			29.5	
$10^{-3}M$	220.2	0.4		5.9
			28.4	
$10^{-4}M$	191.8	0.4		6.0
$3\times10^{-5}M$	175.5	0.5	27.5	6.0
$10^{-5}M$	164.3	0.7		6.0
$3\times10^{-6}M$	151.8	1.2	19.9	6.0
$10^{-6}M$	144.4	4.8		6.0

電極膜は Ag_2S-Cu の混晶と考えられ[2]，Ag(I)，Hg(I, II)，は微量共存していても Cu (II) の測定の妨害をし，Cu(I) および Fe(III) もかなり妨害することが知られているので，その他のイオン11種について検討した．

その成績は，Table II, III および Table III. b を Fig 2 で示した．それによると，Cu (II) の濃度が $10^{-3}M$ のときは，Mg(II)，Ca(II)，Sr(II)，Ba(II)，Al(III)，Mn(II)，Co(II)，Ni(II)，Zn(II) および Pb(II) が 100 倍の濃度で共存していても Cu(II) の測定にはほとんど影響しなかったが，Cr(III) は Cu(II) の濃度の10分の 1 共存しても影響した．なお，酢酸塩緩衝液の濃度は pH 緩衝能を最低必要程度保もち，できるだけ薄い濃度である 0.01 M 濃度で総て行なったが，それでも比較的安定な測定ができた．

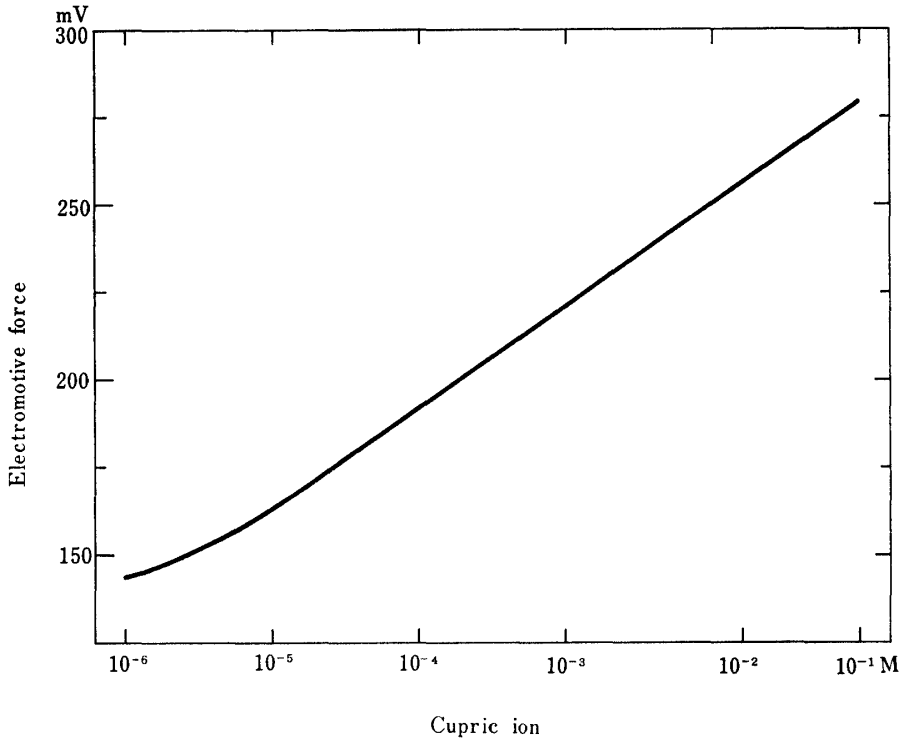

Fig. 1 Electromotive force of cupric ion-selective electrode and calomel reference electrode in solution of Cu(II) (pH 4.3~6.0, 25.0°C)

Table II The electromotive force of cupric ion-selective electrode in the mixture of $10^{-3}M$ Cu(II) and 10^{-1}~$10^{-5}M$ the other ion

