

β -Ag₃SI 단결정막 전극에 관한 연구

申斗淳[†] · 李善天

고려대학교 이과대학 화학과

(1983. 6. 14 접수)

β -Ag₃SI Single Crystal Membrane Electrode

Doo-Soon Shin[†] and Seon-Cheon Lee

Department of Chemistry, Korea University, Seoul 132, Korea

(Received June 14, 1983)

요 약. β -Ag₃SI의 단결정을 만들어 막전극으로의 응용을 살펴보았다. 그 결과 할로겐 이온들에 대해 감응함을 알았고, 분리용액법과 혼합용액법으로 할로겐 이온들에 대한 선택계수를 얻어 이론 값과 비교검토 하였으며, 전위시간 곡선으로 부터 이 전극이 유리 전극기구에 의해 전도함을 알았고, 넓은 pH범위에서 전위가 일정한 값을 가짐을 알았다. 한편 분석화학에의 응용을 살펴 본 결과 할로겐이온의 혼합용액에서 좋은 지시전극으로 사용할 수 있음을 알았다.

ABSTRACT. The single crystal ion-selective electrode, β -Ag₃SI/PVC-THF membrane electrode has showed a linear potential response to the activities of iodide ion ($10^{-1} \sim 10^{-7}M$). The β -Ag₃SI membrane electrode was compared with AgI/PVC-THF membrane and copper metal plate membrane electrodes. In order to measure the selectivity coefficient of the electrodes toward Cl⁻ and Br⁻, the separation and mixed solution method were employed. The potential-time curve was obtained by the usual immersion technique and pH effect was also examined. The orders of selectivity for Br⁻, Cl⁻ and stability of response time are β -Ag₃SI/PVC-THF membrane > AgI/PVC-THF membrane > copper metal plate membrane. These electrodes could be used as indicating electrodes in the potentiometric titration of a single halide and mixed halides with the standard solution of silver nitrate.

1. 서 론

막전극에 관한 연구는 1890년에 Wilhelm Ostwald¹에 의해 처음으로 소개된 이래 난용성막과 액체이온 교환체막 및 다공성막을 이용한 막전극들이 개발되고 이들 막전극을 이용하여 각종 양이온과 음이온의 정량에 이용되고 있다. 난용성염으로 만든 막을 시료용액과 기준용액 사이에 놓으면 막을 통하여 전극전위가 나타나고, 난용성막에 포함된 염의 종류에 따라 양이온과 음이온에 선택적으로 감응한다. 이러한 막전극을 만드는 데는 여러가지 난용성염이 이용되어 왔는데 그중에서 가장 많이 연구되고 실용성이 있는

막전극들은 Pungor²와 그리고 Buchanan과 Seago 등이 연구한 할로겐화 막전극과 은, 구리, 납, 카드뮴, 수은³ 등의 황화물의 막전극이다. 할로겐화은(AgX)은 고체 전해질의 특성을 갖는 난용성염일 뿐 아니라 Frenkel mechanism에 따라 고체를 통하여 전도성을 가지고 있으므로 많은 연구자들이 관심있게 연구되어 온 화합물이다.

과거 수년동안 2가 양이온의 금속황화물에 전도도가 좋은 Ag₂S를 혼합한 물질의 이온선택전극^{4,5}에 관한 연구가 보고 되어 있으며 근년에는 이온전도물질로서 작용하는 지지물질로서 막표면에 단일 결정층을 이루는 이온선택전극⁶을 개발하였다. 막표면의 단일결정층은 혼합결정의

막표면보다 더 균일한 표면을 갖으므로 더 나은 열화적인 조건을 갖는다.

본 연구에서는 단일결정의 β-Ag₃SI, AgI와 Cu 막을 이용하여 할로겐이온의 선택전극으로서의 성질을 고찰하여 보고자 한다. 특히 β-Ag₃SI 및 구리막을 이용한 막전극의 특성에 대해서는 연구가 진행되어 있지 않다. 따라서 이들 막전극에 대해 Nernst 기울기에 감응여부와 감응시간, 안정성 및 H⁺, 할로겐이온등에 효과등 기초적인 전극으로서의 특성을 고찰한후 이들 막전극의 분석에의 응용을 비교 고찰하고자 한다.

2. 실험

시약, 기기 및 기구

시 약, AgNO₃, NaCl, HNO₃, KNO₃, KCl, KCN(MERCK G. R): KI, NaI, NaOH (MERCK E. P): PVC (Korea Plastic Co., Ltd.): THF (WAKO E. P): CsI(MERCK G. R)등을 그대로 실험에 사용했다.

기기 및 기구. 전위차는 7553-5 Type K-3 Universal Potentiometer를 사용하여 측정하고 갈바노미터는 Yokogawa Electric Works의 2707 Type, 표준전지는 The Eppley Laboratory, Inc. (New Port, R. I., U. S. A 제), pH meter CHEMTRIX, Inc Hillsboro, ORE U. S. A, Microburet BRAND (W-Germany 제), X-ray Diffractometer는 미 Norlco 사 제를 각각 사용하였다. 전위차 측정은 안정된 전위를 0.1mV 까지 측정하였다.

