

Silver Selenide 전극의 제조 및 그 특성에 관한 연구

印權植 · 閔泰鶴 · 李壽珩

東國大學校 文理科大學 化學科

(1976. 4. 29 접수)

A Study on the Preparation of the Silver Selenide Electrode and Its Properties

Gwon-Shik Ihn, Tae-Won Min and Soo-Hyung Lee

*Department of Chemistry, College of Liberal Arts and Sciences,
Dongguk University, Seoul, Korea.*

(Received April 29, 1976)

요 약. Ag_2Se 전극을 제조하고 은이온에 대한 지시전극으로서의 성질을 조사하였다. Epoxy 수지를 Ag_2Se 전극의 binder 로서, Silver paste 를 감응막과 은판의 접착제로서 사용하였다. 감응막은 10 ton/cm^2 로 가압성형 한다음 질소분위기에서 $200\sim 500^\circ\text{C}$ 로 sintering 한후 전극을 제조한 결과 sintering 하지않은 전극보다 감응성이 우수하고 견고하였다. 또한 Ag_2Se 전극은 Ag_2S 전극보다 감응성이 우수하였다. 은이온농도의 변화에 따르는 감응도는 $10^{-6}M$ 까지 직선관계를 유지하였다. 대부분의 중금속 이온은 방해하지 않으나 수은(II) 이온이 크게 방해를 하였으며 음이온인 halide, cyanide, thiocyanate 이온의 방해는 더욱 심하였다. 반면 이 전극은 halide 이온 정량시 전위차적경법으로 사용할 수 있음을 알았다.

ABSTRACT. The silver selenide electrode has been prepared and its properties as an indicating electrode for silver ion have been investigated. Epoxy resin was used as a filler of silver selenide electrode. Silver metal plate was directly connected with the membrane of the electrode and the silver paste was used as its binder.

The sintered electrode was more sensitive and stable than the pressed electrode, and the silver selenide electrode more sensitive than the silver sulfide electrode to silver ion. The linear relationship between the electrode potential and logarithmic concentration of silver ion has been observed down to $10^{-6}M$ for the electrode. Several heavy metal ions except mercuric ion did not interfere this linearity, but halide, cyanide, and thiocyanate ions did intensively interfere owing to the formation of silver compounds and complexes.

This electrode has been applied to the potentiometric titration for determining halide ion. It is concluded that interferences from CN^- , SCN^- , S^- , I^- , Br^- , Cl^- and Hg^{2+} ions are detrimental to the practical use of the electrodes for measuring $p\text{Ag}$.

1. 서 론

근자에 와서¹⁻⁷ 전위차 적정법의 발전과 더불어 이온 선택성전극의 연구가 적극적으로 진행되어 왔다. 요즈음, 이온선택성 전극은 용수 및 폐수중의 미량성분검출, 적정지시전극, 생화학, 농예화학 등의 분석기로서 사용되고 또한 널리 연구되고 있다⁸. 그 중에서 특히 Hg^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , CN^{-} , F^{-} , S^{2-} 등의 미량 유해성분을 측정하는데 주목을 끌고있다⁹. 비유리고체전극(Nonglass solid state electrode)의 제조에 관하여 많은 보고가 있으며 이들중 Ag^{+} 에 대한 이온 선택성 전극은 Ag_2S 를 pellet로 성형하거나¹⁰⁻¹¹ 단결정 및 Ag_2S 를 silicon 수지³ 또는 polyethylene⁶에 내장시킨 감응막을 이용하여 만들고 있다¹². 또한 동일한 Ag_2S 침전물을 감응물질로 사용할 때에도 침전물을 만드는 방법이나 감응막 제조 방식에 따라 그 전극의 특성이 다르다. 그 이외에 다른 특징이온에 감응하는 막전극에 대한 보고가 많이 있다¹³. Ag^{+} 에 대한 이온 선택성전극으로 Ag_2S 와 Ag_2Se 의 혼합물을 감응막으로 하여 발표된 연구¹⁴가 있으며 Ag_2Se 를 단독막으로 하여 제조된 것은 보고되어 있으나¹⁵, 그 제조법과 반응조건 및 특성에 대해서 상세한 보고가 없다. Hg^{2+} 에 대한 이온 선택성 전극으로서 $HgSe$ 를 단독으로 사용하여 $HgSe$ 막전극을 만들어 성질조사를 한 보고가 있다⁹. 본연구에서는 Ag_2Se 감응물질 및 Ag_2Se 전극제조에 관하여 이미 발표된 방법과는 달리 만들어 그 특성을 조사 연구하였다. 종래의 연구는 대부분 내부액과 내부기준전극을 사용하여 전극제조과정이 복잡하다. 본 연구는 내부 은판 접착을 은점착제 (silver paste)를 사용하여 부착시키고 epoxy 수지로서 성형하여 재현성이 우수한 막전극을 간편하게 만들 수 있었다. 본전극에 사용된 Ag_2Se 감응물질은 $AgNO_3$ 용액에 금속셀렌을 첨가하여 가열반응시켜 만들었으며 이 Ag_2Se 를 가압 성형하여 pellet으로 만든다음 질소분위기에서 sintering 함으로써 견고하고 감응성이 우수한 ceramic형 감응막을 만들었다. 위에서 만든 전극에 대하여 은이온의 감응도, 방해이온의 영향, 이온강도의 영

향, pH의 영향 및 혼합 halide ion의 전위차 적정등을 조사하였다.