$10^{-3}M$ Cu(II) only : 225±1mV

Coexisting ion	$10^{-1}M$		$10^{-2}M$		$10^{-3}M$		$10^{-4}M$		$10^{-5}M$	
	E.M.F. (mV)	pH	E.M.F. (mV)	pH	E.M.F. (mV)	pH	E.M.F. (mV)	pH	E.M.F. (mV)	pH
Mg(II)	224	5.3	224	5.4	224	5.5	225	5.5	224	5.5
Ca(II)	223	5.5	224	5.6	224	5.7	224	5.7	224	5.7
Sr(II)	223	5.5	224	5.6	225	5.7	225	5.7	225	5.7
Ba(II)	223	5.6	224	5.7	225	5.8	226	5.8	226	5.8
Al(III)	223	2.7	224	3.7	225	4.8	225	5.5	226	5.8
Cr(III)	—	—	—	—	206	4.7	218	5.3	226	5.7
Mn(II)	225	5.5	226	5.6	224	5.7	222	5.7	—	—
Co(II)	225	5.0	225	5.7	224	5.8	225	5.8	224	5.8
Ni(II)	226	5.2	225	5.8	225	5.9	223	5.9	—	—
Zn(II)	225	5.0	225	5.4	225	5.5	225	5.5	225	5.5
Pb(II)	218	4.3	227	5.2	225	5.7	224	5.7	225	5.7

Table III The electromotive force of cupric ion-selective electrode in the mixture of Cu (II) and Cr (III)

a. The mixture of $10^{-3}M$ Ca (II) and $10^{-3}\sim10^{-5}M$ Cr (III) ($10^{-3}M$ Cu (II) only : 224±1mV)

Cr (III)	E. M. F. (mV)	pH
$10^{-3}M$	205	4.7
$3\times10^{-4}M$	210	5.0
$10^{-4}M$	217	5.3
$3\times10^{-5}M$	224	5.5
$10^{-5}M$	225	5.7

b. The mixture of $10^{-2}\sim10^{-5}M$ Cu (II) and $10^{-4}M$ Cr (III)

Cu (II)	E. M. F. (mV)	pH	E. M. F. of Cu (II) only (mV)
$10^{-2}M$	248	4.8	250
$10^{-3}M$	220	5.2	220
$3\times10^{-4}M$	198	5.4	205
$10^{-4}M$	177	5.5	193
$10^{-5}M$	161	5.6	167

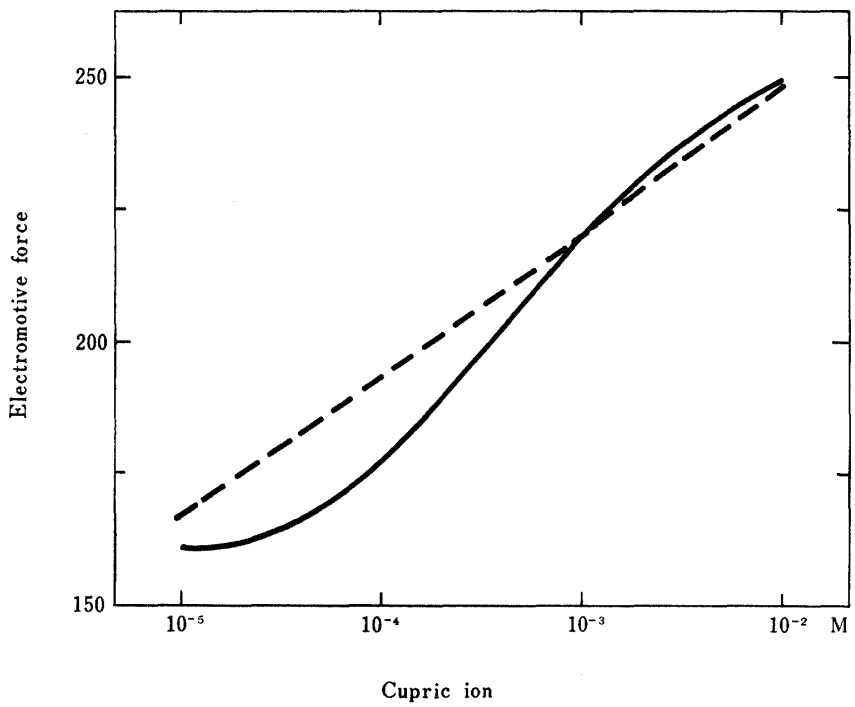

Fig. 2 Influence of Cr(III) on the response characteristics of cupric ion-selective electrode
— 10^{-2}M~10^{-5}M Cu(II)+10^{-4}M Cr(III)
··· Cu(II) only

