

## Tungstate Ion 감응 전극에 관한 연구

印權植<sup>1</sup> · 李重和\* · R. P. Buck\*\*

啓明大學校 理工大學 化學科

\*世宗大學 化學科

\*\*美國 北캐롤라이나大學校 化學科

(1981. 12. 10 접수)

### A Study on the Tungstate-Sensing Electrodes

Gwon-shik Ihn<sup>1</sup>, Jung-hwa Lee\* and Richard P. Buck\*\*

Department Chemistry, Keimyung University, Daegu 634, Korea.

\*Department of Chemistry, Sejong College, Seoul 133, Korea

\*\*Department of Chemistry, University of North Carolina

at Chapel Hill, U. S. A.

(Received October 12, 1981)

요 약. Tungstate 이온 감응에 대하여 세가지 성분인  $Ag_2S$ - $PbS$ - $PbWO_4$ 로된 전극이 제조되어 평가가 되었다. 성분비 (w/w%)가 57.71 : 16.64 : 31.65인 전극이 전위차 감응, 안정도, 감응속도, 재현성이 우수 하였다. 0.1F-NH<sub>4</sub>Ac-NH<sub>4</sub>OH 완충용액 속에서 일정한 이온강도와 pH 8.00로 조정된  $10^{-1} \sim 10^{-4} M$   $WO_4^{2-}$  농도범위에서 실험하였고 감응성은 phosphate 감응 전극과 비슷하였다. 많은 이온들이 방해로 하였다.

**ABSTRACT.** Three component  $Ag_2S$ - $PbS$ - $PbWO_4$  electrodes have been prepared and evaluated for sensitivity to tungstate. The 57.71 : 16.64 : 31.65(w/w%) composition is superior in terms of potentiometric response, stability, rapidity of response and reproducibility. Testing was done over the concentration range  $10^{-1} \sim 10^{-4} M$   $WO_4^{2-}$  in 0.1F-NH<sub>4</sub>Ac-NH<sub>4</sub>OH buffer at pH 8.00 with constant ionic strength. The quality of response is similar to that of corresponding phosphate-sensing electrode. Many common ions interfere.

#### 1. 서 론

전위차 측정법의 발전과 더불어 이온선택성전극의 연구가 근래에 와서 적극적으로 진행되어 왔다<sup>1~7</sup>. 이 이온선택성전극은 용수 및 폐수 중의 미량 성분검출, 적정지시전극, 생화학, 농예화학, 등의 분석기기로써 사용되고 널리 이용되고 있다<sup>8</sup>. 따라서 지난 15년 동안 이온선택성전

극에 관한 문헌이 대단히 많이 보고되었다. 그동안 발표된 우수한 보고 문헌이 1968년도에 Light<sup>9</sup>에 의하여 수집되고 편집되었다. 이온선택성전극 분야의 이론적인 조사가 Rechnitz<sup>10</sup>에 의하여 제공되었으며 또한 음이온선택성막전극에 관한 이론과 응용에 대해서도 Pungor<sup>11</sup>에 의하여 보고되었다. 특히 은이온에 대한 이온선택성전극은  $Ag_2S$ 를 pellet으로 성형하거나<sup>12~13</sup>, Silic-

