

## 막결정의 속성에 의한 $Ag_2S/CuS$ 구리이온 선택전극의 검출한계 향상

蔡命俊<sup>1</sup> · 洪泰基

한양대학교 이과대학 화학과

(1982. 7. 27 접수)

## Enhancement of $Ag_2S/CuS$ -based Copper Ion Selective Electrode Detection Limit by Aging of the Membrane Crystal

Myungzoon Czae<sup>†</sup> and Taekee Hong

Department of Chemistry, Hanyang University, Seoul 133, Korea

(Received July 27, 1982)

오늘날 이온선택전극(ISE)은 그 유용성이 뛰어나 pH 용 유리 전극 못지않게 일반화되는 경향이 있다<sup>1</sup>. 그중에서도 구리(II)이온 용 전극이 비교적 널리 쓰인다<sup>2</sup>. 그러나, 아직 ISE의 제조 기법이 대체로 novel 한채이어서 상품화된 전극이 널리 보급 되기에는 너무 비싼감이 없지 않다<sup>3</sup>. (국내에서는 전극 한개에 60만원 정도).

측정되는 화학계의 조건, 예비절차가 비교적 까다롭다는 측정상의 불편한점 말고도, 전극의 감응성, 선택성, 감응전위의 안정성, 감응시간, 반복사용 가능성 여부(renewability), 기계적 견고성, 그리고 보관사항따위의 전극자체의 성질<sup>4</sup> 외에 또한 분석범위(analytical range)가 유리전극(pH 1~14)에 비해 좁다는 점 즉 검출한계등이 이온 선택전극이 안고 있는 문제점으로 등장한다.

구리(II)용 전극의 경우, 상품전극( $Ag_2S/CuS$  막)의 측정범위는 pCu 1~8이며<sup>5,6</sup>, copper(I) sulfide ceramic membrane 전극<sup>7</sup>에서도 1~8이나 직선관계가 성립하는 범위는 pCu 1~6이다.

PVC를 사용한 불균일막과 내부용액-내부 기준전극을 사용한 전극의 경우 분석범위는  $\sim 10^{-6} M Cu^{2+}$ 이다. 소수화된 흑연 hydrophobized graphite)을 사용한 activated solid-state selectrode<sup>3</sup>는 사용가능한 범위가 pCu로 1~18라고 보고된바 있으나<sup>9</sup> 안정성관계로 실용화되지 못하고 있다. 더구나 이온선택전극은 해당이온의 총 농도가 아니라 그중 일부인 특정이온중에만 감응하므로 예민성 즉 검출한계의 향상이 요구된

다. 자연수중 구리(II) 이온의 활동도는  $10^{-9}$ — $10^{-11} M$  정도로 낮다<sup>10</sup>.

$Ag_2S/CuS$  pressed pellet type 구리이온 선택전극의 감도는 interface에서의 Cu(II) 및 Ag(I)이온의 잔여농도(residual concentration)에 의존하며<sup>11</sup> CuS의 용해도, 순도<sup>12</sup>, 기계적 성질 및 morphology 등<sup>13</sup>의 조건에 따라 크게 좌우된다.

본 연구에서는 막으로 쓸 결정을 속성시키는 방법에 의하여 행동성이 좋고 혼한 시약을 재료로하여 아무 실험실에서나 손쉽게 자가제작할수 있고 향상된 검출한계를 갖는 ISE를 만드는 방법을 개발하였다.

일급 시약을 써서 만든 0.1 M  $Cu(NO_3)_2$ 와 0.1 M  $AgNO_3$  용액을 몰비 1:2로 섞은 다음 물 증탕에서 가열하여 70°C로 유지한다. 잘저으면서 해당량 이상의 0.1 M  $Na_2S$  용액을 천천히 가하여  $CuS-Ag_2S$ 를 공침시킨다( $CH_3CSNH_2$ 에 의한 균일 용액침전법을 쓰면 좋으나 결과에는 별 차이가 없었다). 실온에서 한시간이상 방치한다 음 부유물을 기울여 따라 버리고 증류수를 붓고 물증탕에서 두시간 동안 가열한다.

부유물이 뜨지 않을때까지 계속 반복한다(10회 이상).