2.4.2 電位差滴定法

銅イオン選択性電極を指示電極として Cu(II) 単独，および他のイオンの共存のもとで Cu(II) を $2.5\times10^{-2}M$ EDTA で滴定したところ，Mg(II)，Ca(II)，Sr(II) および Ba(II) が同量共存していても Cu(II) のみが滴定されたが，Al(III) および Mn(II) が Cu(II) の10分の1共存する場合には少し誤差が生じた．しかし，Co(II)，Ni(II)，Zn(II) および Pb(II) が共存する場合には同時に滴定され，Cu(II) との合計量が求まることになったが，その誤差は数%だった．また，試料溶液の pH を 4.0 に下げることによって Cr(III) が，pH を 3.5 に下げることによって Al(III) 及び Mn(II) が同量共存する場合でもほとんど誤差がなく Cu(II) が滴定された (Table VI).

2.4.3 電位差測定法と電位差滴定法の比較

Cu(II) に Mg(II)，Ca(II)，Sr(II)，Ba(II)，Al(III) および Mn(II) が等濃度程度共存するときはどちらの方法でも定量可能であった。しかし，Co(II)，Ni(II)，Zn(II) および Pb(II) が共存するときは Cu(II) と同時に滴定されてしまうので，これらの場合には電位差測定法でのみ定量可能であり，Cr(III) の場合には電位差滴定法でのみ定量可能であった。

Table IV EDTA potentiometric titration of Cu(II) in the mixture coexisting equimolar concentration of the other ion using cupric ion-selective indicator electrode

Coexisting ion	EDTA (m*l*)	Found (%)	pH change before → after	Stability constant pH5.5. $\mu=0.01$
None	2.01	100.0	5.5 → 5.2	11.1
Mg(II)	2.01	100.0	5.5 → 5.2	1.2
Ca(II)	1.99	99.0	5.5 → 5.1	3.0
Sr(II)	2.01	100.0	5.5 → 5.2	1.1
Ba(II)	2.02	100.5	5.5 → 5.3	0.6
Al(III)	2.24	111.5	5.5 → 5.1	8.7
Cr(III)	—	—	—	—
Mn(II)	2.10	104.5	5.5 → 5.1	6.3
Co(II)	3.89	193.5	5.5 → 5.1	8.6
Ni(II)	4.05	201.5	5.5 → 5.1	10.9
Zn(II)	3.91	194.5	5.5 → 5.1	8.8
Pb(II)	3.96	197.0	5.5 → 5.1	10.3

Table VI EDTA potentiometric titration of Cu(II) in the mixture coexisting various concentration of Mn(II), Al(III) or Cr(III) using cupric ion-selective indicator electrode

Coexisting ion		pH 5.5		pH 3.5		Stability constant $\mu=0.01$
		Found (%)	pH change before → after	Found (%)	pH change before → after	
Mn(II)	1/1	104.5	5.5 → 5.1	99.5	3.6 → 3.2	6.3 (pH5.5)
	1/2	101.5	5.5 → 5.1	98.5	3.6 → 3.2	
	1/5	100.0	5.5 → 5.2	100.0	3.2 → 3.1	2.6 (pH3.5)
	1/10	99.5	5.5 → 5.2	100.0	3.3 → 3.1	
Al(III)	1/1	111.5	5.3 → 5.1	98.5	3.3 → 3.1	8.7 (pH5.5)
	1/2	107.5	5.3 → 5.1	99.0	3.4 → 3.2	
	1/5	104.0	5.4 → 5.2	99.5	3.5 → 3.3	4.5 (pH3.5)
	1/10	102.0	5.5 → 5.3	99.5	3.5 → 3.3	
		pH 5.5		pH 4.0		
Cr(III)	1/1	—	—	99.5	4.0 → 3.9	—
	1/2	—	—	100.0	4.0 → 3.9	
	1/5	—	—	100.0	4.0 → 3.9	
	1/10	—	—	100.0	4.0 → 3.9	

