

용해기체 분석용 기체 감응막 이온선택성 전극 (제 1 보), 관형 PVC 막 pH 전극을 이용한 아질산이온의 연속·자동화 정량

李興洛[†]·尹鍾勳^{*}

경북대학교 자연과학대학 화학과

^{*}경북대학교 환경과학연구소

(1988. 12. 23 접수)

Gas-Sensing Membrane Electrodes for the Determination of Dissolved Gases (I). Continuous-Automated Determination of Nitrite Ion Using Tubular PVC Membrane Type of pH Electrode

Heung Lark Lee[†] and Jong Hoon Yun^{*}

Department of Chemistry, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

^{*}Environmental Science Institute, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

(Received December 23, 1988)

요 약. 기체 감응막전극을 이용하여 수용액 중의 아질산이온을 연속·자동화법으로 정량하는 방법을 개발하였다. 이 방법에서 최종검출기로 쓴 이온선택성 전극은 관형 PVC 막 pH 전극이었다. 장치계의 최적조건에서 구한 아질산이온 표준시료에 대한 전극의 감응기울기는 63.5 mV/decade 이었으며, 직선감응 범위는 $2.5 \times 10^{-4} M \sim 7.5 \times 10^{-2} M$ 이었고, 검출한계는 $8.0 \times 10^{-5} M$ 이었다. 이 방법은 다른 정량법보다 산성기체종의 방해로 적게 받을 뿐만 아니라 정량에 필요한 시간도 훨씬 단축할 수 있었다.

ABSTRACT. A continuous-automated method for the determination of nitrite ion using gas-sensing membrane electrode was developed. The pH electrode of tubular PVC membrane type was used as a detector of this system. The slope of linear response of the electrode measured at optimum conditions for the continuous-automated determination of nitrite ion was 63.5 mV/decade. The concentration range of linear response and detection limit were $2.5 \times 10^{-4} \sim 7.5 \times 10^{-2} M$ and $8.0 \times 10^{-5} M$, respectively. This detection system was not only less interfering to acidic gas species than other methods but also less time consumable for determination.

서 론

질소산화물을 정량하기 위하여 이온선택성 막전극을 사용한 연구는 1960년대 후반부터 시작되었으며, 그 후에는 시판되는 이온선택성 막전극을 이용하여 Keeney 등¹, Martini² 그리고 Morie 등³이 환경시료 중의 질산이온 또는 아질산이온을 정량하였다. 한편 Kneebone 등⁴, Suzuki 등^{5,6} 그리고 Lee 등⁷은 전극을 더욱 소형화하고 감응시간도 빠르며, 손쉽게 제작할 수 있는 새로운 질산

이온 선택성 막전극을 고안하여 정량에 이용하였다.

방해종이 비교적 많이 존재하는 환경시료나 임상분석에 이 전극들을 사용할 때에 선택성의 문제를 해결하기 위하여 기체 투과막을 쓰거나, air-gap에 의한 용액분리를 이용하는 새로운 전극의 개발이 필요하게 되었다. 이러한 전극이 바로 기체 감응막전극이다. Ross 등⁸, Bailey 등⁹ 그리고 Mascini 등^{10,11}은 기체 감응막전극의 감응특성에 대한 이론과 그 방법론을 연구하였으며,

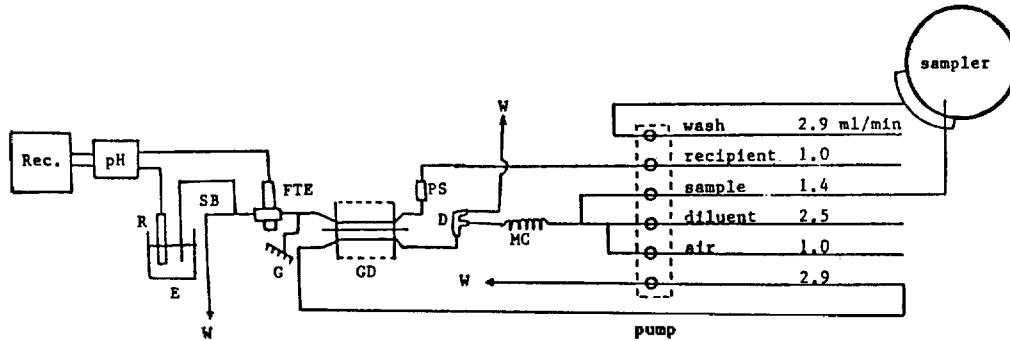


Fig. 1. Schematic diagram of autoanalyzer manifold arrangement used to determine nitrite ion; mixing coil (MC), debubbler(D), pulse suppressor(PS), gas-dialyzer(GD), electrical ground(G), flow-through tubular PVC pH electrode unit(FTE), salt bridge(SB), electrolyte(E), SCE reference electrode(R), pH-mV meter(pH), strip chart recorder(Rec) and waste(W).

Tabatabai¹², Sherken¹³, Clark 등¹⁴ 그리고 Castellani 등¹⁵은 시판되는 NO_x 기체 감응막전극을 이용하여 여러가지 환경시료 중의 질소산화물을 정량하였다.

그러나 시판되는 NO_x 기체 감응막전극으로는 지속적으로 변화하는 환경오염의 현장 측정이나 시간당 수십개 이상의 시료를 신속히 분석하여야 하는 임상분석 등에는 적합하지 않다. 따라서 최근에는 이온선택성 막전극을 감응기로 쓰는 연속·자동화 분석장치가 많이 개발되고 있다. 곧 Meyerhoff¹⁶, Fraticelli 등¹⁷, Opdycke 등¹⁸ 그리고 Lee 등¹⁹은 PVC 막형 수소이온 선택성 전극과 암모늄이온 선택성 전극을 최종검출기로 이용하여 용해 기체중 뿐만 아니라 몇 가지의 생체 관련화합물도 연속·자동화법으로 정량할 수 있는 새로운 장치계를 개발하였다.

따라서 본 연구에서는 질소산화물을 연속·자동화법으로 정량할 수 있는 새로운 기체 감응막전극계를 개발하고자 하였다. 곧 최종 감응전극으로는 관형 PVC 막 pH 전극을 써서 시료 중의 측정성분을 휘발성 분자상태로 바꾸어 기체 투석현상을 이용하여 분리하였다. 또 시료의 주입에서 측정 및 기록에 이르는 모든 분석과정을 연속·자동화하였다. 본 연구에서는 우선 전극계의 감응인자를 조사하여 각 인자의 최적조건을 구하였으며, 이들 최적조건에서 정량에 필요한 검정곡선을 얻었다. 또한 이 방법을 사용하여 물속의 질소산화물 이온종을 정량하는 방법과 이미 알려진 다른 정량방법

과도 비교하여 보았다.

