

## 액체막형 구리이온 선택성 전극의 제작과 전위차적정에의 응용

李興洛<sup>†</sup> · 梁昇泰

경북대학교 자연과학대학 화학과  
(1984. 7. 21 접수)

## Preparation of a Liquid Membrane Type Ion-Selective Electrode and Its Application to the Potentiometric Titration

Heung Lark Lee<sup>†</sup> and Seung Tae Yang

Department of Chemistry, College of Natural Sciences, Kyungpook National University

(Received July 21, 1984)

**요 약.** 액체막형 구리이온 선택성 전극의 제작과 전위차적정에의 응용을 연구하였다. 액체 이온교환막은 수용액속의 Cu(II)을 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol/nitrobenzene 용액 속으로 추출하여 만들었다. 액체 이온교환막 위에 HAc-NaAc 용액으로 완충된  $1.00 \times 10^{-3} \text{M}$  Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 용액을 채우고 Ag/AgCl 내부 기준전극을 담그었다. 이 이온선택성 전극은  $1.00 \times 10^{-6} \sim 1.00 \times 10^{-3} \text{M}$  Cu(II) 농도 범위에서 nernstian response를 보여주었다. 가장 적절한 이온교환체의 농도는  $1.00 \times 10^{-4} \text{M}$  이었다. 여러가지 금속이온에 대한 이온선택성 전극의 선택계수를 측정하였다. EDTA를 적정제로 하여 Cu(II)에 대한 전위차적정에 응용하였다.

**ABSTRACT.** Construction of a liquid membrane type of cupric ion selective electrode and its application to the potentiometric titration have been studied. A liquid ion-exchange membrane was prepared by extracting Cu(II) in aqueous solution into 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol/nitrobenzene. A Ag/AgCl internal reference electrode was dipped into the aqueous reference solution of  $1.00 \times 10^{-3} \text{M}$  Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> buffered with HAc-NaAc buffer solution, which was in contact with the nitrobenzene extract. The electrode showed the nernstian response to Cu(II) in the concentration range from  $1.00 \times 10^{-6}$  to  $1.00 \times 10^{-3} \text{M}$ . The most suitable ion-exchanger concentration in the liquid membrane was  $1.00 \times 10^{-4} \text{M}$ . The selectivity coefficients of the electrode for the various metal cations were investigated. The electrode was applied to the potentiometric titration of Cu(II) with EDTA.

### 1. 서 론

가장 대표적인 이온선택성 전극인 유리막 pH 전극은 Cremer가 처음 개발한 것이다<sup>1</sup>. 이온선택성 막전극은 용액속에 포함된 이온의 활동도를 직접 정확하게 전위차법으로 측정할 수 있으며, 전극을 구성하는 막물질의 성질과 조성에 따라 선택성이 바뀌므로 다양한 전극들이 수

십종의 양·음이온에 대한 감응요소로서 널리 이용되고 있다<sup>2~8</sup>.

이와같은 이온선택성 전극은 막의 기저물질의 성질에 따라 고체막형 전극(고체상태 막전극과 유리막전극), 액체막형 전극(액체 이온교환막 전극과 중성 운반체 액체막전극) 및 특수한 전극(기체감응전극, 효소전극 및 이온선택성 장효과 트랜지스터) 등의 3가지로 분류할 수 있다<sup>2~8</sup>

이온선택성 전극의 개발과 응용에 관한 연구 중 가장 많은 비율을 차지하는 액체막형 전극은<sup>9</sup> Ross가 칼슘 정량용으로 처음 개발하였다<sup>10</sup>. 그러나 액체막형 전극을 쓴 대부분의 연구에서는 주로 알칼리(토)금속이온이나 음이온에 대하여 기술하고 있다. 액체막형 이온선택성 전극은 액체 이온교환체의 성질과 액체막을 이루고 있는 유기용매의 종류에 따라 액체막형 전극의 안정성, 선택성 및 이동도 등의 특성이 달라진다.

