

용해기체 분석용 기체감응막 이온선택성 전극 (제 4 보) 관형 PVC막 pH전극을 이용한 황화이온의 연속·자동화 정량

李興洛* · 裴俊雄 · 吳相協†

경북대학교 자연과학대학 화학과

† 한국표준과학연구원 전기화학실

(1991. 8. 1 접수)

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

Heung Lark Lee*, Zun Ung Bae, and Sang-Hyub Oh†

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

† Electrochemistry Laboratory, Korea Research Institute of Standards and Science,
Daejeon 305-340, Korea

(Received August 1, 1991)

요 약. 황화이온검출기로서 2가지 형태의 연속 flow-through 전극계의 분석적 감응성질을 조사하고, 최적조건에서 그들의 감응특성을 직접 비교하였다. 두 검출계에 있어서 측정된 봉우리전위를 황화이온농도의 대수값과 관련지웠으며, 적어도 시간당 20개의 시료를 정량할 수 있었다. pH전극법에서는 투석기를 지나 흘러가는 recipient stream의 pH를 측정하였다. 장치는 연속흐름형의 기체투석기가 관형 polymer 막전극과 연결되도록 설계되어 있다. 이 방법의 최적실험조건은 recipient $5.0 \times 10^{-5} M$ NaOH + $5.0 \times 10^{-3} M$ NaCl과 diluent $0.10 M$ H₂SO₄이며, recipient stream, diluent stream 및 시료의 유속은 모두 1.0 ml/min이다. 황화이온 전극법에서는 시판하는 황화이온선택성 전극을 flow-through cell 속의 황화이온을 검출하는 데에 썼다. 이 방법의 최적실험조건인 황화이온 산화방지 완충제(1.0 M NaOH 용액에 3.5 g 아스코르브산과 7.6 g Na₂EDTA를 용해)와 시료의 유속은 각각 4.0 ml/min와 1.0 ml/min이다.

ABSTRACT. The analytical response properties of two types of continuous flow-through electrode system as sulfide ion detectors are examined and directly compared their response characteristics under the optimal conditions. In both detection systems, observed peak potentials are logarithmically related to the sulfide ion concentration and at least twenty samples per hour can be determined. In the pH electrode method, the pH of the flowing recipient stream leaving the dialyzer was monitored. The designed system involves the use of continuous flow gas dialyzer in conjunction with the tubular polymer membrane electrode. In this method, optimal experimental conditions are recipient of mixture of $5.0 \times 10^{-5} M$ NaOH + $5.0 \times 10^{-3} M$ NaCl and diluent of $0.10 M$ H₂SO₄, and all flow rates of recipient stream, diluent stream, and sample are 1.0 ml/min. In the sulfide ion electrode method, a commercially available sulfide ion-selective electrode was used to detect sulfide ion in the flow-through cell. The optimal flow rates of sulfide anti-oxidant buffer (3.5 g ascorbic acid and 7.6 g Na₂EDTA dissolved in 1.0 M NaOH solution 1 l) and sample were 1.4 ml/min and 1.0 ml/min, respectively.

서 론

자연계에서 황화수소는 금속황화물이 산과 반응하여 생성되기도 하고, 혐기성 분해하거나 황산이온 및 아황산이온이 박테리아의 작용으로 환원되어 생성되므로 온천수에는 보통 포함되어 있다. 또 종이 공장, 직물 및 제혁공장 등의 화학 관련업체에서 나오는 폐수에도 황화수소가 포함될 때가 많다. 그러나 황화이온은 보통의 자연수에는 거의 존재하지 않는다. 왜냐하면 황화이온은 많은 중금속과 금속 황화물 침전을 잘 이루기 때문이다. 따라서 이온선택성 전극을 이용하여 황화이온을 정량하려면 이들 중금속을 미리 제거하여야 한다.

