

요오드화은막전극(AgI/PVC·THF)에 관한 연구(제 2 보). 할로겐화 이온혼합물의 전위차법 적정오차에 관한 연구

朴基采* · 權英順†

성심여자대학 화학과

(1981. 2. 7 접수)

A Study on the Silver Iodide Membrane Electrode(AgI/PVC·THF) (II). Potentiometric Titration Error of Halide Mixture

Kee-Chae Park* and Young-Soon Kwon†

Department of Chemistry, Songsim College, Bucheon 150-71, Korea

(Received Feb. 7, 1981)

요 약 : AgI/PVC·THF 막전극은 단일 할로젠화이온과 할로젠화이온 혼합물을 질산은표준용액으로 전위차법적정할 때 지시전극으로 사용될 수 있다. 그러나 할로젠화이온혼합물을 단계적정할 때 오차가 매우 큼을 알 수 있었다. 그러나 적정용액에 NaNO_3 나 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 같은 응집제를 가하면 오차가 매우 감소한다. 또한 젤라틴과 거름종이의 효과 그리고 온도의 영향도 조사하였다.

ABSTRACT. The AgI/PV·THF membrane electrode could be used as an indicator electrode in the potentiometric titration of single halide and mixture halide solutions with the standard solution of silver nitrate. The errors in the stepwise titrations of mixture halide solutions were considerably large, but by addition of flocculating agent, such as NaNO_3 or $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, in the sample solution, the errors were greatly reduced. Also, the effects of gelatin, filter paper and temperature on the titration errors were examined.

서 론

이온선택성전극³은 여러가지 용도에 유용하게 이용되고 있다. 유리전극을 이용하여 수소이온 활동도를 측정하듯이 각종 이온선택성전극으로 용액중에 있는 각종이온의 활동도를 측정할 수 있다. 이 방법은 화학실험실에서는 물론이고 생물화학, 의약품 및 공해연구에 널리 이용되고 있다. 화학분석에서는 이들 전극을 지시전극으로 사용하여 각종 전위차법적정¹의 종말점을 구하고 있다. 이 전위차법적정곡선을 이용하여 화학반응의 평형상수를 구할 수 있고 착화물 생성에서는 착화물의 안정도상수²를 구할 수 있다.

본 연구에 있어서는 전보¹¹에서 만든 막전극을 할로젠화이온혼합물의 전위차법적정에 지시전

극으로 사용하고저 하였다. Kolthoff^{4,6}등은 할로젠화은은 콜로이드 침전이므로 공침현상에 의하여 용해도가 더 큰 할로젠화은이 용해도가 작은 할로젠화은에 끼어들어 간다고 보고 있다. 그러므로 할로젠화이온혼합물을 은이온으로 전위차법적정할 때 일반적으로 공침에 의하여 종말점에 이동을 가져온다.

본 실험에서는 요오드화은 막전극을 지시전극으로 사용하여 할로젠화이온혼합물을 전위차법적정할 때 어느정도 오차가 생기는지 그리고 이 오차를 감소시키기 위하여 몇가지 방법을 시도하여 앞으로 요오드화은 막전극이 보편적으로 사용될 때를 위한 지침을 마련하고자 하였다.

*Department of Chemistry, Korea University,
Seoul. 132, Korea

2. 실험

2.1 시약

질산나트륨, 염화나트륨은 WAKO 1급시약을, 요오드화나트륨, 브롬화나트륨은 KANTO E.P를, 질산은은 Merck G.R을 사용하였다. PVC 가루는 한국 플라스틱계물을 Tetrahydrofuran 은 Baker A.R을 사용하였다.

2.2 전극제조

막준비. 합성하여 말린 요오드화은을 곱게 가루로 만들어 1.0g을 취하고 여기에 PVC 0.2g을 5ml THF에 녹인 용액을 한 방울씩 넣어가며 마노닥사발로 곱게 분말로 만든다. 이 분말 0.2g을 취하여 I.R pellet presser로 약 10 ton/cm²의 압력을 가하여 지름 1.24 cm 두께 0.03 cm의 pellet을 만든다. (AgI/PVC·THF로 표시함) 또 순수한 요오드화은 분말 0.2g을 취하여 막을 만들고 (AgI로 표시함), 요오드화은에 PVC 가루를 5:1로 섞어 0.2g을 취하여 막을 만들었다 (AgI/PVC로 표시함)

막전극의 제조. 길이 9cm 지름이 1.5cm이며 밑면이 수평인 시험관에 지름이 0.8cm 되게 구멍이 뚫린 곳에 에폭시 접착제(상품명: 5 minute R epoxy, Devcon, U.S.A)로 막을 부착시킨다. 완전히 굳게 방치한 후 여기에 기준용액으로 10⁻²M NaCl 용액을 넣고 Ag-AgCl 전극을 꽂아 지시전극으로 사용한다.