실 험

장 치. 본 실험에 사용한 연속·자동화장치의 전체적인 배열은 Fig. 1에 나타난 바와 같다. 시료를 연속·자동적으로 전극계에 주입하기 위하여 autosampler II (Alpkem Co.)를 이용하였으며, 시료 및 기타의 용액을 일정한 속도로 전극계에 주입하기 위하여 peristaltic pump, rabbit (Rainin Instr. Co.)를 썼다. 기체 투석기로서는 0.2 μm의 동공크기를 가진 polytetrafluoroethylene (PTFE)막을 장착한 Technicon 제의 투석기(길이 약 30 cm)를 썼다. 전위차 측정에는 digital IONANALYZER (Orion 제 model 701A)를 썼으며, 이 전위차를 연속·자동적으로 기록하기 위하여 strip chart recorder (Fisher recordall series 5000)를 사용하였다. 외부기준 전극으로는 포화칼로멜전극 (Beckmann 69400)을 썼다.

시 약. Mallinckrodt Chemicals의 분석급 시약 아질산나트륨 (NaNO₂, 97.0%)을 110℃에서 1시간 동안 말린 다음, 데시케이터에서 식힌다. 이 시약 1.7250g을 정확히 달아서 20℃에서 250 ml의 부피 플라스크에 넣고, 완전히 녹인 후, 표선까지 증류수로 채우면 10⁻¹ M의 아질산이온 저장용액이 된다. 이 용액을 냉암소에 보관하고, 사용할 때마다 적당히 뭉쳐서 아질산이온의 표준용액으로 하였다. 질산이온의 표준용액을 제

조할 때에는 Wako 제 특급시약인 질산나트륨 (NaNO_3 , 99.8%)을 썼다.

이온선택성 막의 제조에 사용한 PVC는 Polysciences 제의 크로마토그래프용 시약이고, tri-*n*-dodecylamine과 sodium tetraphenylborate는 Kodak 제의 특급시약을 이용하였다. Dibutyl sebecate는 Sigma 제의 특급시약을 썼으며, 용매로 이용한 tetrahydrofuran(THF)과 cyclohexanone은 Jusei 제 특급시약을 그대로 썼으며, 그 외에 사용한 각종 염들은 특급시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였다. 모든 용액의 제조에는 탄산을 제거한 3차 증류수를 썼다.

관형 PVC 막 pH 전극의 제조. 연속·자동화 분석장치계의 최종검출기로 사용한 관형 PVC 막 pH 전극의 제조는 Meyerhoff 등의 방법²⁰을 따랐다. 관 막의 지지체로서 51 mg의 PVC를 취하고, 여기에 수소이온에 선택적인 중성운반체로 알려져 있는 tri-*n*-dodecylamine 20 mg과 가소제인 dibutylsebecate 132 mg 및 막의 전기전도도를 좋게하기 위하여 sodium tetraphenylborate 1.4 mg을 첨가한다. 이들의 혼합물에 THF 1 ml를 가하여 완전히 녹을 때까지 충분히 흔들여 준다. 이 용액을 관형 pH 전극막 제조용 용액으로 사용한다. 1회용 주사침(20 gauge, 길이 4 cm)의 끝을 둥글게 한 다음, 내경 0.89 cm, 길이 약 6.5 cm 정도의 시판 PVC 관 속에 주사침을 밀어 넣고, 중앙부위에서 길이 약 4 mm 정도의 관을 반월형으로 도려낸다. PVC 관이 잘려 나간 부위에 위에서 만든 관형 pH 감응전극막 제조용 용액을 넘쳐 흐르지 않도록 조심하여 한 방울 떨어뜨리고, 용매가 완전히 휘발할 때까지 충분히 말린다. 이 조작을 5회 되풀이 하면 적당한 두께의 막(Fig. 2의 F부분)이 형성된다. 이 막을 하룻동안 더 방치하여 용매를 완전히 휘발시킨 후, 연구머리가 풀린 플라스틱 피펫 tip에 감응막이 아래로 향하도록 내부의 중앙부로 밀어 넣는다. PVC를 녹인 cyclohexanone 점착제로서 연구머리를 막는다. 다음에 피펫 tip의 아래부분을 녹여 붙이고, 내부 전해질 용액으로서는 AgCl이 포화된 0.5 M 시트르산 원충용액(pH 4.5)을 채우고, 내부기준전극으로서는 AgCl 피막이 전기도금된 Ag 선을 담그

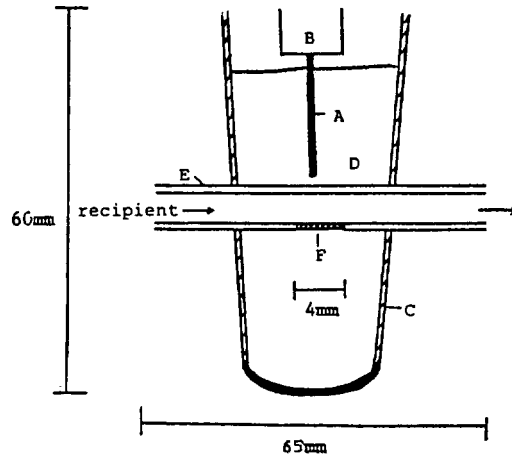


Fig. 2. Structure of the tubular PVC membrane-type of ion-selective electrode; Ag/AgCl reference electrode (A), coaxial cable(B), plastic pipet tip(C), internal reference electrode(D), PVC tubing(E, 0.89 mm I.D.) and ion-sensitive membrane(F).

면 Fig. 2와 같은 관형 PVC 막 pH 전극이 완성된다.

측정원리. Fig. 1에 나타낸 바와 같이 auto-sampler에 의해 공급되는 시료용액과 펌프에 의해 공급되는 diluent 및 공기의 혼합용액은 나선형의 7회전 혼합코일(MC)에서 섞이게 된다. 이 과정에서 시료 중의 아질산이온은 산성을 띠는 diluent에 의해 산성화되고, 기체 아질산종을 거쳐 안정한 이산화질소로 바뀌게 된다²⁵. 농도가 서로 다른 앞뒤의 혼합용액(시료용액+diluent)의 상호 혼합을 방지하기 위하여 첨가하는 공기는 전극계에서 기전력의 유동을 나타내는 원인이 되므로 기체 투석실(GD)로 들어가기 바로 직전에 debubbler(D)를 써서 제거한다.

공기를 제거한 혼합용액이 기체 투석실을 지나갈 때에는 기체 투과막의 윗쪽에 높은 pH(pH > 7)의 recipient 용액이 들어 있으므로 시료기체 종이 투과막의 동공을 통하여 위로 확산하여 들어가게 된다. 확산된 시료기체종(NO_2)은 Fig. 3에 나타낸 해리과정에 따라서 recipient 용액의 pH 및 p NO_3 를 변화시키게 된다. 여기에서는 최종검출기로서 관형 PVC 막 pH 전극(FTE)을 기준전극(R)과 짝지워 recipient 용액의 pH 변화를 기전력의 변화로서 측정하며, 이것이 pH/Ion 미터

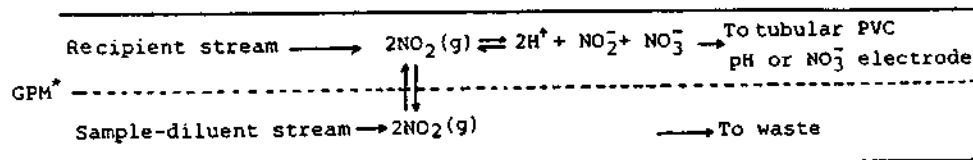


Fig. 3. Schematic representation of gas dialysis equilibrium for the determination of nitrite. *Gas permeable PTFE membrane (pore size $0.2 \mu\text{m}$).