Table V EDTA potentiometric titration of Cu(II) in the mixture coexisting various concentration of Co(II), Ni(II), Zn(II) or Pb(II) using cupric ion-selective indicator electrode

Coexisting ion		Found (%)	pH change before ⟶ after	Stability constant pH 5.5, $\mu=0.01$[5]
Co(II)	1/1	193.5	5.5 ⟶ 5.1	8.6
	1/2	144.8	5.5 ⟶ 5.1	
	1/5	117.4	5.5 ⟶ 5.2	
	1/10	108.5	5.5 ⟶ 5.3	
Ni(II)	1/1	201.5 173.1	5.5 ⟶ 5.1	10.9
	1/2	136.3	5.5 ⟶ 5.2	
	1/5	113.4	5.5 ⟶ 5.2	
	1/10	106.5	5.5 ⟶ 5.3	
Zn(II)	1/1	194.5	5.5 ⟶ 5.1	8.8
	1/2	147.8	5.5 ⟶ 5.2	
	1/5	119.9	5.5 ⟶ 5.2	
	1/10	110.0	5.5 ⟶ 5.2	
Pb(II)	1/1	197.0	5.5 ⟶ 5.1	10.3
	1/2	147.3	5.5 ⟶ 5.2	
	1/5	119.4	5.5 ⟶ 5.2	
	1/10	109.0	5.5 ⟶ 5.3	

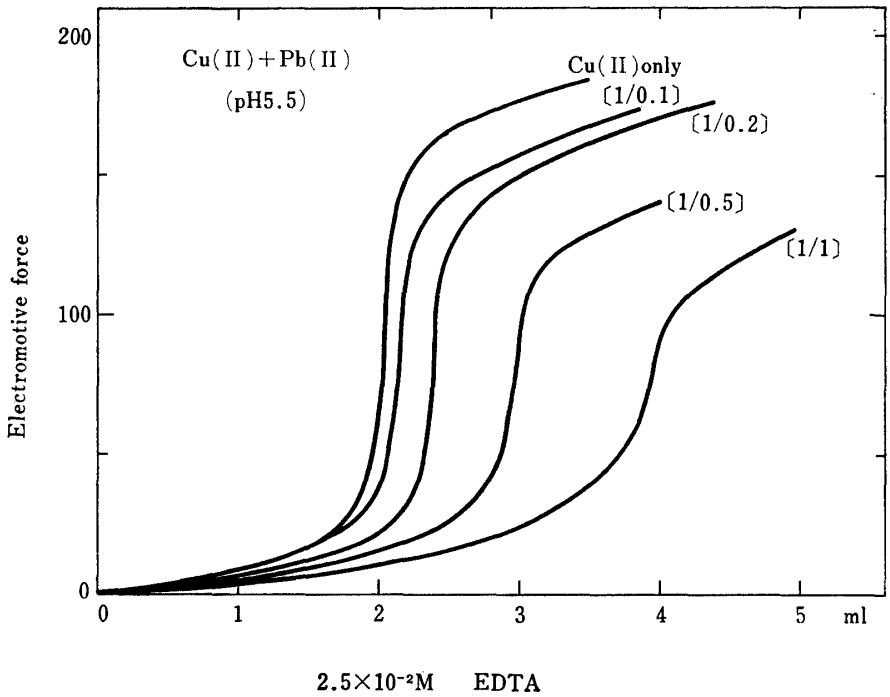

Fig. 3 Potentiometric titration curves of Cu(II) and Pb(II) with $2.5\times10^{-2}M$ EDTA using cupric ion-selective indicator electrode