2. 실험

2.1. 기기 및 시약

기 기. (1)지시전극 : 2.3법에 의하여 제조된 막전극을 사용하였음. (2) 기준전극 : Horiba# 2535-05T 포화칼로멜전극 (SCE), Corning 제 NO. 476002 (3) 유리전극: Corning 제 NO. 4760 22, (4) Ion-meter: Horiba type N-7 Ion meter (5) pH meter: Corning-EEL Model 7 (6) 용기 : Pyrex 유리제품 및 polyethylene제품.

시 약. (1) 본 실험에 사용한 시료 및 시약은 Merck 계 및 화광약품제 분석용 특급시약을 정제하지 않고 사용하였음 (2) 증류수 : 이온교환수지로 탈염한 물을 사용하였음 (3) silver paste: (DEGUSSA) (4) stock solution; (ㄱ) 0.1M- $AgNO_3$ 표준용액; 순은 (99.99%) 일정량을 평량하여 암실에서 진한 질산에 녹인다음 증류수로 희석하여 만들고 갈색병에 보관하였음 (ㄴ)기타 농도 $AgNO_3$ 표준용액; 사용직전 stock solution 0.1M- $AgNO_3$ 용액을 적당량 희석하여 사용하였음 (ㄷ) 0.1M- $Hg(NO_3)_2$, $Pb(NO_3)_2$, $Cu(NO_3)_2$, $Cd(NO_3)_2$ 표준용액; EDTA 표준용액으로 표정하였음. (ㄹ) 0.1M-KCl, KBr, KI, KSCN 표준용액; Volhard 방법으로 표정하였음 (ㅁ) 0.1M-KCN; Liebig Deniges 법으로 표정하였음 (ㅂ) 0.1M- Na_2S ; $Na_2S \cdot 9H_2O$ 을 증류수에 일정량 용해시키고 알칼리성하에서 일정과량의 KIO_3 를 산화제로 사용하여 S^{2-} 을 SO_4^{2-} 로 산화시킨다음 석출된 요오드를 0.1N $Na_2S_2O_3$ 표준액으로 표정하였음 (5) 이온강도조절용액: 5M $NaNO_3$ 용액을 사용직전에 시료용액에 적당량 첨가하여 이온강도를 0.1로 조절하였음. (6) pH 조절용액: 2M NaOH 용액과 3M HNO_3 용액을 사용하였음.

2.2. 감응물질 제조법

Ag_2Se 제조는 두 성분원소를 당량비율로 섞고 용융시키는 방법¹⁶, $AgNO_3$ 용액에 H_2Se 가스를 통하는 방법¹⁶, 질소분위기에서 가열된 Ag 분말에 Se 증기를 통하는 방법¹⁷, 끓는 $AgNO_3$ 용액

에 Se 금속을 직접 가하고 끓이는 방법¹⁸ 등이 있다. 본 연구는 마지막 방법을 택하였다. 일정량의 Ag (99.99%)을 평량하여 진한 질산에 녹인 후 증발 건조하여 여분의 질산을 몰아낸 다음 증류수 약 50 ml를 가하여 녹이고 질산은과 같은 당량의 Se 금속을 소량씩 가하면서 교반하였다. 교반하면서 계속 가열하면 흑색의 Se 금속은 점차 엷은 회색으로 바뀌면서 Ag_2Se 로 변한다. 10시간 가열하면서 교반하여 완전히 반응을 완결시킨 후에 유리여과기로 걸러 Ag_2Se 침전을 얻었다. 증류수로 수회 세척한 다음 $80^\circ\sim 100^\circ C$ 로 2시간 건조시켰다. 한편 Ag_2S 침전물은 질산은 용액에 H_2S 가스를 통하여 만들었다.

2.3. 전극의 제조.

감응물질인 Ag_2Se 와 Ag_2S 분말을 각각 0.5 g씩 취하여 IR 용 spectrometer에 사용하는 pellet 제조용 oil press로 10 ton/cm^2 의 압력을 가하여 pellet을 만들었다. 이 pellet은 직경 13 mm, 두께 0.6 mm이었다. 그 다음에 pellet을 질소분

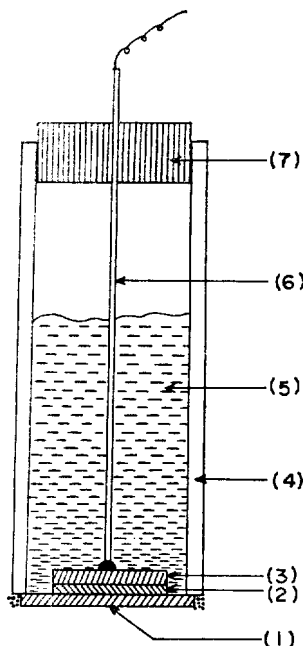


Fig. 1. Cross-section of silver selenide electrode.

(1) Ag_2Se membrane (2) silver paste (3) silver plate (4) plastic tube (5) epoxy resin (6) silver wire (7) cork stopper.

위기에서 $200, 300, 400, 500^\circ C$ 등으로 각각 4시간 동안 sintering 하였으며 sintering 하지 않은 것(원형)과 합하여 5종류의 전극을 만들었다.

Silver paste를 사용하여 은판(직경 10 mm, 두께 0.2 mm)과 감응막 (pellet)을 접착 경화시켰으며 은판은 온도선으로 연결하였다. 이것을 PVC plastic 관 (내경 10 mm, 두께 2 mm, 높이 60 mm) 상단에 epoxy 수지로 접착 경화시킨 다음 plastic 관 내부에 epoxy 수지를 가하여 2일간 경화시켰다. Silver selenide 전극은 Fig. 1과 같다.