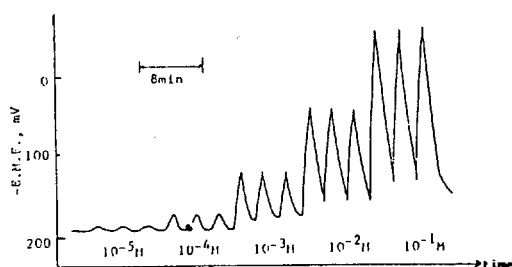


Fig. 4. A typical strip chart recording for the automated determination of nitrite ion. Flow rates of each stream; recipient: 1.0 ml/min, diluent; 2.5 ml/min, sample: 1.4 ml/min, air: 1.0 ml/min.

(pH)와 연결되어 있는 기록기(Rec)에 의해 기록이 된다.

한편 recipient 용액은 두 전극의 사이를 흐르는 용액이며, 이 용액의 흐름에 펄스가 생기면 전지의 기전력이 유동하게 되는 가장 큰 요인이 된다²¹. 따라서 peristaltic pump에 의하여 전극으로 주입되는 recipient 용액은 미리 펄스억제기(pulse suppressor)를 통과시켜 용액의 펄스를 완화시켜야 한다. 또한 연속·흐름 측정장치에 있어서 필수적으로 나타나는 streaming 전위²²는 기체 투석실과 감응전극 사이에 금속성 판을 연결하여 접지시키므로써 제거할 수 있다. 이와 같은 여러 가지의 기전력 유동인자를 최소화시킨 결과, 연속·흐름 측정장치를 쓰는 이 전극계의 기전력을 $\pm 0.2 \text{mV}$ 의 범위 이내로 안정화시킬 수 있었다.

측정조작. 시료용액 대신에 탄산을 제거한 증류수와 일정한 농도의 diluent 용액, 공기 및 recipient 용액을 일정한 유속으로 장치계에 주입하고, 외부기준전극과 관형 PVC막 pH 전극 사이의 기전력은 시간에 따라 거의 변하지 않으며, 기록기에서는 이 기전력 곧 바탕선이 계속 기록된다. 다음에는 일정한 농도의 아질산이온 표준용액을 증류수와 교대로 장치계에 공급하고, 전극계의

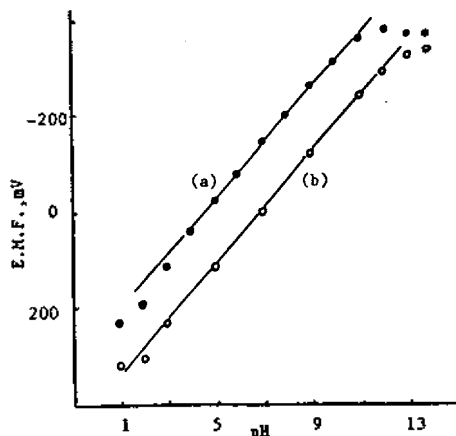


Fig. 5. Comparison of PVC pH electrode and commercial glass electrode using standard pH buffer solution. (a) PVC membrane electrode, (b) glass membrane electrode.

기전력의 변화를 시간에 따라 측정 기록하면 Fig. 4와 같은 형태(파이크 모양)의 그림을 얻을 수 있다. 이 그림으로부터 아질산이온의 농도에 해당하는 피이크 기전력을 구하고, 이 값을 표준용액 농도의 대수치에 대하여 도시하면 아질산이온의 정량에 필요한 검정곡선을 얻을 수 있다.

결과 및 고찰

관형 PVC막 pH 전극의 특성

pH 1-13 사이의 범위에서 각 pH의 표준원충용액을 문헌의 방법²³에 따라서 정확히 만들고, 이 용액을 써서 시판 유리막 pH 전극과 제조한 관형 PVC막 pH 전극의 감응특성을 비교 조사하여 Fig. 5에 나타내었다. 이 그림으로부터 알 수 있는 바와 같이 PVC막 pH 전극의 직선감응기울기는 25°C 에서 $60.0 \pm 0.2 \text{mV/decade}$ 로서 시판 유리전극의 기울기와 거의 같았다. 또한 이 결과는 20°C 에서 Schulthess 등의 실험결과²³(57.8 ± 0.1

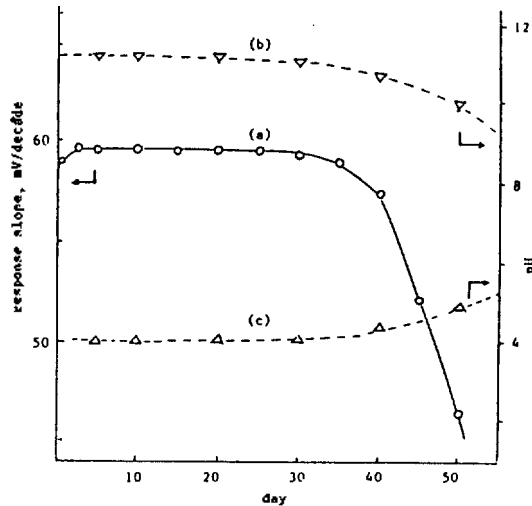


Fig. 6. Variation of the response characteristics of the tubular PVC pH electrode with time. (a); response slope, left scale, (b) and (c); upper and lower linear limit, right scale.

mV/decade) 보다는 온도차에 의한 영향을 고려 하더라도 다소 큰 값으로 나타났으나, 이들의 측정은 배치법으로 수행한 것이며, 본 실험에서는 연속흐름 측정에 의한 결과이기 때문인 것으로 생각된다. 그리고 관형 PVC막 pH 전극의 직선감응범위 (pH 4~11)는 시판 유리전극의 직선감응범위 (pH 2~12)보다는 다소 좁았다. 그러나 본 실험에서 측정하는 pH 범위는 pH 5~8이므로 이 전극을 유리전극 대신에 써도 무방함을 알 수 있었다.