액체막형 구리이온 선택성 전극에 대한 연구 사례를 보면, Ross 등<sup>11</sup>, Harrell 등<sup>12</sup>, Gordievskii 등<sup>13</sup>, Szczepaniak 등<sup>14,15</sup>의 다수의 논문이 있으나<sup>16~18</sup>, Szczepaniak 등의 연구결과<sup>14</sup>만을 보면, Cu-(N-benzoyl-N-phenylhydroxylamine)을 tetrachloroethylene으로 추출하여 액체 이온교환체로 쓴 전극은  $5.0 \times 10^{-6} \sim 1.0 \times 10^{-1} M$  범위의 Cu(II)에 대하여 좋은 감응을 나타낸다고 보고하고 있다.

본 연구에서는 Cu(II)과 착물 안정도상수가 비교적 큰 금속지시약인 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol(이하 PAN으로 줄임)과 Cu-PAN을 이온교환 site로 쓰고, 유기용매로서 nitrobenzene(이하 NB로 줄임)을 쓰는 액체막형 구리이온 선택성 전극을 만들어 이 전극의 성능을 다음과 같이 조사하였다.  $10^{-7} \sim 10^{-2} M$  범위의 Cu(II)에 대하여 이온교환체의 종류와 농도에 따른 전위변화를 측정하고, Cu(II)에 대한 다른 금속 양이온의 선택계수를 측정하였다. 또 이 전극을 전위차측정에 응용하였다.

## 2. 실험

**2.1 시약.** 본 실험에 사용한 모든 시약은 Wako제 특급품을 정제하지 않고 그대로 사용하였다. 유기용매는 증류하여 썼다.

시료 및 내부 기준용액으로 사용한 구리용액은  $0.100 M$  Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 용액을 저장용액으로 만들어, 적당히 묽혀 사용하였다. 용액의 이온의 세기와 pH를 조절하기 위하여 HAc-NaAc 완충용액을 사용하였다.

내부 기준용액에 미리 포화시켜 둔 AgCl은 AgNO<sub>3</sub>와 NH<sub>4</sub>Cl을 당량비로 혼합하여 만든 침

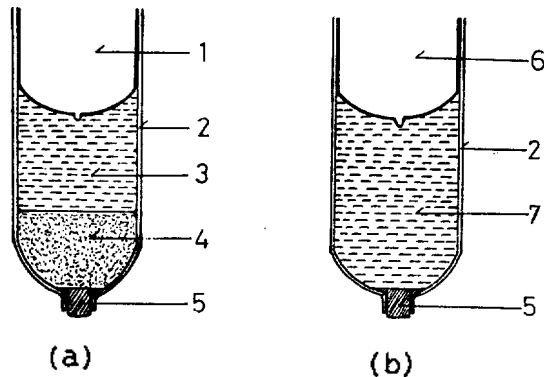


Fig. 1. Construction of (a) liquid membrane type ion-selective electrode and (b) external reference electrode. 1: Ag/AgCl internal reference electrode, 2: Glass tube, 3: Internal reference solution, 4: Liquid ion-exchanger, 5: Felt stopper impregnated with the liquid ion-exchanger, 6: S. C. E. internal reference electrode, 7: Satd. KNO<sub>3</sub> solution.

전을 사용하였다<sup>19</sup>. EDTA 표준용액은  $1.00 \times 10^{-2} M$  Zn(II) 표준용액으로 표정하여 사용했다.

PAN 용액은 PAN을 NB에  $0.100 M$ 이 되도록 녹여 저장용액을 만들어, NB로 적당히 묽혀 사용했다.

**2.2. 전극의 제작.** 액체막형 이온선택성 전극은 Fig. 1과 같은 구조를 가진 유리관 선단을 felt stopper (sign pen 축)로 막고<sup>20</sup>, 액체 이온교환체와 내부 기준용액을 차례로 채우고, 내부 기준전극으로 Ag/AgCl 전극(Beckmann electrode, No. 39460)을 담그어 제작하였다. 사용하지 않을 때에는  $1.00 \times 10^{-2} M$  Cu(II) 용액에 담그어 두었다. 외부 기준전극은 유리관 선단을 felt stopper로 막은 다음, KNO<sub>3</sub> 포화수용액을 채우고 포화칼로멜전극(S. C. E., Beckmann electrode, No. 39170)을 담그어 만들었고, 사용하지 않을 때에는 KNO<sub>3</sub> 포화수용액에 담그어 두었다.

