

구리이온 선택성전극의 특성 및 그 응용에 관한 연구

朴基采·權英順*·許元道

고려대학교 이공대학 화학과

(1979. 6. 25 접수)

A Study for the Properties of Cupric Ion Selective Electrode and Its Applications

Kee-Chae Park, Young-Soon Kwon* and Won-Do Huh

Department of Chemistry, Korea University, Seoul, Korea

(Received June 25, 1979)

요 약. CuS-Ag₂S 분말에 PVC 분말을 4:1의 비율로 섞어서 놀려 만든 구리이온 선택성전극은 재현성이 좋으며 견고하고 오래 사용할 수 있는 전극임을 알았다.

이 전극을 이용하여 구리이온에 대한 감응전위를 측정한 결과 Cu(II)용액의 농도 $1 \times 10^{-1} M$ 부터 $1 \times 10^{-5} M$ 사이의 범위에서 직선관계를 나타내었고 기울기는 298 °K에서 Nernst의 법칙으로부터 약간 벗어난 25.0 mV이었다.

이 전극을 지시전극으로 사용하여 시료용액 $1.0 \times 10^{-2} M$ Cu(NO₃)₂를 0.1M NaOH 표준용액으로 침전법 적정을 할 수 있었다.

또한 이 지시전극으로 Zn(II), Mg(II), Ca(II), 등의 이온을 pH 10에서 EDTA로 적정할 수 있었고 이미 알려진 Cu-EDTA²⁻의 안정도상수 ($-pK_{Cu-EDTA^{2-}} = 18.80$)를 이용하여 칼슘 및 마그네슘의 EDTA 침몰의 안정도 상수 ($-pK_{Ca-EDTA^{2-}} = 10.30$, $-pK_{Mg-EDTA^{2-}} = 8.00$)를 결정할 수 있었다.

Abstract. It was found that cupric ion selective electrode, which was prepared by mixing CuS and Ag₂S with the ratio four to one and PVC, was hard and durable.

The response potentials were reproducible and linear in the range from $1.0 \times 10^{-1} M$ to $1.0 \times 10^{-5} M$ copper(II) solution and its slope was 25.0 mV per decade concentration at 298 °K, slightly different from Nernstian slope.

The copper(II) indicating electrode was applied in precipitation titration of $1.0 \times 10^{-2} M$ Cu(II) sample solution containing proper amounts NaNO₃ with 0.1M NaOH standard solution.

Also, this electrode could be used in complex titration of Zn(II), Mg(II), Ca(II) with EDTA and stability constant of EDTA complex of Ca(II) and Mg(II) was calculated by using known Cu-EDTA²⁻ stability constant.

1. 서 론

도, 재현성 및 사용기간에 대한 단점을 보완하기 위하여 많은 연구^{7,10,11}가 이루어졌다.

지금까지 여러가지 종류의 이온선택성 전극^{1~9}이 개발되었고 그리고 이 전극들의 선택성, 감

*Department of Chemistry, Songsim Women's College, Chonchon, Korea

구리이온 저시전극의 경우 여러번 사용하면 막 표면에 불순물이 흡착하기 때문에 감도가 떨어진다. 이것을 막기 위하여 Johansson¹²은 Orion 회사의 CuS-Ag₂S 막전극을 silicone oil 및 diamond paste 등으로 처리하여 흡착된 불순물을 제거할 수 있었다.

본 연구에서는 흡착된 불순물을 쉽게 제거하기 위하여 전극막을 CuS-Ag₂S 분말에 소량의 PVC를 섞어서 높은 압력으로 눌러 만들었으며 이렇게 만든 막표면은 대끈하여 흡착된 불순물을 부드러운 솜으로 닦아서 쉽게 제거되므로 일정한 감도하에서 오래 사용할 수 있었다*. 구리이온 선택성전극을 저시전극으로 사용한 착화법적정은 몇 가지^{5, 11, 13, 15} 방법이 연구되어 있지만 침전법적정에 대하여는 연구된 바가 없다. 그리하여 저자들은 Cu(II) 수용액을 0.1 M NaOH 표준용액으로 적정하는 침전법적정을 시도하였다.