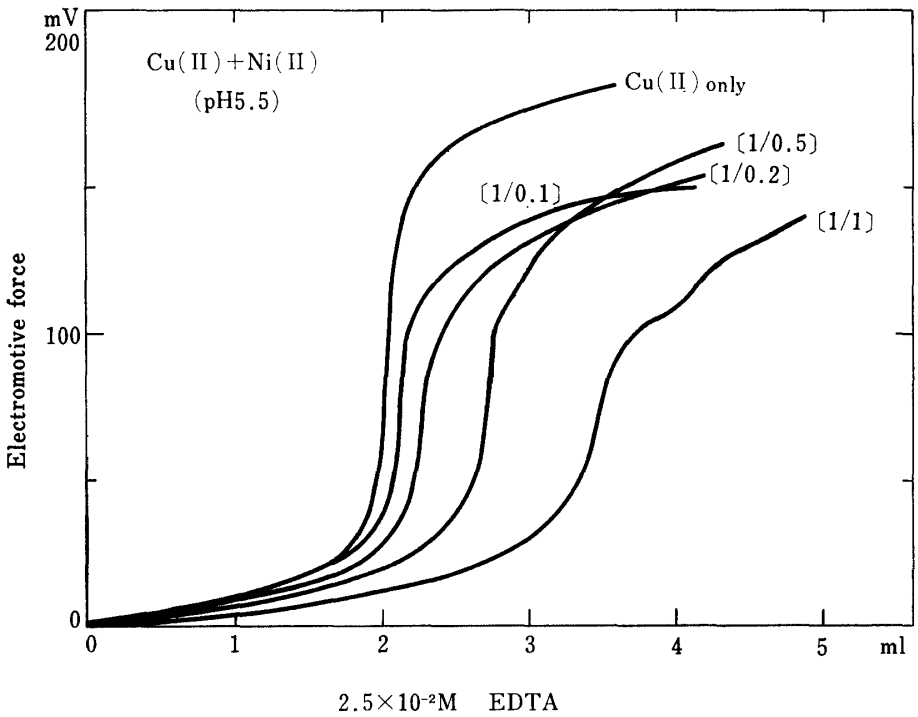

Fig. 4 Potentiometric titration curves of Cu(II) and Ni(II) with $2.5\times10^{-2}M$ EDTA using cupric ion-selective indicator electrode

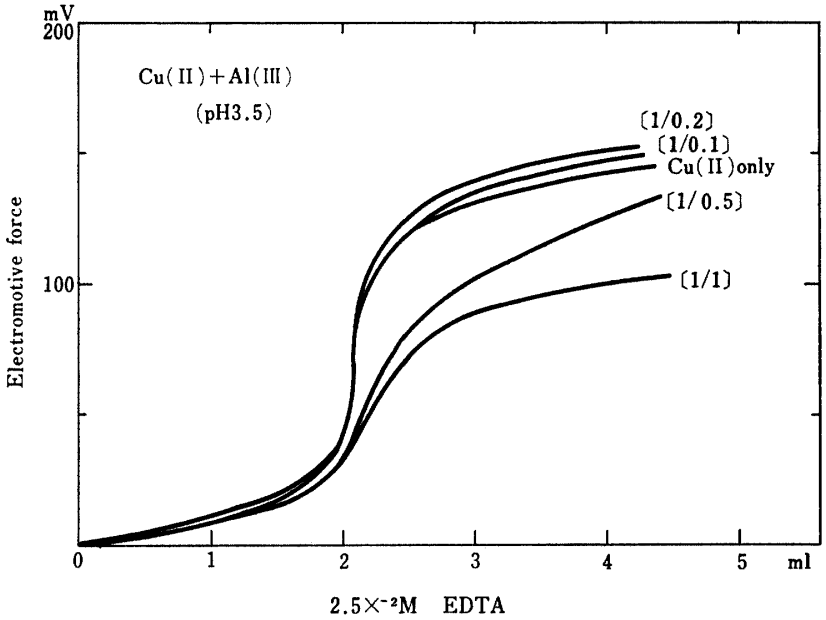

Fig. 5 Potentiometric titration curves of Cu(II) and Al(III) with $2.5\times10^{-2}M$ EDTA using cupric ion-selective indicator electrode

