

Title	アンモニアガス電極とカリウムイオン電極を用いるアンモニウムイオンおよびカリウムイオンの分別定量
Sub Title	Determination of ammonium and potassium ions in the mixture with an ammonia gas-sensing electrode and a potassium ion electrode
Author	河村, 倫子(Kawamura, Michiko) 岡本, 和子(Okamoto, Kazuko) 岡本, 淳子(Okamoto, Junko) 鹿島, 哲(Kashima, Tetsu)
Publisher	共立薬科大学
Publication year	1980
Jtitle	共立薬科大学研究年報 (The annual report of the Kyoritsu College of Pharmacy). No.25 (1980. ) ,p.1- 10
JaLC DOI	
Abstract	
Notes	原報
Genre	Technical Report
URL	<a href="https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=AN00062898-00000025-0001">https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=AN00062898-00000025-0001</a>

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.

## アンモニアガス電極とカリウムイオン電極を用いるアンモニウムイオン およびカリウムイオンの分別定量\*

河村 倫子, 岡本 和子, 岡本 淳子, 鹿島 哲

### Determination of Ammonium and Potassium Ions in the Mixture with an Ammonia Gas-sensing Electrode and a Potassium Ion Electrode

Michiko KAWAMURA, Kazuko OKAMOTO, Junko OKAMOTO and Tetsu KASHIMA

(Received October 1, 1980)

Ammonium ion in the mixture can be determined by the measurement of electromotive force of Orion ammonia gas-sensing electrode, after the ion is changed with 0.1 M NaOH to ammonia in the solution. Potassium ion in the mixture can be also determined in 0.01 M Tris-HCl buffer, pH 7.5, can be also measured Orion potassium ion indicator and Orion double-junction reference electrodes. The response of the both indicator electrodes are linear over the concentration ranges from  $10^{-1} \sim 3 \times 10^{-6}$  M and a Nernstian slope of 58 mV per concentration decade at 25.0°C. (Tables I and IV, Figs. 2 and 5)

The influence of the coexisting ions are represented in Tables II, III and V and Figs. 3~9. Ten times of  $K^+$  in the sample do not interfere the determination of  $NH_4^+$  with the ammonia gas-sensing electrode, and also Ca(II) or Mg(II) in the solution can be masked with EDTA. Sodium and lithium ions do not quite disturb the measurement of  $K^+$  with the potassium ion electrode, and also equimolar concentration of Ca(II) or Mg(II) in the sample solution do not interfere.

#### 1. まえがき

アンモニアガス電極<sup>1,2)</sup> およびカリウムイオン電極を用いて、アンモニウムイオンとカリウムイオンとの混合試料中の各イオンの分別定量をするために、それぞれの電極を使用するときの条件について検討し、よい成績を得たので報告する。なお、アンモニウムイオン電極を使用するとカリウムイオンの妨害がさげられないので、アンモニウムイオンを含む試料液を強塩基性にして定量的に発生するアンモニアをアンモニアガス電極で測定することによってアンモニウムイオンを定量した。<sup>3)</sup>

#### 2. 実 験

##### 2.1. 試 薬

アンモニウムイオン標準液： $NH_4Cl$  特級試薬を用いて、1.2 M の保存溶液を調製し、用時希釈使用。

カリウムイオン標準液：KCl 特級試薬で 1 M の保存溶液を調製し、用時希釈使用。

水酸化ナトリウム溶液<sup>4)</sup>：NaOH 特級試薬を用いて 0.6 M 溶液を調整し、ソーダ石灰管をつけて  $CO_2$  ガスの吸収を防ぎ保存。

トリス緩衝溶液：0.2 M トリスアミノメタンと 0.2 M HCl で混合調整、緩衝溶液の pH は 7.5

\* 日本薬学会，第 100 年会（1980 年 4 月）で発表

マグネシウムイオン溶液： $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  の特級試薬。

カルシウムイオン溶液： $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  の特級試薬。

リチウムイオン溶液： $\text{LiCl}$  の特級試薬。

ナトリウムイオン溶液： $\text{NaCl}$  の特級試薬。

以上それぞれ 1.2 M の保存溶液を調製し、適宜希釈して用いた。

エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム溶液：エチレンジアミン四酢酸二ナトリウムの特級試薬を 85°C で 5 時間以上加熱乾燥後秤量。

精製水：できるだけ空気中の  $\text{CO}_2$  ガスを含まないようにその電気抵抗が 5 MΩcm 以上でえられたイオン交換樹脂精製水を採集直後使用した。

