

Monohydrogen Arsenate 감응 전극

印權植[†] · 朴一培

계명대학교 자연과학대학 화학과
(1985. 7. 23 접수)

The Monohydrogen Arsenate-sensing Electrodes

Gwon-Shik Ihn[†] and Il-Bae Park

Department of Chemistry, College of Natural Science, Keimyung University,
Daegu 634, Korea
(Received July 23, 1985)

요 약. Monohydrogen arsenate 를 전위차법으로 직접 정량하기 위하여 네가지 성분인 $\text{Ag}_2\text{S-PbS-PbHAsO}_4\text{-Cu}_2\text{S}$ 와 세가지 성분인 $\text{Ag}_2\text{S-PbS-PbHAsO}_4$ 로 된 전극이 제조되어 평가되었다. $\text{Ag}_2\text{S} : \text{PbS} : \text{PbHAsO}_4 : \text{Cu}_2\text{S}$ 의 성분비(몰비)가 2.0 : 0.5 : 1.0 : 0.25인 전극이 전위차 감응, 안정도, 감응 속도와 재현성이 우수하였다. 0.1F $\text{NH}_4\text{Ac-NH}_4\text{OH}$ 완충 용액 중의 일정한 이온 강도와 pH 8.50 으로 조정된 $10^{-1} \sim 10^{-4} \text{M HAsO}_4^{2-}$ 농도 범위에서 실험하였고, CN^- , I^- , S^{2-} 와 Cl^- 등이 방해하였다.

ABSTRACT. Four component $\text{Ag}_2\text{S-PbS-PbHAsO}_4\text{-Cu}_2\text{S}$ and three component $\text{Ag}_2\text{S-PbS-PbHAsO}_4$ electrodes have been prepared and evaluated for the direct measurement of monohydrogen arsenate. The 3.0 : 0.5 : 1.0 : 0.25 (mole ratio, $\text{Ag}_2\text{S} : \text{PbS} : \text{PbHAsO}_4 : \text{Cu}_2\text{S}$) composition is superior in terms of potentiometric response, stability, rapidity of response and reproducibility. Testing was done over the concentration range $10^{-1} \sim 10^{-4} \text{M HAsO}_4^{2-}$ in 0.1F $\text{NH}_4\text{Ac-NH}_4\text{OH}$ buffer solution at pH 8.50 with constant ionic strength. Interfering ions were CN^- , I^- , S^{2-} and Cl^- .

서 론

전위차 적정법의 발전과 더불어 최근에 활발히 연구되고 있는 이온선택성 전극은 생화학, 농예 화학, 용수 및 폐수 중의 미량 성분 검출 등에 널리 이용되고 있다^{1~4}.

이온 선택성 전극이란 어떤 특정 이온에 대해서만 선택적이고 그리고 정량적으로 작용하는 전극을 말한다. 이온 선택성 전극은 20세기 초에 Cremer⁵에 의한 유리막 전극이 시초인데, 이 유리막 전극의 중요한 특성은 양이온에 대하여 유리 표면에 특수 친화력을 갖는 음이온 자리때문에 양이온 감응만이 가능하다는 점이다. 1957년 음이온에 예민한 유리 전극⁶을 만들기 위한 시도가 있었으나 성공하지 못하였다.

그 동안 발표된 우수한 논문에 대하여는 Re-chnitz⁷는 이론적인 설명을 제공하였고, 또한

Pungor⁸에 의하여서도 음이온 선택성 막전극에 관한 이론과 응용에 대해서 보고된 바 있으며, 1966년 Frant와 Ross⁹가 LaF_3 단결정으로 F⁻에 선택적으로 감응하는 고체막 전극을 만들었고 Light¹⁰에 의하여 지금까지 발표된 연구 논문들이 수집되고 편집되었다. 여기서 고체막 전극이란 난용성염막 전극이라고도 말할 수 있는데, 감응물질인 난용성염 분말을 가압하여 유리막전극의 유리 대신에 고체막(난용성염막)을 사용하는 전극이다.