측정. 전위차는 7553-5 Type K-3 Universal Potentiometer를 사용하여 측정하고 갈바노미터는 Yokogawa Electric Works의 Type 2707를, 표준전지는 The Epply Laboratory, Inc. (New Port, R. I., U.S.A) 제품을, pH meter는 Radio-Meter 29(DENMARK)를 사용하였다. 기준전극은 본 실험실에서 제조한 포화칼로멜전극

을 사용하고 시료용액과 기준전극은 질산나트륨으로 포화시킨 염다리틀 이용하여 연결시켰다.

전극계는 다음과 같이 쓸 수 있다. Hg/Hg₂Cl₂, Cl⁻//test solution/AgI membrane/10⁻²M NaCl/AgCl-Ag 전위차를 측정하는데는 자석젓게를 이용하여 일정속도로 저으면서 안정된 전위를 0.1 mV 까지 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 할로젠화이온 용액의 농도결정과

용해적상수의 결정. 할로젠화이온용액의 농도를 결정하는 방법은 흔히 사용하는 Mohr 법, Fajans 법 Volhard 법이 있다. 그런데 이 방법들은 할로젠화은 침전의 자체흡착문제 뿐 아니라 지시약에 의한 방법이므로 다소의 오차가 더 부가된다. 그리하여 본 실험에서는 전위차법적정으로 농도를 결정하였다. 할로젠화은 침전은 콜로이드침전이므로 표면적이 매우 크다. 그러므로 당량점 이전에 있어서는 할로젠화이온을 또는 당량점 후에 있어서는 은이온을 흡착한다. 1936년 Kolthoff 등이 실험한 바에 의하면 요오드화은 침전은 0.08~0.1% 정도의 요오드화이온을 흡착한다고 보고하고 있다. 또한 10⁻⁵M보다 더 진한 I⁻ 용액을 은이온 용액으로 적정할 때 0.2% 정도의 오차가 생긴다고 보고하고 있다. 일반적으로 흡착은 용액의 상태 즉 농도, 온도 그리고 탄 염의 존재여부에 따라 달라진다. 그러나 단일 할로젠화이온을 은이온으로 전위차법적정할 때 흡착에 의한 당량점 오차는 그 염 자체 이온에 의한 흡착이므로 용해도가 더 큰 다른 할로젠화이온의 공침에 비교하면 무시할 정도로 작다. Table 1은 각 할로젠화이온을 은이온용액으로 적정할 때 종말점 이동에 미치는 질산나트륨의

Table 1. Determination of halide concentration by potentiometric titration with 0.1021 M silver nitrate solution

Halides	Added ml of halide solution	Required ml of silver nitrate at different NaNO ₃ solution			Halide concentration (M)
		0 M	10 ⁻³ M	10 ⁻¹ M	
I ⁻	2.0	1.847	1.847	1.845	0.09429 ± 0.0001
Br ⁻	2.0	1.865	1.865	1.870	0.09521 ± 0.0002
Cl ⁻	2.0	1.856	1.856	1.854	0.09475 ± 0.0001

Table 2. Determination of solubility product of silver halide at $\mu=0.1$ and 29.5°C . ($E_{MV}=560.8+56.3 \log [\text{Ag}^+]$)

Halides	Equivalence potential (mV)	p[Ag ⁺]	p [*] Ag ⁺	K _{sp}	Other method
AgI	119.4	7.84	7.96	15.92	15.70 ¹⁰ 16.08
AgBr	226.0	5.94	6.06	12.12	12.09 ¹⁰ 12.30
AgCl	294.2	4.74	4.86	9.72	9.75

효과를 보았다. Kohlhoff⁵ 등이 실험한 바와 같이 단일 할로젠화이온의 적정에는 염을 가해도 큰 변화가 없다. 즉 흡착된 양이 적으므로 염을 넣어 표면적을 감소시켜도 탈착되는 양은 실험오차내에 들어가게 된다. 그러므로 할로젠화이온 농도는 은이온용액으로 전위차법적정하여 상대오차 $\pm 0.2\%$ 이내에서 결정할 수 있다. 이온강도 0.1에서 은이온의 농도-전위관계식¹¹ $E_{MV}=560.8+56.3 \log [\text{Ag}^+]$ 와 할로젠화이온을 은이온으로 적정한 적정곡선의 종말점에서의 전극전위를 이용하여 각 할로젠화은의 용해적상수를 구할 수 있다. Table 2에서 보는 바와 같이 이 값은 Chao와 Cheng¹²이 Orion Medel 94-16 Ag₂S 전극을 이용하여 결정한 용해적과 잘 일치하며 또한 다른 문헌치와도 좋은 일치를 보여준다.