**2.3 전위차 측정.** 전위차 측정장치로는 Fisher, Accumet Model 525 Digital pH/Ion Meter를 strip chart recorder인 Fisher, Recordall Series 5000에 연결하여 썼다.

전위차 측정은  $1.00 \times 10^{-7} \sim 10^{-2} M$  Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 용액 50.0ml를 100ml 비이커에 넣고, 자석것개로 저어가면서 그 용액속에 이온선택성 전극과

외부 기준전극을 담그어 전위가 일정해질 때까지 기다린 후 그 값을 기록하였다.

구리이온 선택성 전극을 포함하는 농도차 전지는 다음과 같이 구성하였다<sup>21,22</sup>.

Ag/AgCl	Aqueous reference soln. $1.00 \times 10^{-3}M$ $Cu(NO_3)_2$ and/or HAc-NaAc	Liquid ion-exchanger, Cu-PAN in NB or PAN in NB	Test soln. $1.00 \times 10^{-7} \sim$ $1.00 \times 10^{-2}M$ $Cu(NO_3)_2$	Saturated $KNO_3$ soln.	S. C. E.	(1)
internal reference electrode assembly		liquid membrane	sample soln.	external reference electrode assembly		
Ion-selective membrane electrode						

액체막 중의 이온교환체로 PAN을 쓸 때에는 내부 기준용액으로 HAc-NaAc 완충용액 (pH 4.75)만을 사용했고, Cu-PAN을 쓸 때에는  $1.00 \times 10^{-3}M$   $Cu(NO_3)_2$ 를 더 넣어 사용했다. 시료용액 및 내부 기준용액은 HAc-NaAc 완충용액 (pH 4.75)을 가해 이온의 세기를 0.1로 고정시켰다.

**2.4 액체 이온교환막의 제조.** 액체 이온교환막 ( $1.00 \sim 5.00 \times 10^{-2}mM$ 의 Cu-PAN 또는 PAN의 NB 용액)을 만들 때에는 1.00mM의  $Cu(NO_3)_2$  수용액 10ml (pH 4.75)를 분액깔대기에 넣고, 3.44mM의 PAN-NB 용액 10ml를 넣어 30분간 잘 흔든다. 추출조작이 끝나면 2~3시간 방치하고 난 다음, 맑은 유기층 수 ml를 분리하여 교환막으로 썼다<sup>22,23</sup>. 또 1.00mM PAN-NB 교환막은 PAN을 NB에 녹여 (농도는 2.89mg PAN/10ml NB) 그대로 썼다. 이온교환체 Cu-PAN 및 PAN의 농도가 1.00mM 이하인 이온교환막은 위에서 만든 유기용액을 NB로 적당히 흡착 썼다.

**2.5 액체막의 용매 결정.** Chloroform, isoamylalcohol 및 NB를 추출용매로 써서 Cu-PAN을 수용액으로부터 추출한 다음, 추출물을 조사하였다. 곧 추출평형이 충분히 이루어지고 난 다음, 수용액 소량을 취하여 확인시약으로 PAN을 넣어 추출물을 조사해 보았더니 NB에는 Cu(II)이 Cu-PAN으로서 정량적으로 추출되지만, chloroform이나 isoamylalcohol에는 추출물이 매우 낮았다<sup>23</sup>. 또한 유전상수도 chloroform이 4.81 (20°C), isoamylalcohol이 14.7 (25°C), NB가 34.8 (25°C)이므로 추출물과 전기전도성이 큰 NB를 액체막 용매로 선정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

**3.1 pH의 영향.** 액체막 중의 ion-site로서 Cu-PAN을 사용한 구리이온 선택성 전극의 전위가 수용액의 pH에 따라 어떻게 변하는가를 조사하기 위하여 다음과 같이 실험하였다. 곧 0.100mM  $Cu(NO_3)_2$  시료용액에 1.00M의  $HClO_4$ 나 KOH를 넣어 pH를 바꾸어 가면서 전지(1)의 기전력을 측정하여 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 이 때 이온의 세기는  $NaNO_3$  용액을 사용하여 0.1이 되도록 하였다.