사용시간에 따른 관형 PVC막 pH 전극의 성능 변화를 조사하여 Fig. 6에 나타내었다. 이 그림으로부터 알 수 있는 바와 같이 이 전극을 계속하여 약 30일 이상 사용하면, 전극의 감응기울기가 급격히 저하되고 직선감응범위도 좁아진다. 그러나 30일 이내에는 전극의 감응기울기 및 직선감응범위가 거의 변하지 않고, 40일이 지나면 직선감응기울기가 57.8 mV/decade, 50일이 지나면 46.5 mV/decade로 점점 성능이 저하되었다. 따라서 PVC막 pH 전극의 수명은 약 30일 정도로 추정할 수 있다. 사용시간에 따라 전극성능이 저하되는 것을 Fraticelli 등¹⁷은 전극막의 구성성분인 가소제 dibutyl sebecate가 전극으로부터 유실되기 때문인 것으로 설명하였다. 곧 dibutyl sebecate의 유전상수($\epsilon=5$)는 비교적 작아서 물에는 거의

Table 1. Detection limits for the automated determination of nitrite using various diluents^a

Diluent	Detection limit
0.1 M H ₂ SO ₄	8.0 × 10 ⁻⁵ M
0.05 M H ₂ SO ₄	8.0 × 10 ⁻⁵ M
0.01 M H ₂ SO ₄	2.5 × 10 ⁻⁴ M
0.05 M HClO ₄	1.5 × 10 ⁻⁴ M

^a conditions recipient; 0.005 M NaNO + 0.01 M NaCl, 1.0 ml/min, diluent; 2.5 ml/min, air; 1.0 ml/min, sample; 1.4 ml/min.

녹지 않으나, 전극을 오래 쓰면 지지체인 PVC의 지지능력이 차츰 떨어지므로 PVC로부터 가소제가 소량씩 유출되어 나가기 때문이라고 하였다.

아질산이온의 정량을 위한 최적조건

Diluent의 농도 및 유속. Diluent로서 비휘발성인 묽은 황산과 과염소산용액을 선택하고, 일정한 조건하에서 이들의 농도에 따른 전극계의 검출한계를 조사하여 Table 1에 나타내었다. 여기에서 검출한계를 구할 때에는 IUPAC의 방법²⁴을 따랐다. Table 1로부터 알 수 있는 바와 같이 황산의 농도가 0.05 M 이상으로 되면 검출한계는 거의 일정하였고, 0.01 M에서는 검출한계가 더욱 컸다. 또한 과염소산은 같은 농도의 황산보다도 더 큰 검출한계를 나타내었다.

정량성분인 아질산의 pK_a 는 3.29이므로 시료를 산성화시키기 위하여 가하는 diluent는 pH 1.29 이하로 유지되어야 시료용액 중의 아질산이온이 99% 이상 산분자종으로 존재하게 된다. 그러나 diluent를 구성하는 화학종이 휘발성이거나, diluent 성분의 확산도 일어나므로 검출한계는 높아지게 된다.

Diluent인 산의 농도가 검출한계에 미치는 영향에 대해서는 Bailey 등⁹ 및 Fraticelli 등¹⁷이 그들의 연구보고 중에서 언급하였다. 이들에 따르면 산의 농도가 증가할수록 산속에 불순물로 들어있는 기체종(예를 들면 SO₂)의 농도가 상대적으로 크게 되어 검출한계는 커진다고 하였다. 또한 산의 농도가 증가하면 시료-diluent 혼합용액의 이온세가 크게 되어 osmolality가 recipient 용액과 매우 달라지므로 물분자의 역확산이 일어난다고 하였다⁹. 이것은 기전력의 drift가 나타나는 원

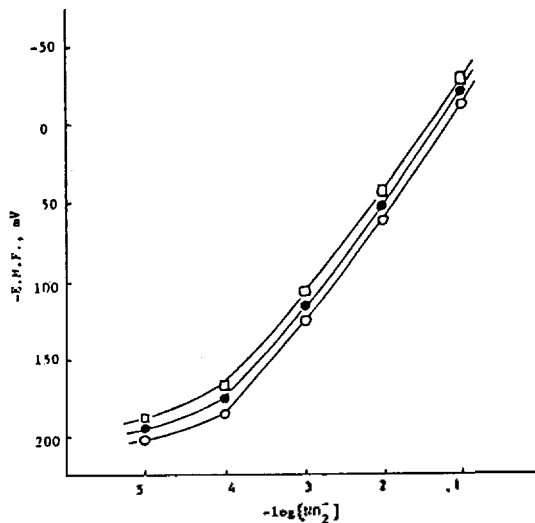


Fig. 7. The effect of flow rate of a sample stream on the potentiometric response for the automated determination of nitrite*. Sample NaNO_2 □: 1.0 ml/min, ●: 1.4 ml/min, ○: 1.6 ml/min. * Conditions recipient; 0.005M $\text{NaNO}_2 + 0.01M$ NaCl, 1.0 ml/min, diluent; 0.05M H_2SO_4 , 2.5 ml/min, air; 1.0 ml/min.

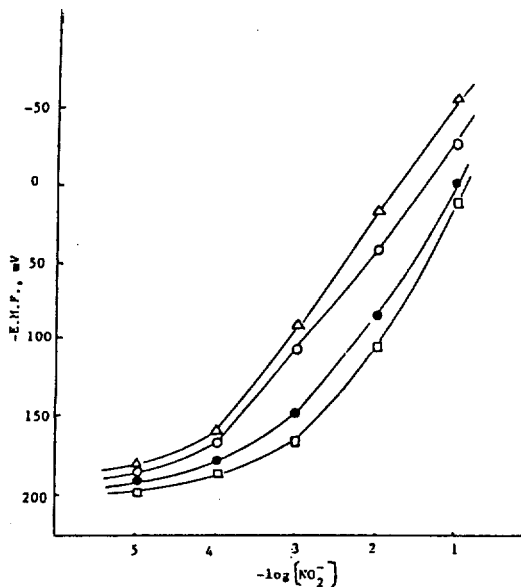


Fig. 8. The effect of flow rate of a diluent stream on the potentiometric response for the automated determination of nitrite. Diluent 0.05M H_2SO_4 △; 2.9 ml/min, ○; 2.5 ml/min, □; 1.6 ml/min. 31.4 ml/min. * Conditions recipient; 0.005M $\text{NaNO}_2 + 0.01M$ NaCl, 1.0 ml/min, sample; NaNO_2 , 1.4 ml/min, air; 1.0 ml/min.

인이 되므로 이를 제거하기 위하여 recipient 용액에 비활성 전해질을 많이 첨가하여 이온의 세기를 크게 하여야 한다¹⁷. 따라서 전극계의 검출한계는 더욱 높아지게 된다. 이러한 이유로 인하여 diluent 인 산의 농도는 가급적 낮게 유지하는 것이 좋다. 본 실험에서는 위에서 설명한 시료의 산성화 조건 ($\text{pH} < 1.29$), 불순물의 영향 및 osmolality 차이에 의한 기전력의 drift 등을 고려하여 diluent로서 0.05 M의 H_2SO_4 용액을 선택하였다.