3.2 할로젠화이온 혼합물의 전위차법 적정오차

혼합물을 한가지 적가액으로 단계적 적정할 때 이론적으로 제 1 종말점은 당량점에 도달하기 전에 나타남으로 염의 적정오차를 낸다. 요오드화이온과 브롬화이온의 혼합물을 은이온용액으로 적정하는 경우를 보면 각 이온농도가 $10^{-2} M$ 이고 적정용액 부피가 100 ml 이면 제 1 종말점에서 0.025%의 I⁻가 적정되지 않고 남아 있는 상태에서 AgBr이 침전되기 시작한다. 오차의 정도는 두 난용성염의 용해적과 두 이온농도에 따라 다르게 된다. 그러나 실제 적정에서는 공침에 의하여 제 1 종말점에서 양의 오차를 낸다. Fig. 1에서 0으로 표시한 곡선이 I⁻와 Br⁻의 혼합용액을 Ag⁺ 용액으로 적정한 곡선으로 제 1 종말점이 7.5% 정도 늦게 나타나고 제 2 종말점은 약간 이르러 나타난다. I⁻와 Cl⁻의 혼합물의 경우는 ●로 표시한 곡선으로 종말점에서 오차가 매우 적으며 Br⁻과 Cl⁻의 혼합물인 경우는 15% 정도

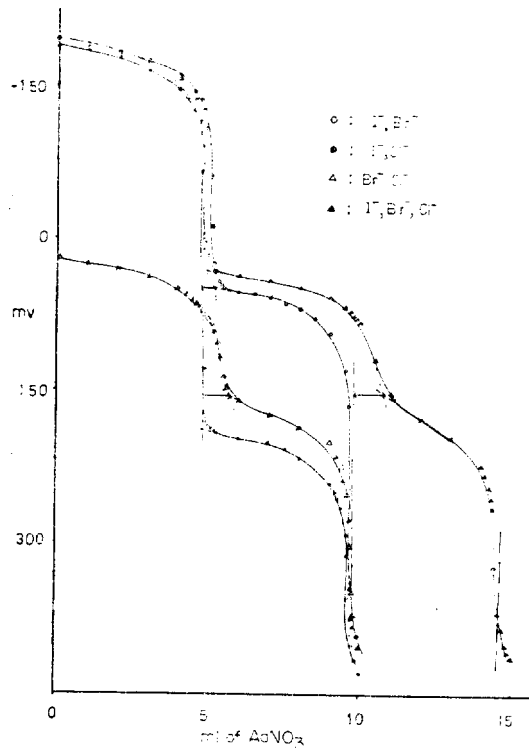


Fig. 1. Potentiometric titration curves of halide mixture.

제 1 종말점이 늦게 나타남을 알 수 있다. 세이온의 혼합물인 경우는 ▲로 나타냈는데 제 1 종말점은 큰 차이가 나지 않으나 제 2 종말점은 20% 정도의 큰 오차를 낸다. 이것을 Table 3에 나타냈는데 두 이온 혼합물인 경우 Br⁻과 Cl⁻의 혼합물인 경우가 제 1 종말점 이동이 가장 크고 다음이 I⁻와 Br⁻ 혼합물, 그리고 가장 오차가 작은 것은 I⁻와 Cl⁻의 혼합물인 경우이다. 그러므로 용해도차이가 크면 오차가 작고 용해도차이가 작은 Br⁻과 Cl⁻의 혼합물인 경우 흡착, 혼성결정(mixed crystal)에 의한 오차가 큼을 알

Table 3. The error of the potentiometric titration of the mixture halide solution with silver nitrate by using silver iodide membrane electrode. Molar concentration of silver nitrate is 0.1021M.

Halides		mole $\times 10^4$		Error (%)	mole $\times 10^4$		Error (%)
		Added	Recovered		Added	Recovered	
I ⁻	I ⁻ , Br ⁻	9.094	9.832	-0.74	3.790	3.723	-1.77
	I ⁻	4.921	5.289	7.48	1.886	2.019	7.05
Br ⁻	Br ⁻	4.983	4.543	-8.83	1.904	1.704	-10.50
	I ⁻ , Cl ⁻	9.939	9.832	-1.03	3.781	3.740	-1.08
I ⁻	I ⁻	4.921	4.962	0.83	1.886	1.906	1.06
	Cl ⁻	5.013	4.870	-2.85	1.895	1.834	-3.22
Br ⁻	Br ⁻ , Cl ⁻	9.996	9.914	0.82	3.799	3.718	-2.13
	Br ⁻	4.983	5.718	4.75	1.904	2.142	12.50
Cl ⁻	Cl ⁻	5.013	4.196	-16.30	1.895	1.576	-16.83
	I ⁻ , Br ⁻ , Cl ⁻	14.917	14.733	-1.23	5.685	5.556	-2.27
I ⁻	I ⁻ , Br ⁻	9.904	10.976	10.82	3.790	4.140	9.23
Br ⁻	I ⁻	4.921	5.003	1.67	1.886	1.936	2.65
Cl ⁻	Br ⁻	4.983	6.973	19.87	1.904	2.204	15.76
	Cl ⁻	5.013	3.757	-25.05	1.895	1.416	-25.28

수 있다. 농도를 같은 비율로 감소시켜 적정한 오차도 비슷함을 알 수 있다.

