

溶解氣體 分析用 氣體感應膜 이온選擇性 電極(第3報).
새로운 管形 PVC膜 질산이온 選擇性 電極을 이용한 아질산이온의
連續·自動化 定量

李興洛[†]·尹鍾勳^{**}

慶北大學校 自然科學大學 化學科

^{**}慶北大學校 環境科學研究所

(1990. 9. 8 접수)

Gas-Sensing Membrane Electrodes for the Determination of
Dissolved Gases(III)*. Continuous-Automated Determination of
Nitrite Ion Using a New Tubular PVC Membrane Type of
Selective Electrode Nitrate

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

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

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

(Received September 8, 1990)

요 약. 새로운 管形 PVC膜 질산이온 選擇性 電極을 제작하여 그 성능을 조사하였다. 電極膜의 組成을 5% aliquat-NO₃ 용액+32% poly(vinylchloride)+63% dibutyl sebecate로 하였을 때 전극의 感應特性이 최적이었으며, 이 때의 感應기울기는 58.5±0.1 mV/decade, 檢出限界는 0.02 mM, 感應時間(t₉₉)은 25초이었다. 이 전극을 써서 아질산이온을 連續·自動化法으로 定量하였다. Recipient 용액은 pH 7.6의 10⁻²M 磷酸鹽 緩衝溶液을 쓰고, 여기에 酸化劑로서 過酸化水素를 0.3%가 되도록 포함시켰다. 전극계의 最適條件에서 아질산이온 標準溶液 8.0×10⁻⁵M~5.0×10⁻²M의 범위에서 직선적인 感應을 나타내었으며, 이 때의 感應기울기는 56.8±0.2 mV/decade이었다.

ABSTRACT. A new tubular poly(vinyl chloride) membrane type of nitrate selective electrode was prepared and its characteristics were evaluated. The response slope, detection limit, and response time (t₉₉) under the optimum membrane composition (5% aliquat-NO₃ solution+32% poly(vinyl chloride)+63% dibutyl sebecate) of the electrode were 58.5±0.1 mV/decade, 2.0×10⁻⁵M, and 25 seconds, respectively. The nitrite ion was determined by the continuous-automated method using the new electrode. 10⁻²M phosphate buffer solution(pH 7.6) was used as a recipient solution. And also hydrogen peroxide (0.3%) was added to the recipient as an oxidant. The linear response range and response slope for the standard nitrite solution under the optimum condition of this electrode system were 8.0×10⁻⁵M~5.0×10⁻²M and 56.8±0.2 mV/decade, respectively.

*제 2보는 분석과학 Vol. 2(1), 77~86(1989)으로 함.

緒 論

최근 分析機器 및 장치의 自動化 추세는 이온선택성 전극을 感應器(sensor)로서 쓰는 방법에도 확산되고 있다. Snyder 등¹ 및 Bailey²는 이온선택성 전극을 이용한 連續·自動化 裝置系에 대하여 총설적으로 보고한 바 있다. Hansen 등³은 시판되는 질산이온 선택성 전극을 감응기로서 쓰고, 이 전극을 연속·흐름측정용 셀에 장착하여 環境試料 중의 질산이온을 連續의으로 定量하는 방법을 고안하였다. 또한 Durst⁴는 氣體透析室을 이용하여 시료 중의 HCN 氣體種을 용액으로부터 分離시키고, 이것을 시안화이온 선택성 전극으로 측정하는 시안화이온 定量用 連續·自動化 裝置를 개발하였다.

이온선택성 전극을 感應器로서 쓰는 연속·자동화 장치계에서는 무엇보다도 전극의 感應時間이 빨라야 한다. 그러나 시판되는 전극은 이러한 목적에 적합하지 않은 形態 및 構造로 제작되어 있으므로 최근에는 PVC를 支持體로서 사용하는 管形 이온選擇性 電極을 개발하고, 이것을 연속·자동화 장치계의 最終感應器로서 이용하고 있다. 이들의 대표적인 예로는 Meyerhoff⁵, Fraticelli 등⁶, Opdycke 등⁷, Lee 등⁸이 있다. 또한, Fraticelli 등⁹은 관형 PVC막 이온선택성 전극을 이용하는 연속·자동화 장치계에 酵素反應을 이용하여 몇 가지의 生體關聯化合物을 정량하는 데에도 응용하였다.