황화이온의 정량방법으로서 요오드 적정법¹은 산화제인 요오드와 반응하는 여러 가지의 무기 및 유기화합물에 의한 방해가 나타나며, 분석시간이 많이 소요되는 단점이 있다. 또 분광광도법을 이용하는 methylene blue법²도 아황산이온과 같은 방해종이 존재하면 색깔이 비슷하므로 방해하게 된다. 근래에는 황화이온선택성 전극을 이용한 정량방법³⁻⁶도 발표되고 있다. 곧 Baumann⁷은 황화이온선택성 전극을 써서 황화이온을 ppb 농도까지 정량하였으며, Guterman 등⁸은 pH 7.5~11.5에서 황화이온의 전 계량을 정량하고 있다. 최근에는 기체감응전극에 대한 이론적인 면과 방법 등이 Bailey 등⁸, Ross 등⁹ 및 Mascini 등¹⁰에 의하여 개발되므로서 기체감응 이온선택성 전극을 사용하기에 더욱 간편하게 되었으며, 여러 가지 기체감응전극의 개발이 활발하게 진행되고 있다. 그러나 시판하고 있는 기체감응 전극은 수많은 시료를 단시간에 분석하기에 적합하지 않은 단점이 있다.

따라서 본 연구에서는 수용액 중의 황화이온을 정량하고자 일반적인 기체감응의 메카니즘을 이용하여 황화이온을 선택적으로 분리한 다음, tubular polymer 막형 pH전극을 최종 검출기로 써서 황화이온을 연속·자동화 정량할 수 있는 분석방법을 고안하였다.

실 험

시 약. Na₂S·9H₂O(Shinyo제) 특급시약 24.018 g을 정확히 달아서 1.0×10⁻³M 수산화나트륨 용액

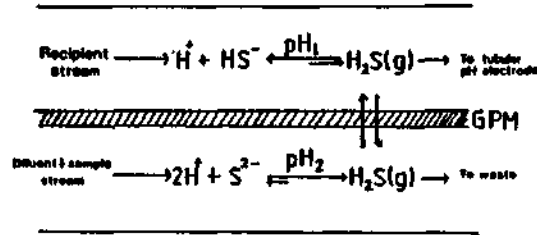


Fig. 1. Schematic representation of sulfide ion detection system using the gas-dialysis concept.

1l에 녹인다. 이때 황산이온의 산화를 방지하기 위하여 ascorbic acid 3.5 g을 같이 녹인다. 이를 냉암소에 보관하고 저장용액으로 썼다.

Recipient 전해질로서는 수산화나트륨(Junsei제) 특급시약을 썼으며, diluent로서는 비휘발성 산인 황산(Wako제) 특급시약을 정제하지 않고 그대로 썼다.

모든 용액의 제조에는 탈탄산 장치를 사용하여 증류한 3차 증류수를 썼다.

장 치. 이 실험에 사용한 장치는 전보^{11,12}와 같으며, 시판하는 황화이온선택성 전극으로서는 Sulfide electrode(Orion, model 94-16)을 썼고, 기준전극으로서는 Ag/AgCl electrode(Beckman, 39400 D-7U)을 썼다. 또 관형 PVC막 pH전극의 제작방법은 전보^{11,12}와 같다.

측정원리 및 측정조작. 장치의 작동원리 및 측정조작은 전보^{11,12}와 같으며, 이 장치의 중요한 부분인 투석실에서 일어나는 화학평형은 Fig. 1에 나타내었다. 곧 시료 중의 황화이온은 강산성의 diluent에 의하여 거의 모두 황화수소로 바뀌며, 이 기체상의 황화수소는 기체투석막의 윗부분(recipient stream)의 pH가 높기 때문에 기체투석막의 동공을 통하여 위로 확산하여 들어가게 된다. 이렇게 기체투석막을 통과하여 온 황화수소는 recipient stream 속에서 수소이온과 HS⁻으로 해리되므로 recipient stream의 pH는 낮아지게 된다. 공기의 유속, diluent와 recipient stream의 농도와 pH 및 유속 등을 일정하게 유지한채 탈염된 증류수를 시료 대신에 계에 주입하면 일정한 바탕선(절대치 1mV 이하의 오차)이 나타난다. 일정한 농도의 표준시료용액을 증류수와 번갈아 가며 주입하면 Fig. 2와 같은 봉우리 모양의 곡선(기전력)이 얻어진다. 바탕선으로부터