음이온인 sulfate phosphate 선택성전극이 Re-chnitz¹¹에 의하여 연구되었고, 한편 monohydrogen phosphate 감응 고체전극^{12,13}에 대한 보고서가 여러 학자들에 의하여 발표된 바 있다.

Buck와 Ihn에 의하면 monohydrogen phosphate 감응전극의 최적 성분조성은 $\text{Ag}_2\text{S-PbS-PbHPO}_4$ 의 몰비가 3 : 1 : 1이었으며 이 가압된 pellet 은

binder로서 Ag_2S 가 사용되었고^{14,15}, 또한 난용성 인산염인 $PbHPO_4$ 가 감응물질로 이용되었으며, Pb^{2+} 에 대해서도 감응되었다. 그 감응 전위 범위는 이론적으로 예상되는 영역이었음이 밝혀졌다. 많은 음이온에 대한 전극이 제조될 수 있는 성분인 $Ag_2S-PbS-PbX$ (X: 음이온)에도 똑같은 원리가 적용될 수 있다.

본 연구에서는 지금까지 보고된 바 없는 monohydrogen arsenate 감응전극을 제조하되 그 감응막 성분을 $Ag_2S-PbS-PbHAsO_4-Cu_2S$ 와 $Ag_2S-PbS-PbHAsO_4$ 로서 하고 이들 성분의 몰비를 3:1:1:0.25, 3:0.5:1:0.25, 2:1:1, 3:1:1로 변화시켜 감응물질을 얻고, 이 감응물질을 각각 실온, 180°C, 200°C에서 전극을 제조하였다.

이렇게 제조된 전극의 $HAsO_4^{2-}$ 에 대한 감응도, pH에 대한 영향, 방해 이온에 대한 영향 등 최적 조건을 찾아서 monohydrogen arsenate의 직접 정량 가능성을 살펴 보고자 한다.

실 험

1. 기기 및 시약

(A) 기기

(1) 지시전극을 본 연구에서 제조된 monohydrogen arsenate 감응 전극을 사용하였으며(Fig. 1), 기준 전극은 Fisher Scientific Company 제조 칼로멜전극(S. C. E., Porous-Plugtype)을 사용하였다.

(2) 모든 전위 측정은 Beckman recorder가 부착된 Orion Research Model #901 digital pH/mV meter를 사용하였다.

(3) 시료의 배합은 Spex mixer mill (Model 16)을 사용하였으며, pellet 제조에는 Hot plates (M-2381)가 부착된 Carver Press Model C(M-2380)을 이용하였다.

(4) 모든 용기는 Pyrex 유리제품 및 polyethylene 제품을 사용하였다.

(B) 시 약

(1) $Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$, $La(NO_3)_3$, $CuCl$, $AgNO_3$, $Pb(NO_3)_2$, $Na_2S \cdot 9H_2O$, NH_4OH , 및 NH_4Ac . Fisher Scientific Company 제를 정제

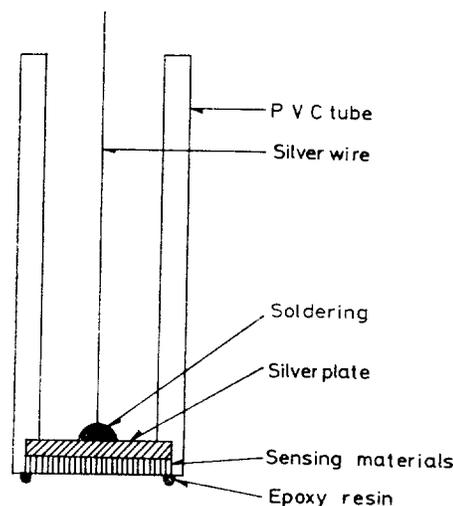


Fig. 1. Designs for monohydrogen arsenate sensing electrode.