따라서 본 연구에서는 시료 중에 용해되어 있는 窒素酸化合物을 연속·자동화법으로 정량하기 위하여 새로운 氣體感應膜 電極系를 개발하였다. 곧 最終感應電極으로서의 새롭게 고안·제작한 관형 PVC막 질산이온 선택성 전극을 사용하였고, 시료 중의 측정성분을 揮發性 分子狀態로 바꾸어 氣體透析現像을 이용하여 분리하였으며, 시료주입에서 측정 및 기록에 이르는 모든 측정장치를 連續·自動化하였다. 본 실험에서는 우선 최종감응기로서 사용할 관형 PVC막 질산이온 선택성 전극을 개발하고, 이 전극의 感應特性을 조사하였다. 다음에는 전극계의 여러 가지의 感應因子를 조사하여 이것을 最適化하고, 정량에 필요한 檢定曲線을 구하였다. 또, 이 방법을 이용한 정량법과 다른 정량방법의 결과를 비교하였다.

實 驗

裝置. 본 실험에 사용한 連續·自動化 裝置의 구성과 배열은 前報¹⁰에 나타난 바와 같다. 한편, 시판되는 질산이온 선택성 전극으로는 Orion製(model 93-07)를 썼다.

試藥. 질산이온 標準溶液의 제조에는 Wako製 특급시약 질산나트륨을 썼으며, methyltricarpyrylammonium chloride와 1-decanol은 Fluka製 특급 시약을 사용하였다. 이외에 실험에 사용한 시약은 前報¹⁰에 나타난 것과 같다.

窒酸이온 交換體의 製造. Methyltricarpyrylammonium chloride(商品名 Aliquat 336) 15 ml에 1-decanol 2 ml를 가하여 용해시킨 다음, 여기에 1.0 M KNO₃ 수용액 10 ml를 넣어 약 10분간 흔들어서 섞는다. 이 용액을 정지한 후 수용액은 버리고, 다시 KNO₃ 수용액을 첨가하는 위의 조작을 6~7회 되풀이 한다. 최종의 수용액에 Cl⁻이 확인되지 않으면 이온交換反應이 완결된 것으로 본다. 다음에는 유기용액 중에 잔류하는 水分을 제거하기 위하여 高速遠心分離하였다. 이 용액을 aliquat-NO₃ 용액이라고 명명하였으며, 질산이온 交換體로 사용하였다.

管形 PVC膜 窒酸이온 選擇性 電極의 製造. 관형 PVC막 질산이온 선택성 전극의 제작방법은 다음과 같다. 곧 支持體인 PVC, 질산이온 交換體溶液(aliquat-NO₃), 可塑劑인 dibutyl sebecate를 각각 일정한 무게씩 취하여 용매인 tetrahydrofuran 1 ml에 혼합하고 충분히 흔들어 용해시키면, 질산이온 감응막 제조용 용액이 된다. 이 용액을 써서 前報와 같은 방법^{10,11}에 따라 전극을 제작하고, 内部基準溶液으로는 AgCl이 포화된 5 mM NaNO₃ 용액을 쓰면 관형 PVC막 질산이온 선택성 전극이 완성된다.

測定原理 및 操作. 일정한 농도의 아질산이온 標準溶液을 이 장치계에 공급하면, 前報¹⁰에 나타난 바와 같이 diluent에 의한 氣體化, 氣體透析室에서의 擴散, recipient 용액에서의 解離 등의 과정¹²을 거쳐서 recipient 용액의 pNO₃가 변화하게 된다. 이 변화를 最終感應器인 관형 PVC막 질산이온 선택성 전극과 基準電極을 짝지은 전지의 起電力의 변화로서 측정하며, 이것을 pH/Ion 미터와 연결되어 있는 記錄器가 기록하게 된다. 한편, 이 장치계를 이용하

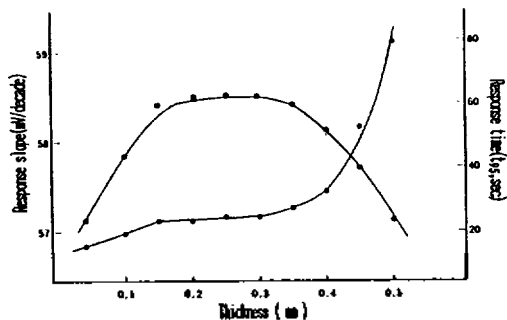


Fig. 1. Response slope(●, left scale) and response time(○, right scale) as a function of the thickness of electrode membrane.