전극제조

β-Ag₃SI 단일결정 합성. 1M KI 50ml와 1M Na₂S 50ml의 혼합용액에 광분해를 막도록 빛을 차단시키고 3M의 AgNO₃ 50ml를 저으면서 가하였다. 이 침전물을 증류수와 아세톤으로 3회이상 씻고 걸러낸후 40°C의 Oven 속에서 100분동안 건조시킨후 190°C에서 80시간 이상 가열하였다. 최종 생성물을 진공건조기에 보관하였다. Kennedy⁶와 같은 방법으로 합성한 β-Ag₃SI는 X-선 회절법에 의해 확인하였다. 그 결과는 Fig.1과 같으며 β-Ag₃SI의 격자간거리와 Peak intensity는 2.83Å(세기 : 100), 2.45Å

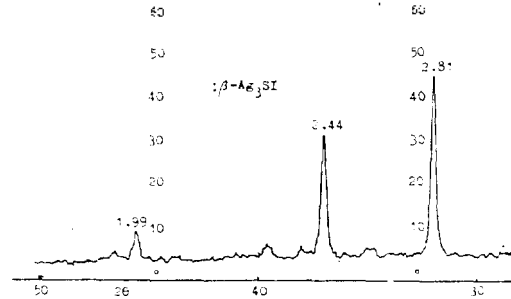


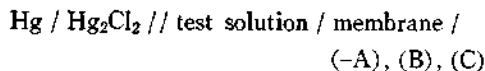
Fig. 1. β-Ag₃SI spectrum by X-ray diffractometer. CuK_α line (1,545 Å), 35kV, 15mA.

(세기 : 100), 2.00Å(세기 : 50)로 ASTM Card에 있는 값과 잘 일치하고 있으므로 β-Ag₃SI의 단일결정임을 확인하였다.

β-Ag₃SI, AgI 및 구리막전극 만들기. 합성하여 건조시킨 결정침전물인 β-Ag₃SI를 곱게 가루로 만든후 마노막자사발에 3그램을 취하고 PVC 0.1그램을 THF(Tetra hydro furan) 5ml에 녹인 용액 1.8ml 정도를 한방울씩 가하면서 분말로 만들었다. 그리고 AgI도 위와 같은 방법으로 만들었으며, 금속 구리판은 두께 90μm, 반경 0.6cm 정도의 막을 만든후 3MHNO₃와 증류수로 씻고 사용하였다. 이렇게 만든 각각의 원판을 길이 9cm, 직경 2cm인 시험관(덜면에 내경 1.0cm의 크기의 구멍이 뚫려있음)에 에폭시접착제(상품명 : 5 minute Reoxy Devcon U. S. A)로 부착시켰다. 완전히 굳게 방치한후 여기에 내부용액으로 0.1M NaCl 용액을 넣고, Ag-AgCl (6cm의 은선을 3M HNO₃로 씻은 다음 증류수로 씻은후 가변 저항기를 사용하여 0.1M NaCl 용액에 1mA의 전류를 50분동안 통하여 은선에 AgCl을 입혀 만들었음) 전극을 꽂아 지시전극으로 사용하였다. 이때 지시전극에 대하여 기준전극은 포화질산나트륨의 염다리를 연결하여 만든 포화카로멜 전극을 사용하였다.

측 정

이상의 전극계는 다음과 같이 표시한다.



0.1MNaCl/AgCl-Ag

(A): β - $\text{Ag}_3\text{SI}/\text{PVC}$; (B): AgI/PVC ; (C):
Copper metal plate.

막전극의 EMF 측정시 묽은 농도에서부터 진한농도의 순서로 측정하였고 매회 측정시마다 전극표면을 증류수로 닦았다. 다른 종류의 용액을 측정할 때에는 사용했던 막전극을 증류수에서 2시간이상 저으면서 깨끗이 한 후에 사용하였다. 전위와 시간과의 곡선을 얻을때 이온선택전극과 기준전극을 일정한 농도의 용액의 안정한 전위를 얻은 후 농도를 변화시킬때 부드러운 증이로 전극표면을 닦은 다음 조사하고자 하는 용액을 전극에 넣어 시간과 전위와의 관계를 기록하였다.

3. 결과 및 고찰

요오드 이온에 대한 감응. 본 실험에서 만든 β - Ag_3SI 막 전극과 AgI 막전극을 지시전극으로하고 포화카로멜전극을 짝지워서 측정한 요오드 이온의 농도에 대한 전위를 얻은 결과는 Fig. 2와 같고 금속구리 막전극을 사용시의 결과는 Fig. 3과 같다. 모든 실험은 이온의 세

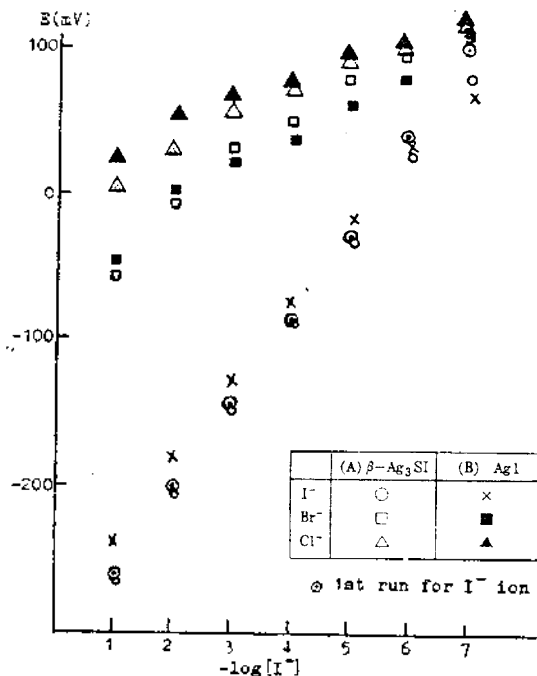


Fig. 2. The potential response to halogen ion concentration at pH=6.1~6.3 and 298°C ($\mu=0.1$).