3.3 I⁻와 Br⁻ 혼합물의 전위차법적정

Table 3에서 보는 바와 같이 할로젠화이온 혼합물을 단계적정할 때 많은 오차가 생긴다. 이 오차를 감소시키기 위하여 몇가지 방법을 시도하였는데 먼저 I⁻와 Br⁻ 혼합물인 경우에 대하여 실험하였다.

응집제의 첨가. 적정도중 침전은 콜로이드입자로서 용액에 녹아 있어야 할 할로젠화이온에 의한 공침때문에 큰 오차가 생긴다. 공침은 주로 혼성결정, 표면흡착, 내포현상으로 분류할 수 있다. 그러므로 두 물질의 용해도 차이가 적고 표면적이 크거나 침전이 급격히 이루어지면 오차가 커질 것이다. 흡착에 의한 오차는 침전의 표면적을 감소시키면 줄일 수 있다. 문헌⁹에 음으로 하전된 AgI 침전을 응집제 할 수 있는 최소의 염의 양인 응집가(flocculating value)는 가하는염이 NaNO₃인 경우 140으로 0.14 M에 해당한다. 그리고 2가 양이온의 질산염 즉 Ba(NO₃)₂인 경우는 2.26이다. 그러므로 응집제의 양전하가 클 수록 적은 양을 가해도 잘 응집되

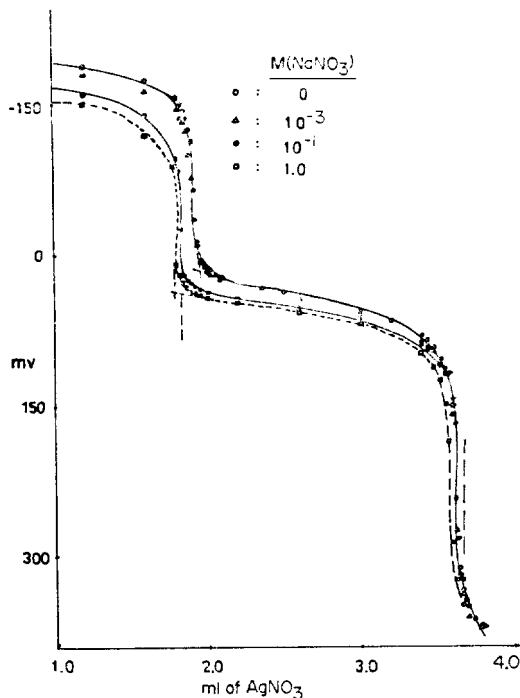


Fig. 2. Potentiometric titration curves of iodide and bromide mixture in various sodium nitrate concentrations.

Table 4. The effect of sodium nitrate on the potentiometric titration of iodide and bromide mixture with silver nitrate (initial volume=100ml). Molar concentration of silver nitrate was 0.1030 M.

mole × 10 ⁴		Halides			
		I ⁻ , Br ⁻			Cl ⁻
		I ⁻ , Br ⁻	Br ⁻		
Added		3.790	1.886	1.904	
Recovered	NaNO ₃ molar conc.	0 error (%)	3.723 -1.77	2.019 7.05	1.704 -10.50
		10 ⁻² error (%)	3.723 -1.77	1.998 5.94	1.725 -9.04
		10 ⁻¹ error (%)	3.740 -1.32	1.892 0.32	1.848 -2.94
		0.15 error (%)	3.740 -1.32	1.892 0.32	1.848 -2.94
		0.5 error (%)	3.740 -1.32	1.892 0.32	1.848 -2.94
		1.0 error (%)	3.698 -2.43	1.875 -0.58	1.823 -4.25
		Ba(NO ₃) ₂ Molar conc.	10 ⁻³ error (%)	3.750 -1.06	1.897 0.59
		10 ⁻² error (%)	3.756 -0.90	1.897 0.59	1.859 -2.36
	HNO ₃	0.05M error (%)	3.753 -0.98	1.916 1.59	1.837 -3.52

Table 5. The effect of gelatin on the potentiometric titration of iodide and bromide mixture with silver nitrate (initial volume=100 ml). Molar concentration of silver nitrate was 0.1030 M.

mole × 10 ⁴		Halides			
		I ⁻ , Br ⁻			Br ⁻
		I ⁻ , Br ⁻	I ⁻		
Added		3.790	1.886	1.904	
Recovered	Gelatin (g)	0 error (%)	3.723 -1.77	2.019 7.05	1.704 -10.50
		0.6 error (%)	3.801 0.29	2.019 7.05	1.782 -6.41
		0.3 error (%)	3.775 -0.40	1.965 4.20	1.810 -4.94
		0.003 error (%)	3.703 -2.30	1.934 2.55	1.769 -7.09
		0.0015 error (%)	3.694 -2.53	1.934 2.55	1.760 -7.56
		Filter paper paste error (%)	3.760 -0.79	1.905 1.01	1.855 -2.57

다. Fig. 2는 붕침제로서 NaNO₃의 농도를 변 화시키면서 종말점의 이동을 실험한 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 0.1 M 되게 NaNO₃를