하지 않고 사용하였으며, silver wire와 silver powder는 Alfa Division Ventron (200 mesh) 사용하였다. 그리고 모든 용액은 탈염된 증류수를 사용하였다.

(2) Stock Solution

(가) 0.1M $HAsO_4^{2-}$ 용액: $Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$ 0.1M에 해당되는 양을 칭량하여 0.1F $CH_3COO-NH_4-NH_4OH$ 완충용액(pH 8.50)으로 녹여서 1000 ml로 한 다음 묽은 용액인 $10^{-2} \sim 10^{-4}M$ 의 $HAsO_4^{2-}$ 용액은 0.1F $CH_3COONH_4-NH_4OH$ 완충 용액으로 계속 희석시켜 제조하였다.

(나) $10^{-1}M$ $La(NO_3)_3$ 용액: $La(NO_3)_3$ 를 $1.02 \times 10^{-1}M$ 해당량을 칭량하여 0.1F $CH_3COONH_4-NH_4OH$ 완충 용액에 녹여서 1000 ml로 한 다음 묽은 용액인 $1.02 \times 10^{-2}M$, $1.02 \times 10^{-3}M$ 은 완충 용액으로 계속 희석시켜 제조하였다.

2. 감응 물질의 제조

$Ag_2S-PbS-PbHAsO_4$ 의 몰비가 1:1:1인 혼합물을 제조하기 위하여는 $Ag_2S:PbS=1:\frac{1}{2}$ (몰비)과 $PbS:PbHAsO_4=\frac{1}{2}:1$ (몰비)을 mixer에 넣어 10분간 혼합시킴으로써 얻을 수 있었다. 혼합물 $Ag_2S:PbS=\frac{1}{2}:1$ 얻기 위하여서는 $AgNO_3$ 1 mole과 $Pb(NO_3)_2$ $\frac{1}{2}$ mole비에 해당되는 양을

같은 용기 속에 넣어 약 150 ml 정도의 증류수로 녹인 혼합 용액을 만든 다음, 따로 Na_2S 1.5 mole 비에 해당되는 양을 100 ml의 증류수에 녹여서 여과하여 AgNO_3 와 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 혼합 용액에 자석 교반기로 교반하면서 한방울씩 적가하여 혼합침전물인 Ag_2S - PbS 를 얻었다. 이 침전물을 90°C 의 oven에서 2일간 건조시켰다. 또한 혼합물 $\text{PbS} : \text{PbHAsO}_4 = \frac{1}{2} : 1$ (몰비)를 얻기 위하여 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 1.5 mole 비에 해당되는 양을 증류수에 녹여서 150 ml로 만든 다음 Na_2S 와 Na_2HAsO_4 를 각각 $\frac{1}{2} : 1$ 의 몰비에 해당되는 양을 취하여 150 ml의 증류수에 녹인 혼합 용액을 얻는다. 150 ml의 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 용액에 150 ml의 Na_2S - Na_2HAsO_4 혼합 용액을 교반하면서 적가함으로써 PbS - PbHAsO_4 의 침전물의 조성이 $\frac{1}{2} : 1$ 인 혼합 침전물을 얻었다. 이 침전물도 90°C 의 oven에서 2일간 건조시켰다.

위에서 얻은 $1 : \frac{1}{2}$ mole 조성의 $\text{Ag}_2\text{S} : \text{PbS}$ 혼합물과 $\frac{1}{2} : 1$ mole 조성인 $\text{PbS} : \text{PbHAsO}_4$ 혼합물을 계산된 양을 달아 agate mortar에 넣고 철저히 섞음으로써 $\text{Ag}_2\text{S} : \text{PbS} : \text{PbHAsO}_4 = 1 : 1 : 1$ 혼합물을 얻었다.

Cu_2S 는 CuCl 5 g을 NH_4OH 27 ml로 완전히 녹이고 증류수 250 ml를 가한 후 Na_2S 7 g을 증류수에 녹인 용액을 가하여 침전물을 얻고 증류수와 alcohol로써 세척하였다.