기를 0.1로 유지하고 온도는 298°K이었으며 pH는 6.13~6.17 값이 측정 되었으므로 완충용액을 별도로 쓰지 않았다. 이상의 전극들에 대한 Nernst 식과 이에 대한 표준 편차값은 Table 1과 같다.

Fig. 2와 Table 1에서 보면 β - Ag_3SI 막전극으로 실험한 것은 $10^{-7}M$ 농도 범위까지 감응하여 농도의 대수항에 대한 전위의 기울기는 58.4mV/ pI^- 로서 Nernst 기울기에 가깝다. 그러나 AgI 막전극에서는 $10^{-6}M$ 정도까지는 53.6mV/ pI^- 의 기울기를 가지고 감응하였으며, 그 이하의 농도에서는 점점 기울기가 감소하는 경향을 보여 주었다. 이러한 결과는 Rechnitz¹³가 silicone rubber를 지지물질로 쓴 AgI 막전극의 기울기 55.3mV/ pI^- 과 거의 비슷한 값이 얻어졌으며, 지지물질에 따라 약간의 차이가 있었다고 생각된다. 한편 Fig. 3의 구리막전극에서의 결과를 보면 농도의 대수항에 대한 전위의 기울기는 1 차함수로 주어지고 있으나 기울기는 51.6mV/ pI^- 로서 Nernst 기울기에 미치지 못하고 있음을 보여주고 있다. 이것으로 미루어 보아 β - Ag_3SI 막전극이 다른 두 막전극보다 요오드 이온에 대

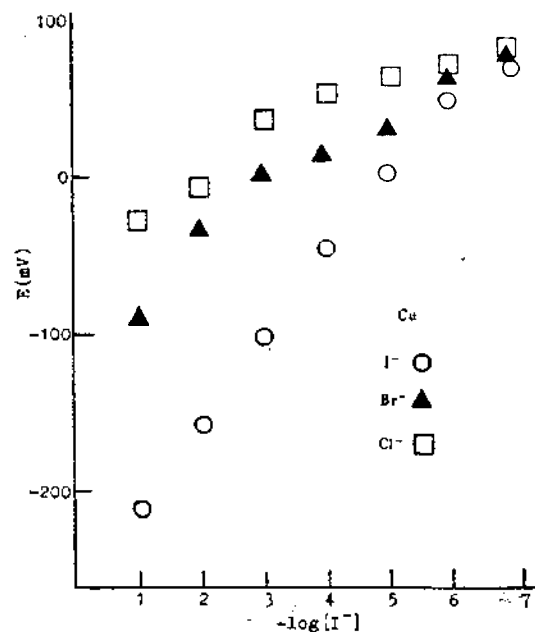


Fig. 3. The potential response to halogen ion concentrations at pH 6.1~6.3 and 289°K ($\mu=0.1$).

한 감응을 잘하므로서 Nernst 식에 잘맞고 있다.

막전극의 감응에 대한 안정성. 막전극의 감응에 대한 안정성의 실험 결과는 (I^- 이온에 대해) Fig. 2와 같다. β -Ag₃SI 막전극으로 처음 측정시 Nernst 식의 기울기가 $10^{-6}M$ 이하의 농도에서 벗어나었으나 2시간후 2차측정시의 그 기울기는 $58.5mV/pI^-$ 를 나타냈으며, 그 이후 2시간 마다 측정하여 기울기를 얻은 결과는 거의 같은 값을 나타내었다. 그 평균값은 $58.4mV/pI^-$ 의 기울기가 얻어졌다. AgI 막전극에서는 Nernst 식의 기울기가 $\pm 1mV$ 에서 비슷한 경향을 나타내었으나 금속구리 막전극에서는 측정할때 마다 전위가 불안정하였고 더우기 진동에 의해 더 불안정한 전위를 나타내었다. 한편 β -Ag₃SI 막전극에서 처음 측정시 전위가 2시간후의 측정값 보다도 크게 나타난 원인에 대하여 처음 생성된 막표면에 과량의 은이온이 존재하기 때문이며 시간이 경과함에 따라 막표면의 과량의 은이온이 음이온에 의해 완전히 중화되기 때문에 요오드 이온으로 몇번 처리한 후의 전극전위가 안정이 된다고 생각된다. 이것은 Van de Leest⁷에 의해 고찰된 바와 같다. 금속구리는 EMF 측정시 확산층이 조그만 진동에 의해서도 불안정하기 때문이 아닌가 생각된다. 그러나 금속구리막전극에 요오드 이온이 감응하는 원리에 대해서 더 연구해야 할 과제라고 믿는다. 따라서 EMF 측정시 β -Ag₃SI 막전극은 제조 즉시 일단 요오드 이온의 큰농도에서 한번 처리한후 본실험을 하여야 하며 구리막은 진동의 영향에 세심한 주의를 기울여 전위를 측정하

여야 함을 알았다.