가한 용액에서 실험한 제 1 종말점이 당량점에 가까워짐을 볼 수 있고 1 M인 경우에는 붕침제가 과량 들어감으로써 내포현상이 일어나 음의

오차를 낸다. 그러나 제 2종말점은 문침제를 넣지 않았을 때와 마찬가지로 이르게 나타난다. 그러므로 Table 4에 기록한 바와 같이 NaNO_3 농도를 0.1 M부터 0.5 M 사이로 조정하여 Br^- 존재하에서 I^- 를 0.3% 오차내에서 적정할 수 있다. 그리고 질산을 0.05 M 되게 가해 실험한 것도 오차를 감소시킬 수 있으나 적정도중 전위가 불안정하다. 또한 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 를 가하여 실험한 결과는 NaNO_3 농도보다 1/100정도 묽은 10^{-3} M 용액에서도 제 1종말점이 당량점에 가까워 짐을 알 수 있었다.

젤라틴 및 거름종이의 효과. 젤라틴은 매우 소량 가하면 문침제로서 작용하고 과량 가하면 콜로이드를 보호하는 역할을 한다. 그러므로 젤라틴을 소량 가하여 표면적을 감소시키면 흡착을 줄일 수 있고 또한 과량 가하면 콜로이드를 보호하는 역할을 하는데 이때 콜로이드 입자 주위에 젤라틴의 긴 소수기가 완전히 둘러싸기 때문에 할로젠화이온이 흡착하기가 어려워 흡착에 의한 오차를 감소시킬 수 있을 것이다 Table 5는 적정액에 가하는 젤라틴의 양을 변화시키면서 적정했을 때 오차의 변화를 기록하였다. 100 ml의 적정액에 0.6 g과 0.3 g을 가하여 적정하면 젤라틴은 보호역할을 하여 적정이 다 끝나도 침전이 붕치지 않는다. 0.003 g 이하의 젤라틴을 가할 때는 제 2종말점 근처에서 침전이 문침을 볼 수 있다. 이때 형성된 침전은 염을 가하여 문침 침전과는 달리 입자가 아주 세밀한 부드러운 침전이다. 두 경우에 적정오차를 보면 0.6 g 가한 경우에는 전체양의 손실은 없으나 I^- 의 양에 7% 정도의 양의 오차를 낸다. 0.3 g인 경우 제 1종말점에 약간 이동을 볼 수 있으나 만족한 결과는 얻을 수 없었다. 젤라틴의 양을 감소시켜 0.003 g을 가하면 전체양에 2.3%의 음의 오차를 내고 제 1종말점의 이동을 볼 수 있다. 그러나 염을 가해 실험한 결과보다는 오차가 더 크다. 그러므로 염이나 젤라틴이 문침제로 작용하면 표면적이 감소되어 다른 할로젠화이온에 의한 흡착을 줄일 수는 있지만 내포현상에 의하여 전체양에 손실을 가져옴을 알 수 있다. Fig. 3은 증류수 100 ml에 거름종이 한장을 풀어 pa-

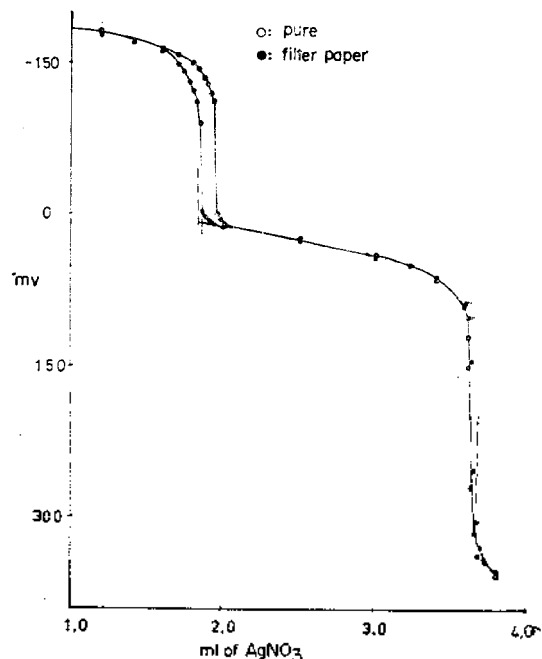


Fig. 3. Potentiometric titration curves of iodide and bromide mixture in filter paper paste.

ste로 만들고 I^- 와 Br^- 용액을 가하여 질산으로 적정한 곡선이다. 거름종이를 넣지 않고 적정한 곡선과 비교해 볼 때 제 1종말점에서의 오차가 7%에서 1%로 감소하고 또한 전체양에도 오차가 감소했음을 볼 수 있다. 이 현상은 paste내에서 할로젠화이온이 침전에 흡착 또는 내포될 기회가 줄어들기 때문인 것 같다.