또한 Baumann과 Ross^{14~16}가 실험한 방법인 이 전극에 전혀 감응하지 않는 이온들, 즉 Zn(II), Ca(II), Mg(II)의 용액을 EDTA 표준용액으로 적정함으로서 본 실험에서 제조한 전극을 사용하여도 이들 이온의 정량이 가능함을 확인하였다.

그리고 이 구리이온 선택성전극을 이용하여 몇 가지 금속 EDTA 착물의 안정도상수를 결정하는 방법을 발견하여 칼슘 및 마그네슘 EDTA 착물의 안정도상수를 결정하였다.

2. 실험

전극의 제조. CuS-Ag₂S와 PVC의 무게비가 4:1, 4:2, 4:3, 4:4가 되도록 PVC를 균일하게 섞은 다음 각각 0.2 g씩 취하여 infrared pellet press로 약 10 ton/cm²의 압력을 가하여 적경 1.24 cm, 두께 0.5 mm의 막을 만든다. 이 막을 길이 9 cm, 지름 1.5 cm이며 밑면이 수평인 시험관에 지름이 0.8 cm 되게 구멍이 뚫린곳에 epoxy 접착제(상품명: Hi-super)로 부착시킨

후 실온에서 10시간 가량 방치해둔 다음 1.0×10⁻² M CuCl₂ 용액 5 mL를 넣고 Ag-AgCl 전극을 담그어 구리이온 선택성전극으로 사용한다 (Fig. 1).

시약 및 실험장치. 본 실험에서 사용한 모든 시약은 Kanto 및 Merck 일급시약을, PVC는 한국플라스틱 제품을 사용하였다.

측정에 사용된 전위차계는 Leed & Northrup Co.의 7553-5 type K-3 universal potentiometer를, 갈바노미터는 Yokogawa Electric Works Type 2707, 표준전지(1.01864 V)는 The Eppley Laboratory, InC. New Part RI, 외부전압은 3 V 전진지를 이용했으며 기준전극은 실험실에서 제조한 포화칼로멜전극을, 저시전극은 본법에 의하여 제조된 구리이온 선택성전극을 전위차계에 연결하여 사용하였고

Radiometer 29 (DENMARK)로 pH를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1. 전극의 비교선택

CuS와 Ag₂S의 섞는 비율에 따른 Cu(II) 용

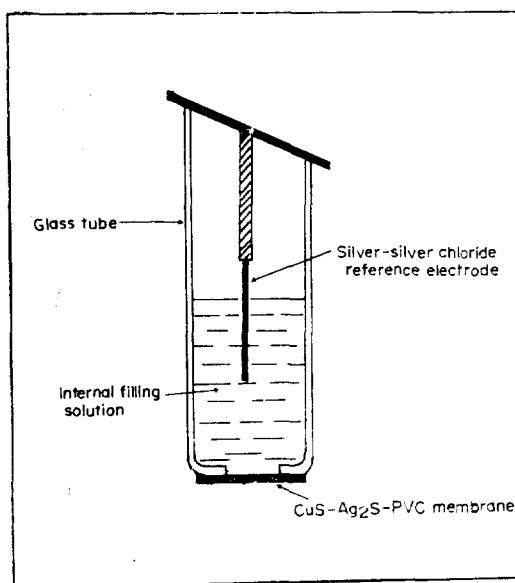


Fig. 1. Cupric ion-selective membrane electrode.

*이 때의 감도는 Johansson¹²등이 Orion 회사의 94-29 A Cupric Ion Electrode를 silicone oil로 처리한 것과 비슷하다.

액의 농도에 대한 감응도. CuS 분말만으로 만 들어진 막전극은 Cu(II) 용액의 농도에 따라서 불규칙한 전위를 나타냄에 반하여 Ag_2S 를 섞어 주면 Fig. 2에서 보는 바와 같이 농도에 따라서 전위가 규칙적으로 변화한다. 그리고 Ag_2S 의 섞는 양이 많아질수록 전위가 조금씩 증가하나 비슷한 기울기를 (26.4 mV) 가진 직선을 보여준다. 그러므로 CuS에 대한 Ag_2S 의 비율은 막전극의 감응에 큰 영향을 주지 않는다. 그러나 2 ~ 3회 실험하면 막표면이 광택을 잃어버리고 감응도가 떨어졌으며 불안정한 전위를 나타내었다.