분석용 시약급 푼힌 질산(1+1000)으로 침전물을 씻고 증류수로 충분히 씻은 다음 40°C에서 말린다.  $CS_2$ 로 씻어 유리된 황을 제거한 후 아세톤으로 씻고 80°C에서 건조시킨다. 이분말 0.5g을 취하여 pellet press로 눌러(10ton/cm<sup>2</sup>)

두께 약 0.65 mm 인 막을 만들었다(지름은 약 1.3 cm).

이 막 한편에 구리연선을 전도성 silver paste 로 접착시켜 Fig. 1 과 같은 solid contact 형의<sup>13</sup> 막전극을 만들었다. 이때 유리대롱과 막은 일반 에폭시수지로 접착하였다.

이 전극을 pH 측정용 칼로멜기준전극(SCE) 과 짝지어 표준 구리용액에 담고 electronic differential voltmeter (John Fluke Model 887 AB)로 측정한 결과는 Fig. 2 와 같다( $20 \pm 1^\circ\text{C}$ ) 이때 모든 구리표준용액의 이온강도는 0.05로 고정하였으며( $\text{KNO}_3$  용액사용)  $10^{-6}\text{M}$  이하의 표준용액은 금속완충액(EDTA)을 사용하였다<sup>12</sup>.

Fig. 2에서 직선관계가 유지되는 pCu 값은 10.7까지로 검출한계가  $\times 10^{-11}\text{M}$  이상까지 향상된 것을 알 수 있다, 구리 ISE는  $\text{Cl}^-$ 에 의해 심하게 방해를 받는다.

$\text{Cl}^-$ 의 영향을 조사한 결과는 Fig. 3과 같아서 상품전극(Radiometer Model F-3000 및 Orion Model 94-29A) 보다  $\text{Cl}^-$ 의 영향을 덜 받음을 알

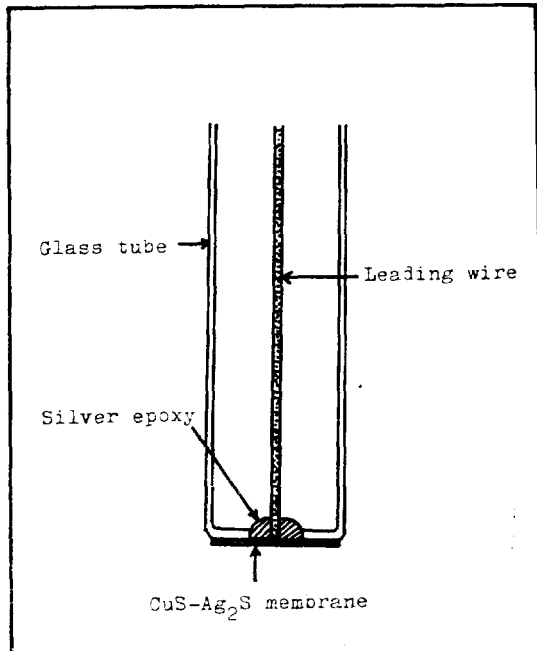


Fig. 1. Cross-section of cupric ion-selective membrane electrode.

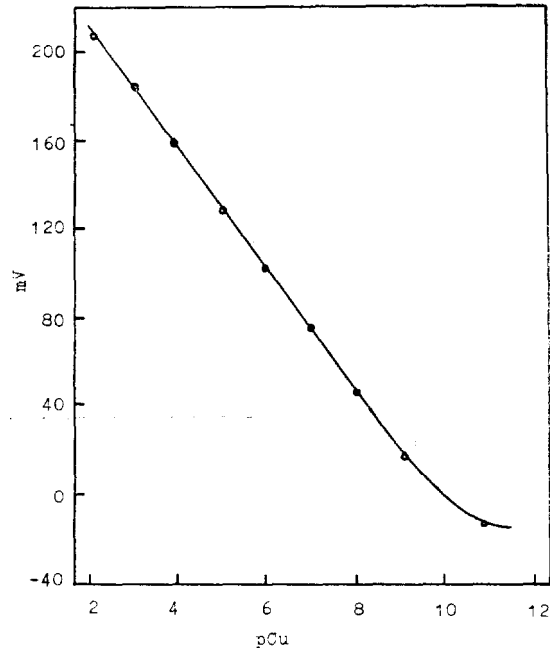


Fig. 2. Potential responses of  $\text{CuS-Ag}_2\text{S}$  solid-state membrane electrode. ( $I=0.05$ )