3. 考　　察

3.1 pH の影響と緩衝液の濃度の選択

試料液の pH が 4.0 以下になると薄い溶液の場合には水素イオンの影響を受ける．また，0.01 M Cu(II) 溶液は pH 6 以上で水酸化物を生じて[3] 正確な測定ができなくなるので，試料液の pH を 4～6 に保つ必要がある．ただし，0.2M Cu(II) 溶液の pH は 3.4 であった．そこで，昨年，鉛イオン選択性電極を用いての実験[1] で検討され良好な結果を得ている酢酸塩緩衝液を用いることにした．当然この緩衝液では混合する酢酸と水酸化ナトリウムの量が等しいとき最も高い緩衝能を示すので，その比に近づけるため緩衝液の pH をできるだけ高い値，5.85 とした．また，その濃度が高い程 pH 緩衝能が大きくなるわけだが，Cu(II) の濃度が低くなるにつれて緩衝液の濃度が相対的に高くなって電極の応答性などが低下するので，できるだけ低い濃度であることが望ましい．そこで約 0.02M および約 0.01M の酢酸塩を検討したところ，後者の方が起電力変化 (mV/pC) が理論値に近い値を示したので電位差測定法にはこれを使用することにした．しかし，滴定の場合には滴下された EDTA・2Na から水素イオンが放出され，pH が下がるため，電位差測定で用いた緩衝液の濃度 (約0.01M, pH5.85)，では緩衝能が悪かった．滴定の場合には電位差法とちがい $\Delta E/\Delta C$ を理論値に近ずける必要が少ないので電位の変化さえ得られればよいので，多少緩衝液の濃度を高めてもよいため，種々検討した結果，約 0.25M, pH5.5 の酢酸塩緩衝液を用いることにした．このようにしたところ，滴定による pH 低下は 0.4 以内に収った．

3.2. 電位差測定法

電位差測定法で Cu(II) の濃度を測定する場合は，求められた起電力の値そのものが問題であるので，電極の膜面は常に一定の状態を保ち銅との応答性を同じにしなければならない．ところが銅イオン選択性電極の膜面の状態は使用するにつれて少しずつ変化していくので，柔らかい

紙(キムワイプ)に精製水をしみ込ませて電極の膜面を少しこすってから[3]，その電極で Cu(II) 標準液の起電力を測定して正常な値を示すかどうかを確かめながら使用する必要があった．したがって，測定誤差を最小限に止めるには，試料液の濃度及び pH の近い標準液と比較対照して測定する必要がある．

一般的に，Cu(II) の濃度が $10^{-5}M$ より低いと pH 調節用のイオンの濃度が相対的に高くなり，電極の応答性や再現性が悪くなるので，Cu(II) の濃度が $10^{-1}M$～$10^{-5}M$ で測定することが望ましい，アルカリ土類金属イオンの妨害作用はほとんどみられなかったが，多くのイオンの場合には多少の妨害があった。Al(III) および Cr(III) は pH 5.5 以下で水酸化物を生じる傾向が強い。それが Cu(II) を吸着共沈するためらしいが，Cr(III) はかなりの妨害作用をしたが，その原因は明らかではない．

3.3. 電位差滴定法

EDTA で滴定しているので，各金属イオンとの pH 5.5, $\mu=0.01$ における安定度定数（条件定数）の値が参考になる[4]．したがって，Mg(II), Ca(II), Sr(II) および Ba(II) が Cu (II) と同量共存していても滴定の妨害にならず，滴定曲線も Cu (II) 単独のときと殆んど同じだったのは，Cu(II) に対する条件定数が 11.1 であるのに対し，それらの条件定数が 3.0 以下で小さいためである．また，Al(III) および Cr(III) は pH 5.5 でそれらの水酸化物が生じるため過量に滴定され，Mn(II) の条件定数は 6.3 とそれほど大きくないので少し過量に滴定されるに過ぎなかったが，pH を Al(III) と Mn(II) は 3.5 に，Cr(III) は 4.0 に下げることによってほとんど妨害なく滴定された．Co(II), Ni(II), Zn(II) および Pb(II) は Cu(II) とほとんど同時に滴定されたが，それは各条件定数が Cu(II) のそれと少ししか差がないためである．Ni(II) が共存する場合の滴定曲線の異常と他のイオンと比較して誤差が大きいことについては原因がわかっていない (Table V, Eig, 4).