Diluent와 시료의 유속의 비율 결정하기 위하여 diluent 0.05 M H_2SO_4 용액의 유속이 일정하도록 조절하고, 시료용액의 유속을 바꾸어 가면서 전지의 기전력을 측정하여 Fig. 7에 나타내었다. 또 시료용액의 유속을 일정하게 조절하고, diluent의 유속을 변화시키면서 전지의 기전력을 측정하여 Fig. 8에 도시하였다. 이들 그림으로부터 알 수 있는 바와 같이 시료용액의 유속에는 전극감응이 별로 영향을 받지 않았으나, diluent의 유속에는 전극감응이 매우 의존하였다. 곧 diluent의 유속이 느릴수록 검출한계는 높아지고

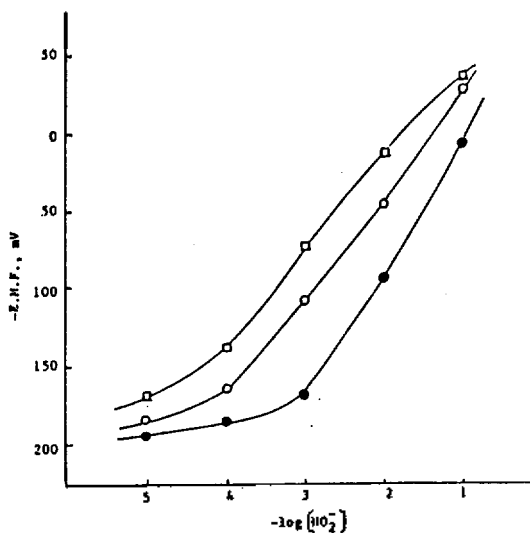


Fig. 9 The effect of a recipient electrolyte concentration on the potentiometric response for the determination of nitrite. Recipient NaNO_2 □: 0.001M, ○: 0.005M, ●: 0.010M * Conditions recipient; 1.0 ml/min, diluent; 0.05M H_2SO_4 , 2.5 ml/min air; 1.0 ml/min, sample; 1.4 ml/min.

Table 2. The effect of recipient electrolyte concentration on the electrode responses for the determination of nitrite

Recipient electrolyte	Detection limit	Response slope (mV/decade)	Linear range
0.001M NaNO ₂	2.0 × 10 ⁻⁴ M	73.5	1.0 × 10 ⁻⁴ ~ 2.0 × 10 ⁻³ M
0.005M NaNO ₂	5.0 × 10 ⁻⁵ M	71.5	3.0 × 10 ⁻⁴ ~ 5.0 × 10 ⁻² M
0.002M NaNO ₂ + 0.01M NaCl	5.0 × 10 ⁻⁵ M	70.0	1.0 × 10 ⁻⁴ ~ 5.0 × 10 ⁻³ M
0.005M NaNO ₂ + 0.01M NaCl	8.0 × 10 ⁻⁵ M	63.5	2.5 × 10 ⁻⁴ ~ 7.5 × 10 ⁻² M
0.010M NaNO ₂ + 0.01M NaCl	2.5 × 10 ⁻⁴ M	65.5	2.0 × 10 ⁻³ ~ 1.0 × 10 ⁻¹ M

직선감응범위도 감소하지만, 유속이 증가할수록 감응기울기와 검출한계 및 직선감응범위가 점점 개선되었다.

시료용액의 유속이 1.0, 1.4, 1.6 ml/min 일 때의 감응기울기는 각각 63.9, 63.5, 64.7 mV/decade 이었으며, 직선감응범위는 $3.0 \times 10^{-4} \sim 7.5 \times 10^{-2} M$, $2.5 \times 10^{-4} \sim 7.5 \times 10^{-2} M$, $2.2 \times 10^{-4} \sim 7.5 \times 10^{-2} M$ 이었다. 또한 diluent의 유속이 2.9, 2.5, 1.6, 1.4 ml/min 일 때의 감응기울기는 각각 69.3, 63.5, 67.2, 71.2 mV/decade 이었으며, 직선감응범위는 $3.0 \times 10^{-4} \sim 8.0 \times 10^{-2} M$, $2.5 \times 10^{-4} \sim 7.5 \times 10^{-2} M$, $2.0 \times 10^{-3} \sim 5.0 \times 10^{-2} M$, $7.5 \times 10^{-3} \sim 5.0 \times 10^{-2} M$ 이었다. 따라서 본 실험에서는 전극의 감응기울기가 이론적인 Nernst 기울기에 가장 가까운 값을 나타내며 직선감응범위가 가장 넓은 유속인 시료용액 1.4 ml/min, diluent 2.5 ml/min 를 각각 이 전극계의 최적유속으로 선택하였다.

Recipient 용액의 조성 및 유속. Recipient 용액의 조성에 따른 전극감응의 영향을 조사하기 위하여 시판 NO_x 기체 감응전극에서 내부전해질로 사용하는 NaNO₂만을 recipient 전해질로 써서, 농도변화에 따른 전극감응의 변화를 측정하여 Fig. 9에 나타내었다. 이 그림으로부터 알 수 있는 바와 같이 recipient 전해질의 농도가 묽을 때에는 시료의 농도가 묽은 쪽에서, 전해질 농도가 진할 때에는 시료의 농도가 진한 쪽에서만 직선관계가 성립하는 경향이 있었다.

산성의 시료용액으로부터 기체 투과막의 동공을 통하여 pH 7 이상의 recipient 용액으로 확산하여 온 기체중 이산화질소는 수소이온, 아질산이온 및

질산이온으로 해리하게 된다²⁵. 따라서 recipient 용액의 pH가 높을수록 기체중의 해리도는 증가하며, 확산속도도 빨라지므로 투석효율은 커질 것으로 생각된다. 그러나 해리과정에서 생성된 수소이온에 의한 pH 감소는 작아지게 된다. 이러한 점에서 볼 때에는 전극계의 검출한계를 낮추려면, 매우 작은 [H⁺]의 변화에도 쉽게 pH가 바뀌는 pH 7의 recipient 용액이 가장 좋을 것으로 생각된다. 한편 recipient 용액의 완충용량이 크거나 전해질의 농도가 진해지면 검출한계는 높아지지만, 너무 묽은 recipient 용액을 쓰면 공기 중의 CO₂나 SO₂ 등의 방해가 커지게 되며, 전극계의 전체적인 잡음(용액의 펄스, streaming 전위 등에 기인하는)에 의한 유동이 상대적으로 증가하여 안정한 바탕선을 얻기 힘들다. 따라서 Bailey 등⁹은 recipient 용액의 전해질 농도는 정량하려는 물질의 최저농도보다 적어도 10배 이상이 되어야 한다고 하였다.

한편 Table 2에는 recipient 전해질에 비활성전해질인 NaCl을 첨가할 때와 첨가하지 않을 때의 각 전해질의 농도에 따른 감응특성의 변화를 나타내었다. 이 표로부터 알 수 있는 바와 같이 recipient 전해질에 NaCl이 포함되지 않으면, 감응기울기가 정상적인 값보다 훨씬 크고 직선감응범위도 좁다.