감응시간과 전도 Mechanism. 평형전위에 이르는 감응시간에 대해서는 Fig. 4와 같다. 감응 시간과 전위와의 관계에서 Buffle⁸은 이에 대한 실험식을 얻고 전극전위를 이루는 mechanism에 관해 다음과 같이 요약하고 있다. 즉 감응시간이 milli sec 크기인 경우 Rechnitz 및 Hameka⁹가 제시한 다음의 식

$$E - E_{eq} = -(RT/nF) \ln(1 - e^{-kt}) \quad (1)$$

에 따르면, 대개 이런 경우는 다만 감응 시간이 diffusion에 의해서만 이루어지며, 만일 감응시간이 분 이상이 되면 감응시간과 전위와의 관계에 대해 J. Buffle은 다음의 식

$$1/(E - E_{eq}) = A \cdot t - B \quad (2)$$

을 제시하였고 감응시간과 전위와의 관계가 (2)식에 따르고 있음을 보고하고 있다. 여기에서 E_{eq} 는 평형전위, A 와 B 는 실험적 상수이다. 이때 감응시간이 느린 원인에 대해 diffusion에 의한 것 외 막에서의 난용성물질의 용해현상, 재결정과정, 확산에 의한 흡착현상, 전하이동 차물형성 기타 수산화물의 생성등에 의해 확산층의 안정화하는 시간이 걸리기 때문이라고 설명하고 있다.

특히 J. Buffle은 아래와 같은 식을 제시하고

$$\frac{E_t - E_{eq}}{E - E_{eq}} = E_{eq} \frac{t - t_i}{E - E_i} - \frac{A}{B} \quad (3)$$

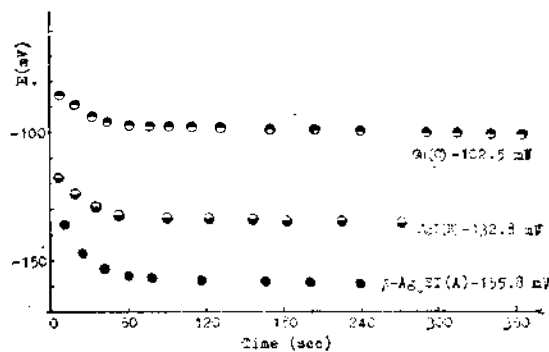


Fig. 4. EMF vs. time curves for the iodide-selective electrode. The concentration of the iodide solution was changed from $10^{-4}M$ to $10^{-6}M$ at pH 6.13~6.17.

Table 1. The potential vs. concentration of various membrane electrodes at pH 6.1-6.3 and 298°K ($\mu=0.1$)

| Membrane electrodes | Potential vs. concentration relation | Concentration range | Standard deviation (mV) |
|---------------------------------|--------------------------------------|---------------------|-------------------------|
| (A) β -Ag ₃ SI | $E_{mV} = -327.4 - 58.4 \log(I^-)$ | $10^{-7}M$ | 1.6 |
| (B) AgI | $E_{mV} = -292.8 - 53.6 \log(I^-)$ | $10^{-6}M$ | 1.2 |
| (C) metallic copper | $E_{mV} = -265.5 - 51.6 \log(I^-)$ | $10^{-6}M$ | 4.5 |

여기서 E_{eq} 의 값을 정확히 얻어 시간과 전위 사이의 관계를 논하고 상수 A , B 값까지 얻고있다. 이 식에서 t_i 는 임의로 선택한 시간(거의 zero에 가까움)이고 이때의 전위 E_i 로서 표시하였다. 한편 Rehnitz와 Kugler¹⁰는 유리전극에 대해서 전위와 시간과의 관계식을 제안하였고 만일

$$\log\left(\frac{E - E_{eq}}{E_{eq}}\right) = Kt^{\frac{1}{2}} \quad (4)$$

이식에 따르면 전극전위에 영향을 주는 전도 mechanism은 유리전극과 같은 전도 mechanism이 지배적임을 보고하고 있다.

본 실험에서는 J. Buffle 식(3)에서 E_{eq} 전위를 얻은 결과와 Fig. 4에서 의심법에 의해서 얻은 값과 잘 일치하고 있음을 알았다. 즉 β - Ag_3SI , AgI 및 Cu 막전극에 대해서 각각 E_{eq} 값이 -156.9 , $-132.9mV$ 및 $-103.3mV$ 를 얻었다. 이값을 써서 전도 mechanism을 살피기 위해 식(2) 및 식(4)에 넣고 얻은 결과 평형시간전까지의 기울기가 1차식으로 잘 나타난 것은 식(4)에 잘 맞고 있으며 식(2)에서 이 경향에 맞지 않고 있음을 알았다. 이것으로 미루어 보아 β - Ag_3SI 막전극에서 전극전위의 전도 mechanism은 유리전극의 mechanism이 지배적 역할을 하고 있음을 알 수 있다.