one 수지<sup>3</sup>를 이용하여 감응막을 만들고 있다. 또한  $Ag_2S$ 와  $Ag_2Se$ 의 혼합물을 감응막으로하여 발표된 보고 문헌이 있으며<sup>14</sup> 이와 다른방법으로 Ihn<sup>16</sup>에 의하여  $Ag_2Se$  감응물질과  $Ag_2Se$  전극 제조에 관한 특성이 조사 연구되었다. Halide 이온인  $I^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ 에 관한 선택성전극은 Silicone rubber를 사용하여 침전물이 내재된 막전극을 이용함으로써 개발되었다<sup>16~21</sup>. Pungor에 의하여 제조된 Sulfate와 phosphate 선택성전극은 Rechnitz<sup>22</sup>에 의하여 계속 연구되었다. 최근에 Monohydrogen Phosphate 감응고체전극에 대한 결과가 여러 학자들에 의하여<sup>23~24</sup> 발표된 바 있다. Ihn과 Buck에 의하면 Mono hydrogen phosphate 감응전극의 최적 성분 조성은  $Ag_2S-PbS-PbHPO_4$ 의 mole 비가 3:1:1이었으며 이 가 압된 pellet 전극은 binder로서  $Ag_2S$ 가 사용되었고 또한 난용성 인산염인  $PbHPO_4$ 가 감응막의 감응물질로 이용되었다. 이 전극은 금속이 접촉된 고체 전극 모양을 이루고 있으며  $Pb^{2+}$ 에 대하여도 감응되었다. 그 전위 감응 범위는 이론적으로 예상되는 영역이었음이 밝혀졌다. 많은 음이온에 대한 전극이 제조될 수 있는 성분인  $Ag_2S-PbS-PbX$ 에도 똑 같은 원리가 적용될 수 있다. 이미 Ihn과 Buck<sup>25</sup>에 의하여  $HPO_4^{2-}$ 와  $MoO_4^{2-}$ 에 대한 전극이 제조되어 그 성질을 조사하여 발표한 바 있다. 본 연구에서는 지금까지 보고된 바 없는 tungstate 감응전극을 제조하고 그 감응막 성분을  $Ag_2S-PbS-PbWO_4$ 로서 하고 성분 비율과 온도를 변화시키며 최적의 감응 조건을 찾고자 한다.

## 2. 실험

### 2.1 기기 및 시약

기 기. (1) 지시전극: 본 연구에서 제조된 tungstate 감응전극을 사용하였으며 Fig. 1에 도시되었다.

(2) 기준전극: 외부 기준전극은 Fisher Scientific Company제 포화 칼로멜전극(S. C. E. porous-plug type)과 내부 기준전극은 Fisher Scientific Company제  $Ag/AgCl$  전극(porous-plug type)을 사용하였다.

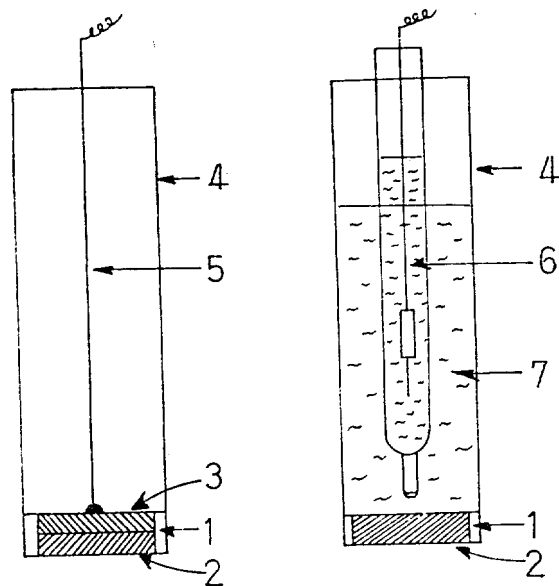


Fig. 1. Designs for tungstate ion electrodes.

1. Epoxy resin. 2. Active materials. 3. Silver metal powder. 4. Plastic tube. 5. Silver wire. 6.  $Ag/AgCl$  reference electrode. 7. Internal solution.

(3) 모든 전위 측정은 Beckman recorder가 부착된 Orion Research Model 701 digital pH/mV meter를 사용하였고 pellet 제조는 hot plates (M-2381)가 부착된 Carver Press Model C (M-2380)를 이용하였다.

(4) 시료의 배합은 Spex Mixer Mill (Model 5100)을 이용하였고 Magnetic Stirrer는 Fisher Model 16을 사용하였다.

(5) pH meter는 Beckman digital pH meter를 사용하였다.

(6) 용기는 Pyrex 유리 제품 및 polyethylene 제품을 사용하였다.