이러한 현상을 Ross 등⁸은 diluent 용액과 recipient 용액의 osmolality의 차이에 의한 것이라고 하였다. 곧 recipient 용액에 NaCl을 첨가하지 않으면, recipient 용액과 시료 diluent 혼합용액의 이온세기가 매우 차이가 나므로 osmolality가 큰 시료 diluent 용액 쪽으로 recipient

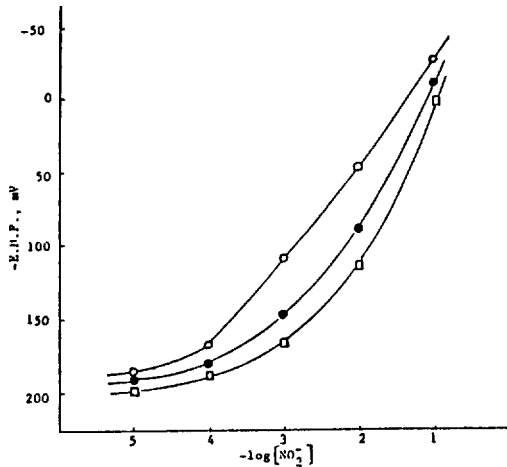


Fig. 10. The effect of flow rate of a recipient stream of the potentiometric response for the determination of nitrite*. Recipient 0.005M NaNO₂ + 0.01M NaCl, ○: 1.0 ml/min, ●: 1.4 ml/min, □: 1.6 ml/min. * Conditions diluent; 0.05M H₂SO₄, 2.5 ml/min air; 1.0 ml/min sample; NaNO₂, 1.4 ml/min.

용액 중의 기체 물분자가 확산하게 된다⁸. 일반적으로 PTFE 기체 투과막의 확산에 대한 파라미터^{8,9}인 kD 값(여기에서 k 는 분배상수이며, D 는 확산계수이다.)은 물분자에 대하여 1.3×10^{-7} cm²/s으로서 시료용액 중의 정량기체종인 NO₂의 kD 값 2.2×10^{-8} cm²/s에 비교하면 상당히 작지만, 수용액 중에서 물의 농도는 시료 기체종 보다는 훨씬 큰 값이므로 시료농도가 묽을 때에는 물분자의 확산에 의한 영향을 무시할 수 없게 된다. 따라서 recipient 용액의 전해질 농도는 더욱 증가되는 결과로 된다. 또한 확산되는 기체종인 NO₂는 시료농도가 전해질수록 투석효율이 더욱 증가하게 된다. 이러한 osmolality의 차에 의한 물분자의 확산과 기체종의 자기확산에 의한 영향으로 전극의 감응기울기는 supernernstian slope를 나타내게 된다^{8,11}.

따라서 본 실험에서는 recipient 용액과 시료-diluent 용액의 osmolality의 차이를 최소한으로 줄이기 위하여 NaCl을 recipient 용액에 0.01M로 되도록 첨가하였다. 그러나 NaCl 농도가 0.01M 이상이 되면 전극계의 검출한계는 크게 증가하였다. Fig. 9와 Table 2의 결과를 종합하여 보면, recipient 용액의 전해질로서 0.005M NaNO₂

+0.01M NaCl을 쓸 때에 전극감응의 특성이 가장 우수함을 알 수 있었다.

한편 recipient 용액의 유속도 전극감응에 영향을 미치는 것으로 알려져 있다^{18,19}. 따라서 이미 정해진 시료 diluent 혼합용액이 debubbler에서 공기와 일부의 시료 혼합용액이 제거되고, 최종적으로 기체 투석실로 유입될 때의 유속을 2.9 ml/min가 되도록 고정하고, recipient의 유속을 각각 1.0, 1.4, 1.6 ml/min로 변화시켰을 때의 검정곡선을 구하여 Fig. 10에 나타내었다. 이 그림으로부터 알 수 있는 바와 같이 유속을 증가할수록 전극의 감응기울기는 각각 63.5, 68.7, 69.4 mV/decade로서 전극감응이 더욱 Nernst 감응으로부터 벗어났다.

일반적으로 recipient 용액의 유속이 빨라지면, 기체 투석실 내에서 시료용액과 recipient 용액이 확산평형을 이루는 시간이 짧기 때문에 전극의 검출한계는 높아진다. 반대로 유속이 느려지면 검출한계는 낮아진다²⁰. 그러나 연속 자동화정량법을 이용하는 임상분석에서는 시료를 시간당 적어도 수십개 이상 처리해야 하므로 recipient 용액의 유속을 매우 느리게 하여 batch 법과 거의 같은 분석속도로 하여서는 안된다. Durst²⁰가 HCN 기체종의 연속-자동화정량법에 관한 연구에서 밝혔듯이 시료용액과 recipient 용액의 유속의 비는 2.5:1로 하는 것이 일반적으로 적당한 것으로 알려져 있다. 따라서 본 실험에서는 가장 넓은 농도범위에 걸쳐서 Nernst 기울기에 가장 가까운 감응을 나타내는 유속인 1.0 ml/min을 recipient 용액의 최적유속으로 선택하였다.

시료용액 대 세척수의 부피비. 일정한 농도의 시료가 계에 주입되고 난 뒤, 농도가 다른 그 다음의 시료를 주입하기에 앞서, 두 전극 사이에 남아 있는 전시료를 완전히 씻어 내기 위하여 탄산수를 제거한 증류수를 일정한 시간동안 주입한다. 만약 시료용액 보다 이 세척수의 주입시간을 길게 하면, 시료에 의한 피이크 전위로부터 세척수에 의한 바탕선전위로 완전히 되돌아오므로 전극계의 감응특성이 최적상태로 된다. 그러나 이 때에는 시간당 취급할 수 있는 시료의 수가 상대적으로 줄어들게 된다.

Table 3. The effect of sample-to-wash ratio on detection limit and response slope for the determination of nitrite

Sample to wash ratio	Detection limit ($\times 10^4$)	Response slope (mV/decade)
1:1	1.5	63.0
1:2	0.8	63.5
1:3	0.8	63.2

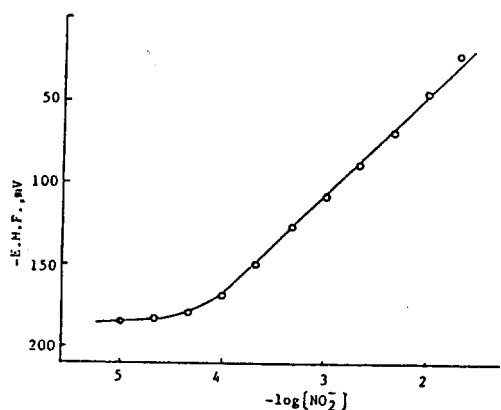


Fig. 11. A typical calibration curve for the automated determination of nitrite*. * Conditions recipient electrolyte; 0.005M NaNO₂ + 0.01M NaCl (pH 7.6), 1.0 ml/min diluent; 0.05M sulfuric acid, 2.5 ml/min air; 1.0 ml/min, sample; 1.4 ml/min.