Fig. 2에 도시된 바와 같이 2.50~8.80의 pH 범위에서는 전지의 기전력이 거의 일정하였다. 이 pH 값은 Cu(II)을 PAN-NB 용액으로 추출

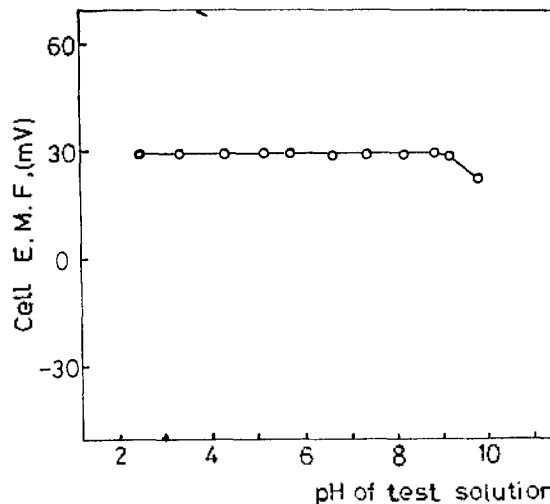


Fig. 2. Dependence of the cell E.M.F. on pH of the test solution. Ion-exchanger: 0.100mM Cu-PAN, Sample solution: 0.100mM  $Cu(NO_3)_2$ , Ionic strength: 0.1, Temp.: 25°C.

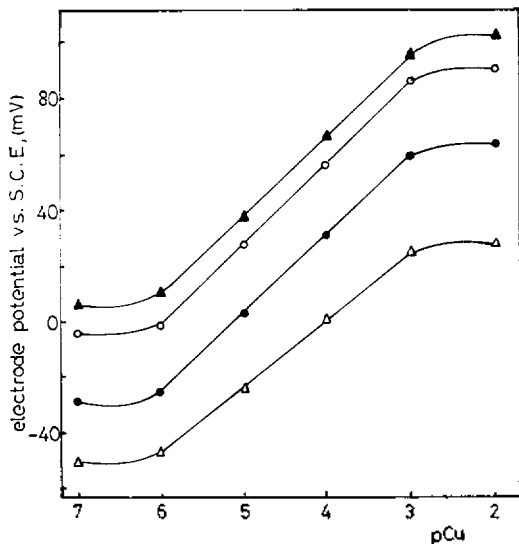
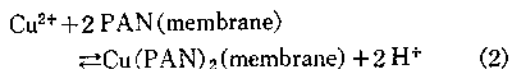


Fig. 3. Effect of the ion-exchanger Cu-PAN concentration in the nitrobenzene extract on the cell E. M. F. Cu-PAN concentration in NB:  $\triangle$ — $5.00 \times 10^{-2}$ ,  $\bullet$ — $0.100$ ,  $\circ$ — $0.500$ ,  $\blacktriangle$ — $1.00$ mM. pH: 4.75, Ionic strength: 0.1, Temp.:  $25^\circ\text{C}$ .

할 때 Cu(II)이 수용액으로부터 유기용매층으로 정량적으로, 다음의 반응식 (2)에 따라, 추출되는 pH 범위와 실험오차 범위내에서 일치하는 것으로 해석된다<sup>16, 23</sup>.



**3.2 이온교환체의 종류와 농도에 따른 전위변화.** 액체막 중의 Cu-PAN 이나 PAN의 농도를 바꾸었을 때 Cu(II)의 농도 ( $\text{pCu} = -\log[\text{Cu}^{2+}]$ )에 따른 전위변화를 Fig. 3과 4에 나타내었다. Fig. 3에 도시된 바와 같이 액체막 중의 Cu-PAN의 농도가 0.100~1.00mM의 범위에서는 막전극이 Nernst 식에 따르는 감응(이론적 전위 기울기:  $29.8\text{mV/decade}$ ,  $25^\circ\text{C}$ )을 나타내었다. Fig. 4에서 알 수 있는 것은 액체막 중의 PAN의 농도가 0.100mM 이상이면 이온선택성 전극이 nernstian slope를 나타낼 수 있다. 그러나 이온교환체인 Cu-PAN 이나 PAN의 농도를 증가시키면 전극전위가 평형에 도달하는 데에 보다 긴 시간이 필요하므로 이들 ion-site의 농도를 이하의 실험에서는 0.100mM로 고정하