한편, 감응막이 3가지 성분인 경우는 $\text{Ag}_2\text{S} : \text{PbS} : \text{PbHAsO}_4$ 의 몰비를 2 : 1 : 1, 3 : 1 : 1로 하였고, 4가지 성분인 경우에는 $\text{Ag}_2\text{S} : \text{PbS} : \text{PbHAsO}_4 : \text{Cu}_2\text{S}$ 의 몰비를 3 : 1 : 1 : 0.25, 3 : 0.5 : 1 : 0.25로 하였다.

3. 전극의 제조

감응 활성 물질을 agate mortar에서 철저히 분쇄하고 10분 이상 Spex mixer mill에서 혼합한 후 혼합된 시료 0.7 g와 silver powder 0.2 g을 IR 용 pellet die에 넣어 $10 \text{ ton} \cdot \text{cm}^{-2}$ 으로, 10시간 동안 실온, 180°C , 200°C 로 가압하여 감응막을 제조하였으며, 온도가 240°C 이상일 경우에는 pellet이 부서지거나 균열이 생기므로 더 높은 온도에서는 pellet을 제조하지 않았다. 형성된 pellet을 320, 400, 500 mesh의 sand pa-

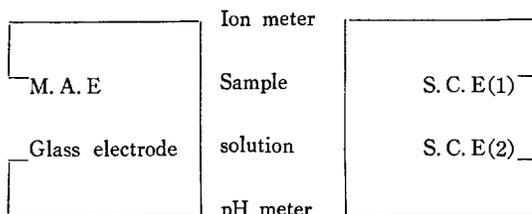
per로 순차적으로 문지른 다음 15, 6, 1, 0.25의 diamond paste로 막 표면이 균일하도록 문질렀다. 이렇게 한 후 silver wire를 전극막의 은판에 soldering하고, epoxy resin(Devcon, U. S. A)로 plastic tube에 부착시킨 후 2일간 경화시켜서 지시 전극으로 사용하였다.

전극의 구조는 Fig. 1에 시도되었다.

4. 전위 측정법

$10^{-1} \sim 10^{-4} M$ monohydrogen arsenate 용액 약 50 ml를 각각 100 ml 비이커에 넣고 자석 교반기로 저어가면서 그 용액 속에 지시 전극과 기준 전극을 담가 전위값이 일정해질 때까지 기다린 후 그 값을 기록하였다. 모든 용액은 0.1F NH_4Ac 를 사용하여 이온 강도를 일정하게 하였다.

측정계의 구성은 다음과 같다



M. A. E: Monohydrogen Arsenate Electrode.

S. C. E: Saturated Calomel Electrode.

결과 및 고찰

1. Monohydrogen Arsenate Ion에 대한 감응.

감응 물질인 Ag_2S - PbS - PbHAsO_4 - Cu_2S 와 Ag_2S - PbS - PbHAsO_4 의 성분비와 온도에 따른 monohydrogen arsenate ion의 감응도가 Table 1에 표시되었다.

감응 물질인 Ag_2S - PbS - PbHAsO_4 의 몰비가 2 : 1 : 1인 E_1 , E_2 , E_3 전극에서 E_1 전극은 감응이 전혀 없었으며 180°C 로 가열한 E_2 전극은 Nernstian slope 값인 29.5mV/decade에는 훨씬 미치지 못하지만 그래도 $10^{-1} \sim 10^{-3} M$ 에서 7mV/decade의 감응을 보여 주었다. 200°C 로 가열한 E_3 전극은 E_2 전극보다는 좀 더 감응도가 증가한 $10 \sim 6mV/decade$ 의 감응을 보여 주었다.