따라서 시료용액 대 세척수의 부피비가 전극감응에 미치는 영향을 알아보기 위하여 시료용액 대 세척수의 부피비를 바꾸어 가면서 전극의 감응특성을 조사하여 Table 3에 나타내었다. 이 표로부터 알 수 있는 바와 같이 부피비가 1:2 이상이 되면, 전극계의 감응기울기와 검출한계는 거의 일정한 값을 나타내었다. 그러므로 본 실험에서는 시료용액 대 세척수의 부피비를 1:2로 고정하였으며, 이 때에 시간당 취급할 수 있는 시료의 수는 20개이었다.

아질산이온의 검정곡선. 위에서 설명한 실험방법으로 구한 전극계의 최적조건(diluent; 0.05 ml/min, 2.5 ml/min, 표준시료용액; NaNO₂ 1.4 ml/min, 공기; 1.0 ml/min, recipient 용액; 0.005 M NaNO₂ + 0.01 M NaCl, 1.0 ml/min)에서 아질산이온의 농도변화에 따른 피크 기전력의 변화값을 측정하여 아질산이온의 농도의 대수값에 대하여 측정된 기전력을 도시하면 Fig.

11과 같다. 이 그림에서 알 수 있는 바와 같이 아질산이온의 농도가 $2.5 \times 10^{-4} \sim 7.5 \times 10^{-2} M$ 일 때에는 감응기울기가 63.5 mV/decade 인 직선(상관계수 $r=0.9984$)이 되었다. 또 IUPAC의 방법²⁴에 의하여 구한 전극계의 검출한계는 $8.0 \times 10^{-5} M$ 이었다.

이 결과는 Hassan 등²⁷이 시판 NO_x 기체 감응전극을 이용하여 아질산이온을 정량했을 때의 감응기울기(56.0 mV/decade), 직선감응범위($5.0 \times 10^{-5} \sim 1.0 \times 10^{-5} M$) 및 검출한계($1.0 \times 10^{-5} M$)와는 대체적으로 비슷한 값이었다. 그러나 본 실험에 있어서 검정곡선의 형태는 실험농도 범위 내에서 J자 모양이며, 전극의 감응기울기는 이론적인 Nernst 기울기보다 큰 값이었다.

이와 같은 supernernst 기울기를 Lee 등¹⁸은 시료농도의 증가에 따른 투석효율의 증가로 설명하였다. 곧 시료용액과 recipient 용액 중의 이산화질소 기체종의 농도관계는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$[\text{NO}_2(\text{g})]_r = f[\text{NO}_2(\text{g})]_s$$

여기에서 첨자 s 와 r 은 각각 시료용액과 recipient 용액을 나타낸다. 또 f 는 기체종의 투석효율을 나타내는 계수이며, 시료 diluent 용액과 recipient 용액의 유속, 기체의 투과계수, 기체 투과막의 다공성, 용액과 투과막 사이에서의 기체종의 확산계수 및 분배계수, 그리고 기체 투석실의 길이 등에 관계되는 인자로 알려져 있다¹⁸. 따라서 평형시간을 비교적 길게 하는 batch법의 측정에서는 위의 인자들이 대부분 아질산이온의 농도에는 무관하므로 f 는 일정한 값이 된다.

그러나 평형시간을 짧게 하는 연속·흐름측정법에서는 f 가 시료의 농도에 의존하게 된다. 곧 시료의 농도가 묽을 때에는 시료기체종의 확산은 농도기울기가 작으므로 느리게 일어나지만, 반대로 시료가 진할 때에는 확산속도도 빨라질 것으로 예상된다. 따라서 낮은 시료농도에서는 f 가 작은 값이 되고, 높은 시료농도에서는 f 가 큰 값이 된다. 또한 시료농도가 전해질수록 시료용액과 recipient 용액의 osmolality의 차이는 더욱 커지므로 물분자의 역확산도 동시에 커지게 된다. 이러한 이유

때문에 이 전극계의 감응기울기는 Nernst 기울기보다 큰 값이 되며, 검정곡선의 형태는 실험농도 범위 내에서는 J자 모양으로 된다.

방해종의 영향 및 선택계수. 일반적으로 기체

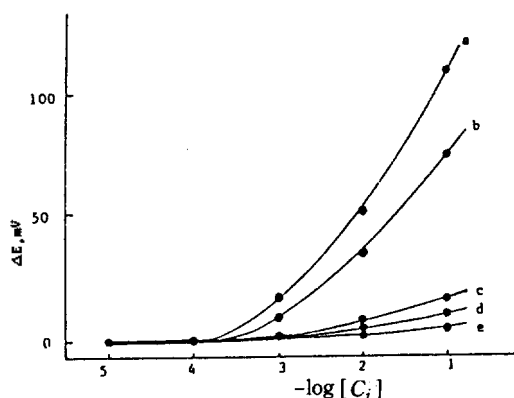


Fig. 12. EMF differences by adding equal concentration of interferences to nitrite sample solution for the continuous-automated determination of nitrite. (a); NaHSO₃, (b); NaHCO₃, (c); NaCN, (d); Na₂S, (e); NH₄Cl. C_i; molar concentration of the interfering substances.

Table 4. Selectivity coefficients of tubular PVC pH electrode for the various interferences

Species	K _{NO₂} ^{pot}	
	10 ⁻³ M	10 ⁻² M
HSO ₃ ⁻	0.54	0.98
HCO ₃ ⁻	0.12	0.65
S ²⁻	0.04	0.06
CN ⁻	0.01	0.05
NH ₄ ⁺	10 ⁻⁴	0.01

^a Values evaluated by mixed solution method.

감응막전극에서는 무기금속이온이나 음이온의 방해물 직접 받지 않으나, 휘발성 약산이나 산성에서 기체종으로 바뀌는 화학종인 HCO₃⁻, HSO₃⁻, CN⁻, S²⁻, F⁻ 등은 이 전극계에 비교적 큰 방해종이 된다²⁷. 따라서 이들 음이온의 나트륨염을 NO₂⁻와 같은 농도가 되도록 시료에 첨가하고, 이 용액의 기전력을 측정하여 방해종이 없는 용액의 기전력과 차이(ΔE)를 구하여 첨가한 방해종의 농도의 대수값에 대하여 도시한 것이 Fig. 12이다. 이 그림으로부터 알 수 있는 바와 같이 HSO₃⁻ 및 HCO₃⁻과 같이 산해리상수가 비교적 큰 화학종의 방해정도는 컸으며, S²⁻나 CN⁻ 등의 K_a값이 작은 화학종은 방해정도가 작았다. 또한 염기성 기체종인 NH₃ 등은 거의 방해를 하지 않았다.