## 2.2. 装置

アンモニアガス電極：オリオン社製 95—10 型

カリウムイオン電極：オリオン社製 93—19 型

参照電極：オリオン社製ダブルジャンクション 90—02 型を用い、外部スリーブ中にトリフルオロ酢酸リチウム溶液 (5 M) を充填。

イオンメーター：オリオン社製デジタル pH/mV メーター 801 型。

プリンター：オリオン社製デジタルメーター 751 型。

電極切換スイッチ：オリオン社製電極切換スイッチ 605 型。

恒温槽：シャープ TE-14 型。

pH メーター：東亜電波 HM-5 A 型。

(Fig. 1)

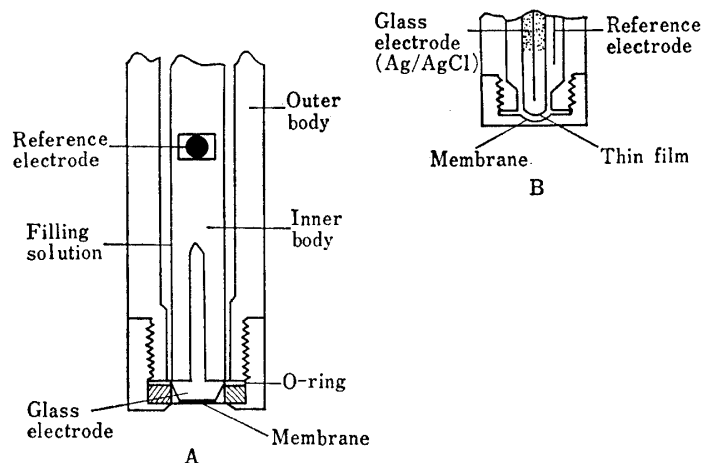


Fig. 1. Construction of electrode  
A: complete diagram  
B: enlarged diagram of end section

## 2.3. 実験方法

### 2.3.1. 電位差測定法

i) アンモニウムイオン標準液 25 ml をトールビーカーに入れ、電極を挿入して恒温槽内でゆるやかにマグネチックスターラーで攪拌しながら測定した。標準液の温度は 25.0°C とした。約

5分間その温度に保ち、測定直前に  $0.6\text{ M}$   $\text{-NaOH}$   $5\text{ ml}$  を加えて強塩基性 ( $\text{pH}$  12 以上, イオン強度 0.1) にして再び一定速度で攪拌しながら 30 秒毎に起電力変化を測定記録した。

ii) カリウムイオン標準液  $10^{-1}\sim 10^{-6}\text{ M}$  溶液  $5\text{ ml}$  に  $\text{pH}$  7.5 のトリス緩衝液  $5\text{ ml}$  を加え、水で全量  $50\text{ ml}$  とした溶液をビーカーに入れてカリウムイオン電極と参照電極を挿入して試料液が  $25.0^\circ\text{C}$  となるまで約 5 分間ゆっくりと攪拌しながら放置した後、さらに、攪拌を続けてイオンメーターで起電力の測定を行った。

$\text{NH}_4^+$  と  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca(II)}$  および  $\text{Mg(II)}$  との等モル濃度または 10 倍モル濃度を含む混合試料について i) と同様の操作で電位差測定を行った。

$\text{K}^+$  と  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Ca(II)}$  および  $\text{Mg(II)}$  との等モル $\sim$ 10 倍モル濃度の共存イオン混合試料について ii) と同様の操作で検討した。

## 2.4. 実験結果

### 1) アンモニアガス電極の特性

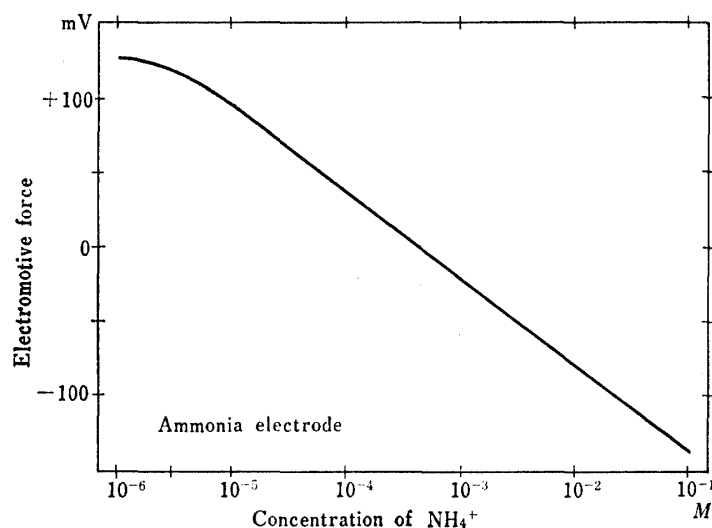


Fig. 2. Electromotive force of ammonia gas-sensing electrode in solution of  $[\text{NH}_4^+]$  [ $\text{pH}$  12.9,  $\mu=0.1$ ,  $25.0^\circ\text{C}$ ]