2.4. 측정법

Fig. 1 전극을 저시전극으로 하고 포화칼로멜 전극을 기준전극으로하여 Ion-meter로서 pAg 를 측정하였다. 시료용액의 온도는 항온조를 사용하여 $23\pm 0.2^\circ C$ 로 고정하고 magnetic stirrer로 교반하면서 측정하였다. 이온강도는 $5M NaNO_3$ 액을 써서 0.1로 조정하고 Ag^+ 농도는 $10^{-1}\sim 10^{-6}M$ 농도 범위로 하였다. pH는 질산 및 수산화나트륨용액으로 조정하였으며 측정계의 구성은 다음과 같다. 전위차계단자 | 전극도선 | 전극막 | 시료용액 | 포화 KNO_3 염 다리 | 포화염화칼륨 | 포화칼로멜전극 | 전위차계단자.

3. 결과 및 고찰

3.1. 은이온의 감응도

Ag^+ 에 대한 Ag_2Se 와 Ag_2S 전극의 감응도는 Ag^+ 의 농도를 $10^{-1}\sim 10^{-6}M$ 로 변화시키면서 측정하는 동시에 각 측정시에는 이온강도를 0.1로 조정하였을 때와 조정치 않은 경우로 나누었다. 한편 Ag_2Se 전극에 대해서는 감응막의 sintering 한 온도변화에 따른 Ag^+ 의 감응도를 비교 검토하였다.

Fig. 2, 3에 도시된 바와 같이 은이온의 감응도는 대체적으로 저농도인 경우에 있어서 약간의 편차가 생긴다. 이런 현상은 감응전극, 염다리, 측정용기등에 은이온이 흡착되어 감응도에 영향을 준 것으로 생각된다. 또한 전극에 대한 은이온 감응도는 이온강도를 조절하는 경우가 Nernstian slope에 잘 일치하였고 한편 Ag_2Se 전극은

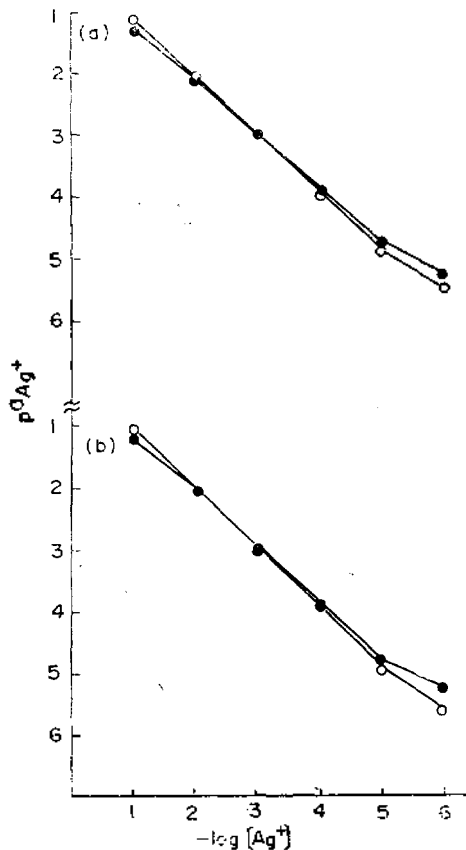


Fig. 2. (a) Sensitivity of electrodes to silver ion (ionic strength non-controlled solution): ○; sintered Ag_2Se electrode, ●; Sintered Ag_2S electrode, pH=6.1. (b) Sensitivity of electrodes to silver ion (ionic strength controlled solution): ○; sintered Ag_2Se electrode, ●, sintered Ag_2S electrode, pH=6.1, $\mu=0.1 (NaNO_3)$.

Ag_2S 전극보다 우수한 감응을 보여주었다. 그리고 Fig. 2, 3에서 나타난 것처럼 감응물질이 같은 Ag_2Se 이라 할지라도 sintering 한 온도 변화에 따라서 은이온의 감응도가 다르게 나타났다. 은이온 농도가 $10^{-4} M$ 이상인 경우에도 전극의 sintering 온도에 관계없이 대체로 Nernstian slope에 일치하였으나 저농도에서는 sintering 온도가 높을수록 감응이 예민하였다. 그 결과 감응물질이 분해되지 않을 정도의 최고의 온도에서 sintering 한 ceramic 형의 전극이 가장 우수함이 확인되었다.

3.2. pH의 영향

은이온의 농도가 $10^{-1} M$ 에서 $10^{-5} M$ 까지 농

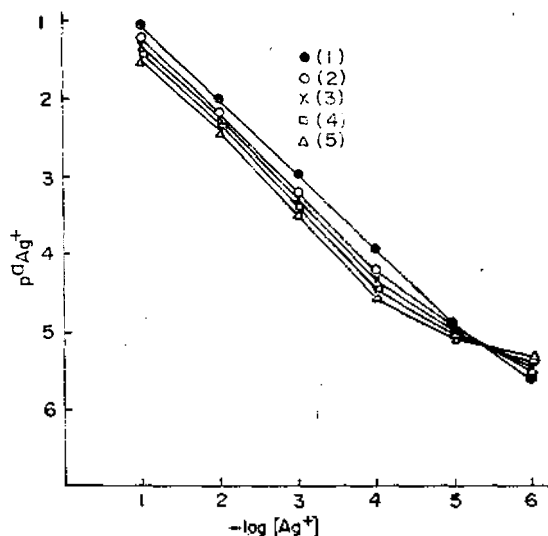


Fig. 3. Sensitivity of sintered selenide electrodes to silver ion according to sintering temperature change: sintering temperature; (1) 500 °C, (2) 400 °C (3) 300 °C, (4) 200 °C, (5) room temperature, pH=6.1, $\mu=0.1 (NaNO_3)$.