Ag_2S - PbS - $\text{PbHAsO}_4 = 3 : 1 : 1$ (몰비)인 E_4 , E_5 , E_6 전극의 경우 상온에서 제조한 E_4 는 E_1 전극보다는 더 감응이 좋게 나타났으며 온도를 180

Table 1. Response for HAsO_4^{2-}

Membrane composition	Mole ratio	Electrodes ^a NO.	Temperature	HAsO_4^{2-} response slope (negative, mV/decade)
$\text{Ag}_2\text{S} : \text{PbS} : \text{PbHAsO}_4$	2 : 1 : 1	E_1	R. T. ^b	no response
		E_2	180 °C	$7(10^{-1} \sim 10^{-3}\text{M})$
		E_3	200 °C	$10 \sim 6(10^{-1} \sim 10^{-4}\text{M})$
	3 : 1 : 1	E_4	R. T. ^b	$6(10^{-1} \sim 10^{-3}\text{M})$
		E_5	180 °C	$15 \sim 11(10^{-1} \sim 10^{-4}\text{M})$
		E_6	200 °C	$22 \sim 14(10^{-1} \sim 10^{-4}\text{M})$
$\text{Ag}_2\text{S} : \text{PbS} : \text{PbHAsO}_4 : \text{Cu}_2\text{S}$	3 : 1 : 1 : 0.25	E_7	R. T. ^b	$8(10^{-1} \sim 10^{-3}\text{M})$
		E_8	180 °C	$18(10^{-1} \sim 10^{-2}\text{M})$ $12 \sim 6(10^{-2} \sim 10^{-4}\text{M})$
		E_9	200 °C	$24(10^{-1} \sim 10^{-2}\text{M})$ $19 \sim 12(10^{-2} \sim 10^{-4})$
	3 : 0.5 : 1 : 0.25	E_{10}	R. T. ^b	$10 \sim 6(10^{-1} \sim 10^{-3}\text{M})$
		E_{11}	180 °C	$22(10^{-1} \sim 10^{-2}\text{M})$ $13 \sim 7(10^{-2} \sim 10^{-4}\text{M})$
		E_{12}	200 °C	$27(10^{-1} \sim 10^{-2}\text{M})$ $23 \sim 15(10^{-2} \sim 10^{-4}\text{M})$

^a Electrodes were made by pressure for 10 hours at 10 ton cm^{-2} . ^b Room temperature.

°C, 200 °C로 가열한 E_5 , E_6 전극도 각각 15~1 1mV/decade($10^{-1} \sim 10^{-4}\text{M}$), 22~14mV/decade ($10^{-1} \sim 10^{-4}\text{M}$)로 나타나서 E_2 , E_3 전극보다 향상된 감응을 보여 주었다.

그러나 이상적인 값인 29.5mV/decade에 가까운 감응 물질의 성분을 조절하기 위해서 전도성을 좋게하는 Cu_2S 를 첨가한 전극인 E_7 , E_8 , E_9 전극에서, 상온에서 제조한 E_7 전극도 E_1 , E_4 전극보다 더 좋은 감응을 보여 주었으며, E_8 , E_9 전극도 E_2 , E_3 와 E_5 , E_6 전극보다도 감응이 좋은 Sub-Nernstian slope인 18mV/decade($10^{-1} \sim 10^{-2}\text{M}$), 24mV/decade($10^{-1} \sim 10^{-2}\text{M}$)의 값을 각각 보여 주었다.

또 pellet 제조시 감응 물질 성분 중 PbS 의 성분을 0.5 mole로 조절한 E_{10} , E_{11} , E_{12} 전극을 살펴보면 먼저 실온에서 제조한 E_{10} 전극의 경우가 E_1 , E_4 , E_7 전극들 보다도 더 감응이 좋으며 180 °C에서 제조한 E_{11} 전극도 $10^{-1} \sim 10^{-2}\text{M}$ 에서

22mV/decade의 좋은 감응을 보여주었으며, 200 °C에서 제조한 E_{12} 전극의 경우 $10^{-1} \sim 10^{-2}\text{M}$ 에서 27mV/decade인 Nernstian slope에 아주 가까운 값을 보여 주었다.