시 약. (1)  $AgNO_3$ ,  $Pb(NO_3)_2$ ,  $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ ,  $Na_2S \cdot 9H_2O$ ,  $La(NO_3)_3$ ,  $Pb(CH_3COO)_2$ ,  $CH_3COONH_4$ ,  $NH_4OH$ 는 Fisher Scientific Company제를 정제하지 않고 사용하였으며 Silver powder와 Silver wire는 Alfa Division Ventron제를 사용하였다. 그리고 모든 용액은 탈염된 증류수를 사용하였다.

(2) Stock Solution — 0.1M  $Na_2WO_4$  용액:

$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (32.986g)를 0.1F  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ - $\text{NH}_4\text{OH}$  Buffer Solution으로 계속 희석시켜 제조하였다. 0.1M- $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  용액, 0.1M- $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ ;  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 을 각각 0.1M에 해당되는 양을 평량하여 0.1F  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ - $\text{NH}_4\text{OH}$  buffer solution에 녹여서 1L로 한 다음 묽은 용액인  $10^{-2}$ ~ $10^{-5}$ M의  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  용액은 buffer solution으로 계속 희석시켜 제조하였다.

## 2.2 감응 물질의 제조

$\text{Ag}_2\text{S}$ - $\text{PbS}$ - $\text{PbWO}_4$ 의 mole 비가 1 : 1 : 1인 혼합물을 제조하기 위하여는  $\text{Ag}_2\text{S}$  :  $\text{PbS}$  = 1 : 1/2 (mole 비)과  $\text{PbS}$  :  $\text{PbWO}_4$  = 1/2 : 1 (mole 비)을 Mixer에 넣어 혼합 시킴으로써 얻을 수 있었다. 혼합물  $\text{Ag}_2\text{S}$  :  $\text{PbS}$  = 1 : 1/2을 얻기 위하여서는 질산은 1mole과 질산납 1/2mole에 해당되는 양을 같은 용기 속에 넣어 약 200ml 정도의 증류수로 녹인 혼합 용액을 만든 다음 따로  $\text{Na}_2\text{S}$  1.5mole에 해당되는 양을 100ml의 증류수에 녹여서 여과하여 질산은과 질산납 혼합 용액에 자기 교반기로 교반하면서 한방울씩 한방울씩 적가하여 혼합 침전물인  $\text{Ag}_2\text{S}$ - $\text{PbS}$ 를 얻었다. 이 침전물을  $80^\circ\text{C}$ 의 oven에서 3일간 건조시켰다. 또한 혼합물  $\text{PbS}$  :  $\text{PbWO}_4$  = 1/2 : 1 (mole 비)을 얻기 위하여  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  1.5mole을 증류수에 녹여 150ml로 만든 다음  $\text{Na}_2\text{S}$ 와  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ 를 각 1/2 : 1의 mole 비에 해당되는 양을 취하여 200ml의 증류수에 녹인 혼합 용액을 얻는다. 150ml의  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  용액에 200ml의  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  혼합 용액을 교반하면서 적가함으로써  $\text{PbS}$  :  $\text{PbWO}_4$ 의 침전물의 조성이 1/2 : 1인 혼합 침전물을 얻었다. 이 침전물은  $80^\circ\text{C}$ 의 oven에서 건조시켰다. 상기에서 얻은 1 : 1/2mole 조성의  $\text{Ag}_2\text{S}$  :  $\text{PbS}$  혼합물과 1/2 : 1 mole의 조성인  $\text{PbS}$  :  $\text{PbWO}_4$  혼합물을 계산된 양 평량하여 Mixer에 넣고 섞음으로써  $\text{Ag}_2\text{S}$  :  $\text{PbS}$  :  $\text{PbWO}_4$  (1 : 1 : 1)의 같은 몰수의 감응 물질을 얻었다.