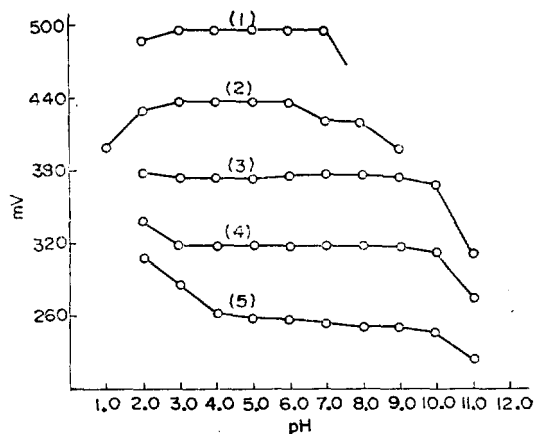


Fig. 4. Influence of pH on silver ion, (1) $-\log [Ag^+]=1$, (2) $-\log [Ag^+]=2$, (3) $-\log [Ag^+]=3$, (4) $-\log [Ag^+]=4$, (5) $-\log [Ag^+]=5$

도 범위에서 pH를 1.0에서 11.0 사이로 변화시켰을 때 전위변화는 Fig. 4와 같다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 은이온 농도 측정시의 pH는 4.0~6.0 범위가 최적 pH임을 보여주며 특히 $10^{-3} \sim 10^{-4} M$ 일 때는 최적 pH 영역이 3.0~9.0의 넓은 범위를 보여준다.

pH 9.0 이상에서는 Ag^+ 이 침전하는 pH 영역임으로 낮은 전위를 보여준다. pH 3.0 이하에서는 $10^{-2} \sim 10^{-2} M$ 의 경우에 낮은 전위를 보여주나 $10^{-3} M$ 이하의 농도에서는 높은 전위를 나타낸다. 최적 pH인 4.0~6.0 및 pH 2.0, pH 9.0 ~ 10.0에서 Ag^+ 농도변화에 대한 감응도를 조사한 결과는 Fig. 5와 같다.

3.3. 이온강도의 영향

$10^{-3} M$ 및 $10^{-4} M$ 의 은이온농도에서 이온강도를 변화시켜본 결과는 Fig. 6와 같다. Fig. 6에 도시된 것처럼 이온강도를 0.1에서 0.5까지 변화

시켜도 은이온의 감응도에 별로 큰 영향을 주지 않으므로 이 범위의 이온강도에서 실험하는 것이 좋다고 생각된다.

3.4. 방해이온의 영향

$10^{-3} M$ 와 $10^{-4} M$ 은이온농도를 기준용액으로 하여 방해이온의 농도를 $3.2 \times 10^{-3} M$ 부터 $3.2 \times 10^{-7} M$ 로 첨가 조정하여 그 영향을 조사한 결과는 Fig. 7~18과 같다.

일반적으로 Ag^+ 과 반응할 수 있는 이온이나 화합물은 방해물질이 된다. 간단한 경우에 있어서 전극전위에 대한 다른 이온의 방해는 다음과 같

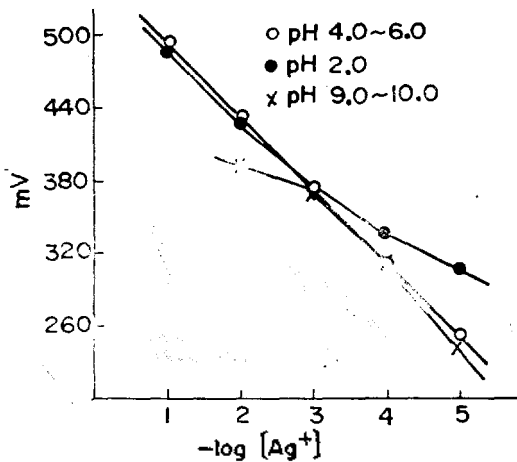


Fig. 5. Potential response to silver ion at the constant pH.

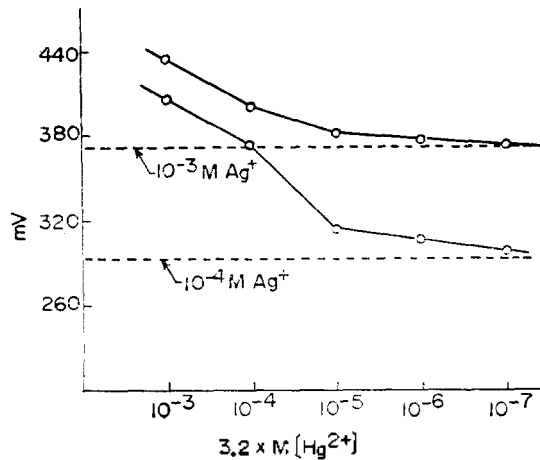


Fig. 7. Interference of mercuric ion: pH=4.0~6.0, $\mu=0.1$ (NaNO₃).

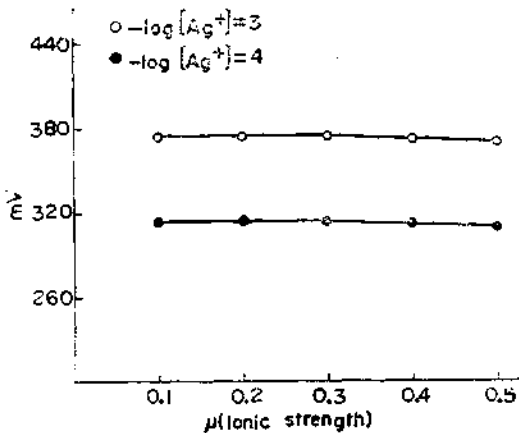


Fig. 6. Influence of ionic strength on silver ion: (pH=6.1).