Table I Relationship between the concentration of  $\text{NH}_4^+$  and the electromotive force of ammonia gas-sensing electrode ( $\text{NaOH}$  buffer,  $25.0^\circ\text{C}$ )

$\text{NH}_4^+$ (M)	E.M.F. (mV)	S.D. (mV)	mV/pC	pH
$10^{-1}$	- 132.6	0.57	} 55.7 58.7 59.1 55.4 42.8 (21.4)	11.7
$10^{-2}$	- 76.9	0.52		12.9
$10^{-3}$	- 18.2	0.42		12.9
$10^{-4}$	+ 40.9	0.71		12.9
$10^{-5}$	+ 96.3	1.10		12.9
$3 \times 10^{-6}$	+ 117.7	0.83		12.9
$10^{-6}$	+ 126.7	2.14		12.9

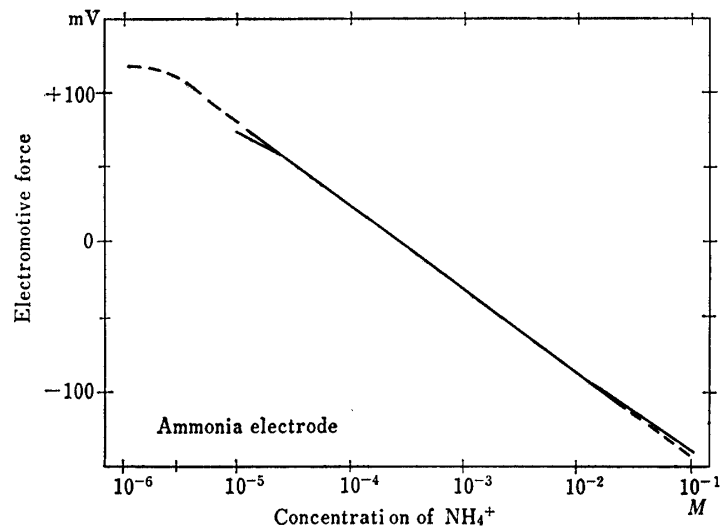


Fig. 3. The effect of  $K^+$  in  $NH_4^+$  [pH 11.9~12.9,  $\mu=0.1$ , 25.0 °C]  
 —  $NH_4^+ + K^+$  [1/10]  
 .....  $NH_4^+$  only

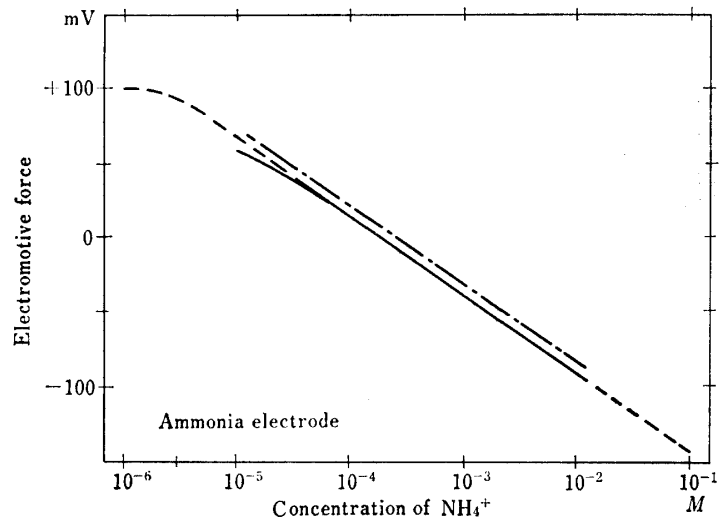


Fig. 4. The effect of  $Ca(II)$  or  $Mg(II)$  in  $NH_4^+$  [pH 12.5~12.8,  $\mu=0.1$ , 25.0 °C]  
 - - -  $NH_4^+ + Ca(II)$  [1/1] + EDTA  
 —  $NH_4^+ + Mg(II)$  [1/1] + EDTA  
 .....  $NH_4^+$  Only

アンモニアガス電極の  $NH_4^+$  の濃度が  $10^{-1} \sim 3 \times 10^{-6} M$  範囲で、57.0 mV/pC の起電力変化を示し、比較的再現性が良好で、 $\pm 0.6$  mV または  $\pm 1.2\%$  以内であった。(Fig. 2, Table I)