대체로 monohydrogen arsenate 감응 전극은 위의 실험에 의하면 최고 온도인 200 °C와 $\text{Ag}_2\text{S}-\text{PbS}-\text{PbHAsO}_4-\text{Cu}_2\text{S}$ 의 몰비가 3 : 0.5 : 1 : 0.25인 경우가 HAsO_4^{2-} 에 대하여 가장 좋은 감응도를 보여 주었음을 알았다. 따라서 이하의 모든 실험을 E_{12} 전극으로 실시하였다.

위의 구성비와 온도에 따라 제일 감응이 좋은 E_{12} 전극과 E_9 전극의 감응도를 Fig. 2에 도시하였다.

2. pH의 영향

HAsO_4^{2-} 에 대한 최적 pH를 구하기 위하여 10^{-2}M HAsO_4^{2-} 와 10^{-3}M HAsO_4^{2-} 에 대하여 0.1F $\text{NH}_4\text{Ac}-\text{NH}_4\text{OH}$ buffer solution를 사용하여 pH를 변화시켜 가면서 전위를 측정된 결과

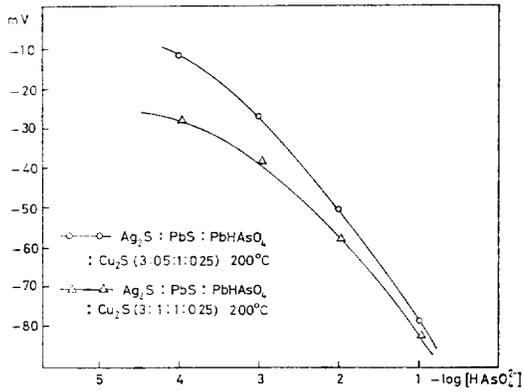


Fig. 2. Response curve for $10^{-1} \sim 10^{-4} M$ $HAsO_4^{2-}$ —○—○—○— $Ag_2S : PbS : PbHAsO_4 : Cu_2S (3 : 0.5 : 1 : 0.25) 200^\circ C$ —△—△—△— $Ag_2S : PbS : PbHAsO_4 : Cu_2S (3 : 1 : 1 : 0.25) 200^\circ C$.

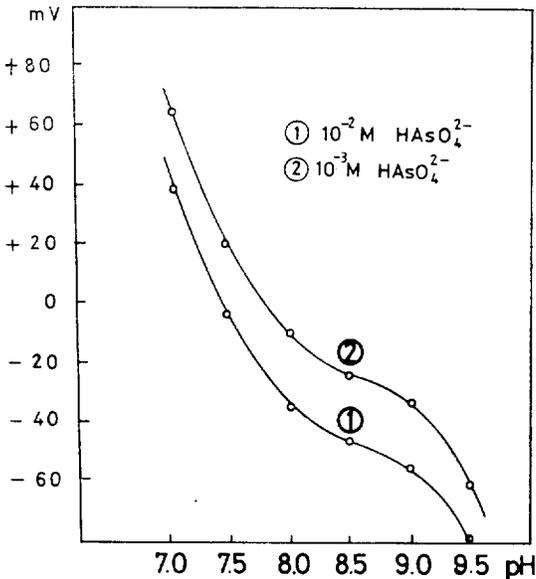


Fig. 3. pH effect on the $HAsO_4^{2-}$ ① $10^{-2} M HAsO_4^{2-}$ ② $10^{-3} M HAsO_4^{2-}$.

Fig. 3에 도시된 것처럼 $10^{-2} M HAsO_4^{2-}$, $10^{-3} M HAsO_4^{2-}$ 인 경우에 pH 8.0에서 pH 9.0 사이가 가장 변화를 적게 받은 것으로 나타났으므로 이 부분이 $HAsO_4^{2-}$ 의 안정 영역으로 생각되었다. 그래서 모든 실험은 pH 8.5에서 실시하였다.