PVC를 섞는 양에 따른 Cu(II) 용액의 농도에 대한 감응도. CuS- Ag_2S 분말에 PVC를 섞은 막전극을 이용하여 Cu(II) 용액의 농도에 대한 전극전위를 측정하여 Fig. 3에 나타내었다. 이 그림에서 보면 같은 양으로 섞은 CuS- Ag_2S 분말에 PVC를 4:1의 비율로 섞어서 만든 막전극이 $1.0 \times 10^{-1} M$ 의 Cu(II) 용액의 농도로 부터 $10 \times 10^{-5} M$ 에 이르기까지 좋은 직선을 보여 주었다. 그리하여 이 실험에서는 CuS와 Ag_2S 를 동일양

으로 섞고 여기에 4:1의 비율로 PVC를 섞어서 만든 막전극을 사용하였다. 이 CuS- Ag_2S -PVC 전극의 막표면을 실험후 종류수로 씻고 브드러운 솜으로 닦아주면 흡착된 불순물이 쉽게 제거되어 항상 세로운 막표면이 형성되므로 오래 사용하여도 감도가 떨어지지 않는다. 이 때의 기울기는 25.0 mV를 유지하는데 이 값을 Johansson 등¹²⁾이 Orion 94-29A Cupric Ion Electrode를 사용하여 측정한 16.2 mV와 비교하면 매우 예민함을 알 수 있다. Silicone oil로 처리한 Orion 전극의 기울기는 21.3 mV로서 본 방법이 약간 예민함을 알 수 있다. 그러나 Diamond paste로 처리한 막전극의 기울기는 28.8 mV, 그리고 diamond paste와 silicone oil로 처리한 29.2mV에는 미치지 못한다. 그러나 본 실험에서 제조한 CuS- Ag_2S -PVC 전극은 단 처리과정을 거치지 않아도 부드러운 솜 정도로 손쉽게 막표면을 재생시킬 수 있다는 장점을 갖고 있다.

3.2 전극의 성질

종류수에 당구어 두는 시간에 따른 감응도. 새로 만든 전극을 즉시 실험에 사용하면 재현성이 결여되고 전위가 불안정하다. 그러므로 종류

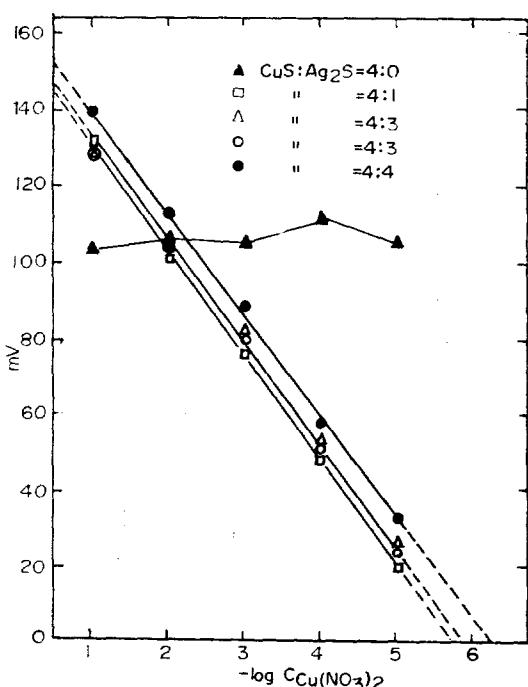


Fig. 2. The potential responses for various membrane electrodes at pH 3.4~5.5 and 298 °K.