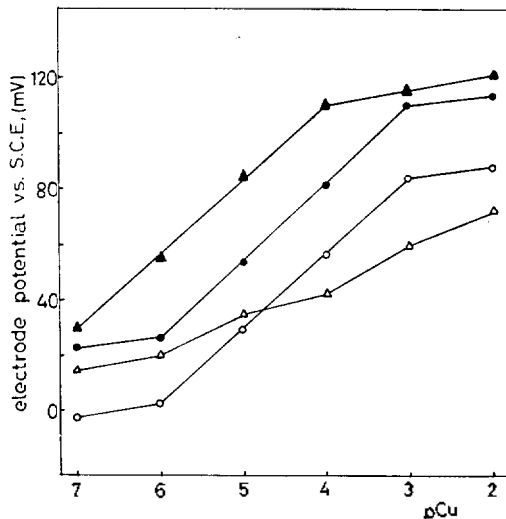


Fig. 4. Effect of the ion-exchanger PAN concentration in nitrobenzene extract on the cell E. M. F. PAN concentration in NB:  $\triangle$ — $5.00 \times 10^{-2}$ ,  $\bullet$ — $0.100$ ,  $\circ$ — $0.500$ ,  $\blacktriangle$ — $1.00$ mM. pH: 4.75, Ionic strength: 0.1, Temp.:  $25^\circ\text{C}$ .

였다.

Ion-site를 포함하는 막의 경계에서 일어나는 과정은 반응식 (2)에 나타낸 용매추출 과정으로 설명할 수 있고<sup>23</sup>, 액체막의 양편에서는 Cu(II)의 활동도가 큰 쪽(내부 기준용액)으로부터 작은 쪽(시료용액)으로 Cu(II)이 통과하는 농도차 전지로 해석할 수 있다<sup>16</sup>.

따라서 전지(1)의 기전력은 다음과 같이 쓸 수 있다<sup>24</sup>.

$$E = -E^\circ_{\text{membrane}} - \frac{2.303RT}{2F} \times \log_{10} \frac{a_{\text{Cu}^{2+}, \text{int. ref. soln.}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}} = E^\circ' + \frac{2.303RT}{2F} \log_{10} a_{\text{Cu}^{2+}} \quad (3)$$

여기서  $a_{\text{Cu}^{2+}}$ 는 시료용액 중의 Cu(II)의 활동도이다. 또  $E^\circ'$ 는 유리막전극의 비대칭성 전위와 같은 종류의 상수로서 기준전극인 Ag/AgCl 전극과 포화 칼로멜전극의 전위, 액간 접촉전위 및 용매추출 평형상수 등이 포함되어 있다.

### 3.3. PAN-NB 액체 이온교환막에 대한 금속

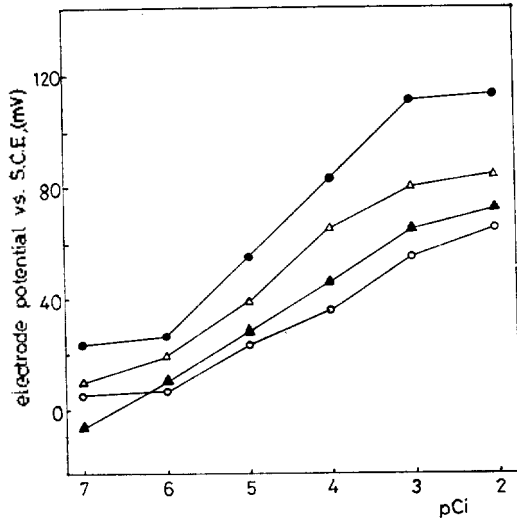


Fig. 5. Dependence of the cell E.M.F. on various cation concentrations for the liquid membrane ion-exchanger 0.100 mM PAN. Cations: —●—Cu(II), —△—Co(II), —▲—Ni(II), —○—Zn(II). pH: 4.75. Ionic strength: 0.1, Temp.: 25°C.

**이온의 감응.** 이온교환체로서 0.100mM의 PAN-NB 용액을 쓸 때 Co(II), Ni(II), Zn(II)의 농도에 따른 이온선택성 전극의 전위변화를 측정하여 Cu(II)에 대한 전극전위의 변화와 함께 Fig. 5에 나타내었다.