3. 방해 이온의 영향

방해 이온은 Table 2에 표시된 바와 같다.

Table 2. Interferences on the $HAsO_4^{2-}$ electrode

Anion ^a Response (mV) ΔmV		Anion ^a Response (mV) ΔmV	
F ⁻	- 50 0	HPO ₄ ²⁻	-53 -3
Cl ⁻	- 56 -6	SO ₄ ²⁻	-53 -3
I ⁻	-187 -137	WO ₄ ²⁻	-52 -2
S ²⁻	-146 -96	MoO ₄ ²⁻	-51 -1
CN ⁻	-135 -80	CrO ₄ ²⁻	-52 -2
NO ₃ ⁻	- 50 0	None ^b	-50 0
HCO ₃ ⁻	- 51 -1		

^a Concentration of anions is $1 \times 10^{-2} M/L$. ^b Pure $1 \times 10^{-2} M/L$ monohydrogen arsenate.

방해 이온의 대부분은 Pb^{2+} , Ag^+ 과 침전물이나 안정한 착이온을 형성하는 음이온이다. 그 중에서 가장 큰방해를 한 음이온은 CN^- , I^- , S^{2-} 이고, F^- , NO_3^- 은 전혀 방해하지 않았다.

4. 전극의 수명

제조된 전극을 증류수와 $10^{-1} M HAsO_4^{2-}$ 속에 담그어서 활성화시킨 후에 시료농도에 대하여 전극의 감응도를 측정할 경우와 만든 즉시 시료용액에 담그어 감응도를 측정할 경우를 시도하였다. 이 중에서 $10^{-1} M HAsO_4^{2-}$ 용액 속에서 1 주야 담그어 활성화시킨 후에 감응도를 측정할 결과가 가장 감응이 좋았다. 처음에는 감응도가 $10^{-1} \sim 10^{-3} M HAsO_4^{2-}$ 에 대하여 Sub-Nernstian slope 인 $22mV/decade$ 이었으나 soaking 한 후에는 $27mV/decade$ 에 도달하였다.

또한 $10^{-1} M HAsO_4^{2-}$ 속에 담그어 보관하였고, 전극막의 표면이 오염되었을 경우 다시 polishing 하여 감응도를 측정할 결과 한 달 동안은 이 값을 거의 유지하였으나 6 주후에는 감응도가 점점 떨어짐을 알았다.

감응 속도는 고농도($10^{-1} \sim 10^{-2} M$)일 경우에는 1 분 이내에 안정한 전위값을 주었고, 저농도($10^{-4} \sim 10^{-5} M$)일 경우에는 10 분 정도의 감응시간을 요하였다.

5. $HAsO_4^{2-}$ 에 대한 전위차 측정

본 실험에서 제조된 $HAsO_4^{2-}$ 감응 전극을 지시 전극으로 하여 $10^{-2} M HAsO_4^{2-}$ 10 ml를 취하고 titrant로서 $HAsO_4^{2-}$ 전극에 감응이 없는 $1.02 \times 10^{-2} M La^{3+}$ 을 사용하여 자석젓개로 저어 가면서 적정하였더니 당량점에서 이론치와 잘

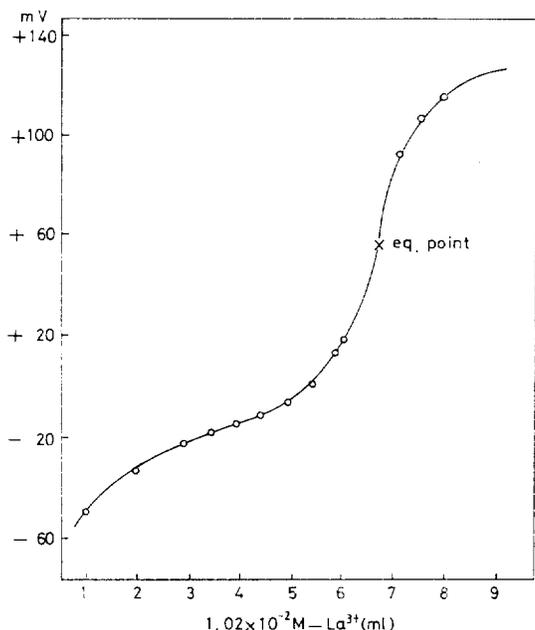


Fig. 4. Titration curve for $10^{-2}M$ - $HAsO_4^{2-}$ (10ml).
Titrant; $1.02 \times 10^{-2}M$ La^{3+} .