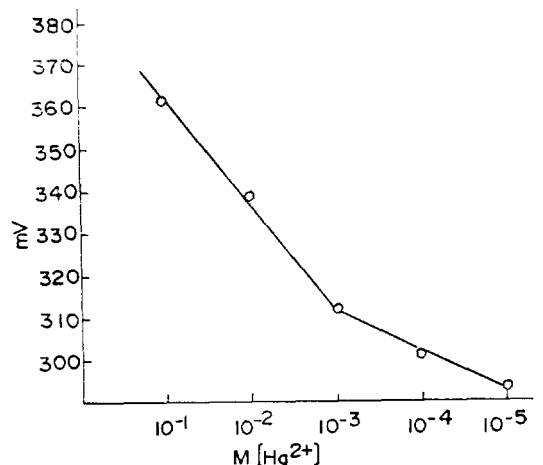


Fig. 8. Response of silver selenide electrode to mercuric ion: pH=1.1, $\mu=0.1$.

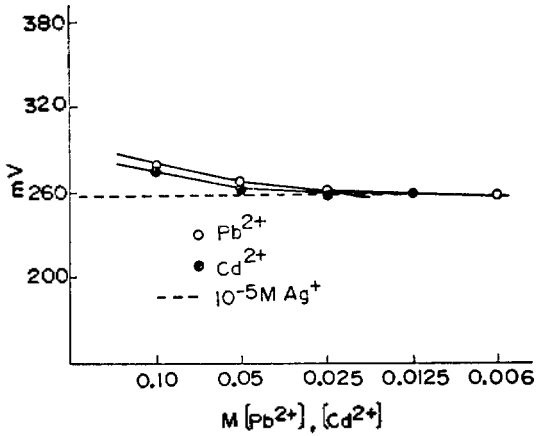


Fig. 9. Interference of lead and cadmium: pH=5.5 ~6.0, $\mu=0.1$.

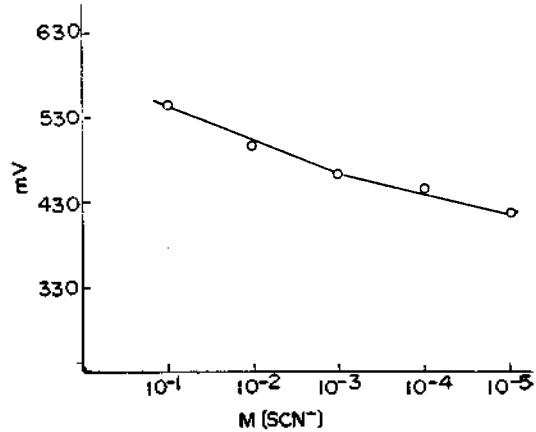


Fig. 12. Response of silver selenide electrode to thiocyanate ion: pH=6.0, $\mu=0.1$.

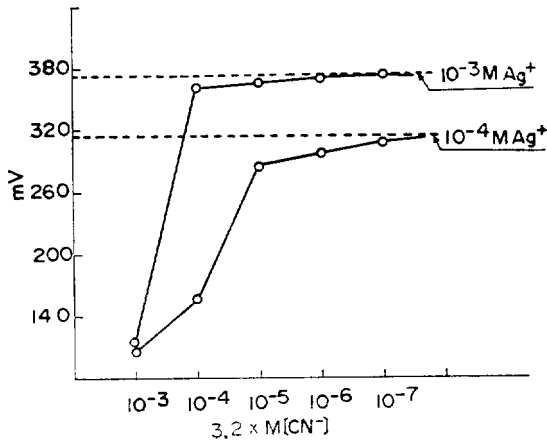


Fig. 10. Interference of cyanide ion: pH=6.0~9.0, $\mu=0.1$.

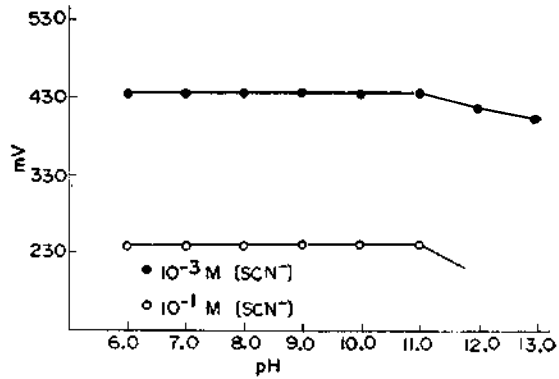


Fig. 13. Influence of pH on thiocyanate ion: $\mu=0.1$.

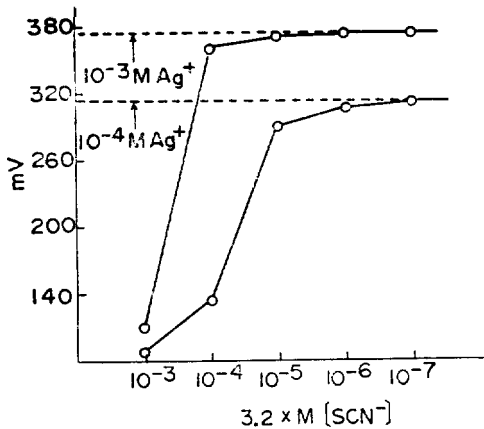


Fig. 11. Interference of thiocyanate ion. pH=6.0, $\mu=0.1$.

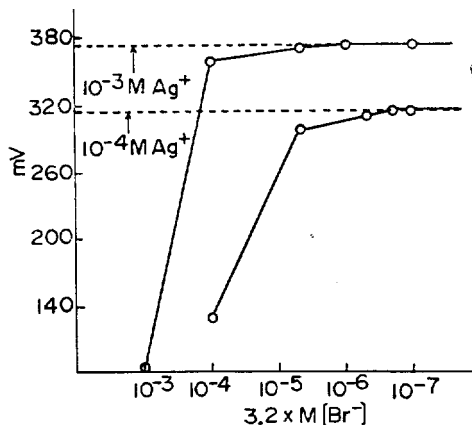


Fig. 14. Interference of bromide ion: pH=6.2, $\mu=0.1$.