온도의 영향. 온도를 올려서 적정하면 침전과 용액사이의 평형이 활발히 진행되어 빨리 안정한 전위에 도달하여 그리고 계결정과정도 촉진되어 내포되거나 흡착된 이온이 용액으로 나오게 되어 오차가 감소되리라 예상된다. 적정용기를 가열망태기에 넣고 용액에 온도계를 꽂아 원하는 온도에 도달하면 변압기의 위치를 고정하여 적정하는 동안에 온도가 $\pm 2^\circ\text{C}$ 이내에서 일치하도록 조정하였다. Fig. 4에서 보면 온도를 올릴수록 제 1종말점이 당량점에 가까이 감을 알 수 있다. Table 6에서 보는 바와 같이 67°C 까지 올렸을 때 제 1종말점이 당량점에 제일 가까우나 이 온도에서 적정액을 가할 때 압

Table 6. The effect of temperature on the potentiometric titration of iodide and bromide mixture with silver nitrate. Molar concentration of silver nitrate is 0.1021 M.

ml of AgNO ₃		Halide		
		I ⁻ , Br ⁻		
		I ⁻ , Br ⁻	I	Br ⁻
Theoretically required		3.720	1.850	1.870
Experimentally added	11~13°C Error(%)	3.726 0.11	2.000 8.11	1.716 -8.24
	48~49°C Error(%)	3.720 0.00	1.92 3.78	1.800 -3.74
	67~68°C Error(%)	3.656 -1.72	1.88 1.62	1.776 -5.03

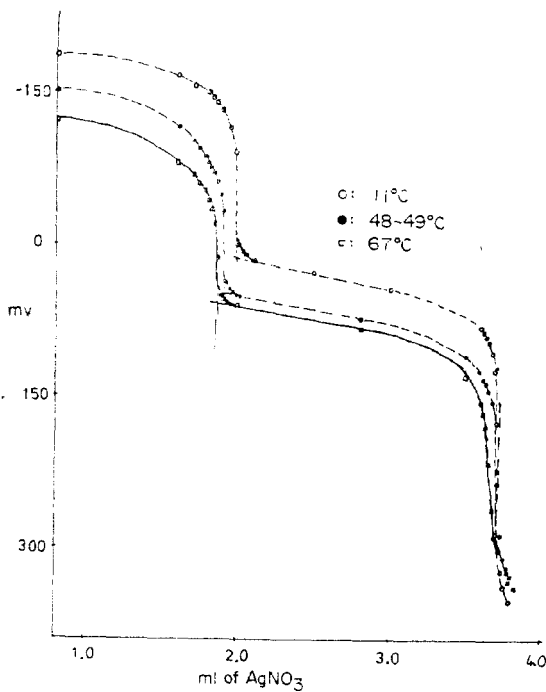


Fig. 4. Potentiometric titration curves of iodide and bromide mixture by elevating temperature.

자들이 기벽으로 올라와 전체양에 음의 오차가 커진다. 그러나 전체적으로 온도를 올리면 익힘의 효과에 의하여 오차가 감소함을 알 수 있다.

3.4 I⁻와 Cl⁻ 혼합물의 전위차법적정.

Cl⁻ 존재하에서 I⁻를 적정할 때 Table 3에서

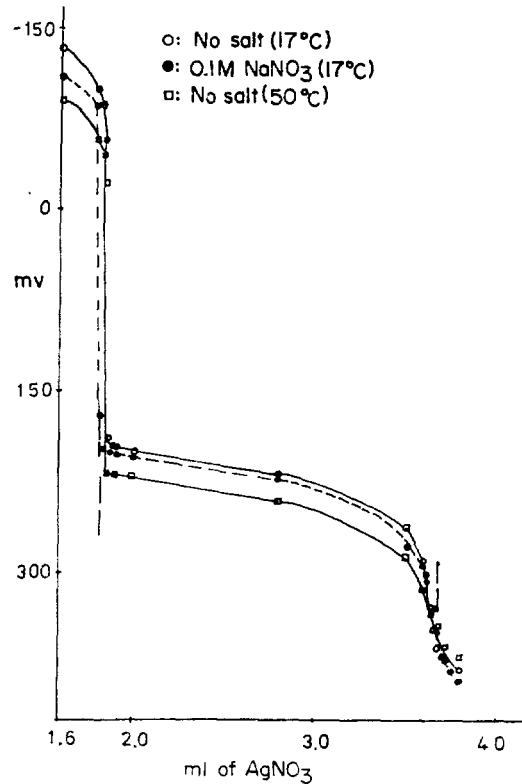


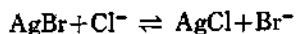
Fig. 5. Potentiometric titration curves of iodide and chloride mixture by elevating temperature and adding sodium nitrate.

보면 순수한 용액에서 1% 정도의 오차범위내에서 I⁻를 정량할 수 있었다. Fig. 5에서 보던 10⁻¹ M NaNO₃ 용액에서 제 1 종말점이 당량점보다

약간 전인 1.82 mV 임을 알 수 있다. Br^- 과는 달리 I^- 와 Cl^- 은 질산염으로 적정할 때 맑은 점법으로 정량할 수 있을 만큼 당량점에서 잘 뭉친다. 그러므로 $10^{-1} M \text{NaNO}_3$ 용액에서 I^- 와 Cl^- 혼합물을 적정할 때 당량점 전부터 뭉치기 시작하여 0.6% 정도의 음의 오차를 낸다. \square 으로 표시한 것은 용액온도를 50°C 로 올려서 제 1 종 말점이 17°C 에서와 마찬가지로 온도의 효과가 나타나지 않는다.