한편 감응막의  $\text{PbWO}_4$  무게 백분율(w/w%)이 10~30%로 조절하기 위하여  $\text{Ag}_2\text{S}$ - $\text{PbS}$ - $\text{PbWO}_4$  (1 : 1 : 1) 혼합물을 0.45g, 0.5, 0.94g과

$\text{Ag}_2\text{S}$  1.05g, 0.5g, 0.49g을 각각 혼합한 결과  $\text{Ag}_2\text{S}$ - $\text{PbS}$ - $\text{PbWO}_4$ 가 77.89% : 7.61% : 14.49%, 63.15% : 12.70% : 24.15%와 51.71% : 16.64% : 31.65%의 무게 백분율의 조성을 얻었다.

## 2.3 전극의 제조

모든 감응 활성 물질은 agate mortar에서 분쇄하여 10분이상 Spex Mixer Mill로써 철저히 혼합하였다. pellet은 두가지 형으로 고열 가압 방법으로 제조되었으며 그 내용은 다음과 같다. A형 : Laminated active material (0.7~0.8g) / silver powder (100 mesh 0.4g), B형 : Laminated active material (0.7~0.8g) 단독으로 된 경우 각 pellet은 실온,  $200^\circ\text{C}$ ,  $240^\circ\text{C}$ 의 각각의 온도에서 10 ton으로 17시간 동안 가압되었다. 대부분의 실험에서 온도가  $240^\circ\text{C}$  이상일 경우에는 pellet이 부서지거나 균열이 생기므로 더 높은 온도에서는 pellet을 제조하지 않았다. 성형된 pellet은 320, 400, 500, mesh sand paper로써 순차적으로 분지른 다음  $15\mu$ ,  $6\mu$ ,  $1\mu$ ,  $0.25\mu$ 의 diamond paste로써 막 표면이 완전 균일하도록 문질렀다. 균일하게 분지러진 pellet은 A형인 경우는 은선과 연결시켜 PVC tube 상단에 epoxy 수지로써 2일간 경화시킨다. 이리하여 A type의 완성된 전극을 만들고, 다음 B type은 pellet의 양면을 갈아서 PVC 관 상단에 부착시켜 경화시킨 다음, 내부 용액을 넣고 내부 전극으로  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  기준전극을 넣음으로써 완전한 이온선택성전극이 되었다. 각 전극은 Fig. 1에 도시되었다.

## 2.4 전위 측정법

$10^{-1}$ ~ $10^{-4}$ M tungstate 용액 약 50ml를 각각 100ml 비커에 넣고 자석교반기로 저어가면서 그 용액속에 지시 전극과 기준 전극을 담가서 전위값의 눈금이 일정해질 때까지 기다린 후 그 값을 기록한다. 측정계의 구성은 다음과 같다.

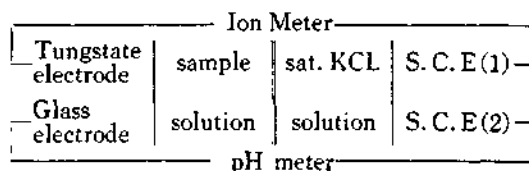


Table 1. Response For  $WO_4^{2-}$ ,  $Pb^{2+}$  ( $WO_4^{2-}$ -electrode).