두께가 증가할수록 전극의 감응기울기는 점차 증가하고, 感應時間도 약간씩 증가하는 경향을 보였다. 그러나 電極膜의 두께가 약 0.15 mm 정도로 되면 전극의 감응기울기는 거의 일정한 값을 유지하다가 0.3 mm 이상에서는 오히려 감소하였다. 한편, 전극막의 感應時間은 막의 두께가 0.3 mm 이상이 되면 크게 증가하였다. 이와 같은 현상은 Suzuki 등¹⁵과 Lee 등¹⁶의 實驗結果에서도 언급하고 있다. 이들에 의하면 전극막의 두께가 증가할수록 막의 抵抗이 증가하고, 電極電位の 出力이 감소되므로 전극막의 두께는 電位分配에 크게 영향을 미친다고 하였다. 따라서 Fig. 1의 결과로부터 電極膜의 두께는 전극의 감응기울기와 감응시간에 각각 상반되는 영향을 미치고 있으며, 전극막의 두께가 0.2 mm 정도일 때 이들 두 感應特性이 비교적 우수함을 알 수 있다.

pH의 影響. 試料溶液의 pH가 관형 PVC막 질산이온 선택성 전극의 전극전위에 미치는 영향을 조사하기 위하여 일정한 pH의 標準緩衝溶液을 Schulthess 등¹⁷의 방법에 따라 만들고, 이 용액을 써서 농도가 다른 질산이온 표준용액(10^{-4} ~ 10^{-2} M)을 제조하고, 각각의 용액에 대한 起電力을 측정하여 Fig. 2에 나타내었다. 이 그림으로부터 알 수 있는 바와 같이 시료용액의 pH가 4이상이거나 10 이하가 되면 起電力이 용액의 pH에 무관한 일정한 값을 가지지만, 그 이외의 범위에서는 기전력이 pH의 영향을 받음을 알 수 있다. 또한 기전력이 pH에 무관한 pH범위는 試料溶液의 濃度가 증가할수록 점차 넓어졌다. 한편, 10^{-2} M 시료용액의 경우에 기전력에 무관한 pH 범위는 pH 3~11이며, 이

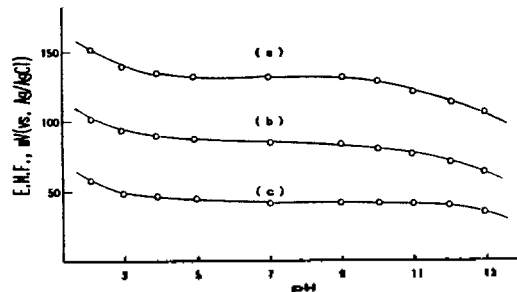


Fig. 2. Effect of pH on the electrode potential for sodium nitrate standard solutions. (a) ; 10^{-4} M, (b) ; 10^{-3} M, (c) ; 10^{-2} M.

Table 2. Selectivity coefficients of the nitrate selective electrode of tubular PVC membrane type and commercial electrode

Interferants	K_{ij}^*	
	tubular PVC	Orion 93-07
Cl^-	0.004	0.01
I^-	15	20
NO_2^-	0.005	0.08
ClO_4^-	100	100
H_2PO_4^-	0.001	0.005
HPO_4^{2-}	0.001	0.002
Ac^-	0.001	0.008
SO_4^{2-}	0.0005	0.001
MnO_4^-	20	50

*Selectivity coefficient of nitrate selective electrode evaluated by separated solution method.

범위는 Suzuki 등¹⁵과 Lee 등¹⁶이 epoxy 수지를 지지체로 쓴 被服膜 窒酸이온 選擇性 電極에서의 pH 범위인 pH 2.5~10보다도 염기성쪽의 범위가 다소 넓다. 이와 같이 전극의 기전력이 용액의 pH에 영향을 받으므로 특히 大氣試料나 농도가 묽은 環境試料에 적용하고자 할 때에는 용액의 pH조절에 유의하여야 한다.