共存イオンの影響

K, Ca(II) および Mg(II) が共存する場合、 $K^+$  が  $NH_4^+$  濃度の 10 倍モル濃度共存していても起電力の値に僅かしか影響しなかった。(Fig. 3, Table II) Ca(II) および Mg(II) が  $NH_4^+$  と等モル濃度共存するときは、EDTA で各イオンの沈殿を防ぎ測定した。Ca(II) が  $NH_4^+$  標準液の  $10^{-3} \sim 10^{-5} M$  濃度範囲で等モル濃度共存するときでも正確に  $NH_4^+$  が測定できた。また、Mg(II)

Table II The effect of  $K^+$  in  $NH_4^+$  solution (pH 11.9~12.9, 25.0 °C)

$NH_4^+(M)$	$NH_4^+$ only E.M.F. (mV)	$NH_4^+ : K^+ = 1 : 10$ E.M.F. (mV)
$10^{-1}$	- 142.2	- 138.7
$10^{-2}$	- 87.8	- 87.5
$10^{-3}$	- 33.0	- 32.3
$10^{-4}$	+ 23.0	+ 22.5
$10^{-5}$	+ 78.3	+ 74.6
$3 \times 10^{-6}$	+ 100.9	+ 93.5
$10^{-6}$	+ 116.1	+ 99.8

Table III Electromotive fore of ammonium gas-sensing electrode in the equimolar concentration of  $NH_4^+$  and Ca(II) or Mg(II) at 25.0 °C pH 12.5~12.8 (EDTA, 2 times of ion existed)

$NH_4^+(M)$	$NH_4^+$ only		Ca(II)+EDTA		$NH_4^+$ only		Mg(II)+EDTA	
	mV	mV/pC	mV	mV/pC	mV	mV/pC	mV	mV/pC
$10^{-1}$	- 138.0	50.1	—	53.1	- 147.9	49.3	—	52.4
$10^{-2}$	- 87.9		- 83.5		- 98.6		- 95.4	
$10^{-3}$	- 33.4	54.5	- 30.4	51.3	- 44.3	56.4	- 43.0	52.9
$10^{-4}$	+ 18.1	51.5	+ 20.9	50.4	+ 12.1	53.1	- 9.9	46.3
$10^{-5}$	+ 67.3	49.2	+ 71.3	50.4	+ 65.2	42.6	+ 56.2	21.2
$3 \times 10^{-6}$	+ 89.0	43.4 (21.7)	+ 92.6	42.6 (21.3)	+ 86.5	(21.3)	+ 66.8	(10.6)
$10^{-6}$	+ 96.4		+ 93.2	(21.3)	+ 99.1		+ 72.6	

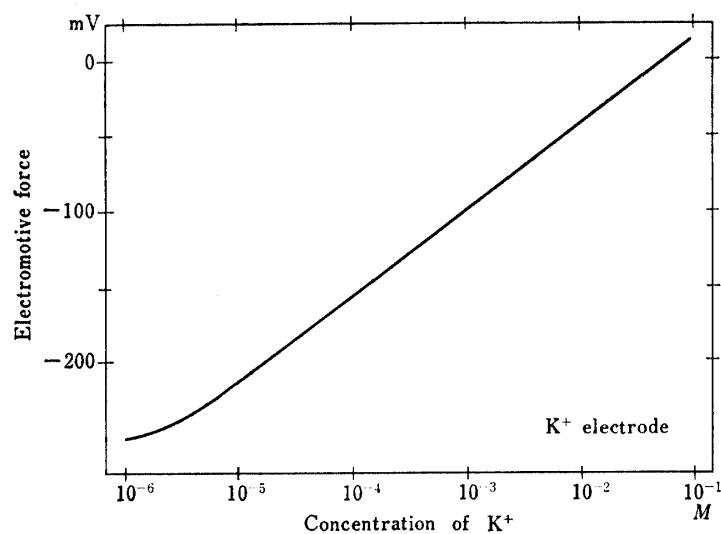
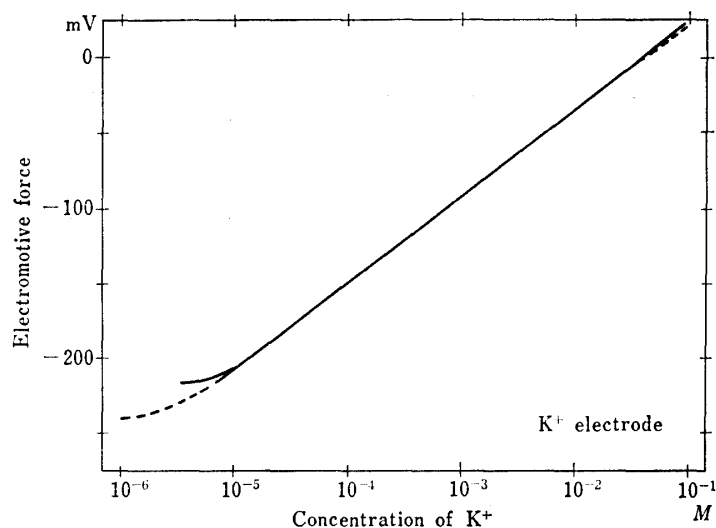
Fig. 5. Electromotive force of potassium ion electrode [pH 7.5,  $\mu=0.1$  25.0 °C]