일치하게 mV jump가 일어났으며 적정 곡선을 Fig. 4에 도시하였다.

따라서 monohydrogen arsenate 감응 전극을 새로 제조함으로써 그 동안의 간접적인 방법에서 직접적으로 적정이 가능하게 되었다. 한가지 어려운 점은 $HAsO_4^{2-}$ 이 다른 방해 이온과 공존할 때는 그 방해 이온을 은폐시킨 후에 적정이 가능하다는 것이다.

결 론

본 연구에서는 지금까지 제조된 바 없는 감응도와 재현성이 우수한 새로운 monohydrogen arsenate 감응 전극을 제조하였다.

Monohydrogen arsenate 전극의 구성 성분인 Ag_2S - PbS - $PbHAsO_4$ - Cu_2S 의 몰비와 온도를 변화시키면서 전극을 제조한 결과 몰비는 3 : 0.5 : 1 : 0.25이고 온도는 $200^\circ C$ 로 제조된 전극의 감응이 제일 좋았으며 시료 용액의 pH는 8.50 일

때가 최적 조건이었다.

시료 측정시에는 전극을 1 주야 정도 $10^{-1}M$ $HAsO_4^{2-}$ 용액 속에 담그어 둡으로써 감응시간이 빠르고 정확하였다. 그리고 방해 이온은 Pb^{2+} , Ag^+ 과 침전물이나 착염을 형성하는 CN^- , I^- , S^{2-} 와 Cl^- 등이었다.

끝으로 미지의 $HAsO_4^{2-}$ 의 농도를 알기 위하여 본 실험에서 제조한 전극을 사용함으로써 지금까지 간접적인 방법에 의한 정량에서 직접 정량이 가능하게 되었다.

인 용 문 헌

1. P. W. Alexander and G. A. Rechnitz, *Anal. Chem.*, **46**, 250 (1974).
2. A. H. Truesdell and A. M. Pommer; *Science*, **142**, 1292 (1963).
3. E. W. Baumann, *Anal. Chem.*, **46**, 1345 (1974).
4. P. J. Cusbert, *Anal. Chim. Acta*, **87**, 429 (1976).
5. M. Cremer, *Z. Boil*, **47**, 562 (1906).
6. G. Eisenman, D. O. Rudin, and J. U. Casby, *Science*, **126**, 871 (1957).
7. G. A. Rechnitz, *Chem. Eng. News*, **45**(25), 146 (1967).
8. E. Pungor, *Anal. Chem.*, **39** (13), 29A (1967).
9. M. S. Frant and J. W. Ross, *Science*, **154**, 1553 (1966).
10. J. S. Light & J. L. Swartz, "Ion selective electrodes, Literature Survy," foxboro company research center, Foxboro, Mass. 02035.
11. G. A. Rechnitz, Z. F. Lin, and S. B. Zamochnik, *Anal. Lett.*, **1**, 29 (1967).
12. D. Midgley; *Talanta*, **26**, 261 (1979).
13. Gwon-Shik Ihn, F. Nash, and D. Buck, *Anal. Chim. Acta*, **121**, 101~109 (1980).
14. Tong-Ming, Hseu and G. A. Rechnitz, *Anal. Chem.*, **40**, 1054 (1968).
15. D. C. Müller, P. W. West and R. H. Müller; *Anal. Chem.* **41**, 2038 (1966).