Ratio(w/w%) ( $Ag_2S$ : $PbS$ : $PbWO_4$ )	Electrodes No.	Pressing			$WO_4^{2-}$ response (negative, -mV)	$Pb^{2+}$ response (positive, +mV)
		Temp.	Tons	Time		
77.89 : 7.61 : 14.49	A <sub>1</sub>	240°C	10	17h	16( $10^{-1} \sim 10^{-3}M$ ) 4( $10^{-3} \sim 10^{-4}M$ )	27-23( $10^{-1} \sim 10^{-3}M$ ) 16( $10^{-3} \sim 10^{-4}M$ )
	A <sub>2</sub>	200°C	10	17h	18±1( $10^{-1} \sim 10^{-3}M$ ) 5( $10^{-3} \sim 10^{-4}M$ )	26-20( $10^{-1} \sim 10^{-3}M$ ) 12( $10^{-3} \sim 10^{-4}M$ )
	A <sub>3</sub>	RT	10	17h	9±1( $10^{-1} \sim 10^{-3}M$ ) 7( $10^{-3} \sim 10^{-4}M$ )	22( $10^{-1} \sim 10^{-2}M$ ) 14-9( $10^{-2} \sim 10^{-4}M$ )
63.15 : 12.70 : 24.15	A <sub>4</sub>	240°C	10	17h	19( $10^{-1} \sim 10^{-3}M$ ) 5( $10^{-3} \sim 10^{-4}M$ )	30( $10^{-1} \sim 10^{-3}M$ ) 16( $10^{-3} \sim 10^{-4}M$ )
	A <sub>5</sub>	200°C	10	17h	29~25( $10^{-1} \sim 10^{-3}M$ ) 10( $10^{-3} \sim 10^{-4}M$ )	25±1( $10^{-1} \sim 10^{-3}M$ ) 9( $10^{-3} \sim 10^{-4}M$ )
	A <sub>6</sub>	RT	10	17h	18~12( $10^{-1} \sim 10^{-3}M$ ) 4( $10^{-3} \sim 10^{-4}M$ )	21-15( $10^{-1} \sim 10^{-3}M$ ) 4( $10^{-3} \sim 10^{-4}M$ )
51.71 : 16.64 : 31.65	A <sub>7</sub>	240°C	10	17h	30~26( $10^{-1} \sim 10^{-3}M$ ) 16( $10^{-3} \sim 10^{-4}M$ )	14~10( $10^{-1} \sim 10^{-3}M$ ) 5( $10^{-3} \sim 10^{-4}M$ )
	A <sub>8</sub>	200°C	10	17h	36±1( $10^{-1} \sim 10^{-3}M$ ) 12( $10^{-3} \sim 10^{-4}M$ )	13~8( $10^{-1} \sim 10^{-3}M$ ) 2( $10^{-3} \sim 10^{-4}M$ )
	A <sub>9</sub>	RT	10	17h	25~22( $10^{-1} \sim 10^{-3}M$ ) 10( $10^{-3} \sim 10^{-4}M$ )	no response

RT; Room Temperature.

### 3. 결과 및 고찰

**Tungstate ion에 대한 감응.** 감응 물질인  $Ag_2S$ - $PbS$ - $PbWO_4$ 의 성분비와 온도에 따른 tungstate ion( $WO_4^{2-}$ )과 Lead ion( $Pb^{2+}$ )에 대한 감응은 Table. 1에 표시 되었다. 그리고 전극은 A type과 B type의 경우, 비슷한 감응을 보여 주었으나 A type의 전극이 약간 우수하였다. 우선 주 감응 물질인  $PbWO_4$ 의 w/w%가 14.49%일 경우를 보면 A<sub>2</sub>전극일 때가  $10^{-2} \sim 10^{-3} M$   $WO_4^{2-}$ 에 대하여  $18 \pm 1mV/decade$  값을 주었고 A<sub>1</sub>전극인 경우 약간 낮은 값을 주었으나 A<sub>3</sub>전극인 경우는 좋지 않은 감응을 보여주었다. 한편  $Pb^{2+}$ 에 대한 감응은 A<sub>1</sub>전극인 경우가 다른 전극인 경우보다 좋은 감응을 나타내었다. 그리고  $PbWO_4$ 가 24.15%인 경우는 A<sub>5</sub>전극일 경우가  $10^{-1} \sim 10^{-3}M$   $WO_4^{2-}$ 에 대하여  $29 \sim 25mV/decade$  값을 주어서

이상적인 값( $29.5mV/decade$ )에 가까웠으며  $Pb^{2+}$ 인 경우는 A<sub>4</sub>전극일 때가  $30mV/decade$ 의 가장 좋은 감응도를 보였다. 계속해서  $PbWO_4$ 의 w/w%를 증가시켜 31.65%일 때는 위의 두 경우에 비하여  $WO_4^{2-}$ 에 대한 감응은  $36 \pm 1mV/decade$  값을 나타냈으므로 이론치보다 상회하였으며 A<sub>7</sub>전극인 경우가  $30-26mV/decade$  ( $10^{-1} \sim 10^{-3}M$   $WO_4^{2-}$ )의 최적 값을 주었다. 또한  $Pb^{2+}$ 에 대한 감응은 다른 경우보다 아주 저조한 감응을 주었다. 성분비에 따른 제일 좋은 감응을 Fig. 2에 도시하였다.