Fig. 5에 도시된 바와 같이 착물안정도상수가 비교적 큰 Cu(II)은 넓은 농도범위에서 Nernst 식에 따르는 전위 기울기를 나타내지만, Co(II), Ni(II) 및 Zn(II)은 착물안정도상수가 작아지는 순서로 전위 기울기가 낮아져서 nernstian slope로부터 더욱 벗어나게 된다. 따라서 PAN-NB 막은 Co(II), Ni(II) 및 Zn(II)에 대한 이온선택성 전극으로서는 성능이 좋지 않은 것으로 생각된다.

PAN과 비교적 안정한 킬레이트를 형성하는 이들 금속이온의 안정도상수값을 보면, 20% 더욱산 용액 중에서  $\log K_M(\text{PAN})_1$ 은 Cu(II)이 15.5, Ni(II)이 12.7, Co(II)이 12.0, Zn(II)이 10.9이고,  $\log K_M(\text{PAN})_2$ 는 Cu(II)이 8.4, Ni(II)이 12.6, Zn(II)이 10.0으로 알려져 있다<sup>25</sup>. 여기서  $K_M(\text{PAN})_1$ 은 금속킬레이트의 제 1단계 안정도상수이며,  $K_M(\text{PAN})_2$ 는 제 2단계 안정도상

수이다.

PAN-NB 액체막 이온선택성 전극의 전위에는 수화된 금속이온과 PAN이 결합하는 제 1단계의 반응속도도 영향을 끼치는 것으로 생각된다. 그 속도값을 보면 Ni(II)과 PAN의 반응속도가 Co(II)과의 반응속도보다 느린 것으로 알려져 있다<sup>26</sup>. 따라서 킬레이트의 안정도상수값만을 비교하면 Ni(II)이 Co(II)보다 크지만 반응속도의 차이 때문에 nernstian slope가 작은 것으로 생각된다.

**3.4 선택계수 측정.** Cu-PAN 액체막형 이온선택성 전극에 대한 다른 금속이온의 방해정도는 선택계수( $K_{Cu,M}^{pot}$ ) 값으로부터 알 수 있다.

이온선택성 전극의 전위를 나타내는 Nernst 식은 다른 이온의 방해가 있을 때에는 다음과 같이 Nicolsky-Eisenman식을 써서 나타낸다<sup>8, 27~29</sup>.

$$E = E_{iSE} + \frac{2.303RT}{Z_{Cu} \cdot F} \log (a_{Cu^{2+}} + K_{Cu,M}^{pot} \cdot a_M^{Z_{Cu}/Z_M}) \quad (4)$$

여기서  $E$ 는 이온선택성 전극의 전위,  $E_{iSE}$ 는 이온선택성 전극의 표준전위,  $Z_{Cu}$ 는 Cu(II)의 전하(+2),  $Z_M$ 은 방해하는 금속이온의 전하(+2),  $K_{Cu,M}^{pot}$ 은 Cu(II)에 대한 다른 금속이온의 선택계수,  $R$ 은 기체상수,  $F$ 는 Faraday 상수,  $T$ 는 절대온도이다. 선택계수를 순수 및 혼합 용액법에 따라 구할 때에는 다음과 같은 방법을 이용한다. 곧 시험용액에 구리이온과 다른 양이온 M(II)이 공존할 때 이온선택성 전극의 전위( $E$ )는 (4)식과 같고, Cu(II)만이 존재할 때의 전극전위( $E_1$ )는  $K_{Cu,M}^{pot}$  값이 0이므로 두 전극전위의 차이를 구하면 다음과 같다<sup>8, 27, 29~31</sup>.

$$E - E_1 = \frac{2.303RT}{2 \cdot F} \log \frac{a_{Cu^{2+}} + K_{Cu,M}^{pot} \cdot a_M}{a_{Cu^{2+}}} \quad (5)$$

이 식을 변형하여 선택계수를 구한다.

$$K_{Cu,M}^{pot} = a_{Cu} (10^{-(E-E_1)/29.8} - 1) / a_M \quad (6)$$

Co(II), Ni(II), Pb(II), Cd(II), Zn(II)과 같은 금속이온의 선택계수를 구하기 위하여 pH를 4.75로 조절한  $5.00 \times 10^{-5}M$   $Cu(NO_3)_2$  용액과  $5.00 \times 10^{-5}M$   $Cu(NO_3)_2 + 5.00 \times 10^{-3}M$  금속질산