妨害種의 影響. 여러 가지의 방해이온에 대한 관형 PVC막 질산이온 선택성 전극의 選擇係數를 單獨溶液法¹⁸으로 구하였으며, 같은 방법으로 조사한 市販電極의 그것과 비교하여 Table 2에 나타내었다. 이 표로부터 알 수 있는 바와 같이 I^- , ClO_4^- , MnO_4^- 등의 妨害는 비교적 컸으나, 전체적으로는 시판 전극과 비슷하거나 다소 개선된 결과를 얻었다. 이

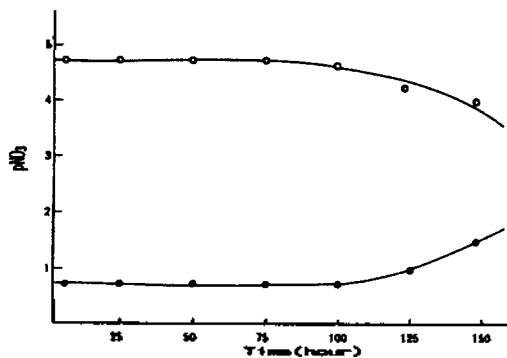


Fig. 3. Variation of the upper(○) and lower(●) linear limit of the nitrate selective electrode of tubular PVC membrane type with time.

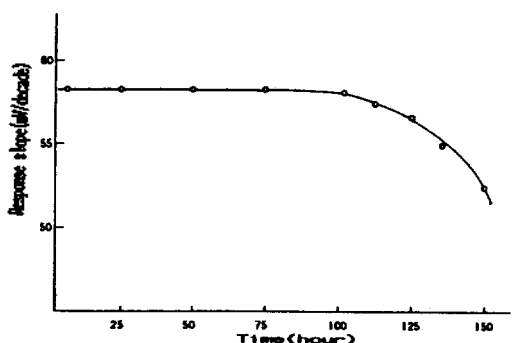


Fig. 4. Variation of response slope of the nitrate selective electrode of tubular PVC membrane type with time.

것을 Coetzee 등¹⁹, Kneebone 등²⁰ 및 Suzuki 등¹⁵의 研究結果와 比較하여 보면 I^- , ClO_4^- , MnO_4^- 등은 본 연구의 結果가 더 큰 값으로 나타났고, HPO_4^{2-} 과 SO_4^{2-} 은 거의 비슷하였다. 그러나 NO_2^- 에 대해서는 다른 研究結果($K=0.01\sim0.05$)보다 크게 개선되었고, $H_2PO_4^-$ 과 Cl^- 의 경우에도 다소 개선된 結果를 얻었다.

電極의 壽命. 관형 PVC막 질산이온 선택성 전극의 使用時間에 따라 電極性能의 變化를 조사하여 Fig. 3과 4에 각각 나타내었다. 이 그림으로부터 알 수 있는 바와 같이 이 전극은 약 100시간 까지는 使用시간에 따른 전극성능의 變化가 거의 없지만, 계속하여 그 이상 使用하게 되면 전극의 감응기울기는 크게 감소하였고 直線感應範圍도 점차 좁아졌다.

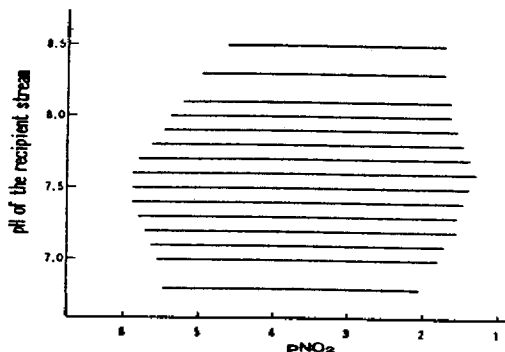


Fig. 5. Effect of pH of the recipient buffered stream on the linear response ranges for the automated determination of nitrite.