3.5 Br^- 과 Cl^- 혼합물의 전위차법적정

AgBr 과 AgCl 은 혼성결정(mixed crystal)을 가장 잘 만든다. 혼성결정이란 용액상태로 보아서 용액에 녹아 있어야 할 이온이 비슷한 이온크기, 같은 전하때문에 고체에 있는 이온과 치환되어 생기는 것이다.



$$D = \frac{[\text{Cl}^-]_{\text{solid}} [\text{Br}^-]_{\text{solution}}}{[\text{Br}^-]_{\text{solid}} [\text{Cl}^-]_{\text{solution}}}$$

D 는 분배계수로 온도가 올라갈 수록 증가한다. 그러므로 온도가 올라갈 수록 혼성결정속의 AgCl 의 양이 증가한다. 염이 존재하는 상태에서의

분배계수는 λ 로 표시한다. Kolthoff¹⁰ 등이 실험한 바에 의하면 Br^- 과 Cl^- 의 혼합물에 질산염을 Br^- 의 당량만큼 가했을 때 AgBr 침전에 AgCl 이 4.81% 끼어 들어갔고 Al^{3+} 이 존재할 때는 2.18%였다. 그러나 이 값은 침전속도가 느릴 수록 온도가 높을 수록 커진다. Fig. 6은 Br^- 과 Cl^- 혼합물을 몇가지 상태에서 실험한 것이다.

17°C 에서 염의 존재하지 않는 순수한 혼합물을 적정할 때는 Br^- 의 양에 12.5%의 정도의 오차를 낸다. 이 값은 D 의 값을 사용하여 계산한 값 4.80%와 Kolthoff 가 실험한 4.81%보다 훨씬 큰 값이다. 또한 $0.1 M \text{NaNO}_3$ 존재하에서는 λ 로 계산한 1.13% 보다 약간 큰 1.68%의 오차가 생긴다. NaNO_3 의 양을 $0.5 M$ 로 하면 0.42%까지 오차를 줄일 수 있다. 온도를 올렸을 때 Kolthoff¹⁰ 가 예상한 것같이 오차가 증가하지 않고 본 실험에서는 12.5%에서 7.09%로 감소하였다. 그러므로 이 조건하에서 혼성결정의에도 흡착, 내포되었던 오차가 감소하는 것이 아닌가 한다. I^- 와 Br^- 혼합물인 경우 약간의 오차를 감소시킬 수 있었던 젤라틴을 0.003 g 가하여 실

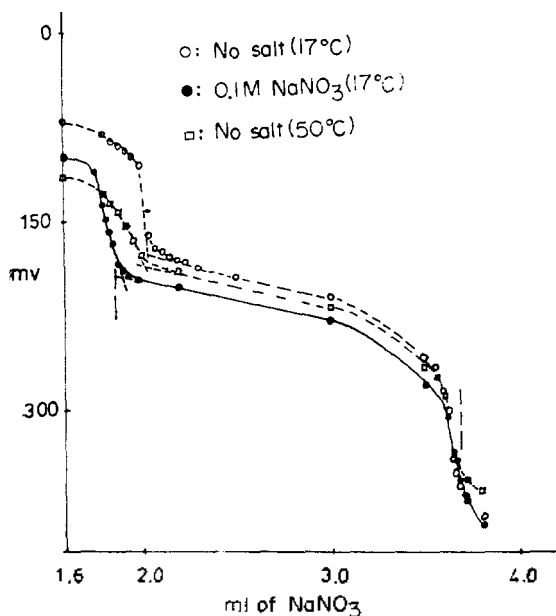


Fig. 6. Potentiometric titration curves of bromide and chloride mixture by elevating temperature and adding sodium nitrate.

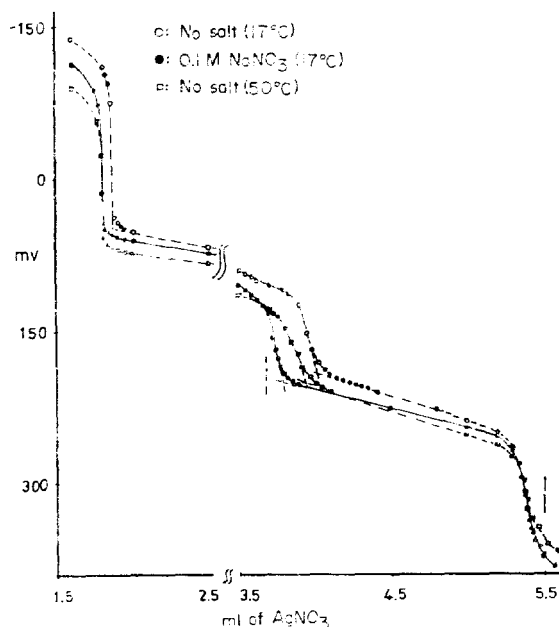


Fig. 7. Potentiometric titration curves of three halide mixture by elevating temperature and adding sodium nitrate

Table 7. The Error in potentiometric titration of halidemixture with silver nitrate in various condition by using silver iodide membrane electrode.