그리고 평형전위에 걸리는 시간을 보면 β - Ag_3SI , AgI 및 Cu 막전극에 대해서 각각 90 초, 150 초, 330 초로 나타났으며 이것으로 보아 β - Ag_3SI 가 다른 두 막전극에 비해 좋은 막전극임을 알 수 있었다.

pH에 대한 전극전위의 영향. 막전극 전위에 미치는 H^+ 농도효과는 Fig. 5와 같다. 이 실험결과에 의하면 β - Ag_3SI 막전극은 pH 2~11에서, AgI 막전극은 pH 2~9, 그리고 금속구리 막전극은 pH 4~9에서 일정한 전위를 나타내고 있음을 보여주었다. 이때 pH는 HCl 6M과 $NaOH$ 3M의 강산과 강염기를 썼고, $10^{-2}M$ 의 I^- 이온의 농도를 택하여 실험하였다. 다만 측정전후 및 측정중 pH를 측정하여 보았으나 pH의 변화는 거의 없었다.

위의 결과를 살펴보면 역시 β - Ag_3SI 가 광범

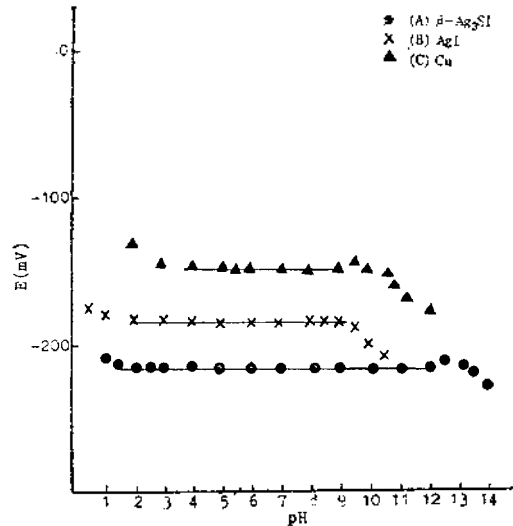


Fig. 5. The effect of pH on membrane potential at 298°K ($\mu=0.1$) ($10^{-2}M I^-$).

위한 pH 영역에서 안정하게 사용할 수 있는 지시전극임을 알았다.

다른 음이온에 대한 감응. 요오드 이온의 지시전극은 요오드 이온에만 감응하는 것이 이상적이나 때로는 다른 음이온에도 감응한다. 음이온 효과로는 Cl^- , Br^- 에 대해 조사하였으며, 그 결과 β - Ag_3SI 와 AgI 막전극에 대해서 Fig. 2와 같고, 구리막전극은 Fig. 3과 같다. 이 그림에서 보면 Br^- 인 경우는 큰 농도에서 비교적 Nernst 식에 따라 증가하였으나 거의 $10^{-3}M$ 농도 이하에서 Nernst 기울기에 미치지 못하고 있으며 Cl^- 인 경우는 $10^{-2}M$ 의 큰 농도에서도 Nernst 식에 맞지 않음을 보여주고 있다.

막전극에 미치는 다른 이온의 영향을 선택계수로 나타내면 선택이온 I^- 와 방해이온 X^- 가 존재할때 전위식은 다음과 같이 표시할 수 있다.^{11,12}

$$E = K - \frac{RT}{F} \ln (aI^- + K_{I^-, X^-} aX^-)$$

이 식에서 K 는 기준전극, 내부용액 그리고 막의 비대칭성에 관계되는 상수이며, K_{I^-, X^-} 는 I^- 와 비교하여 X^- 가 전극에 감응하는 정도를 나타내는 상수이므로 선택계수라 한다. Klasens와

Goossen¹²은 이론적인 선택계수의 식을 다음과 같이 나타내었다.

$$K_{I^{\ominus}/X^{\ominus}} = \frac{[I^{\ominus}\text{-liquid}][Y^{\ominus}\text{-liquid}]}{[X^{\ominus}\text{-liquid}][Y^{\ominus}\text{-liquid}]} = \frac{K_{sp}IY}{K_{sp}XY}$$

실험값을 이용하여 선택계수를 측정하는 방법은 일반적으로 다음 두 가지 방법에 의해 구할 수 있다. 그 하나는 Separate solution method¹³이고 또 하나는 혼합용액법(Mixed solution method)¹⁴이다. Separate solution method은 용액 속에 I⁻와 다른 할로젠이온(X⁻)의 활동도가 똑같은 조건에서 각각의 E₁ 및 E₂를 얻어 다음 관계식에 의해서 구한다.

$$E_1 - E_2 = RT/F \ln K_{I^{\ominus}/X^{\ominus}}$$

특히 농도가 작을 때는 Cl⁻, Br⁻ 등의 EMF는 Nernst 식에 맞지 않고 있음을 알고 있으므로 농도가 큰 0.1M 용액에서의 E₁, E₂ 값을 써서 K_{I[⊖]/X[⊖]} 값을 얻었다. 그 결과는 Table 2와 같다. 둘째로 혼합용액법에서는 X⁻의 농도를 0.1M로 고정시키고 여기에 I⁻의 농도를 변화시키면 어떤 I⁻의 농도에서 일정한 EMF를 얻게 되는 때 이때 E₁=E₂가 되며 따라서 a_{I⁻}=K_{I[⊖]/X[⊖]}·(a_{X⁻})의 관계식이 성립하므로 K_{I[⊖]/X[⊖]}=a_{I⁻}/a_{X⁻}의 식에서 각 이온의 활동도에 의해 선택계수를 얻을 수 있으며, 그 결과는 Table 3과 같다.