Table IV. Relationship between the concentration of  $K^+$  and the electromotive force of potassium ion-selective electrode and saturated calomel electrode (25.0 °C)

$K^+$ (M)	E.M.F. (mV)	S.D. (mV) mV/pC	pH
$10^{-1}$	+ 13.3	0.31	7.6
$10^{-2}$	- 42.2	0.15	7.5
$10^{-3}$	- 100.0	0.08	7.5
$10^{-4}$	- 159.4	0.24	7.5
$10^{-5}$	- 215.4	1.40	7.5
$3 \times 10^{-6}$	- 238.4	1.60	7.5
$10^{-6}$	- 250.8	1.60	7.5

Fig. 6. The effect of  $NH_4^+$  in  $K^+$  [pH 7.3~7.5  $\mu=0.1$ , 25.0 °C]—  $K^+ + NH_4^+$  [1/5].....  $K^+$  only

もほぼ同じ結果であったが、やや誤差が生じた。(Fig. 4, Table III)

## 2) カリウムイオン電極の特性

カリウムイオン電極は  $K^+$  の  $10^{-1} \sim 3 \times 10^{-6} M$  の濃度範囲で、57.9 mV/pC の電位変化を示し、非常に安定な測定値を示した。(Fig. 5, Table IV)

### 共存イオンの影響

$NH_4^+$ ,  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca(II)$  および  $Mg(II)$  が共存する場合について検討した。 $NH_4^+$  は  $K^+$  の 5 倍モル濃度、 $Na^+$  は 10 倍モル濃度、 $Li^+$  はほとんど妨害なく測定することができた、 $Ca(II)$ ,  $Mg(II)$  は等モル濃度共存するときは起電力に影響を示さなかった。最も安定と考えられる  $10^{-3} M K^+$  標

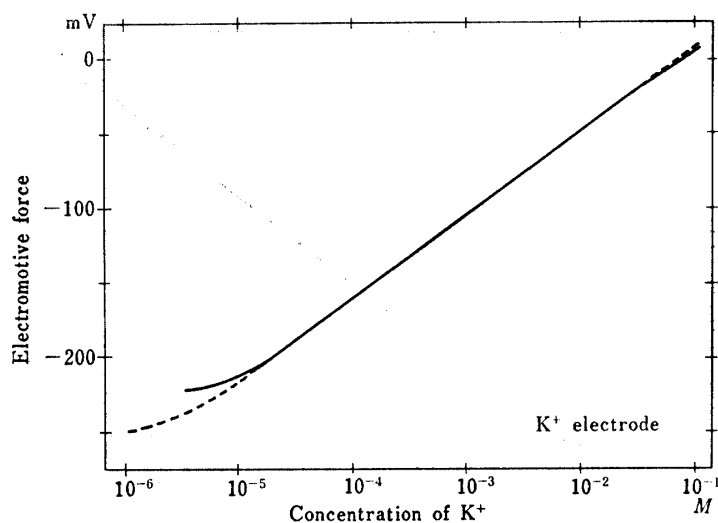


Fig. 7. The effect of  $\text{Li}^+$  in  $\text{K}^+$  [pH 7.5,  $\mu=0.1$ ,  $25.0^\circ\text{C}$ ]  
 —  $\text{K}^+ + \text{Li}^+$  [1/5]  
 .....  $\text{K}^+$  only