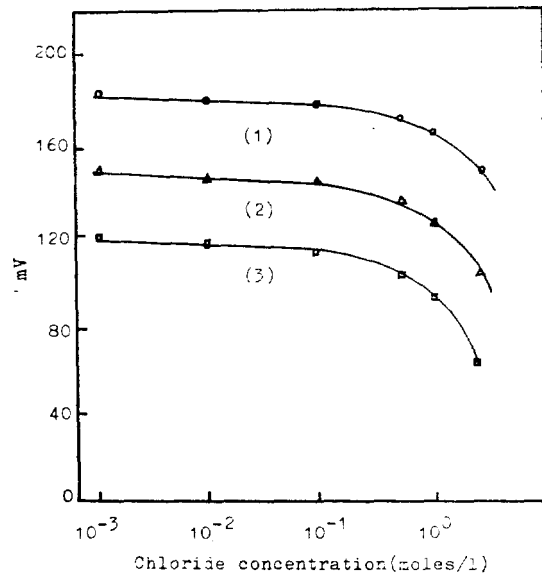


Fig. 3. Potential responses as a function of chloride concentration at various cupric ion concentration. ( $I=0.05$ ): (1)  $1 \times 10^{-3}\text{M}$   $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , (2)  $1 \times 10^{-4}\text{M}$   $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , (3)  $1 \times 10^{-5}\text{M}$   $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$

수 있었다.<sup>14</sup>

일주일 이상 말렸을 경우에 1시간 정도, 6개월 이상 방치한 후에는 10시간 정도, 물에 담가두면(soaking) 전위값이 안정화된다.

결론적으로 막을 형성하는 결정을 반복 속성 과정을 거쳐 제조하여, 일반적으로 ISE에 쓰이는 internal 전극과 filling 용액을 피하고 구리선을 직접 연결하면 여러 요구되는 행동이 훌륭하며 특히 Cl<sup>-</sup> 방해를 덜 받으며 검출한계가 10<sup>-11</sup> M 이상까지 향상된 구리전극을 만들 수가 있다. 이 전극의 제작과정은 까다로운 점이 없어 실험실에서 누구나 쉽게 만들어 쓸수가 있다.

본 연구는 1981년도 문교부 학술연구 조성비의 도움으로 이루어 졌는 바 저자는 문교부 당국에 감사를 드린다.

#### 인용문헌

1. M. E. Meyerhoff and Y. M. Fraticelli, *Anal. Chem.*, **54**, 27R (1982).
2. Gordon H. Fricke, *Anal. Chem.*, **52**, 259R (1980).
3. J. Ruzicka, C. G. Lamm And J. Chr. Tjell, *Anal. Chim. Acta*, **62**, 15 (1972).
4. J. Koryta, "Ion-Selective Electrodes," P.44, Cambridge University Press, Cambridge, U.K., 1975.
5. Orion Research Inc. "Guide to Electrodes and laboratory Instrumentation" Form SFC/9740 (1979).
6. HNU Systems, "Ion selective electrodes" Form ISE/240779 (1978).
7. H. Hirata, K. Higashiyama and K. Date, *Anal. Chim. Acta*, **51**, 209 (1970).
8. 박기채, 권영순, 허원도, 대한화학회지, **23**, 385 (1979).
9. M. Sato, *Electrochim. Acta*, **11**, 361 (1966).
10. R. Stella and M. T. Ganzerli-Valentini, *Anal. Chem.*, **51**, 2148 (1979).
11. A. Jyo, *Bunseki*, **12**, 849 (1976).
12. E. H. Hansen, C. G. Lamm and J. Ruzicka, *Anal. Chim. Acta*, **59**, 403 (1972).
13. E. Pungor and K. Toth, "Ion-Selective Electrodes in Analytical Chemistry," Vol. 1, P.144, H. Freiser, Ed., Plenum Press, New York, U. S. A., 1978.
14. John C. Westall, F. M. M. Orel and D. N. Hume, *Anal. Chem.*, **51**, 1792 (1979).