이러한 현상은 전극막의 構成成分 중의 하나인 可塑劑 dibutyl sebecate의 誘電常數가 비교적 작은 값($\epsilon=5$)이므로 물에는 거의 녹지 않지만, 전극을 오래 쓰게 되면 지지체인 PVC의 支持能力이 차츰 떨어져서 PVC로부터 가소제가 소량씩 流出되어 나가기 때문인 것으로 생각된다⁶. 따라서 이 전극을 그 성능이 떨어지지 않은 채 使用할 수 있는 시간은 약 100시간 정도로 추정된다.

管形 PVC膜 窒酸이온 選擇性 電極을 이용한 亞窒酸이온의 連續·自動화 定量

새로 考案·製作한 관형 PVC막 질산이온 선택성 전극을 最終感應器로 써서 아질산이온을 連續·自動化法으로 定量하였다.

Recipient 용액의 pH. Recipient 전해질로서 0.01 M의 磷酸鹽 緩衝溶液을 써서 pH 6.8~8.6의 범위에서 recipient 용액의 pH가 전극의 直線感應範圍에 미치는 影響을 조사하여 Fig. 5에 나타내었다. 이 그림으로부터 알 수 있는 바와 같이 recipient 용액의 pH가 증가할수록 전극의 直線感應範圍는 점차 넓어지다가 pH 7.7 이상에서는 오히려 좁아지는 경향을 보였다.

이러한 현상은 recipient 용액의 pH가 증가함에 따라 시료 중의 二酸化窒素 기체종의 透析效率이 증가되고 酸化劑의 산화능력이 증가하게 되는 반면, pH 7.8 이상이 되면 수산화이온의 농도가 증가함에 따라 전극의 바탕전위가 크게 증가하기 때문인 것으로 생각된다. 이 장치계에서는 recipient 용액으로서 일정한 pH의 완충용액을 쓰므로 氣體種 NO_2

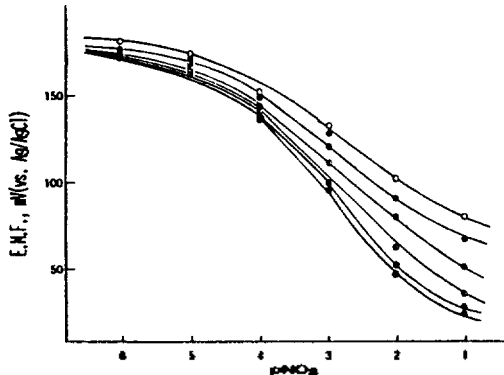


Fig. 6. Effect of the hydrogen peroxide concentration on the electrode response of the automated determination of nitrite. (○) : 0.05 %, (●) : 0.1 %, (◐) : 0.15 %, (◑) : 0.2 %, (◒) : 0.3 %, (◓) : 0.5 %.

(g)의 투석으로 인한 pH의 변화를 거의 방지할 수 있으며, 따라서 시료용액의 농도변화에 따른透析效率의 변화 또는 解離種의 分率의 변화 등을 最小化할 수 있다²¹. 또한, recipient 전해질로서는 이 전극에 대한 選擇係數가 비교적 작은 인산염 완충용액을 쓰고, 그 농도를 낮게하여 바탕전위를 최소로 하였다.

酸化劑의 濃度. Recipient 용액에 산화제로서 過酸化水素를 각각 0.05~0.5 % 범위로 포함되도록 하여 과산화수소의 포함량에 따른 전극감응의 변화를 조사하여 Fig. 6에 나타내었다. 이 그림으로부터 알 수 있는 바와 같이 산화제의 농도가 0.3%로 될 때까지는 농도가 증가할수록 전극의 감응기울기와 檢出限界가 차츰 개선되었으나, 0.3% 이상의 농도에서 酸化劑의 농도증가에 따라 전극의 감응이 큰 변화가 없을 뿐만 아니라 시료농도가 진한 영역에서는 오히려 감응이 나빠졌다. 따라서 본 연구에서는 산화제로서 過酸化水素를 recipient 용액에 0.3%가 되도록 포함시켰다. 한편, 아질산이온을 질산이온으로 定量的으로 산화시킬 수 있는 산화제는 여러 가지가 있으나²⁰, 酸化劑 自體 또는 酸化生成物이 질산이온 선택성 전극에 대하여 選擇係數가 작아서 起電力에 거의 영향을 미치지 않는 과산화수소를 선택하였다.