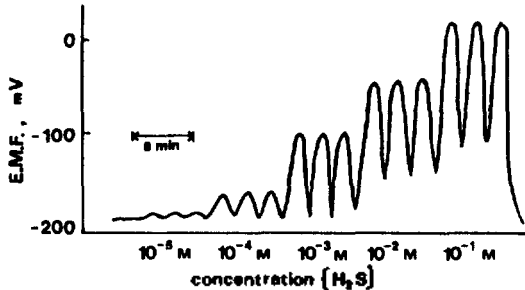


Fig. 2. A typical strip chart recording for the automated determination of sulfide ion. Conditions: recipient 1.4 ml/min, diluent 1.0 ml/min, sample 1.0 ml/min, air 1.0 ml/min.

봉우리의 극대점까지의 높이(15회 측정치의 표준편차가 약 1 mV)를 구한 다음, 이 값을 황화이온농도의 음의 대수값($-\log C_{S^{2-}}$)에 대하여 도시하면 검정곡선이 얻어진다.

시판되는 황화이온선택성 전극을 이용한 연속 흐름 측정장치는 전보^{11,12}와 같으나, 기준전극으로서는 은/염화은 전극을 쓴 점만이 다르다.

결과 및 고찰

관형 PVC막 pH전극의 특성은 전보^{11,12}와 같다.

최적실험조건 선정

Diluent H₂SO₄의 농도. Diluent는 시료 중의 황화이온을 산성화시키는 역할을 한다. 황화수소의 pK_{a1} 은 6.99이므로¹³ 시료 stream의 pH를 적어도 4.99 이하로 유지하여야 황화이온의 99% 이상이 H₂S 분자형태로 존재하게 된다. 이러한 목적으로 쓰는 diluent가 휘발성이라면 diluent 자체에 의한 확산도 일어나므로 비휘발성인 센산 H₂SO₄를 diluent로 택하였다. 예비실험의 결과에 의하면, 염산이나 과염소산을 H₂SO₄ 대신에 썼을 때에는 부적당하였다. 최적실험조건에서 diluent H₂SO₄의 농도 변화에 따른 지시전극의 감응특성을 조사하여 Table 1에 나타내었다.

이 표로부터 알 수 있는 바와 같이 diluent의 농도는 0.10 M일 때가 최적조건이었다.

Recipient stream 중의 전해질의 농도. 황화이온의 검정곡선이 Nernst 기울기를 나타내는 직선 범위의 최소농도를 구하기 위하여 recipient stream

Table 1. The effect of concentration of diluent on the potentiometric response for the automated determination of sulfide ion

Diluent concentration	Slope (mV/decade)	Detection limit (M)
1.0 × 10 ⁻¹ M H ₂ SO ₄	57	3.2 × 10 ⁻⁵
5.0 × 10 ⁻² M H ₂ SO ₄	63	6.3 × 10 ⁻⁵
1.0 × 10 ⁻² M H ₂ SO ₄	68	7.1 × 10 ⁻⁵

Table 2. The effect of concentration of recipient stream on the potentiometric response

Recipient concentration (NaOH, M)	Slope (mV/decade)	Linear range (M)
1.0 × 10 ⁻⁵	46	4.0 × 10 ⁻³ ~ 3.0 × 10 ⁻¹
3.0 × 10 ⁻⁵	50	8.0 × 10 ⁻³ ~ 1.0 × 10 ⁻¹
5.0 × 10 ⁻⁵	57	6.0 × 10 ⁻⁴ ~ 2.0 × 10 ⁻¹
7.0 × 10 ⁻⁵	72	7.0 × 10 ⁻³ ~ 4.0 × 10 ⁻¹

중의 전해질 NaOH의 농도¹⁴를 1.0 × 10⁻⁵ M에서 7.0 × 10⁻⁵ M까지 변화시켜가면서 전극의 감응특성을 조사하여 Table 2에 나타내었다.