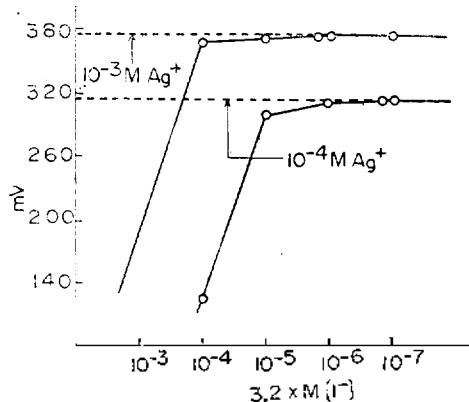


Fig. 15. Interference of iodine ion: pH=6.2, $\mu=0.1$.

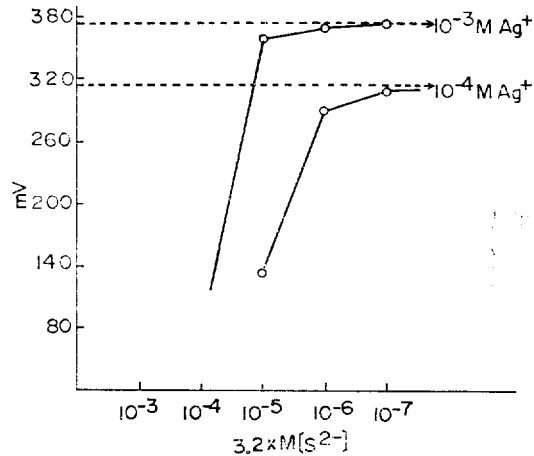


Fig. 17. Interference of sulphide ion: pH=0.2, $\mu=0.1$.

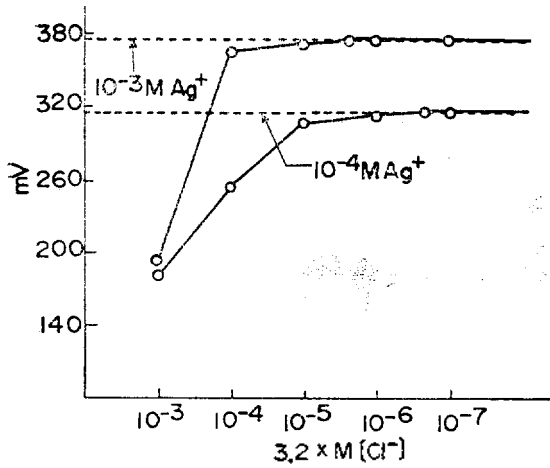


Fig. 16. Interference of chloride ion: pH=6.3, $\mu=0.1$.

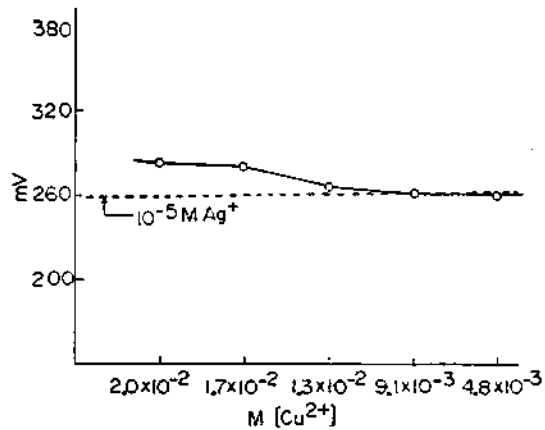


Fig. 18. Interference of cupric ion: pH=0.2, $\mu=0.1$.

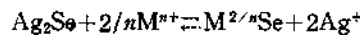
은 식으로 나타낼 수 있다.

$$E = E_0 \pm \frac{RT}{nF} \ln[a_i + K_{ij}(a_j)^{n/m}]$$

a_i 는 일차이온인 Ag^+ 의 활동도, a_j 는 방해이온의 활동도, R, T, F 는 일정한도에 있어서 Nernst equation의 상수, n 는 일차이온의 원자가, m 는 방해이온의 원자가이다. Selectivity ratio인 K_{ij} 는 Killand의 활동도계수¹⁹와 이 용액에서 생기는 전극전위로부터 계산할 수 있다. 여러 가지 양이온의 질산염과 음이온의 칼륨염에 대하여 조사하여 본결과 양이온의 selectivity ratio

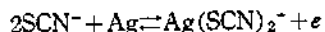
의 측정치는 Table 1에서 볼수 있다.

양이온중 $Pb^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}$ 등은 Ag^+ 의 농도에 대략 1000배 이상이 공존하면 방해를 일으키고 Hg^{2+} 은 $\frac{1}{5000}$ 이상이 공존하면 방해를 한다. 또한 양이온의 방해는 다음과 같이 생각할 수도 있다.