Fig. 12의 ΔE 값으로부터 혼합용액법²⁷을 써서 10⁻² M에서 각 방해이온에 대한 선택계수값을 구하여 Table 4에 나타내었다. 이 표에 나타낸 값을 Hassan 등²⁷이 batch 방법으로 구한 값들과 비교하여 보면 HCO₃⁻의 경우에만 다소 큰 값이었다. 이러한 사실은 다음과 같이 설명할 수 있다. 곧 CO₂의 막확산파라미터인 kD 값⁸ (1.6×10⁻¹ cm²/s)은 시료기체종인 NO₂의 값(2.2×10⁻³ cm²/s)보다 크기 때문에 충분한 평형이 이루어지는 batch법에서는 산의 해리상수값에 선택계수값이 매우 의존하게 된다. 그러나 평형시간이 짧은 연속·흐름측정법에서는 오히려 kD 값의 기여도가 더 크게 작용하는 것으로 생각된다.

따라서 이러한 결과로만 미루어 볼 때에 연속·흐름측정법에서는 배치법보다 공기중의 CO₂에 의

Table 5. Comparison of accuracy for the determination of nitrite with tubular PVC pH electrode and commercial nitrate ion-selective electrode

NO ₂ ⁻ added (ppm)	PVC pH electrode		NO ₃ ⁻ electrode ^a	
	Found (ppm)	Rel. error(%)	Found (ppm)	Rel. error(%)
4.85	4.81 (±0.10)	0.8	4.90 (±0.15)	1.0
9.70	9.75 (±0.25)	0.5	9.82 (±0.40)	1.2
14.55	14.32 (±0.65)	1.6	14.40 (±0.50)	1.0
48.50	48.94 (±1.20)	1.1	49.12 (±1.50)	1.3
97.00	95.25 (±2.50)	1.8	94.65 (±3.40)	2.4
		Av. 1.2		Av. 1.4

^aThe nitrite has been oxidized to nitrate with KMnO₄.

한 영향을 더욱 크게 받을 것으로 예상되므로 용액의 제조과정이나 측정과정에 있어서 공기와의 접촉을 피하도록 유의하여야 한다.

정확성의 비교. 관형 PVC 막 pH 전극을 최종 감응전극으로 써서 아질산이온을 연속자동화법으로 정량하는 본 실험방법과 시판 질산이온 전극을 사용한 Morie 등의 방법의 정확성을 비교하기 위하여 5개의 아질산이온 기지시료를 써서 위의 두 방법으로 각각 정량하여 보았다. 이 실험결과로부터 계산된 각 시료의 상대오차값을 Table 5에 나타내었다.

이 표로부터 알 수 있는 바와 같이 이 실험방법이 Morie 등의 방법보다는 평균상대오차값이 다소 작았다. 이것은 시판전극을 사용할 때에는 산화제인 $KMnO_4$ 의 방해가 필수적으로 나타나며, 이 방해가 시료의 농도에 무관하지 않고, 각각 동일하게 나타나지 않을 수도 있다. 또 $KMnO_4$ 용액에 의한 물흡효과를 보상하더라도 오차가 발생할 가능성이 크기 때문이다. 그러나 연속·자동화법에서는 산화조작이 필요없으며, 측정조작이 자동화되어 있으므로 측정조작에 따른 우발오차나 개인오차 등이 거의 배제되므로 비교적 정확성이 우수한 방법인 것으로 생각된다.

이 연구의 내용은 1985년 대한화학회 추계연회에서 구두 발표한 바 있으며, 아울러 이 연구가 1984년 한국과학재단의 연구비지원으로 수행되었으므로 이에 감사를 드리는 바이다.

인 용 문 헌

1. D. R. Keeney, B. H. Byrnes, and J. J. Genson, *Analyst*, **95**, 383 (1970).
2. R. D. Martini, *Anal. Chem.*, **42**, 1102 (1970).
3. G. P. Morie, J. Ledford, and C. A. Glover, *Anal. Chim. Acta*, **60**, 397 (1972).
4. B. M. Kneebone and H. Freiser, *Anal. Chem.*, **45**, 449 (1973).
5. K. Suzuki, H. Ishiwada, T. Shirai, and S. Yanagisawa, *Bunseki Kagaku*, **29**, 816 (1980).
6. K. Suzuki, H. Ishiwada, K. Saito, and T. Shirai, *ibid.*, **30**, 751 (1981).
7. 이용근, 김창규, 박정태, 김경섭, 황규자, 한국대기보전학회지, **1**, 99(1985).
8. J. W. Ross, J. H. Risemann, and J. A. Krruger, *Pure Appl. Chem.*, **36**, 473 (1973).
9. P. L. Bailey and M. Riley, *Analyst*, **100**, 145 (1975).
10. M. Mascini and C. Cremishini, *La Chimica et L'industria*, **62**, 222 (1980).
11. M. Mascini and C. Cremishini, *Anal. Chim. Acta*, **77**, 237 (1978).
12. M. A. Tabatabai, *Comm. in Soil Science and Plant Analysis*, **5**(6), 569 (1974).
13. S. Sherken, *JAOC*, **59**, 971 (1976).
14. F. Castellani, V. Bartocci, M. Gusteri, and F. Pucciarelli, *Anal. Chim. Acta*, **128**, 382 (1982).
15. F. Castellani, V. Bartocci, M. Gusteri and F. Pucciarelli, *Anal. Chim. Acta*, **128**, 381 (1982).
16. M. E. Meyerhoff, *Anal. Chem.*, **52**, 2383 (1980).
17. Y. M. Fraticelli and M. E. Meyerhoff, *ibid.*, **53**, 992 (1981).
18. W. N. Opdycke, S. J. Parks, and M. E. Meyerhoff, *Anal. Chim. Acta*, **155**, 11 (1983).
19. H. L. Lee and M. E. Meyerhoff, *Analyst*, **110**, 371 (1985).
20. M. E. Meyerhoff, Y. M. Fraticelli, J. A. Greenberg, J. Rosen, S. J. Parks, and W. N. Opdycke, *ibid.*, **28**, 1773 (1982).
21. P. V. Winkel, J. Mertens, and D. L. Massart, *Anal. Chem.*, **46**, 1765 (1974).
22. B. Fleet and G. A. Rechnitz, *ibid.*, **42**, 690 (1970).
23. P. Schulthess, Y. Shijo, H. V. Phan, E. Pretsch, D. Ammann, and W. Simon, *Anal. Chim. Acta*, **131**, 111 (1981).
24. IUPAC Recommendations for Nomenclature of Ion-Selective Electrodes, *Pure Appl. Chem.*, **48**, 127 (1976).
25. S. E. Schwarch and W. H. White, "Solubility Equilibria of the Nitrogen Oxides and Oxyacids in Dilute Aqueous Solution", in *Advances in Environmental Sciences and Engineering*, Vol. 4, Gordon and Breach Sciences, p. 18-22, 1974.
26. R. A. Durst, *Anal. Lett.*, **10**, 961 (1977).
27. S. S. M. Hassan and F. A. Tadros, *Anal. Chem.*, **57**, 162 (1985).