3.4 電位差測定法と電位差滴定法の比較

電位差測定法によって Cu(II) の濃度を測定するとき共存イオンの影響は主として銅イオン選択性電極の選択性に左右される．したがって，共存イオンの影響が大きいということは電極の選択性が悪いことを意味する．もっとも，Al(III) および Cr(III) は pH，イオン強度条件によって水酸化物を生成する場合がある．Cr(III) 以外のイオンは共存していても Cu(II) に対する起電力測定で Cu(II) の濃度が求められたわけである．

それに対して電位差滴定では銅イオン選択性電極は終点検出の役割を果すのであるから，むしろ滴定条件下における滴定試薬と金属イオンの安定度定数の方が重要になってくる。したがって，目的イオンである Cu(II) と最も大きな安定度定数を持つキレート試薬を選び，最適滴定条件を求めることが必要となってくる．EDTA で滴定した場合は，条件定数の小さい Mg(II) 等が共存しても Cu(II) が正確に滴定できたわけである．つまり Cu(II)-EDTA は生成しても Mg(II)-EDTA はほとんどできないから，銅イオン選択性電極は終点指示の役割をはたすわけである．また，電位差測定法では影響の大きかった Cr(III) が共存する場合も pH を調節することによって Cu(II) を正確に滴定できたわけだが，Cr(III) の安定度定数の文献値がないのではっきりしたことはわかっていない．他方，Co(II), Ni(II), Zn(II) 及び Pb(II) のように Cu(II) の条件定数と大差ない値を持つイオンは EDTA で同時に滴定されてしまうが，電極の選択性はそれらに対して比較的良いので電位差測定法によれば Cu(II) のみを定量することが可

能になるわけである.

4. 結　　論

酢酸塩緩衝液の濃度を 0.01M になるように試料液に加え，銅イオン選択性電極とラザラン比較電極を組み合わせて起電力を測定することにより，Mg(II)，Ca(II)，Sr(II)，Ba(II)，Al(III)，Mn(II)，Co(II)，Ni(II)，Zn(II) および Pb(II) が Cu(II) と等濃度で共存していても Cu(II) を 10^{-1}～$10^{-5}M$ 範囲内で1％以内の精度で定量することができた．しかし，Cr(III) の共存は Cu(II) の定量の妨害となった.

また，50 μmole の Cu(II) を約 0.1M 酢酸塩緩衝液で pH 約 5.5 にした試料液を 0.025M EDTA で電位差滴定したところ，Mg(II)，Ca(II)，Sr(II) および Ba(II) が等量共存しても1％の精度で Cu(II) が定量され，Al(III)，Mn(II) および Cr(III) が等量共存するときは，前の2者は pH を 3.5，後者は 4.0 に下げることによって2％の精度で滴定された．しかし，Co(II)，Ni(II)，Zn(II) および Pb(II) が共存するときは Cu(II) と同時に滴定されてしまった.

一般的に，電位差測定法の方が Cu(II) の測定に有利で，特に Co(II)，Ni(II)，Zn(II) および Pb(II) が共存する場合にはこの方法が有利である．しかし，Cr(III) が共存する場合には滴定によらなければCu(II) の定量ができなかった.

文　　献

1) 鹿島　哲，伊藤千枝，内田美佐，児玉節子：共立薬大年報，**19**，1 (1974).
2) G. J. Moody, J. D. R. Thomas : "Selective Ion -Sensitive Electrodes", 1971, Merrow, England.
3) Orion Research Incorporated の説明書
4) 上野景平："キレート滴定法" 1971，南江堂.
5) A. Ringbom，田中，杉田訳："錯形成反応" (1965) 産業図書.