이 표로부터 알 수 있는 바와 같이 가장 넓은 범위에 걸쳐서 Nernst 감응에 가까운 것은 전해질의 농도가 5.0 × 10⁻⁵ M일 때이다. 이 전극계의 감응에 가장 민감하게 작용하는 인자는 recipient stream 중의 전해질의 농도인 것으로 알려져 있다⁶. 곧 전해질의 농도가 검출한 계에 상당한 영향을 미치며, NaOH의 농도가 진하면 검출한계가 상당히 커지고, 묽은 농도의 전해질을 쓰면 검출한계가 낮아지게 된다. 그러나 Bailey 등⁸은 recipient stream 중의 전해질의 농도가 정량하려는 물질의 최소농도보다 적어도 10배 이상이 되어야 한다고 보고하였다.

Table 3에는 삼투압세기 조절제(osmotic strength adjustor, OSA로 줄임)인 NaCl의 농도변화에 따른 전극감응의 영향을 나타내었다.

이 표로부터 알 수 있는 바와 같이 recipient 전해질로서 OSA인 NaCl을 첨가하였을 때가 최적조건이었다. 일반적으로 기전력을 측정하여 어떤 물질을 정량할 때에는 무엇보다도 안정한 바탕선을 얻을 수 있어야 한다. 기전력이 시간에 따라서 변하는 potential drift 현상은 osmotic effect⁹로서 실

Table 3. The effect of concentration of recipient electrolyte on the electrode response for the determination of sulfide ion

Recipient electrolyte	Slope (mV/decade)	Detection limit (M)
$5.0 \times 10^{-5} M$ NaOH + $5.0 \times 10^{-3} M$ NaCl	57	3.2×10^{-5}
$5.0 \times 10^{-5} M$ NaOH + $5.0 \times 10^{-2} M$ NaCl	68	6.3×10^{-5}
$5.0 \times 10^{-5} M$ NaOH + $1.0 \times 10^{-1} M$ NaCl	71	7.1×10^{-5}

Table 4. The effect of flow rate of recipient stream on the potentiometric response for the automated determination of sulfide ion

Recipient flow rate (ml/min)	Slope (mV/decade)	Detection limit (M)
1.0	57	3.2×10^{-5}
1.4	57	4.7×10^{-5}
1.6	63	4.7×10^{-5}

명할 수 있다. 따라서 실제의 분석에 있어서는 recipient에 OSA를 첨가하여야 한다. 본 실험에서는 OSA로서 NaCl을 사용하였는데, NaCl의 농도가 $5.0 \times 10^{-3} M$ 이하일 때에는 potential drift 현상이 나타나므로 기전력의 측정치가 부정확하게 되었으며, 그 농도가 $5.0 \times 10^{-2} M$ 보다 클 때에는 전극감응에 나쁜 영향을 끼쳤다.

각 stream의 유속. Table 4에는 sample 용액과 diluent의 유속이 일정한 상태에서 recipient stream의 유속을 1.0에서 1.6 ml/min까지 바꾸어 가면서 지시전극의 감응을 조사하여 나타내었다.

이 표로부터 알 수 있는 바와 같이 recipient stream의 유속이 1.0 ml/min일 때 전극계의 감응이 가장 좋다.

Table 5에는 recipient stream과 diluent의 유속을 일정하게 하여 두고, 시료용액의 유속을 바꿀 때에 전극감응이 어떻게 변화하는가를 조사하여 나타내었다.

이 표로부터 알 수 있는 바와 같이 시료용액의 유속은 1.0 ml/min가 최적조건이었다.

Table 6은 recipient stream과 시료용액의 유속이

Table 5. The effect of flow rate of sample on the potentiometric response for the automated determination of sulfide ion

Sample flow rate (ml/min)	Slope (mV/decade)	Detection limit (M)
1.0	57	3.2×10^{-5}
1.4	57	5.8×10^{-5}
1.6	63	5.0×10^{-5}

Table 6. The effect of flow rate of diluent stream on the potentiometric response for the automated determination of sulfide ion

Diluent flow rate (ml/min)	Slope (mV/decade)	Detection limit (M)
1.0	57	3.2×10^{-5}
1.6	62	5.8×10^{-5}
2.5	80	2.3×10^{-5}

일정할 때, diluent의 유속변화에 따른 전극감응을 나타낸 것이다.

