

現場・簡易分析手法に関する研究

微小電極による無機イオンの簡易測定法（アンモニウムイオンの測定）

加藤 健* 浅野 健治** 石川 洋明* 児玉 弘人*

1. はじめに

近年、環境管理システムが規制中心から自己管理中心へ大きく変化してきているなかで、多くの環境汚染物質を、経済的かつ効率的に測定するニーズは高い。自己管理を行なうにあたり、広く用いられている簡易測定法のメリットは、どこでも分析することが可能であるという点である。現場ですばやく測定結果を知る必要があるため、環境測定の分野において簡易測定法の活用が求められている。また、安価で取り扱いやすい簡易測定法として微小化学分析システムが注目されてきている。

水圏におけるアンモニウムイオン、亜硝酸イオン、硝酸イオン等は、タンパク質をはじめとする有機窒素化合物の分解によって生成する。これらの増大は水圏の富栄養化をもたらすものとして、水質の汚染・汚濁を推定する一指標とされてきた。これまでに本システムにより硝酸イオンの測定を行なった¹⁾。本研究では測定対象物としてアンモニウムイオン (NH_4^+) に着目した。

アンモニウムイオンはインドフェノール青吸光度法で測定することが JIS に記載されているものの、操作が煩雑であるという欠点がある。またイオンクロマトグラフ法も使用されるが、装置が高価であり、測定時間が長いといった問題がある。これより迅速かつ安価で分析することができる電気化学測定によるアンモニウムイオンの分析を検討した。環境サンプルへの適用を考えているため、微小電極による電気化学測定を試みた。

2. 実験方法

2.1 アンモニウムイオン測定

参照極には銀-塩化銀電極、作用極にはアンモニウムイオン選択膜を修飾した電極を使用した。本実験ではエレクトロメータにより水溶液中における参照極と作用極の電位を測定した。

2.2 キャピラリー修飾電極

キャピラリー修飾電極には、25 μl 容量のガラス製キャピラリーを用いた。このキャピラリーに 0.1 (mol l^{-1}) KCl 溶液を吸引させた。溶液の入ったキャピラリー末端にイオノフォアを修飾した。次にあらかじめ処理した Ag / AgCl 金属線をキャピラリー内に差し込み、シリコン樹脂でふたをした。この電極を乾燥させたものを作用極として実験に使用した。作製したキャピラリー修飾電極を用いて図 1 のようにして溶液の電位を測定した。図 2 にキャピラリー修飾電極を示す。

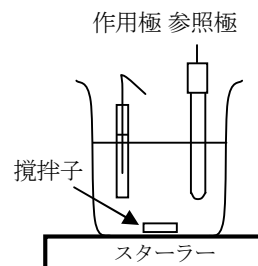


図 1 測定系模式図

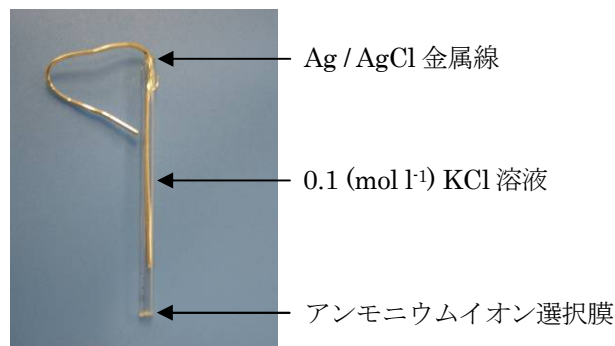


図 2 キャピラリー修飾電極

3. 実験結果

3.1 アンモニウムイオンの測定

アンモニウムイオンの測定には電気化学測定（イオン電極法）を利用した。イオン電極法は、その電極が分析対象としているイオンに選択的に応答し、イオンの濃度を測定するものである。アンモニウムイオン選択膜には、イオノフォアとして Nonactin が使用されている²⁾。この物質を作用極のキャピラリーに修飾した。測定にて使用する pH 緩衝液は Tris-HCl 緩衝液 (pH 7) とした。修飾したキャピラリー電極のアンモニウムイオンに対する電位応答を図 3 に示した。100 秒ごとに 1,000 ppm のアンモニウムイオン標準液を 100 μl 加えたところ、迅速に電位応答があるのを確認することができた。本電極によるアンモニウムイオン測定で 2 ~ 24 (mg l^{-1}) の濃度範囲において良好な検量線を得た (図 4)。また検量線中央における R.S.D. (相対標準偏差) は 0.05 % (n = 5) であった。

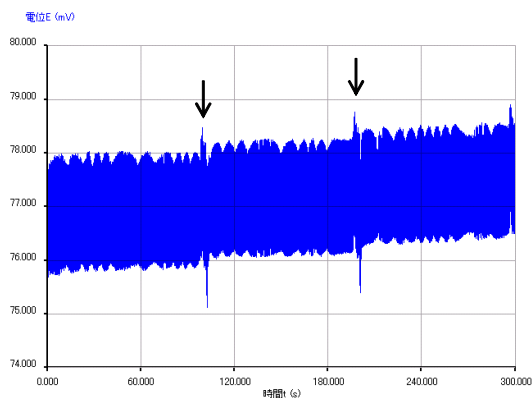


図 3 アンモニウムイオンによる電位応答
 $[KCl]_T = 0.1 \text{ (mol l}^{-1}\text{)}$, pH 7 (Tris-HCl 緩衝溶液)