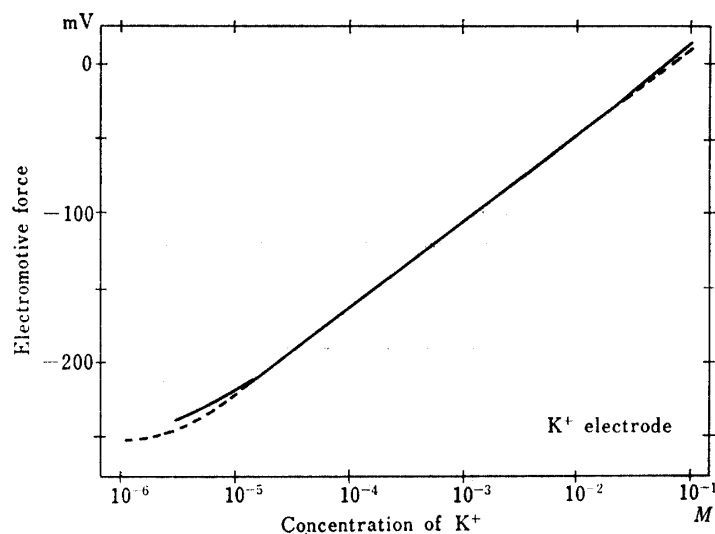


Fig. 8. The effect of  $\text{Na}^+$  in  $\text{K}^+$  [pH 7.5,  $\mu=0.1$ ,  $25.0^\circ\text{C}$ ]  
 —  $\text{K}^+ + \text{Na}^+$  [1/10]  
 .....  $\text{K}^+$  only

準液に対する測定限界濃度は  $\text{NH}_4^+$  が 5 倍モル,  $\text{Na}^+$  が 500 倍モル,  $\text{Li}^+$  では 100 倍モル濃度共存しても影響はなかった。(Fig. 6, 7, 8, 9, Table V)

### 3. 考 察

アンモニアガス電極はガス透過性のメンブレンを透過したアンモニアが, 隔膜の両側の内部液層と試料液間のアンモニアの分圧が等しくなるまで拡散され, 濃度が平衡に達すると, メンブレンを透過したアンモニアは一定濃度の塩化アンモニウムを含む内部液に溶けて, 液中の水と可逆的に反応する。



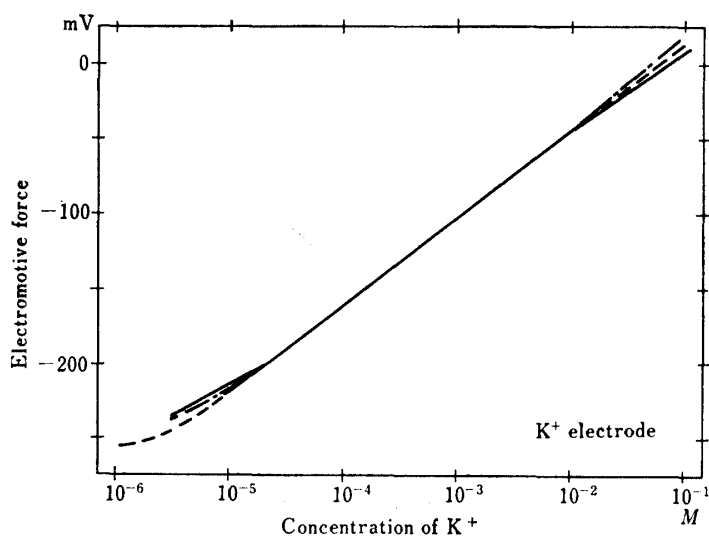


Fig. 9. The effect of Ca(II) or Mg(II) in K<sup>+</sup> [pH 7.5,  $\mu=0.1$ , 25.0 °C]  
 — K<sup>+</sup>+Ca(II) [1/5]  
 - - - K<sup>+</sup>+Mg(II) [1/5]  
 ..... K<sup>+</sup> only

Table V Electromotive force of potassium ion-selective electrode and saturated calomel electrode in the mixture of K<sup>+</sup> and NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Ca(II) or Mg(II) at 25.0 °C (pH 7.3~7.5)  
 ( ) standard solution

K <sup>+</sup> (M)	K <sup>+</sup> : NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> =1:5		K <sup>+</sup> : Li <sup>+</sup> =1:5		K <sup>+</sup> : Na <sup>+</sup> =1:10		K <sup>+</sup> : Ca(II)=1:5		K <sup>+</sup> : Mg(II)=1:5	
	mV	mV/pC	mV	mV/pC	mV	mV/pC	mV	mV/pC	mV	mV/pC
10 <sup>-1</sup>	+ 5.3	54.0	+ 24.0	58.5	+ 10.5	58.2	+ 6.8	50.2	+ 13.5	54.1
	(+ 7.5)		(+ 19.7)		(+ 8.5)		(+ 12.8)		(+ 12.9)	
10 <sup>-2</sup>	- 48.7	55.6	- 34.5	58.7	- 47.7	61.4	- 43.4	56.0	- 40.6	57.7
	(- 47.5)		(- 35.0)		(- 47.2)		(- 42.9)		(- 42.2)	
10 <sup>-3</sup>	-104.3	57.2	- 93.2	58.5	-109.1	60.3	- 99.4	60.3	- 98.3	61.4
	(-104.5)		(- 92.3)		(-105.5)		(-100.7)		(- 99.7)	
10 <sup>-4</sup>	-161.5	52.4	-151.7	55.6	-169.4	59.5	-159.7	53.0	-159.7	56.7
	(-162.8)		(-149.7)		(-164.6)		(-161.6)		(-159.0)	
10 <sup>-5</sup>	-213.9	29.6 (14.8)	-206.1	11.7 ( 5.8)	-228.9	32.2 (16.1)	-212.7	47.6	-216.4	43.8 (21.9)
	(-218.3)		(-207.5)		(-220.8)		(-216.6)		(-217.3)	
3 × 10 <sup>-6</sup>	-228.7		-218.4		-245.0		-236.5		-238.3	
	(-242.1)		(-215.4)		(-243.3)		(-244.1)		(-244.8)	
10 <sup>-6</sup>	-232.3		-230.4		-258.2		-234.3		-251.6	
	(-248.6)									