금속과 Se과의 용해도적이 Ag_2Se 보다 작은 것은 그 방해가 크지만 용해도적값이 클 때에는 별로 큰 영향을 받지않는다. Vesely¹²가 Ag_2S 전극에서 selectivity ratio를 용해도적을 이용하

여 이론적인 값을 계산한 결과 양이온에 대해서는 실험치와 많은 차이를 주었으나 음이온에 대해서는 거의 일치하였다.^{20,21} 음이온에 있어서는 Fig. 10~17에 도시된 것처럼 S²⁻, CN⁻, SCN⁻, I⁻, Br⁻, Cl⁻ 등은 Ag⁺에 큰 방해물을 일으키고 있으며 방해정도는 S²⁻ > CN⁻ > SCN⁻ > I⁻ > Br⁻ > Cl⁻의 순서이다. 특히 음이온으로서 AgX_n⁽¹⁻ⁿ⁾ (n=1~4)와 같은 complex를 형성할 수 있으며 complex의 formation constant가 클수록 방해물을 크게 일으킨다. SCN⁻은 Ag⁺과 반응하여 Ag(SCN)₄³⁻, Ag(SCN)₃²⁻, Ag(SCN)₂⁻과 같은 complex를 형성한다. 위 complex의 β₄=1.1×10¹⁶, β₃=1.2×10⁹, β₂=3.7×10⁷이다.



에서 전극전위는

$$E = E^0_{\text{Ag}/\text{Ag}^+} - 59.2 \log \beta_2 - 59.2 \log \frac{[\text{Ag}(\text{SCN})_2^-]}{[\text{SCN}^-]^2}$$

로 나타낼수 있다²². Hg²⁺에 대한 Ag₂Se 전극의 감응도를 Fig. 8에 나타난 바와 같이 10⁻³M까지는 직선을 이루나 그 이하의 농도에서는 편차가 크다. 한편 음이온인 SCN⁻에 대한 감응도는 Fig. 1에 도시된 것처럼 Nernst equation에 전혀 따르지 않는다. 또한 SCN⁻의 농도는 pH 6.0에서 pH 11.0까지는 큰 변화가 없었으나 pH 12.0 이상에서 농도변화가 생겼다.

3.5. Ag₂Se 전극을 지시전극으로한 Halide Ion 및 그들 혼합용액에서의 전위차 측정

pH 6.5에서 10⁻²M AgNO₃ 용액을 10⁻²M KCl 또는 10⁻²M KBr 용액(또는 그역)으로 적정할 전위차적정곡선을 Fig. 19, 20에 도시하였다. 하기의 그림에서 살펴본 결과 적정곡선의 변곡점과 이론적인 당량점이 거의 일치함을 보여주고 있으므로 종래의 지시약에 의한 침전적정법으로는 정량할 수 없는 착색된 회박용액이라 할

Table 1. Selectivity ratio of cation.

Intf. ion	Hg ²⁺	Pb ²⁺	Cu ²⁺	Cd ²⁺
obsvd. value	4.5×10 ⁻²	3.0×10 ⁻⁴	8.1×10 ⁻⁵	2.5×10 ⁻⁵

Intf. ion: Interference ion, obsvd. value: observed value.

지라도 정량이 가능하다.

KCl, KBr과 KCl, KI 혼합용액의 전위차분별적정시에 있어서도 Fig. 21, 22에서 보여준 것과 같이 전자의 경우에 있어서의 Cl⁻에 대응하는 제 2 변곡점이 다소 편기되고 있으나 후자에 있어서는 제 1, 제 2 변곡점이 이론치와 거의 일치하고 있다. 전자의 편기는 공침현상에 의한 편차라고 생각된다²³.

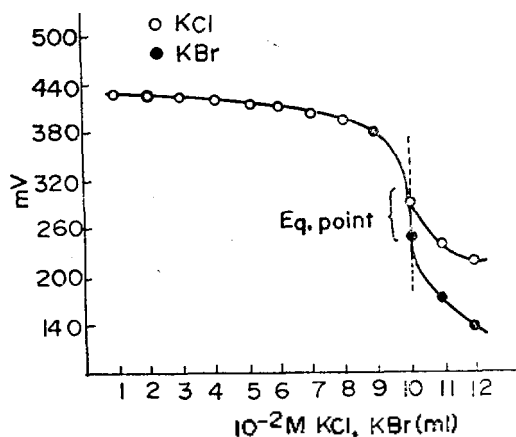


Fig. 19. Titration curve of 10⁻²M AgNO₃ with 10⁻²M KCl and 10⁻²M KBr using the Ag₂Se electrode at pH 6.5.

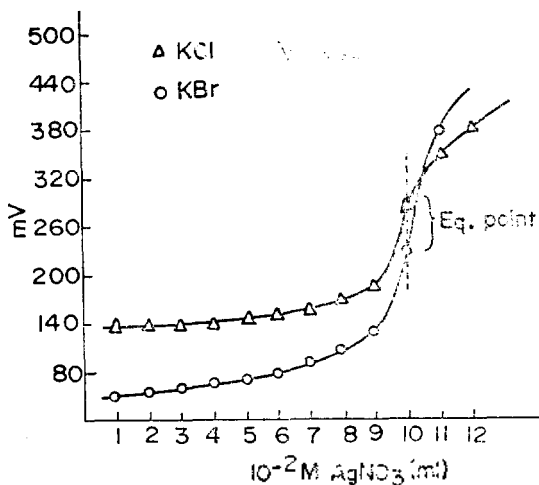


Fig. 20. Titration curve of 10⁻²M KCl and 10⁻²M KBr with 10⁻²M AgNO₃ using the Ag₂Se electrode at pH 6.5.

한편 본논문의 모든 data는 동일전극을 사용하여 10회 이상 측정하였으나 동일한 실험 결과를 얻었으므로 본전극의 재현성이 우수함을 알려주었다.

4. 결 론

Ag_2Se 분말을 증래법과 달리 제조하여 감응도와 재현성이 우수한 Ag_2Se 전극을 만들었다. Ag_2Se pellet은 질소분위기에서 $200^\circ C$ 에서 $500^\circ C$ 까지 sintering하여 ceramic형의 막을 만들었다. Ag^+ 의 감응도는 $10^{-6} M$ 까지 측정하였고 $500^\circ C$ 로 sintering한 막이 가장 우수하였으며 감응곡선은 Nernstian slope에 잘 일치하였다.