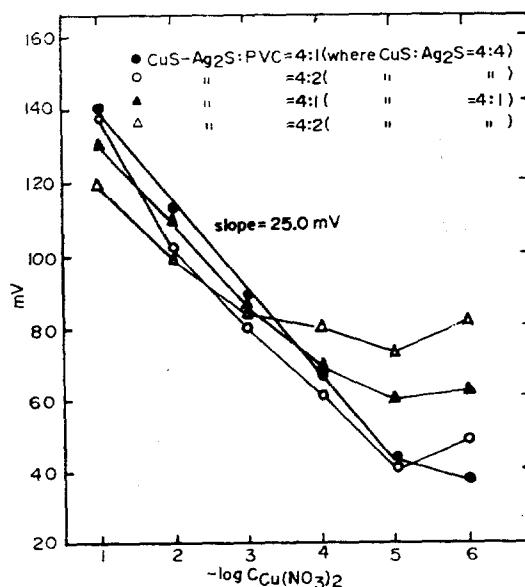


Fig. 3. The potential responses for various membrane electrodes at pH 3.4~5.5 and 298 °K.

수에 담그어 두었다가 사용하였다. Fig. 4는 증류수에 담그어 두는 시간에 따라 어느정도 전위가 증가했다가 10시간 뒤에는 전위가 다시 내려가서 편차가 거의 없는 안정된 직선을 보여 주었다. 그러므로 구리이온 선택성전극은 유리전극과 마찬가지로 증류수에 항상 담그어 두는 것이 좋다.

방해물질 및 pH에 대한 영향. 알칼리 및 알칼리토류에 속하는 금속이온과 암모늄이온에 대한 방해를 조사한 결과 Hg(II)와 Ag(II)가 묽은 농도에서 아주 큰 영향을 주었고 구리이온을 제외한 나머지 금속이온들은 이 전극에 거의 영향을 주지 않았다. 묽은 질산과 묽은 수산화나트륨을 이용하여 pH를 변화시키면서 pH의 영향을 조사한 결과는 Fig. 5에 나타나 있다. pH가 6.5 부근에서 전위가 급격히 떨어지는 것은 Cu(OH)₂의 침전을 형성함으로서 용액중의 Cu(II) 농도가 감소하여 일어나는 현상이다. 그러므로 이 전극은 pH가 3~6 정도인 용액에서 사용하는 것이 좋다.

3.3 CuS-Ag₂S-PVC 만전극을 지시극으로 이용한 전위차법적정

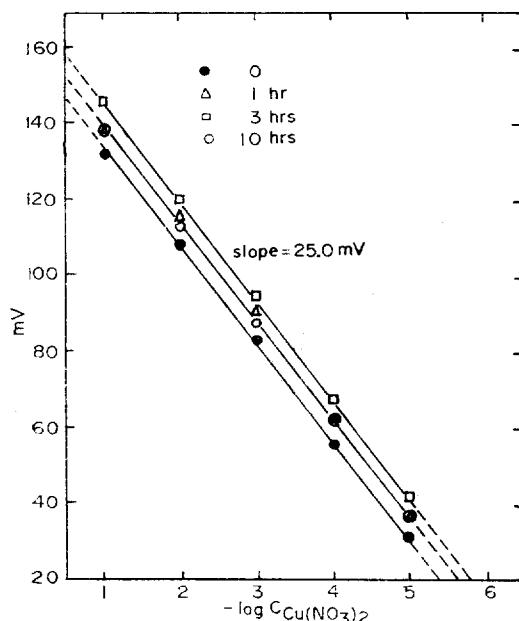


Fig. 4. The potential responses with soaking time variation in distilled water at pH 3.4~5.5 and 298°K.