亞窒酸이온의 檢定曲線. 관형 PVC막 질산이온 선택성 전극을 써서 아질산이온을 連續·自動化法

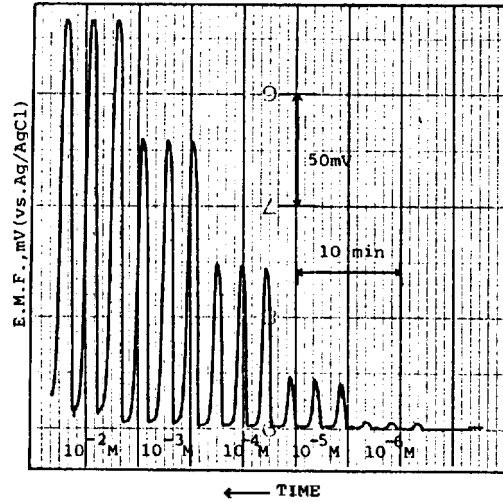


Fig. 7. A typical strip chart recording for the automated determination of nitrite.

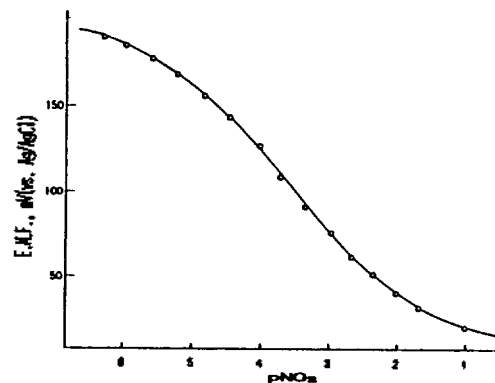


Fig. 8. Calibration curve for the automated determination of nitrite.

으로 정량할 때에 電極系의 最適條件에서 구한 strip chart recording을 Fig. 7에 나타내었다. 이 그림으로부터 알 수 있는 바와 같이 시간당 약 20개 정도의 빠른 속도로 시료를 처리할 수 있으며, 前報¹⁰에서 보고한 바 있는 관형 pH전극 보다도 기전력의 바탕선으로의 復歸能力이 더욱 우수하였다. 이것은 주로 관형 PVC막 질산이온 선택성 전극의 感應時間이 크게 감소된 결과에 기인한 것으로 생각된다.

Fig. 7로부터 각각의 試料濃度에 해당하는 피크 기전력을 구하여 아질산이온의 정량에 필요한 檢定曲線을 구하여 Fig. 8에 도시하였다. 이 검정곡선으로

Table 3. Comparison of selectivity coefficients for the determination of nitrate using the various ion-selective electrodes

Interferants	Commercial ^a nitrate electrode	Tubular PVC ^b pH electrode	Tubular PVC ^c nitrate electrode
ClO ₄ ⁻	2	-	-
I ⁻	20	<10 ⁻⁴	<10 ⁻⁴
Cl ⁻	0.1	<10 ⁻⁴	<10 ⁻⁴
Br ⁻	-	<10 ⁻⁴	<10 ⁻⁴
NO ₃ ⁻	1.0	<10 ⁻⁴	<10 ⁻⁴
HSO ₃ ⁻	0.2	0.98	0.10
HCO ₃ ⁻	0.05	0.65	0.02
S ²⁻	0.02	0.06	0.05
CN ⁻	0.35	0.05	0.05

^aValues evaluated by separate solution method. ^bValues evaluated by mixed solution method.

부터 구한 전극의 감응기울기와 檢出限界 및 直線感應範圍는 각각 56.8 ± 0.2 mV/decade와 5.0×10^{-5} M 및 $8.0 \times 10^{-5} \sim 5.0 \times 10^{-2}$ M이었다. 이 결과는 前報에서 구한 관형 pH전극의 경우보다 전극의感應特性이 많이 개선된 것이었다. 이것은 새로운 관형 PVC막 질산이온 선택성 전극을 개발하여 最終感應器로서 쓰므로 recipient 용액을 일정한 pH로 유지할 수 있고, 이로 인하여 시료농도에 따른 氣體種의 透析效率이 일정하게 되었기 때문인 것으로 생각된다.