Halides		Error (%)			
		Pure solution		0.1 M NaNO ₃ (12~17 °C)	gelatin 0.03 g (12~17 °C)
		12~17 °C	50 °C		
I ⁻ Br ⁻	I, Br	-1.77	0.00	-0.32	-2.30
	I ⁻	7.05	3.78	0.32	2.55
	Br ⁻	-10.50	-3.74	-2.94	-7.09
I ⁻ Cl ⁻	I ⁻ , Cl ⁻	-1.08	-0.87	-0.53	
	I ⁻	1.06	1.06	-0.58	
	Cl ⁻	-3.22	-2.80	-0.47	
Br ⁻ Cl ⁻	Br ⁻ , Cl ⁻	-2.13	-1.42	-1.24	-1.42
	Br ⁻	12.50	7.09	1.68(0.42)*	12.50
	Cl ⁻	-16.83	-9.97	-4.17	-15.41
I ⁻ Br ⁻ Cl ⁻	I ⁻ , Br ⁻ , Cl ⁻	-2.27	-2.13	-2.22	
	I ⁻ , Br ⁻	9.23	7.10	3.83	
	I ⁻	2.65	-0.58	-0.58	
	Br ⁻	15.76	14.71	8.19	
	Cl ⁻	-25.28	-22.69	-14.30	

*Error in 0.5 M NaNO₃ solution

험한 것은 Table 7에서 보는 바와 같이 효과가 없었다.

3.6 세 할로젠화이온 혼합물의 전위차법적정

세 할로젠화이온 혼합물의 적정곡선은 Fig. 7에 나타내었다. 제 1종말점은 0.1 M NaNO₃ 용액과 50 °C에서 실험한 경우 당량점과 잘 일치하나 제 2종말점과 제 3종말점은 당량점에서 벗어남을 알 수 있다. 그러므로 Br⁻과 Cl⁻의 존재하에서 I⁻는 정량할 수 있으나 Br⁻과 Cl⁻을 정확히 정량하기는 힘들다. 각 경우에 대한 오차를 Table 7에 기록하였다.

위와 같은 실험의 결과 할로젠화이온혼합물의 전위차법적정에는 많은 오차가 생긴다. 이 오차는 염이나 젤라틴을 가하거나 또는 온도를 올려서 실험하여 많이 줄일 수 있다. 즉 할로젠화이온혼합물중 은이온과 상대적으로 용해적이 더 작은 염을 생성하는 할로젠화이온은 거의 정량적으로 정량할 수 있다. 그러나 용해적이 더 큰 염을 생성하는 할로젠화이온의 정량은 아직도 많은 오차가 생김을 알 수 있었다.

결 론

AgI/PVC·THF 전극을 할도젠화이온 혼합물의 전위차법적정에 응용한 결과 순수한 할로젠화이온 혼합물의 단계적정에는 오차가 많이 생기나 0.1 M부터 0.5 M 사이로 NaNO₃ 농도를 조절하여 적정한 결과 오차가 많이 감소함을 알았다. 그리고 은이온과 용해도가 적은 화합물을 만드는 할로젠화이온일수록 오차는 더 적어짐을 알 수 있었다. 이외에도 미량의 젤라틴을 가하거나 거름종이 paste 내에서 실험할 때 그리고 온도를 올려서 적정할 때 오차가 감소함을 알았다.

인 용 문 헌

1. M. J. Smith and S. E. Manaham, *Anal. Chem.*, 45, 836 (1973).
2. H. Wada and Q. Fernando, *Anal. Chem.*, 48(2), 267 (1976).
3. R. P. Buck, *Anal. Chem.*, 48(5), 23R (1976).
4. I. M. Kolthoff and J. J. Lingane, *Amer. Chem.*

- Soc.*, 58, 1524 (1936)
5. *ibid.*, 58, 2457 (1936)
6. I. M. Kolthoff and R. C. Bowers, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1503 (1954).
7. A. Hulanicki and M. Trojanowicz, *Talanta*, 16, 225 (1969).
8. I. M. Kolthoff and P. J. Elving, "Treatise of Analytical Chemistry, Part., Theory and Practice", The Interscience Encyclopedia, Inc., New York, p. 766~781, 1959.
9. K. J. Mysels, "Introduction to Colloid Chemistry", Chap. 17, Interscience Publishers, Inc., New York, 1959.
10. I. M. Kolthoff and E. B. Sandell, "Quantitative Chemical Analysis" 4th Ed., P. 234, Macmillan, 1971.
11. 성심논문집, 제10집, 355 (1979).
12. E. E. Chao and K. L. Cheng, *Anal. Chem.*, 48, 267 (1976).