침전법적정에 의한 Cu(II)의 정량. 1.0×10^{-2} M Cu(II)용액을 0.1 M NaOH 표준용액으로 적정하였을 때 전위의 변화곡선을 Fig. 6에 나타내었다. △로 표시된 곡선을 보면 적정 중에 생성된 Cu(OH)₂ 침전은 콜로이드이므로 Cu(II)이 온이 쉽게 흡착되어 종말점이 이론적인 당량점과 차이가 남을 알 수 있다. 그리하여 적정용액에 둥침제로써 질산나트륨용액을 10^{-2} M 정도 되게 첨가하여 적정하면 (○으로 표시) 콜로이드상태가 파괴되어 입자가 큰 침전을 얻었으며 종말점이 이론적인 당량점에 가까이 감을 알 수 있었다. Fig. 6에서 □로 표시한 바와 같이 전극을 CuS-Ag₂S로 바꾸면 훨씬 더 큰 부의 오차를 가져온다. 더 정밀히 검토하기 위하여 질산나트륨의 농도를 변화시키면서 적정한 값을 Table 1에 기록하였다. 1.0×10^{-2} M Cu(II)용액을 적정할 때는 질산나트륨의 농도 $5 \times 10^{-3} \sim 1.0 \times 10^{-2}$ M이 가장 적합하며 이때 오차는 0.42% 이었다. 그러나 같은 조건하에서 CuS-Ag₂S 전극을 사용하여 적정한 오차는 -4.19% 이었다. 질산나트륨의 농도가 10^{-2} M 정도보다 더 진해져 2.5×10^{-2} M 정도만 되도록 질산나트륨을 가하지 않았을 때와 마찬가지로 큰 오차를 가져온다. 그러므로 Cu(II)용액을 NaOH 표준용액을 사용하여 침전법적정을 하고자 할 때는 질산나트륨과 같은 둥침제의 양을 적당히 조절하여 실험하여야 한다.

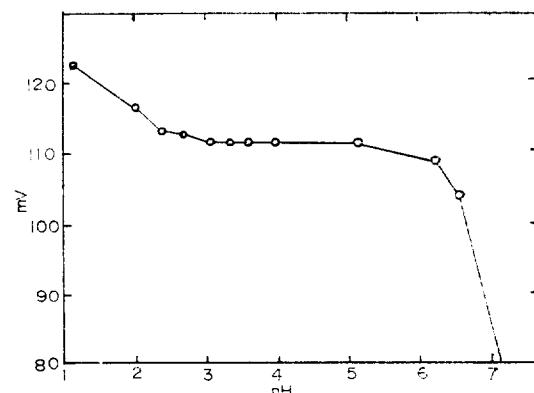


Fig. 5. The effect of pH on the potential of CuS-Ag₂S-PVC membrane electrode in 1×10^{-2} M Cu(NO₃)₂ at 298°K.

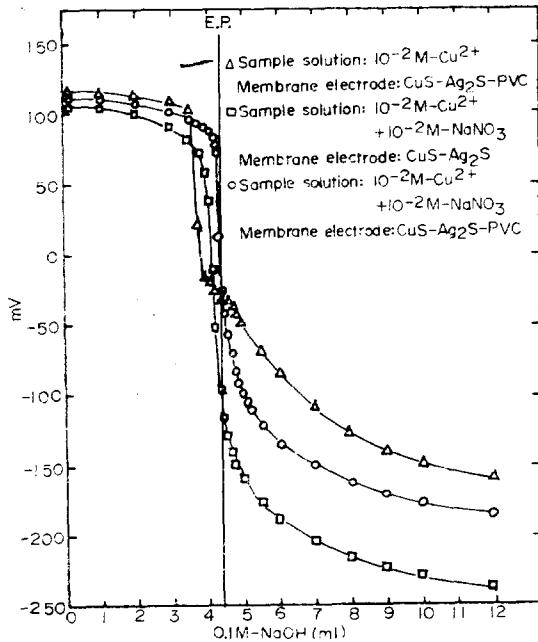


Fig. 6. mV vs. fraction of titrant.

Table 1. Comparison of theoretical and potentiometric titration method in various sodium nitrate concentrations at 298 °K.

Membrane electrode	NaNO ₃ (M)	Taken (mmole)	Found (mmole)	Relative error (%)
CuS-Ag ₂ S-PVC	1.0 × 10 ⁻²	0.2601	0.2590	-0.42
	5 × 10 ⁻³	0.2601	0.2550	-1.96
	5 × 10 ⁻⁴	0.2601	0.2521	-3.08
CuS-Ag ₂ S	5 × 10 ⁻³	0.2601	0.2492	-4.19