Table 2 및 3에서 보면 separate solution 법과 혼합용액법에서 구한 선택계수가 I⁻/Br⁻에 대해서 β-Ag₃SI와 AgI가 10⁻⁴ 자리수, 구리막전극이 10⁻³의 값이고, I⁻/Cl⁻에 대해서는 β-Ag₃SI와 AgI가 10⁻⁵ 값, 그리고 구리막전극이 10⁻⁴ 값으로서, AgI 막전극에서 이론값(각각의 용해도적 값의 비로부터 얻은 값임)과 비교하여 보면 I⁻/Br⁻에서는 비교적 이론값에 가까운 값을 얻었으나 I⁻/Cl⁻에서는 이론값에 상당히 크게 벗어나고 있다. 전체적으로 보아 β-Ag₃SI 막과 AgI 막전극에서는 선택계수 값이 비슷한 경향성을 보였으나 구리막전극에서는 비교적 선택성의 크기가 작게 나타나고 있음을 보여주고 있다.

다만 여기서 아쉬운 것은 β-Ag₃SI나 Cu에 대

Table 2. Evaluation of selectivity coefficient by separate solution method (data taken at 298°K and with 0.1M salt solution)

| Membrane | I ⁻ /Cl ⁻ | I ⁻ /Br ⁻ |
|---|---------------------------------|---------------------------------|
| (A) β-Ag ₃ SI (E ₁ -E ₂) | -272.65 | -208.5 |
| K _{I[⊖]/Y[⊖]} | 2.43×10 ⁻⁵ | 2.96×10 ⁻⁴ |
| (B) AgI (E ₁ -E ₂) | -284.50 | -190.70 |
| K _{I[⊖]/Y[⊖]} | 1.53×10 ⁻⁵ | 5.93×10 ⁻⁴ |
| Theoretical value | 4.6×10 ⁻⁷ | 1.66×10 ⁻⁴ |
| K _{I[⊖]/Y[⊖]} | | |
| (C) Copper metal (E ₁ -E ₂) | -203.1 | -124.05 |
| K _{I[⊖]/Y[⊖]} | 3.66×10 ⁻⁴ | 7.96×10 ⁻³ |

Table 3. Evaluation of selectivity coefficient by mixed solution method (data taken at 298°K, μ=0.2)

| Membrane | I ⁻ /Cl ⁻ (0.1M) | I ⁻ /Br ⁻ (0.1M) |
|--|--|--|
| (A) β-Ag ₃ SI Log a ₁ /a ₂ | -4.88 | -3.62 |
| K _{I[⊖]/Y[⊖]} | 1.31×10 ⁻⁵ | 2.39×10 ⁻⁴ |
| (B) AgI Log a ₁ /a ₂ | -4.4 | -3.15 |
| K _{I[⊖]/Y[⊖]} | 3.98×10 ⁻⁵ | 7.08×10 ⁻⁴ |
| (C) Copper metal Log a ₁ /a ₂ | -3.44 | -2.66 |
| K _{I[⊖]/Y[⊖]} | 3.02×10 ⁻⁴ | 2.18×10 ⁻³ |

해서는 정확한 K_{I[⊖]/X[⊖]}의 이론값을 얻을 수 없었으므로 이 이론값을 가지고 비교검토를 하지 못한 점이다.

막전극의 응용. 막전극의 응용은 전위차계에 의한 종말점을 얻는데 직접적으로 응용이 가능하다. 본 실험에서는 I⁻ 단일이온, I⁻ 및 Br⁻ 혼합이온, I⁻ 및 Cl⁻ 혼합이온 그리고 I⁻, Br⁻ 및 Cl⁻의 세가지 혼합이온을 만들어 표준용액으로 적정하여 정량분석을 하였고 그 결과는 Fig. 6~8 및 Table 4와 같다.

Fig. 6에서 보면 I⁻의 정량시 EMF의 jump 크기는 β-Ag₃SI AgI 및 Cu의 순으로 되어있는 바 이것은 Nernst 식에서의 기울기가 β-Ag₃SI,

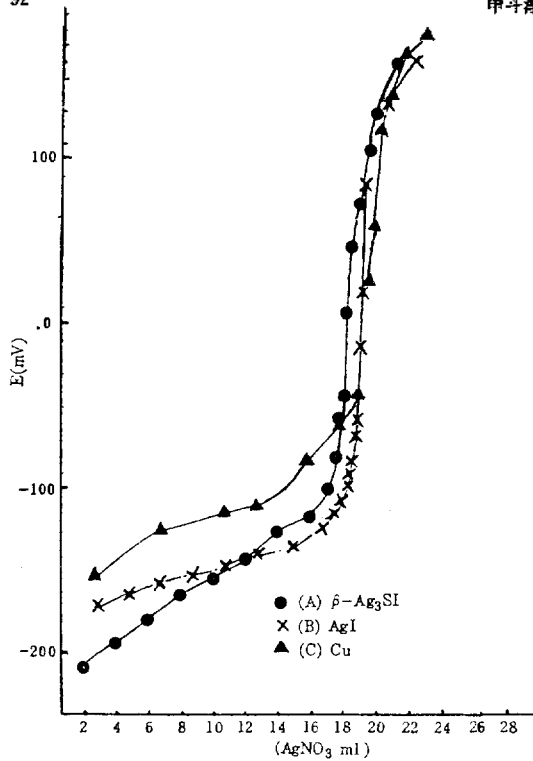


Fig. 6. Potentiometric titration curves of single iodide ion solution.