Table 1. Selectivity coefficients for cupric ion-selective electrode

Interfering ion	$K_{Cu}^{X,M}$	$E_1-E$ (mV)
$Co^{2+}$	$9.72 \times 10^{-3}$	8.7
$Cd^{2+}$	$9.56 \times 10^{-4}$	1.1
$Ni^{2+}$	$1.29 \times 10^{-2}$	10.6
$Pb^{2+}$	$2.30 \times 10^{-2}$	14.5
$Zn^{2+}$	$3.77 \times 10^{-3}$	4.1
$CN^-$		-47
EDTA		-48
tartrate		18.9

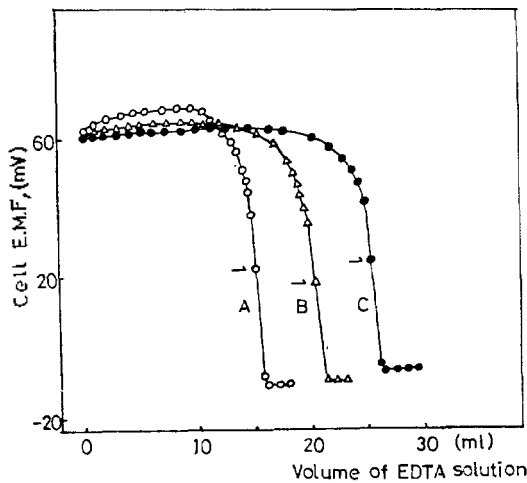


Fig. 6. Potentiometric titration of the sample solution containing cupric ion with the standard solution of  $9.80 \times 10^{-3}M$  EDTA as a titrant at pH 4.75, using the cupric ion-selective electrode. Volume of  $1.00 \times 10^{-2}M$  Cu(II) taken, A: 15.0, B: 20.0, C: 25.0ml.

염 용액의 기전력을 이온의 세기 0.1에서 측정하여 식 (6)으로부터 선택계수를 구하였다. 또 같은 방법으로  $CN^-$ , EDTA 및 tartrate 이온이 공존할 때에도  $E_1-E$ 의 값을 측정하여 Table 1에 나타내었다. 활동도를 계산하기 위해 수화된 이온의  $25^\circ C$ 에서 활동도계수는 Kielland의 활동도계수표를 이용하였다<sup>32</sup>.

Table 1에 나타낸 바와 같이 Pb(II), Ni(II), Co(II), Zn(II), Cd(II)의 순서로 구리이온 선택성 전극에 방해가 커지며,  $CN^-$ 과 EDTA에 의한 방해가 매우 큼을 알 수 있었다. 이것은 PAN-NB를 써서 용매추출법으로 Cu(II)을 정

량할 때에 나타나는 경향과 같은 것으로 생각되며, 방해 양이온과 PAN 및 Cu(II)과 방해 음이온의 안정도상수에 의존하는 것으로 생각된다.

3.5 전위차적정에의 응용. Cu-PAN 역체막형 이온선택성 전극을 지시전극으로 하고, Cu(II)을 EDTA 표준용액으로 적정할 적정곡선을 Fig. 6에 도시하였다.

곧  $1.00 \times 10^{-2}M$   $Cu(NO_3)_2$  표준용액 15.0, 20.0, 25.0ml를 각각 정확하게 취하고 적정제로서  $9.80 \times 10^{-3}M$  EDTA를 사용하여 적정하였다. 당량점 이전에는 Cu-EDTA 킬레이트를 형성하는 반응이 일어나서 기전력이 줄어들다가 당량점 근처에서 갑작스런 전위변화가 일어났다. 당량점 이후에는 적정제를 더 넣더라도 전위변화는 거의 없었다.

이 갑작스런 전위변화로부터 종말점을 찾을 수 있으며, 종말점(화살표지한 점)은 계산치와 또 지시약의 변색과도 잘 일치하므로 미지의 Cu(II) 농도를 전위차 적정법으로 정량하는 것이 가능함을 알 수 있었다.