대체로 tungstate 감응 전극은 상기의 조직적인 실험에 의하면 최고 온도인  $240^\circ C$ 와  $PbWO_4$ 의 w/w%가 31.65%일 경우가  $WO_4^{2-}$ 에 대하여 가장 좋은 감응도를 보여주었음을 알았다.

**pH의 영향.**  $WO_4^{2-}$ 에 대한 최적 pH를 구하기 위하여  $10^{-2}M$   $WO_4^{2-}$ 와  $10^{-3}M$   $WO_4^{2-}$ 에 대하여

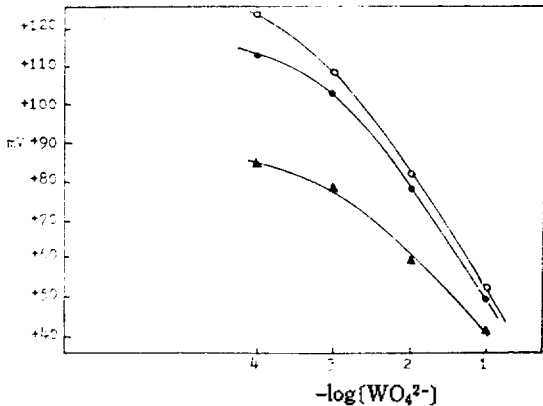


Fig. 2. Responses for  $WO_4^{2-}$ . ○ :  $Ag_2S:PbS:PbWO_4$  (31.65% w/wg) (240°C) ; ● :  $Ag_2S:PbS:PbWO_4$  (24.15%) (200°C) ; ▲ :  $Ag_2S:PbS:PbWO_4$  (14.49%) (200°C).

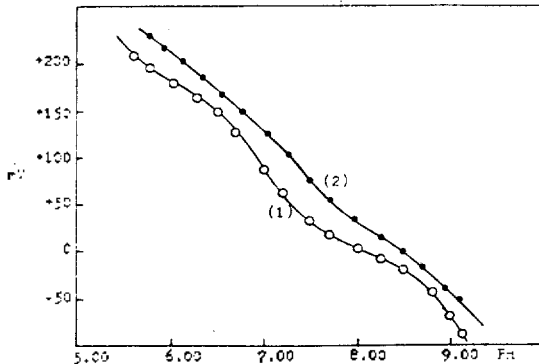


Fig. 3. pH effect on the  $WO_4^{2-}$  [(1)  $10^{-2}MWO_4^{2-}$  (2)  $10^{-3}MWO_4^{2-}$ ]

Table 2. Interferences ( $WO_4^{2-}$ -electrode).

Anion	Concentration	Response mv	mv
F <sup>-</sup>	$1 \times 10^{-2}M$	+76	-6
Cl <sup>-</sup>	$1 \times 10^{-2}M$	+13.5	-68.5
Br <sup>-</sup>	$1 \times 10^{-2}M$	-40	-122
I <sup>-</sup>	$1 \times 10^{-2}M$	-258	-340
CN <sup>-</sup>	$1 \times 10^{-2}M$	-433	-515
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	$1 \times 10^{-2}M$	+48	-34
MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	$1 \times 10^{-2}M$	+38	-44
HASO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	$1 \times 10^{-2}M$	+38.5	-43.5
HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	$1 \times 10^{-2}M$	+34.5	-47.5
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	$1 \times 10^{-2}M$	+30.5	-51.5
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	$1 \times 10^{-2}M$	+73	-9
CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	$1 \times 10^{-2}M$	+15.5	-66.5
none	$1 \times 10^{-2}M$	+82	0

$WO_4^{2-}$  concentration  $10^{-2}M$  supporting electrolyte; 0.1 F ammonium acetate-ammonium hydroxide buffer pH 8.00.