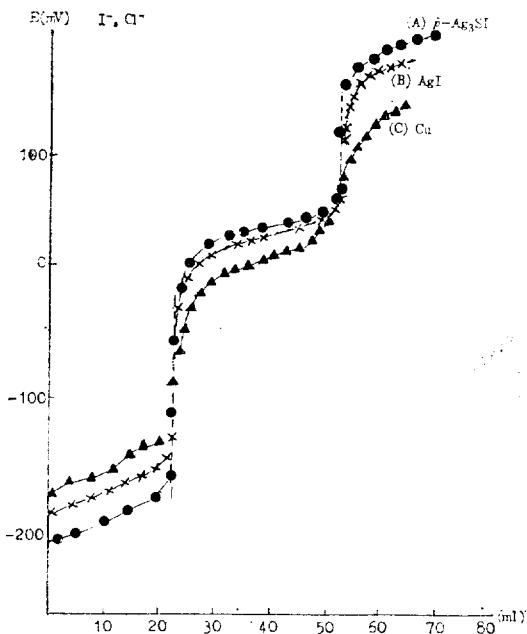


Fig. 7. Potentiometric titration curves of mixed halide solutions (I^- , Cl^-).

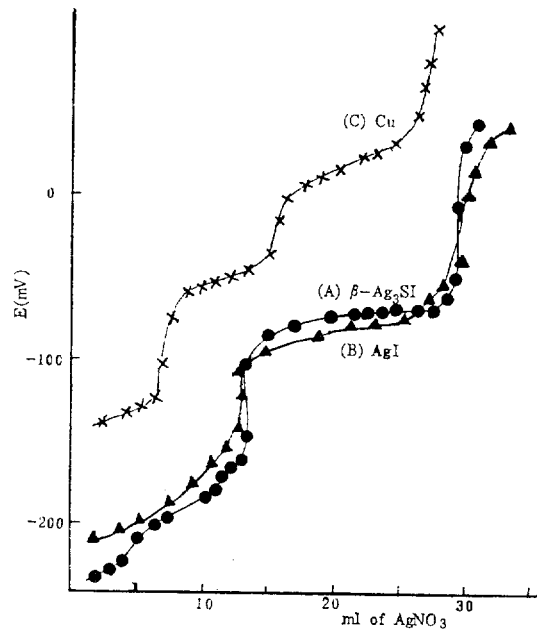


Fig. 8. Potentiometric titration curves of mixed halide solution.

AgI 및 Cu 막의 크기 순서와 같아야 된다는 예측이 잘 맞고 있다. 그리고 Table 4에서 보면 세계의 막전극이 모두 1% 이내의 상대오차로 정량분석에 이용이 가능함을 보여 주었다. Fig. 7은 I^- 와 Cl^- 의 혼합용액을 $AgNO_3$ 용액으로 적정할 적정곡선이다. 이 그림에서 보면 EMF의 jump의 크기는 $\beta-Ag_3SI$, AgI 및 Cu의 크기 순서로 되어 있으며, 특히 Cu 전극에서는 제 2당량점에서의 EMF jump가 판별하기 어려운 상태로 작게 나타났다. I^- , X^- (Br^- , Cl^-)의 혼합용액의 정량에 관해서는 Table 4와 같다. 여기서 I^- 는 양의 상대오차를 나타냈으나 X^- 는 음의 상대오차를 나타내고 있다. 이 원인은 적정중 흡착 및 혼성결정등에 의한 공침¹⁵ 현상 때문이라고 설명할 수 있다.

특히 I^- 와 X^- 의 상대오차 사이의 크기는 이 혼합용액에서 보다 Br^- 혼합용액에서 더 큰 값을 보여주고 있는 바 이것은 용해도 차가 작은 경우에는 흡착 및 혼성결정등 공침현상이 더 잘 일어나기 때문이라고 생각된다. I^- , Cl^- , 및 Br^-

Table 4. Determination of halide by direct potentiometric titration (0.1251M AgNO₃ titrant)

| (A) β -Ag ₃ SI membrane | I ⁻ | I ⁻ , Cl ⁻ Mixture | I ⁻ , Br ⁻ Mixture | I ⁻ , Br ⁻ , Cl ⁻ Mixture |
|--|----------------|---|---|---|
| Taken(m mole) | 0.95 | 2.816 6.656 | 1.575 2.065 | 1.623 1.938 2.815 |
| Found(m mole) | 0.954 | 2.842 6.393 | 1.620 2.020 | 1.645 2.040 2.52 |
| Rel. error (%) | 0.453 | 1.07 -3.96 | 2.88 -2.2 | 1.37 3.37 -10.3 |

| (B) AgI membrane | I ⁻ | I ⁻ , Cl ⁻ Mixture | I ⁻ , Br ⁻ Mixture | I ⁻ , Br ⁻ , Cl ⁻ Mixture |
|------------------|----------------|---|---|---|
| Taken(m mole) | 0.95 | 2.816 6.656 | 1.575 2.065 | 1.623 1.974 2.815 |
| Found(m mole) | 0.962 | 2.805 6.558 | 1.605 2.002 | 1.629 2.103 2.456 |
| Rel. error (%) | 1.01 | -0.38 -1.47 | 1.95 -3.04 | 0.35 6.56 -12.75 |