## 인 용 문 헌

1. M. Cremer, *Z. Biol.*, **47**, 562 (1906)
2. T. S. Ma and S. S. M. Hassen, "Organic Analysis Using Ion-Selective Electrodes", Chapter 1, Methods, Academic Press, New York, 1982.
3. E. Morf, "The Principles of Ion-Selective Electrodes and of Membrane Transport", Chapter 1, Elsevier Scientific Publishing Co., Amsterdam, 1981.
4. P. L. Bailey, "Analysis with Ion-Selective Electrodes", 2nd Ed., Chapter 1, Heyden & Son Ltd., Philadelphia, 1980.
5. A. K. Covington, "Ion-Selective Electrode Methodology", Chapter 1, CRC Press Inc., Boca Raton, 1979.
6. J. Věselý, D. Weiss and K. Štulík, "Analysis with Ion-Selective Electrodes", Chapter 1, Translated by M. Štulíková, John Wiley & Sons Inc., New York, 1978.
7. J. Koryta, "Ion-Selective Electrodes", Chapter 1, Cambridge University Press, Cambridge, 1975.

8. IUPAC Recommendations for nomenclature of ion-selective electrodes, *Pure Appl. Chem.*, **48**, 127 (1976).
9. K. Umezawa and Y. Umezawa, "Selectivity Coefficients for Ion-Selective Electrodes", University of Tokyo Press, Tokyo, 1983.
10. J. W. Ross, *Science (N. Y.)*, **156**, 1378 (1967).
11. J. Ross and M. Frant, "Liquid Ion Exchange Membrane Electrodes", Pittsburg Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy, March 1966.
12. J. Harrell, A. Jones and G. Choppin, *Anal. Chem.*, **41**, 1459 (1969).
13. A. Gordievskii, A. Syrchenkov, S. Sauvin, V. Shterman, S. Chizhevskii and A. Zhukov, *Trudy Mosk. Khim. Teknol. Inst.*, **1972**, 140.
14. W. Szczepaniak, M. Ren and K. Rem, *Chem. Anal. (Warsaw)*, **24**, 51 (1979).
15. W. Szczepaniak and K. Rem, *Anal. Chim. Acta*, **82**, 37 (1976).
16. V. A. Zarinskii, L. K. Spigun, G. E. Viasova, I. V. Volobueva, E. V. Pybakova and Y. A. Zolotov, "Ion-Selective Electrodes," 3rd Ed., (E. Pungor ed.), p. 399, Elsevier Scientific Publishing Co., Amsterdam, 1981.
17. M. E. Meyerhoff and Y. M. Fraticelli, *Anal. Chem.*, **54**, 27R, 1982.
18. M. A. Arrnold and M. E. Meyerhoff, *ibid.*, **56**, 20R, 1984.
19. R. Smits and D. L. Massart, *Electrochim. Acta*, **21**, 425 (1976).
20. M. Kataoka and T. Kambara, *Denki Kagaku*, **43**, 654 (1975).
21. K. Momokii *et al.*, *Anal. Chem.*, **41**, 1286 (1969).
22. N. Ishibashi, H. Kohara and K. Horinouchi, *Talanta*, **20**, 867 (1973).
23. A. K. De, S. M. Khopkar and R. A. Chalmers, "Solvent Extraction of Metals", p. 120, Van Nostrand Reinhold Co., London, 1970.
24. D. Midgley and K. Torrance, *Analyst*, **97**, 626 (1972).
25. R. G. Anderson and G. Nickless, *Analyst*, **92**, 207 (1967).
26. H. L. Lee and M. L. Suh, Unpublished Result.
27. B. P. Nicolsky, *Zh. Fiz. Khim.*, **10**, 495 (1937).
28. G. Eisenman, in "Ion-Selective Electrodes" (R. A. Durst, ed.), Natl. Bur. of Standards Spec. Publ. **314**, Washington, 1969.
29. K. Srinivasan and G. A. Rechnitz, *Anal. Chem.*, **41**, 1203 (1969).
30. S. Lai and G. D. Christian, *Anal. Chem.*, **43**, 410 (1973).
31. R. Jasimski, L. Trachtenberg and D. Andrychuk, *Anal. Chem.*, **46**, 364 (1974).
32. J. Kielland, *J. Amer. Chem. Soc.*, **59**, 1675 (1937).