この反応の平衡関係式は

$$\frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = K \cong 10^{-4.8} \quad (2)$$

内部液中のアンモニウムイオン濃度は一定とみなされる。従って

$$[\text{OH}^-] = [\text{NH}_3] \cdot \text{Const.} \quad (3)$$

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] \quad \text{よって} \quad [\text{H}^+] = \frac{K}{[\text{NH}_3]} \quad (4)$$

電極の内部比較電極素子に対する電位は水酸イオン濃度の変化によって Nernst の理論に従って変り、その pH に相当する電位を示す、水酸イオン濃度はアンモニア濃度に比例するため、アンモニアに対する電位の応答も Nernst の式に従う。アンモニアとアンモニウムイオンとの相対的な存在比は pH による。ガラス電極に応答する pH は試料液中のアンモニアの分圧の常用対数に比例する。

標準液は安定性のよい塩化アンモニウムを使用し、測定時にはアンモニウムイオンがすべてアンモニアに変換するよう NaOH 溶液を加える。pH を 12 以上に調整して測定することが望ましい。標準液の  $\Delta mV/pC$  の平均電位は 57.0 mV であるが、 $10^{-5} M$  濃度以下の電位差が小さくなったのは、標準液中の  $\text{NH}_4^+$  に対する NaOH の添加濃度が非常に高くなるため、無関係イオンの影響が原因と考えられる。イオン電極の応答電位はイオン濃度でなく活動度に応答するので、イオン強度 0.1 以上の濃度の高い  $10^{-1} M$  溶液ではその活動度が小さくなり濃度と一致しない。また、 $3 \times 10^{-6} M$  濃度以下の低いところでは応答速度も遅くなり、大気中のアンモニアを吸収し易く測定誤差も大きくなるものと思われる。電極の再現性は作動測定範囲内で  $\pm 1.2\%$  であったが、測定を繰返すうちに電位差が低下してくるので、時々感応素子のチェックを行った。その場合は、内部ポデーを pH 4.01 と pH 6.86 の標準緩衝液に比較電極素子部が液中に浸るまで入れて、それぞれの溶液中の電位を読みとり、その値の差より正常状態を確認した。電極の保存および処理については、測定を行っているときは電極先端部を  $10^{-4} M$  の標準液に浸しておき、共存イオン溶液の測定時にはイオンの種類を変えるごとにメンブレンおよび内部液を新しく取り換えて、電極先端部を  $10^{-4} M$  標準液に 30 分以上浸して、メンブレンと感応素子部の状態を安定させてから測定を行い好結果をえた。

### 3.2. 共存イオンの影響

隔膜の細かい孔には空気が保持され、膜の内外の溶液は直接接触せず、無機イオンは電極のガス透過性メンブレンを透過しないため、妨害となりにくい。揮発性アミン類はアンモニアと同じ作用をするため、妨害イオンとして挙げられている。 $\text{NH}_4^+$  と同じ 1 価イオンで最もイオン半径の近似した  $\text{K}^+$  の共存は 10 倍モル濃度を含む場合でも影響はなかった。 $\text{K}^+$  は強塩基性水溶液中で安定で、 $\text{NH}_3$  ガス交換に全く影響のないことを示している。一般に、天然物に多く含まれる  $\text{Ca(II)}$  や  $\text{Mg(II)}$  のアルカリ土類金属はいずれも等モル濃度の共存溶液では沈殿を生じたので、その共存イオンの 2 倍モル濃度の EDTA を加えて各イオンの沈殿を防いで測定した。起電力には大きな影響を示さなかったが、pH が強塩基性であるため、僅かに  $\text{Ca(OH)}_2$  または  $\text{Mg(OH)}_2$  の白沈が濃度の高い溶液中に生じた。そこでキレート生成定数ならびに溶解度のよい EDTA を加えて錯体<sup>5,6)</sup> (pH 10~11,  $\mu=0.1$ ,  $20^\circ\text{C}$  における生成定数  $\text{Ca(II)}=10.7$ ,  $\text{Mg(II)}=8.7$ ) として