妨害種의 影響. 관형 PVC막 질산이온 선택성 전극을 써서 아질산이온을 連續·自動化法으로 정량할 때에 여러 가지의 방해이온종에 대한 選擇係數를 구하였으며, 이 결과를 市販電極 및 관형 pH전극을 쓴 前報¹⁰의 결과와도 비교하여 Table 3에 나타내었다. 이 표로부터 알 수 있는 바와 같이 시판전극을 쓸 때에는 1가 음이온의 방해가 매우 컸으며, 관형 pH전극의 경우에는 酸性氣體種의 방해가 비교적 컸다. 그러나 관형 PVC막 질산이온 선택성 전극을 쓰게 되면 음이온은 물론 산성기체종의 방해도 매우 감소하였다.

이와 같이 이 방법의 選擇性이 크게 증가한 것은 氣體透析室을 써서 시료용액으로부터 NO₂를 분리한 다음 측정하는 이른바 氣體感應膜 이온선택성 전극의 측정원리를 이용하였다는 점과 감응시간이 비교적 빠르고 기존의 전극들보다 선택성이 개선된 새로운 질산이온 선택성 전극을 개발하여 이 전극을

連續·自動化 裝置의 최종감응기로서 이용하였기 때문인 것으로 생각된다.

이 연구를 수행하는데 연구비를 지원해 주신 한국과학재단에 감사를 드립니다.

引用 文 獻

1. L. Snyder, J. Levine, R. Stoy, and A. Conetta, *Anal. Chem.*, **48**, 942A(1976).
2. P. L. Bailey, *ibid.*, **50**, 698A(1978).
3. E. H. Hansen, A. K. Ghose, and J. Ruzicka, *Analyst*, **102**, 705(1977).
4. R. A. Durst, *Anal. Lett.*, **10**, 961(1977).
5. M. E. Meyerhoff, *Anal. Chem.*, **52**, 2383(1980).
6. Y. M. Fraticelli and M. E. Meyerhoff, *ibid.*, **53**, 992(1981).
7. W. N. Opdycke, S. J. Parks, and M. E. Meyerhoff, *Anal. Chim. Acta*, **155**, 11(1983).
8. H. L. Lee and M. E. Meyerhoff, *Analyst*, **110**, 371(1985).
9. Y. M. Fraticelli and M. E. Meyerhoff, *Anal. Chem.*, **55**, 359(1983).
10. H. L. Lee and J. H. Yun, *J. Kor. Chem. Soc.*, **33**, 388(1989).
11. M. E. Meyerhoff, Y. M. Fraticelli, J. A. Greenberg, J. Rosen, S. J. Parks, and W. N. Opdycke, *Clin. Chem.*, **28**, 1773(1982).
12. S. E. Schwartz and W. H. White : Solubility Equi-

- libria of the Nitrogen Oxides and Oxyacids in Dilute Aqueous Solution, in "Advances in Environmental Sciences and Engineering", Vol. 4, Gordon and Breach Sciences p.15 (1974)
13. B. J. Birch and R. N. Cockerof, *Ion-Selective Electrode Rev.*, **3**, 1(1981).
 14. W. E. Morf, E. Lindner, and W. Simon, *Anal. Chem.*, **47**, 1596(1975).
 15. K. Suzuki, H. Ishiwada, T. Shirai, and S. Yanakisawa, *Bunseki Kagaku*, **30**, 751(1981).
 16. Y. K. Lee, C. K. Kim, J. T. Park, K. S. Kim, and K. J. Whang, *J. Kor. Soc. Air Poll. Res. & Contr.*, **1**, 99(1985).
 17. P. Schulthess, Y. Shijo, H. V. Pham, E. Pretsch, D. Ammann, and W. Simon, *Anal. Chim. Acta*, **131**, 111(1981).
 18. J. Koryta, "Ion-Selective Electrode". Cambridge Univ. Press, Cambridge, Chap. 2, (1975).
 19. C. J. Coetzee and H. Freiser, *Anal. Chem.*, **41**, 1128(1969).
 20. B. M. Kneebone and H. Freiser, *ibid.*, **45**, 449 (1973).
 21. M. E. Meyerhoff, *ibid.*, **52**, 1532(1980).