Cu(II), Zn(II), Ca(II), Mg(II)의 EDTA 침화법 적정. 1.0 × 10⁻² M Cu(II) 용액을 1.0 × 10⁻² M EDTA 용액으로 적정하는 경우에 암모니아-염화암모늄완충용액을 사용하여 pH 10으로 유지하면서 적정하면 보통 전위차법 적정과 마찬가지로 변곡점이 종말점이다. 그러나 Ca(II), Zn(II), Mg(II) 등의 용액을 EDTA로 적정하는 경우에는 이를 이온이 구리이온 선택성전극에 감응하지 않는 반면, EDTA 용액은 이 전극에 아주 예민하게 작용하므로 Fig. 7에서 보는 바와 같이 당량점까지는 전위가 일정하게 유지되다가

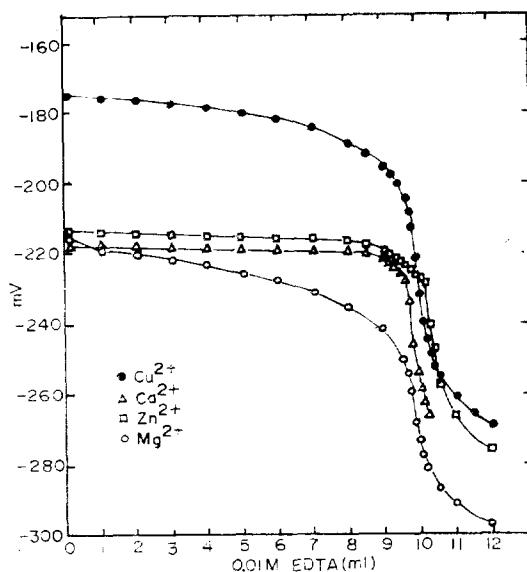
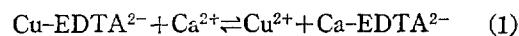


Fig. 7. Titration curves of 100 ml sample solution with EDTA standard solution in ammonia buffer solution at pH 10.0 and 298 °K.

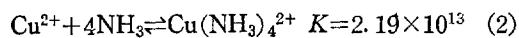
당량점 이후에는 EDTA 농도가 급격히 증가함으로써 전위는 갑자기 떨어진다. 그리고 이들 금속이온중에 Mg(II)의 적정곡선은 Ca(II)과 Zn(II)와는 달리 전위가 약간씩 감소하는 것은 Mg-EDTA²⁻의 안정도상수가 Ca-EDTA²⁻나 Zn-EDTA²⁻의 안정도 상수에 비하여 작기 때문에 EDTA가 적정도중에서부터 전극에 작용하기 때문이다. 그러므로 이들 금속이온의 경우 Fig. 8에서 나타난 적정곡선을 외삽하여 얻어진 점의 가로축 부피값을 종말점으로 정할 수 있다. Table 2에서 보는 바와 같이 Zn(II), Ca(II), Mg(II)을 ±0.2%의 오차범위에서 정량할 수 있었다.

3.4 M-EDTA²⁻의 안정도상수 측정.

암모니아-염화암모늄용액으로 완충된 pH 10인 Cu-EDTA²⁻용액에 Ca(II) 용액을 가하면 다음과 같은 치환반응이 일부 일어나 소량의 Cu(II)가 유리된다.



이 반응에서 유리된 Cu(II)는 암모니아와 반응하여 대부분이 Cu(NH₃)₄²⁺로 존재하게 된다.



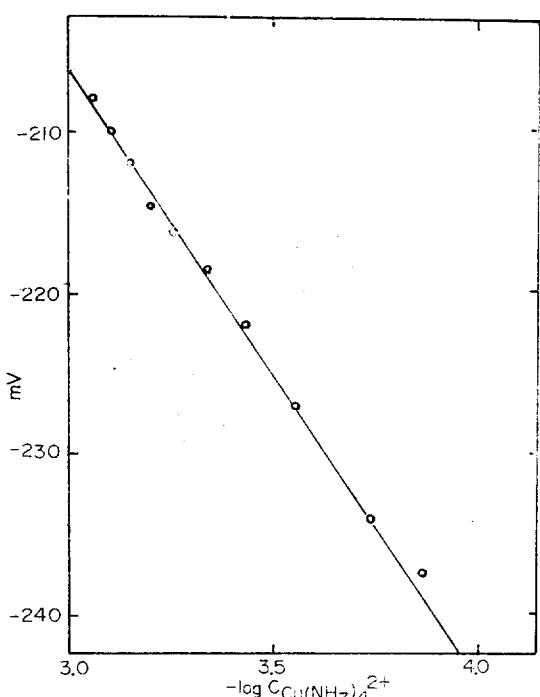


Fig. 8. Calibration curve of cupric ion of Cu-EDTA and ammonia buffer solution at pH 10.2 and 298 °K.