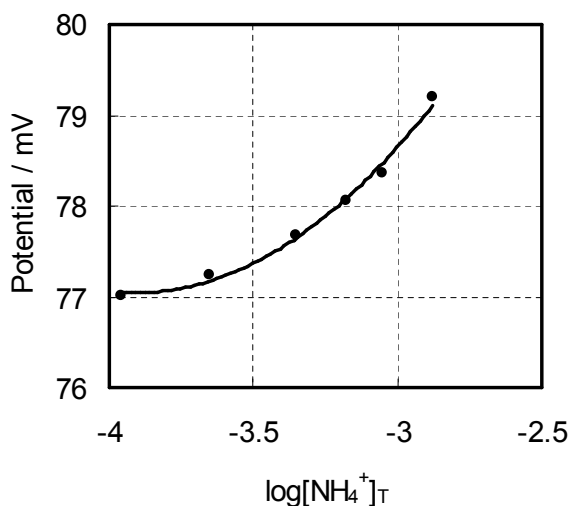


図 4 アンモニウムイオン濃度と電位応答
 $[KCl]_T = 0.1 \text{ (mol l}^{-1}\text{)}$, pH 7 (Tris-HCl 緩衝溶液)

3.2 共存イオンの影響

イオン電極法では、分析対象となるイオンを選択的に測定する。環境サンプルの測定では選択膜が目的の物質以外のイオンにも応答してしまう可能性がある。共存イオンの影響が考えられることから、硫酸イオン、亜硝酸イオン、銅イオン、リン酸イオン、硝酸イオンのアンモニウムイオン選択膜（キャピラリー修飾電極）での電位応答を測定した。それぞれのイオンが $0.02 \text{ (g l}^{-1}\text{)}$ 含まれる溶液の電位を測定した結果を図 5 に示した。これを見ると他の共存イオンには応答していないのがわかる。キャピラリー修飾電極がアンモニウムイオンに選択的に反応するのが確認できた。

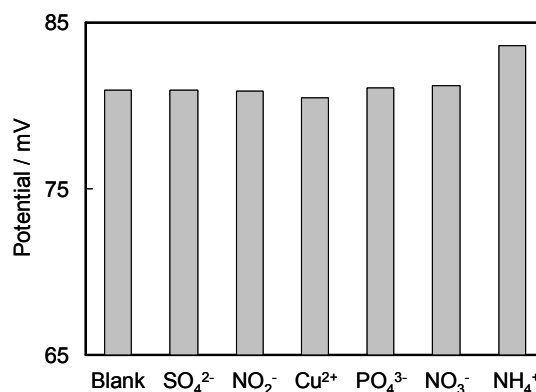


図 5 様々なイオンによる電位応答
 $[Ion]_T = 0.02 \text{ (g l}^{-1}\text{)}$, pH 7 (Tris-HCl 緩衝溶液)

3.3 再現性および pH による影響

異なる修飾電極にてアンモニウムイオン測定を行なったところ、濃度の変化に対する電位応答は変わらなかった。しかし検量線の勾配に多少の相違が見られた。これは修飾電極の選択膜の膜厚条件の違い等によるものと考えられる。

また pH 4.67, pH 7.01, pH 9.06 において修飾電極によるアンモニウムイオンの測定を行なった。濃度の変化に伴う電位応答は基本的に同様であった。pH 7.01 で測定を行なった場合の電位変化が大きいため、この pH 領域で測定を行なうのが最適と考えられる。

4. まとめ

- ・キャピラリー修飾電極によるアンモニウムイオンの測定を行った。2 ~ 24 (mg l⁻¹) の濃度範囲で分析が可能であった。
- ・共存するイオンによる影響を受けないことからアンモニウムイオンに選択的な測定システムとなった。
- ・異なる修飾電極による再現性は、選択膜の膜厚条件等により多少の相違が見られるものの、アンモニウムイオンの濃度変化に対して電位応答は変わらなかった。
- ・本測定システムは従来使用されているパケット等と比べ、危険性が懸念される試薬を用いず、安価で迅速に測定することが可能である。
- ・今後、共存イオン存在下でのアンモニウムイオンの測定および選択膜成膜条件の最適化を検討する予定である。

5. 謝辞

本研究にあたり、筑波大学物質工学系の鈴木博章教授に多大な助言を頂きました。ここに深く感謝します。

6. 参考文献

- 1) 加藤 健, 浅野健治, 小泉洋人, 茨城県工業技術センター研究報告 34, p 19-20 (2006).
- 2) M.S. Ghauri, J.D.R. Thomas, Analyst, 119, p 2323-2326 (1994).