| (C) Metallic copper membrane | I ⁻ | I ⁻ , Cl ⁻ Mixture | I ⁻ , Br ⁻ Mixture | I ⁻ , Br ⁻ , Cl ⁻ Mixture |
|------------------------------|----------------|---|---|---|
| Taken(m mole) | 0.95 | 1.408 3.328 | 0.787 1.032 | 0.816 0.969 1.407 |
| Found(m mole) | 0.958 | 1.452 3.185 | 0.826 0.948 | 0.844 1.092 1.388 |
| Rel. error (%) | 0.79 | 1.17 -4.31 | 4.87 -8.22 | 3.96 12.73 -1.37 |

의 혼합용액에 대한 종말점을 얻을 수 있는지 여부를 알기 위해 3개의 Halogen 혼합물에 대한 적정결과는 Fig. 8과 같다. 여기서 보면 제 1 당량점, 제 2 당량점 및 EMF jump는 역시 예측한 대로 β -Ag₃SI, AgI, Cu 막이 순서이었다.

Table 4에서 살펴보면 첫째로는 β -Ag₃SI, AgI, Cu 막 순서로 상대오차도 커지고 있다. 둘째로 세계의 막전극에서 모두 I⁻와 Br⁻는 양의 상대오차를 가져왔으나 Cl⁻는 모두 음의 상대오차를 나타내고 있다. 즉 마지막 종말점에서는 항상 음의 적정오차를 나타내고 있는 점으로 미루어 보아 공침현상으로 설명할 수 있다.

이상의 결과로 β -Ag₃SI, AgI 및 Cu 막 전극 중 β -Ag₃SI가 halogen의 혼합물 정량시 가장 좋은 지시 전극임을 알 수 있다.

4. 결 론

1. β -Ag₃SI 막전극은 이온강도 0.1에서 요오드이온 농도에 대해서 10⁻³M부터 10⁻⁷M 범위내에서 58.4mV/pI⁻의 기울기를 가지며 AgI 막전극이나 구리막전극보다 Nernst 기울기에 잘

맞았다.

2. 막전극의 감응시간에 대한 안정성의 크기는 β -Ag₃SI, AgI 막전극, 구리막 전극의 순위이었고, 막전극의 전극전위를 이루는 전도 mechanism은 유리전극 mechanism과 같음을 알았다.

3. pH 적용범위는 β -Ag₃SI는 pH 2~11로서 AgI의 pH 2~9와 구리막전극의 pH 4~9보다 pH에 안정성을 갖었다.

4. I⁻를 기준으로 삼았을 때 Cl⁻, Br⁻에 대한 선택성에 있어서 β -Ag₃SI 막전극은 AgI 막전극과 비슷하고, 구리막전극보다 좋은 선택성을 보였다.

5. 이상 세가지 막전극으로 할로젠화 이온 혼합물의 전위차법 적정에 지시전극으로 응용한 결과 β -Ag₃SI, AgI, 구리막전극 모두 응용 가능하였다. 그러나 비교적 β -Ag₃SI가 AgI 막전극이나 구리막전극 보다 안정한 전위값과 적은 오차를 나타 내었다.

본 연구는 재단법인 아산사회복지사업재단의 연구비지원에 의해 이루어진 것으로 이에 감사

한다.

인용문헌

1. W. Ostwald, *Z. Physik. Chem.*, **6**, 71 (1890).
2. K. Toth and E. Pungor, *Anal. Chim. Acta*, **64**, 417 (1973).
3. Jiri Koryta, "Ion-Selective Electrodes," Cambridge monographs in Physical Chemistry, 87-98 (1975).
4. M. Koebel, N. Ibl and A. M. Frei, *Electrochimica Acta* **19**, 187 (1974).
5. R. E. Van de Leest, *Analyst*, **101**, 433 (1976).
6. J. H. Kennedy and F. Chen, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **32**, 695 (1970).
7. R. E. Van de Leest and A. Geven *J. Electroanal. Chem.*, **90**, 97 (1978).
8. J. Buffle and N. Parthasarathy, *Anal. Chim. Acta*, **93**, 111 (1977).
9. G. A. Rechnitz and H. F. Hamka, *Z. Anal. Chem.*, **214**, 252 (1965).
10. G. A. Rechnitz and G. C. Kugler, *Analytical Chemistry*, **39**, 1682 (1967).
11. R. K. Rhodes and R. P. Bucl, *Anal. Chim. Acta*, **113**(1), 67 (1980).
12. H. A. Klasen and J. Goossen, *Anal. Chim. Acta*, **88**, 41 (1977).
13. G. A. Rechnitz, M. R. Kres and S. B. Zamochnick, *Anal. Chem.*, **38**(8), 973 (1966).
14. George E. Baiulescu and Vasile V. Cosofect, "Applications of Ion Selective Membrane Electrodes in Organic Analysis," P. 16, 1977.
15. Klara Toth, Istvan Gavalle and Erno Pungor, *Anal. Chim. Acta*, **57**, 131 (1971).