Table 2. Analysis of metals by EDTA potentiometric titration at pH 10.0 and 298 °K.

Sample	Amount of metal (mmole)		Relative deviation (%)
	Taken	Found	
Cu ²⁺	0.1045	0.1058	1.24
Zn ²⁺	0.1076	0.1074	-0.19
Ca ²⁺	0.1010	0.1011	0.10
Mg ²⁺	0.1042	0.1044	0.19

반응(1)의 평형상수는 다음 식과 같다.

$$K = \frac{[Ca-EDTA^{2-}][Cu^{2+}]}{[Cu-EDTA^{2-}][Ca^{2+}]} = \frac{K_{Ca-EDTA^{2-}}}{K_{Cu-EDTA^{2-}}} \quad (3)$$

유리된 Cu(II)는 대부분 Cu(NH₃)₄²⁺로 존재한다고 볼 수 있고 따라서 다음 관계가 성립한다.

$$[Ca-EDTA^{2-}] = [Cu(NH_3)_4^{2+}] \quad (4)$$

그러므로 구리이온 선택성전극을 이용하여 Cu(NH₃)₄²⁺ 농도를 측정하고 식(2)에서 [Cu(II)]

를 계산하고 반응후 남아있는 반응물의 농도를 계산한 뒤 $K_{Cu-EDTA^{2-}}=10^{18.80}$ 을 이용하면 $K_{Ca-EDTA^{2-}}$ 를 구할 수 있다.

검정선 작성 : 암모니아-염화암모늄용액으로 pH 10으로 맞춘 구리이온용액에 EDTA를 같은 당량 가하여 만든 $9.624 \times 10^{-4} M$ Cu-EDTA²⁻용액 109.95 ml에 $1.055 \times 10^{-2} M$ Cu(II)용액을 가하여 생성되는 Cu(NH₃)₄²⁺ 농도에 따른 전위 검정선을 작성한 것이 Fig. 8이다. 포화칼로멜 전극과 구리이온 선택성전극을 짹지워 측정한 $9.624 \times 10^{-4} M$ Cu-EDTA²⁻용액의 전위는 -271.9 mV이다. 이 용액에 $1.010 \times 10^{-2} M$ Ca(II) 용액 10 ml를 가하면 반응(1)이 일어나 용액중의 Cu(NH₃)₄²⁺가 증가되므로 전위가 증가하여 -212.0 mV가 된다. 이 증가된 전위 -212.0 mV는 Fig. 8에서 $[Cu(NH_3)_4^{2+}] = 10^{-3.16} M$ 에 해당한다. 이것은 다시 반응(2)에 암모니아 농도를 대입하면 $[Ca^{2+}] = 1.29 \times 10^{-13} M$ 임을 알 수 있다. 식(4)를 이용하여 반응후 남아있는 [Cu-EDTA²⁻]와 $[Ca^{2+}]$ 를 계산하고 $K_{Ca-EDTA^{2-}} = 10^{18.80}$ 과 식(3)을 이용하면 $K_{Ca-EDTA^{2-}}$ 를 구할 수 있다. Ca(II)대신 Mg(II)을 가했을 때도 같은 방법으로 $K_{Mg-EDTA^{2-}}$ 를 구할 수 있다. 이상의 과정을 요약하여 Table 3에 나타내었는데 계산한 안정도상수는 보고된 값과 잘 맞는다고 볼 수 있다.

4. 결 론

같은 양으로 섞은 CuS-Ag₂S 분말에 4:1의 비율로 PVC를 섞어서 만든 CuS-Ag₂S-PVC 막으로 제작한 구리이온 선택성전극은 기울기가 298 °K에서 25.0 mV로서 Nernstian 기울기 (29.5 mV)에서 약간 벗어난 농도-전위 직선을 나타내었으나 막표면에 흡착된 불순물을 제거하기 쉽고 장기간 사용하여도 감응도를 잃지 않는 훌륭한 재현성을 가지고 있었다.