0.1F  $NH_4Ac-NH_4OH$  완충용액을 사용하여 pH 를 변화시켜 가면서 전위를 측정된 결과 Fig. 3 에 도시된 것처럼  $10^{-2}M WO_4^{2-}$ 와  $10^{-3}M WO_4^{2-}$  인 경우에 pH 8.00 일 때 가 가장 변화를 적게 받는 것으로 나타났으므로 이 부분이 유리된  $WO_4^{2-}$ 의 안정영역으로 생각되었다. 실험은 pH 8.00에서 실시하였다.

**방해 이온의 영향.** 방해 이온은 Table 2에서 표시된 바와 같이 아주 심한 방해를 일으켰다. 방해 이온의 대부분은  $Pb^{2+}$ ,  $Ag^+$  과 침전물이나 안정한 착 이온을 형성하는 음이온이다. 그중에서 가장 큰 방해 음 이온은  $CN^-$ 이고 작은 것은  $NO_3^-$ ,  $F^-$ 이다. 이 사실은  $Ag^+$  과  $Pb^{2+}$  과의 반응이 가능하다는 것을 잘 입증하여 주고 있다.

**전극의 수명(Life Time).** 전극의 감응은 전극을 증류수,  $10^{-1}M WO_4^{2-}$  속에 담가서 활성화시킨 후에 시료 농도에 대하여 감응도를 측정할 경우와 만든 즉시 시료에 담가서 감응도를 측정할 경우의 3가지 경우를 시도하였다. 이 중에서  $10^{-1}M WO_4^{2-}$  용액 속에서 1주야 담근 후에 감응도를 측정할 결과가 가장 감응이 좋았다. 처음에는 감응도가  $10^{-1} \sim 10^{-3}M WO_4^{2-}$ 에 대하여 sub-Nernstian slope 18~22 mV/decade이었으나 soaking 한 후에는 30~26 mV/decade에 도달하였다. 거의 20여일 동안은 이 값을 유지하였으나 50일이 지난 후에는 7~8 mV/decade로 감소 되었고 그 후에는 감응도가 없어졌음을 알았다. 감응 속도는 고농도일 경우는 2분 이내에 안정한 전위값을 주었고 저농도에서는 10여분 정도의 감응 시간을 필요로 하였다.

**$WO_4^{2-}$ 에 대한 전위차 적정.** 본 실험에서 제조한 tungstate 감응 전극을 지시 전극으로 한  $WO_4^{2-}$ 의 적정 곡선을 Fig. 4에 도시하였다.  $10^{-2}M WO_4^{2-}$  10.0ml 을 취하고 titrant로서  $10^{-2}M Pb^{2+}$  을 사용하여 자석 컵개로 저어가면서 적정하였더니 당량점에 도달하였을 때는 mV jump 가 일어났다. 한편 tungstate 감응 전극은  $10^{-2}M La^{3+}$  을 titrant로서 사용하여도 당량점을 찾아 낼 수가 있었다. 따라서 그간에는  $WO_4^{2-}$  을 정량할 때 간접적인 방법에 의존하였으나 tungstate 감응 전극을 새로 제조함으로써  $WO_4^{2-}$

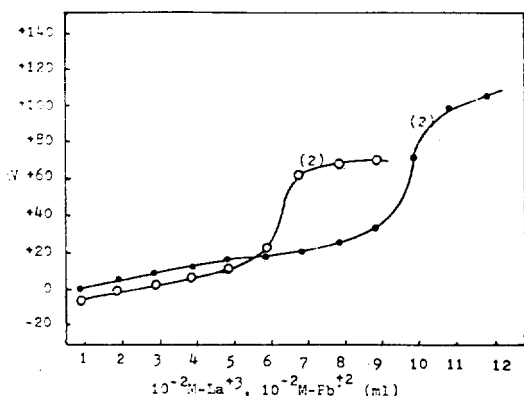


Fig. 4. Titration curve for  $10^{-2}M$   $WO_4^{2-}$  (10ml). (1) Titrant( $10^{-2}M$   $Pb^{2+}$ ), (2) Titrant( $10^{-2}M$   $La^{3+}$ ).