시료용액 측정시에는 전극을 일주야 이상 담가 두으로써 감응시간이 빠르고 정확하였으며 교반하는 경우가 우수한 감응을 보여주었다. 막표면이 오염되었을 경우에는 NO. 1500 이상의 고운 sand paper나 flannel포로 닦아줌으로써 일정한 전위를 유지할수 있었다. 본 전극을 사용하여 시료용액을 측정하는 pH는 4.0~6.0이 최적 pH이었으며 Ag^+ 농도에 대한 양이온의 방해농도는 Hg^{2+} 이 $\frac{1}{5000}$ 배, Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} 이 1000배 이상이었고, 음이온의 방해도는 $S^{2-} > CN^- > SCN^- > I^- > Br^- > Cl^-$ 이다. 방해이온에 대한 영향은 은염의 용해도적과 complex의 formation constant와 큰 관계가 있었으며 halide 시료의 전위차적정이 가능하였다.

인 용 문 헌

1. T. M. Hseu and G. A. Rechnitz, *Anal. Chem.*, **40**, 1054 (1968).
2. T. S. Light and J. S. Swatz, *Anal. Lett.*, **1**, 825 (1968).
3. E. Pungor, E. Schmidt and K. Toth., Proc. Symp. on Electrochemical Sensors, Oct. 1968, Veszprem, Hungary, P. 121; *Anal. Chim. Acta.*, **61**, 169 (1972).
4. R. Bock and H. J. Puff, *Z. Anal. Chem.*, **240**, 381 (1968).
5. D. A. Katz and A. K. Mukherji, *Microchem. J.*, **13**, 604 (1968).
6. M. Mascini and A. Libert, *Anal. Chim. Acta.*, **51**, 231 (1970).
7. R. Naumann and C. H. Weber, *Z. Anal. Chem.*, **253**, 111 (1971).
8. G. A. Rechnitz, *Anal. Chem.*, **1**, 111 (1969).
9. M. Yamazato, et al., *DENKI KAGAKU*, **41**, No. 10 (1973).
10. Tong-Ming, Hseu and G. A. Rechnitz, *Anal. Chem.*, **40**, 1054~60 (1968).
11. D. C. Muler, P. W. West and R. H. Muler, *Anal. Chem.*, **41**, 2038~40 (1969).
12. J. Vesely et al., *Anal. Chim. Acta.*, **62**, 1~13 (1972).
13. Torbjorn Anfält and Daniel Gagner, *Anal. Chim. Acta.*, **55**, 477~481 (1971).

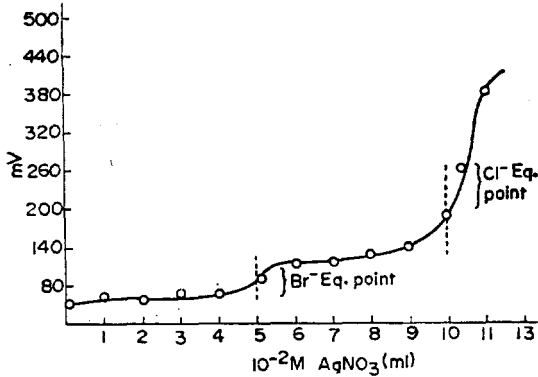


Fig. 21. Titration curve of the mixed solution of $10^{-2} M$ KCl and $10^{-2} M$ KBr with $10^{-2} M$ $AgNO_3$ using the Ag_2Se electrode at pH 6.5.

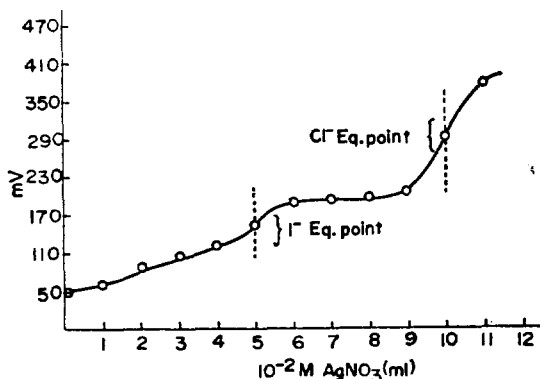


Fig. 22. Titration curve of the mixed solution of $10^{-2} M$ KCl and $10^{-2} M$ KI with $10^{-2} M$ $AgNO_3$ using the Ag_2Se electrode at pH 6.5.

14. H. Hirata and K. Higashiyama, "Talanta, Vol. 19, P. 391~398." Pergamon Press. Printed in Northern Ireland, 1972.
15. K. Higashiyama, *et al.*, *Ger. Offen.*, 2, 210, 532.
16. J. J. Berzelius, *Acad. Handl. Stockholm*, 39, 13 (1818).
17. J. Margottet, *Compt. Rend.*, 84, 1293(1877).
18. J. B. Senderens, *ibid.*, 104, 175 (1887).
19. J. Kielland, *J. Amer. Chem. Soc.*, 59, 1675 (1937).
20. A. Ringbom, "Solubilities of Sulfides; 1953, Report referred in: L. G. Silen and A. E. Martel, Stability constants of metal ion complexes" The Chemical Society, London, 1964.
21. W. M. Latimer, "Oxidation Potentials" 2nd Ed., Prentice-Hall, New York, 1952.
22. A. M. Azzam and I. A. W. Shim, *Z. Anorg. Chem.*, 321, 284 (1963).
23. W. E. Bazzelle, *Anal. Chim. Acta*, 54, 29~39 (1971).