이 표의 결과를 보면 diluent의 유속이 1.0 ml/min일 때가 최적조건임을 알 수 있다. Recipient stream, diluent 및 시료용액의 유속 중에서 recipient stream의 유속이 이 전극계의 감응에 가장 영향을 끼치는 인자로 알려져 있다¹⁵. 곧 recipient stream의 유속이 빠르면 diluent stream과 recipient stream의 확산평형이 채 이루어지기도 전에 두 용액이 투석기(dialyzer)를 지나가 버리므로 감도는 낮아지고, 유속이 상당히 느리다면 충분한 평형이 이루어지므로 감도가 좋아지게 된다. 여기에서 diluent stream이라고 한 것은 시료용액과 diluent가 혼합된 용액의 흐름을 뜻한다. Durst¹⁵는 일반적으로 diluent stream과 recipient stream의 유속의 비율 2.5:1로 하는 것이 좋다고 보고하고 있으며, 이것은 본 실험결과와 비슷하다.

이상의 실험결과를 종합해 보면 시료용액, 공기, diluent 및 recipient stream의 유속은 모두 1.0 ml/min일 때가 최적조건이며, 이 조건은 diluent stream과 recipient stream의 유속비가 2:1임을 나타낸다.

황화이온의 검정곡선

앞에서 설명한 최적실험조건에서 $10^{-5} \sim 10^{-1} M$ 의

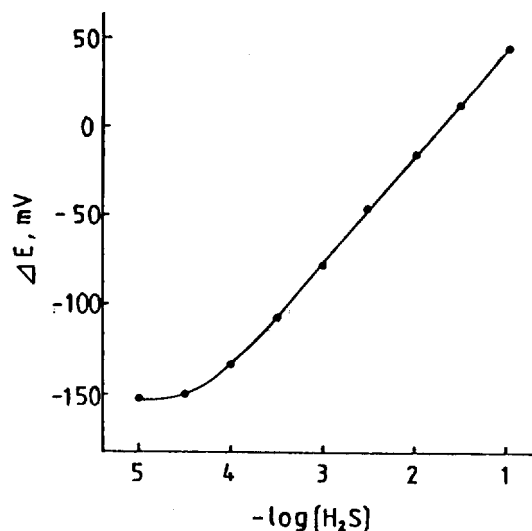


Fig. 3. A typical calibration curve for the automated determination of sulfide ion. Conditions; recipient electrolyte; $5.0 \times 10^{-5} M$ NaOH + $5.0 \times 10^{-5} M$ NaCl, 1.0 ml/min, diluent; 0.10 M sulfuric acid, 1.0 ml/min, sample rate; 1.0 ml/min.

황화이온을 포함하는 표준용액을 시료용액으로 사용하고, 관형 PVC막 pH전극을 지시전극으로 써서 기전력을 측정하였다. 이 측정치를 황화이온 농도의 음의 상용대수의 값에 대하여 도시하면 Fig. 3과 같다.

이 그림에서 알 수 있는 바와 같이 농도범위가 $4.0 \times 10^{-5} \sim 1.0 \times 10^{-1} M$ 일 때에 좋은 직선성을 나타내며, 이때 지시전극의 감응 기울기는 57 ± 0.2 mV/decade이고, 검출한계는 $3.2 \times 10^{-4} M$ 였다. 시판되는 sulfide electrode를 지시전극으로 써서 전보¹²에서 설명한 flow-through type의 전지를 써서 측정한 검정곡선과 Fig. 3을 비교하여 보았더니 실험 결과가 거의 비슷하였다. 그러나 시판전극을 이용하였을 때, 정량한계가 다소 낮았다. Flow-through type의 전지를 쓸 때에는 투석기를 쓰지 않으므로 시료용액 중에 공존하는 금속이온이나 여러 가지의 음이온의 방해작용을 없애기 위하여 전처리조작¹⁶을 하여야 하는 단점 등이 있다.