マスクした後、 $10^{-1} M$  濃度では溶液のイオン強度が大きいため白沈を生じたが、濃厚な試料液は希釈することにより同様の操作で測定できるため問題はない。従来から使用されているバリノマイシンを交換基とするニュートラルキャリア型液膜カリウムイオン電極は、<sup>7,8,9)</sup> 常に  $K^+$  と共存すると考えられる  $Na^+$  の妨害が少なくカリウムイオン選択性の点にすぐれている。実験結果 Fig. 8, Table V にも示した。イオン半径<sup>6)</sup>が近似している  $NH_4^+$  [ $r(K^+) : 1.33 \text{ \AA}$ ,  $r(NH_4^+) : 1.48 \text{ \AA}$ ] に対する影響は 5 倍モル濃度の  $NH_4^+$  の共存溶液でも起電力ならびに電位差の変化に妨害はなかった。天然にはほとんど存在しないが、比較電極の外部スリーブ中にトリフルオロ酢酸リチウム溶液 ( $5 M$ ) を入れたダブルジャンクションを使用したので、 $Li^+$  について検討を行った、カリウムイオン電極の妨害最大比率は最も安定な  $K^+$  濃度  $10^{-3} M$  に対して  $NH_4^+$  で 5 倍モル、 $Na^+$  で 500 倍モル、 $Li^+$  で 100 倍モルであった。 $Li^+$  が試料中に、もれた場合でもなんの影響もなく無視できる。天然に広く存在する  $Ca(II)$  および  $Mg(II)$  のアルカリ土類金属は 5 倍モル濃度共存するとき、 $10^{-1} M$  でやや起電力に変化が表われたが、活動度が小さいため共存イオンの影響が表われたと思われる。等モル濃度の共存溶液では全く変化は表われなかった。なお、電極使用後は、その都度直ちにケース内に保存して、なるべくモジュールの内部液の消費を少なくした。

## 結 論

アンモニウムイオンとカリウムイオンとの混合試料中のアンモニウムイオンは  $NaOH$  を緩衝溶液として pH 11 以上の強塩基性に保ちアンモニアに変えてからアンモニアガス電極で、カリウムイオンはトリス緩衝液で pH 7.5 としてカリウムイオン選択性電極で測定すれば、各イオンの濃度  $10^{-1} \sim 3 \times 10^{-6} M$  範囲内で電位差測定で定量することができた。アンモニアガス電極は  $K^+$  の妨害をほとんど受けず  $NH_4^+$  の 10 倍モル濃度共存してもほとんど起電力に影響がなかった。 $Ca(II)$ ,  $Mg(II)$  が共存するときは EDTA でマスクして水酸化物の沈殿を防いで測定できた。また、カリウムイオン選択性電極では  $K^+$  に対して  $NH_4^+$  が 5 倍モル、 $Na^+$  が 500 倍モルそして  $Li^+$  が 100 倍モル濃度共存しても  $K^+$  の測定が可能であった。 $Ca(II)$  および  $Mg(II)$  の等モル濃度の共存は妨害しなかった。以上の結果から混合試料中の  $NH_4^+$  はアンモニアガス電極で測定し、 $K^+$  はカリウムイオン電極で測定すれば、各イオンの濃度の分別定量が可能であった。

## 文 献

- 1) P. L. Baily and M. Riley, : *Analyst*, **100**, 145 (1975)
- 2) オリオン, アンモニア電極 95—10 型使用説明書
- 3) H. Freiser : "Ion-Selective Electrodes in Analytical Chemistry", Vol. 1, p.272, plenum press, New York (1978)
- 4) 緒方 章, 野崎泰彦共編 : "化学実験操作法" 続Ⅱ, 南江堂 (1958)
- 5) Anders Ringbom, 田中信行, 杉 晴子訳 : "錯形成反応" 1965, 産業図書
- 6) G. シャルロー, : 定性分析化学Ⅱ, 共立全書 (1974)
- 7) M.F. Frant. J. W. Ross, Jr. : *Science*, **167**, 987 (1970)
- 8) G. J. ムーディ, J. D. R. トーマス共著, 宗森 信, 白色和夫訳 : "イオン選択性電極" 共立出版 (1977)
- 9) 木村恵一, 庄野利之 : *化学* **35**, 154 (1979)