을 직접 측정할 수 있게 되었다. 그러나 한가지 어려운 점은  $WO_4^{2-}$  이 다른 방해이온과 공존할 때에는 그 방해 이온을 은폐시킨후에 측정이 가능할 것으로 사료된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 지금까지 제조된 바 없는 감응도와 재현성이 비교적 우수한 새로운 tungstate 감응 전극을 제조하였다. tungstate 의 pellet 은 주성분인  $PbWO_4$  의 w/w%를 14.49%, 24.15%, 31.65%로 변화 시켰고 온도를 각각 실온,  $200^\circ C$ ,  $240^\circ C$ 로 하였다. 한편  $WO_4^{2-}$  에 대한 감응도를  $10^{-1} \sim 10^{-4}M$  까지 측정할 결과  $240^\circ C$ , 31.65%인 경우의 막이 가장 Nernstian slope에 일치하였다. 시료 측정시에는 전극을 1주야 정도  $10^{-1}M$   $WO_4^{2-}$  용액에 담가둠으로써 감응 시간이 빠르고 정확하였다. 막 표면이 오염되었을 경우는 다시 polishing 함으로써 일정한 전위를 유지할 수 있었다. 시료 용액의 pH는 8.00이 최적이었으며 방해 이온은  $Pb^{2+}$  과  $Ag^+$  과 침전물이나 착염을 형성하는 음 이온이었음이 밝혀졌다. 미지의  $WO_4^{2-}$  농도를 전위차 측정법에 의하여 측정이 가능하였다.

#### 인 용 문 헌

1. T. M. Hseu and G. A. Rechnitz, *Anal. Chem.*, **40**, 1054(1968).
2. T. S. Light and J. L. 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.*, **41**, 111 (1969).
9. J. S. Light and J. L. Swartz, "Selective ion electrodes, Literature Survey." Foxboro Company Research Center, Foxboro, Mass. 02035.
10. G. A. Rechnitz, *Chem. Eng. News*, **45**(25), 146 (1967).
11. E. Pungor, *Anal. Chem.*, **39**(13), 29A (1967).
12. Tong-Ming, Hseu and G. A. Rechnitz, *Anal. Chem.*, **40**, 1054-60 (1968).
13. D. C. Müller, P. W. West and R. H. Müller, *Anal. Chem.*, **41**, 2038-40 (1969).
14. Gwan-shick Ihn, T. W. Min and S. H. Lee, *J. of the Korean Chemical Society*, **20**, 280 (1976).
15. G. A. Rechnitz, M. R. Kresz. and S. B. Zamochnick *Anal. Chem.*, **38**, 973 (1966).
16. E. Pungor, J. Havas and K. Toth. *Z. Chem.*, **5**, 9 (1965).
17. E. Pungor, J. Havas, and G. Madarasz, Fr. Patent No. 1402, 343 (1965).
18. E. Pungor, J. Havas, and K. Toth. *Acta Chim. Hung. Tomus.* **41**, 239 (1964).
19. E. Pungor. and J. Havas, *Acta. Chim. Acad. Sli. Hung.*, **50**, 77 (1966).
20. G. A. Rechnitz and M. R. Kresz, *Anal. Chem.*, **38**, 1786 (1966).
21. G. A. Rechnitz, Z. F. Lin and S. B. Zamochick. *Anal. Lett.*, **1**, 29 (1967).
22. D. Midgely, *Talanta*, **26**, 261 (1979).
23. Gwan-shik Ihn, F. Nash and P. Buck. *Anal. Chim. Acta* in press (1980).
24. Gwan-shik Ihn and R. P. Buck. *Anal. Chim. Acta*, **121**, 101 (1980).