방해이온의 영향

기체투석기를 이용한 기체감응막 전극에서는 금속이온이나 음이온의 방해작용이 없으나, 산성에서

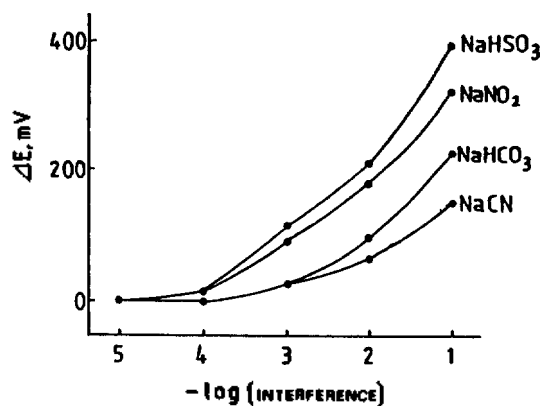


Fig. 4. Potential difference by equal concentration of interferences for the determination of sulfide ion.

기체종으로 바뀌는 이온종은 이 전극계에 매우 민감한 방해작용을 나타낸다¹⁷. Fig. 4에는 관형 PVC막형 pH전극을 지시전극으로 이용할 때에 방해하기 쉬운 몇 가지의 화학종 HSO_3^- , NO_2^- , HCO_3^- , CN^- 등이 기전력의 측정에 끼치는 영향을 나타낸 것이며, 각 방해종은 나트륨염을 사용하였다.

시료와 같은 농도의 염을 넣었을 때, 기전력의 변화가 산의 해리상수의 크기 순서와 일치함을 알 수 있었다. 곧 산의 해리상수가 비교적 큰 화학종의 방해작용이 컸다. 또한 묽은 농도에서는 거의 방해하지 않으나, 진한 농도일수록 방해작용이 커짐을 알 수 있었다.

본 연구는 한국과학재단의 연구비에 의하여 이루어졌으므로 이에 감사드립니다.

인 용 문 헌

1. W. Horwitz, "Official methods of analysis of the association of official analytical chemists", pp. 488, The association of official analytical chemists, Washington, U.S.A., 1975.
2. *Idem. ibid.*, pp. 442.
3. G. A. Rechnitz and T. Hseu, *Anal. Chem.*, **40**, 1054 (1968).
4. E. Mor, V. Scotto, G. Marcenaro, and G. Albio, *Anal. Chim. Acta.*, **75**, 159 (1970).
5. D. L. Sorensen, W. A. Kneib, and D. B. Porcella, *Anal. Chem.*, **51**, 1870 (1979).

6. E. W. Baumann, *ibid.*, **46**, 1345 (1974).
7. M. Guterman and B. Yaakov, *ibid.*, **55**, 1731 (1983).
8. P. L. Bailey and M. Riley, *Analyst*, **100**, 145 (1975).
9. J. W. Ross, T. H. Riseman, and J. A. Krueger, *Pure Appl. Chem.*, **36**, 473 (1973).
10. M. Mascini and C. Cremisini, *La Chimica et L'industria*, **62**, 222 (1980).
11. H. L. Lee and J. H. Yun, *This Journal*, **33**, 388 (1989) and **35**, 51 (1991).
12. H. L. Lee and S. T. Yang, *J. Korean Soc. Anal. Sci.*, **2**, 77 (1989).
13. 李興洛, 分析化學, pp. 693, 螢雪出版社, 大邱, 1979.
14. H. L. Lee and M. E. Meyerhoff, *Analyst*, **110**, 371 (1985).
15. R. A. Durst, *Anal. Lett.*, **10**, 961 (1977).
16. Orion Research Incorporated, Instruction Manual: Sulfide Ion Electrode, Model 94-16 p. 10, (1966).
17. S. S. M. Hassan and F. A. Tadros, *Anal. Chem.*, **57**, 162 (1985).