이 전극은 pH 3 ~ 6 사이의 용액에서 사용할 수 있고 Ag(I)와 Hg(II)외의 다른 양이온에 대해서는 전혀 감응하지 않는다. 음이온들중에서는 한로젠헤이온에 대해서 예민하게 영향을 받았다.

Table 3. Calculation of stability constant of calcium-and magnesium-EDTA complex.

Contents		Calculation of $K_{\text{Ca-EDTA}^{2-}}$	Calculation of $K_{\text{Mg-EDTA}^{2-}}$
Potential of $9.624 \times 10^4 M$ Cu-EDTA ²⁻ solution		-271.9 mV	-271.9 mV
Potential after adding 10 mL of $1.010 \times 10^{-2} M$ Ca ²⁺ or $1.042 \times 10^{-2} M$ Mg ²⁺ solution.		-212.0 mV	-233.8 mV
Concentration of Cu(NH ₃) ₄ ²⁺ found from Fig. 8.		$10^{-3.16}$	$10^{-3.72}$
Stability constant at Ionic strength $6 \times 10^{-3} - pK_{\text{M-EDTA}}^{2-}$	Exp.	10.30	8.00
	Ref.	10.70	8.69

그리고 일반적으로 금속의 수산화물 침전을 만드는 침전법 적정은 공침현상 때문에 재현성이 없어 적정법에 이용할 수 없는데 여기에 둥침체인 질산나트륨을 소량 가함으로서 재현성이 있는 적정법으로 확립되었다.

또한 이 전극에 감응하지 않는 Ca(II), Zn(II), Mg(II)등의 EDTA 적정법을 재검토하여 편리한 전위차법 적정임을 알았고 이 경우의 종말점은 보통 전위차법의 그것과는 다른 방법으로 구해야 함을 밝혔다. 이 방법으로 이를 이온은 상대 오차 ±0.2% 이내에서 정량할 수 있었다.

이 지시전극을 이용한 또 다른 응용은 금속이온의 EDTA 차물의 안정도상수를 측정하는 새로운 방법을 시도한 것으로서 칼슘과 마그네슘이온의 EDTA 안정도상수를 결정하였다.

인 용 문 현

- M. Cremer, *Z. Biol.*, **47**, 562 (1606).
- J. Koryta, *Anal. Chim. Acta*, **61**, 329 (1972).
- J. P. Sapiro and R. D. Braun, *Chemistry*, **46**(6), 14 (1973).
- R. B. Fischer, *Chem. Edu.*, **51**(6), 387 (1974).

- R. Jasinski, I. Trachtenberg and D. Andrychuk, *Anal. Chem.*, **46**(3), 364 (1974).
- D. J. Crombie, G. J. Moody, and J. D. R. Thomas, *Anal. Chim. Acta*, **80**, 1 (1975).
- G. A. Rechnitz, M. R. Kresz and S. B. Zamochnick, *Anal. Chem.*, **38**(8), 973 (1966).
- B. Fleet and H. Storp, *Anal. Chem.*, **43**(12), 1575 (1971).
- P. W. Alexander and G. A. Rechnitz, *Anal. Chem.*, **46**(2), 250 (1974).
- G. P. Bound, B. Fleet and H. Storp, *Anal. Chem.*, **45**(4), 788 (1973).
- G. A. Rechnitz and N. C. Kenny, *Anal. Lett.*, **2**, 395 (1969).
- Johansson and K. Edstron, *Talanta*, **19**, 1623 (1972).
- M. J. Smith and S. E. Manahan, *Anal. Chem.*, **45**(6), 836 (1973).
- E. W. Baumann and R. M. Wallace, *Anal. Chem.*, **41**(14), 2072 (1969).
- V. Olson, *Chemistry*, **48**(4), 29 (1975).
- J. W. Ross and M. S. Frant, *Anal. Chem.*, **41**(13), 1900 (1969).