일반강연 I -5

과염소산 이온선택성 PVC막 전극전위와 임피던스에 의한 전극특성

김경민 · 조경섭 · 강안수
명지대학교 화학공학과

Potential of Perchlorate Ion-Selective Electrode in PVC Membrane and Electrode Characteristics by ac Impedance

Kyung-Min Kim · Kyoung-Sub Cho · An-Soo Kang
Department of Chemical Engineering, Myong-Ji University

1. 서론

화약이나 고체 충진제, 고체로켙 추진제의 산화제, slurry blasting agent 및 동물사료의 식품첨가제로 사용되고 있는 과염소산은 발화나 폭발성이 매우 강한 산화제로 정확한 순도를 측정하는 것은 중요하다. 용량분석법과 중량분석법에 비교하여 조작이 간단하고 편리한 과염소산 이온의 농도를 직접 측정할수 있는 PVC막 전극에 대한 많은 연구가 진행되고 있다[1]. 최근에는 전기 · 전자공학에서 전기회로 분석에 사용되어 왔던 임피던스방법을 전기화학시스템에 도입하여 부식, 막, 고체이온, 고체전해질, 전도성고분자 그리고 액-액계면 등의 전기화학적 전극반응특성에 대한 연구가 진행되고 있으며, 이온선택성 전극의 전극응답특성에 관하여 이 방법을 이용한 연구도 활발히 진행 중에 있다[2].

본 연구에서는 탄소사슬수의 증가에 따라 용해도와 순도 그리고 선형응답범위와 한계측정농도가 좋아지기 때문에[3] 운반체로 이온교환능력이 좋고 분자량이 커서 반응추출이나 이온의 분석에 이용되는 제4급 인산염의 과염소산이온 치환체인 tetraoctylphosphonium perchlorate(TOPP), tetraphenylphosphonium perchlorate(TPPP), tetrabutylphosphonium perchlorate(TBPP)를 PVC에 분산시켜 운반체의 종류와 함량, 가소제의 종류 및 막 두께에 따른 Nernst 기울기, 선형응답범위 및 한계측정농도 등 전극전위특성을 고려하여 최적의 과염소산 이온선택성 PVC막을 제조하였다. 그리고 측정 가능한 pH범위와 여러 방해이온에 대한 선택계수를 비교 검토하고, 교류 임피던스 측정방법을 사용하여 과염소산 이온선택성 PVC막 전극의 임피던스 특성을 밝혀내었다.

2. 이론

2.1. 선택계수의 측정

$$E = E^0 + S \cdot \log(a_i + K_{ij}^{pot} \cdot a_j) \cdots\cdots \quad (1)$$

단, K_{ij}^{pot}는 주이온 i에 대한 선택계수, E°는 기준전극과 내부용액의 표준전위, a는 활동도, S는 Nernst slope이다.

2.2. 임피던스 분석법(Impedance Spectroscopy)

저항과 inductive reactance(X_L) 및 capacitive reactance(X_C)를 합한 전체 임피던스는 다음과 같다.

$$Z = R + jX_L - jX_C = R + j(X_L - X_C) \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (2)$$

식(2)을 직각 좌표로 표현하면 선형 반무한 확산을 가정한 물질이동계에 대한 Warburg 임피던스를 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$Z_w = \frac{\sigma}{\omega^{-1/2}}(1-j) \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (3)$$

2.3. 이온교환 전류밀도와 Tafel plot

$$R_{ct} = \frac{RT}{nFi_o} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (4)$$

단, R_{ct}는 전하전이저항, i_o는 이온교환전류밀도이다.

3. 실 험

3.1. 시 약

운반체와 감응이온으로 $NaClO_4$를 사용하여 복합체(complex) tetraoctylphosphonium perchlorate(TOPP), tetraphenylphosphonium perchlorate(TPPP), tetrabutylphosphonium perchlorate(TBPP)를 제조하였다. 고분자 지지체로 polyvinylchloride(PVC)를 사용하였고, 가소제 dioctylsebacate(DOS), dibutylphthalate(DBP)및 dibutylsebacate(DBS)를 사용하였다. 또한 PVC의 blending에 사용된 용매는 tetrahydrofuran(THF)이었고, 음이온 교환체의 치환에 사용된 용매는 1,2-dichloroethane이었다.

3.2. 실험 방법

Perchlorate의 이온 교환체에 치환
↓
Perchlorate 이온 선택성 PVC막 제조
↓
이온 선택성 전극의 제조
↓
전위차 측정
↓
전극전위 특성 및 임피던스 특성 비교

4. 결과

1) 운반체로 제4급 인산염의 종류가 PVC막 전극의 Nernst 기울기, 선형응답범위 및 한계측정농도 등 전극 전위특성에 미치는 영향은 알킬기의 탄소사슬수가 많을수록, 즉 TBBP＜TPPP＜TOPP 의 운반체의 하전밀도 순서로 향상되었다.
2) 제4급 인산염의 함량에 대한 영향은 Fig. 1과 Fig. 2에서 처럼 함량이 커질수록 전극특성이 좋아지는 경향을 보였다. 최적막조성은 TOPP의 경우 운반체 11.76wt%, PVC 29.42wt%및 가소제 DOS 58.82wt%일 때, Nernst 기울기 56.58 mV/pClO$_4$, 한계측정농도 10^{-1}～10^{-6}M 및 선형응답범위 9.66×10^{-7}M이었다. 이때 임피던스측정 결과 용액저항은 1.31kΩ · ㎠, 벌크저항 94.68kΩ · ㎠, 이온교환전류밀도 4.11×10^{-7}kΩ · ㎠ 및 전하전이저항 42.18kΩ · ㎠ 그리고 Warburg 계수 1.32×10^{-7}kΩ · ㎠/$\sqrt{2}$을 나타냈으며 운반체의 함량이 작을수록 Warburg 임피던스의 경향이 크게 나타났다.
3) 가소제의 종류에 대한 영향은 DBS, DBP 및 DOS의 순으로 전극특성이 향상되었다. DOS의 경우 가소제 함량은 58.82wt%였다. 가소제함량이 적으면 막이 경화되어 막내의 운반체의 용해도가 작아지고, 전하의 이동이 둔화되며, 최적함량 이상이 되면 운반체의 용해도는 커지나 수용액으로 용출이 커지고 전하이동이 활발하지 못한다. 가소제는 전하를 운반하는 매체를 겸해야 하기 때문에 물질에 따라 사용제한을 받는다. 이것은 가소제, 운반체 및 PVC의 용해도 인자로 설명할 수 있으며, 실험적으로 결정해야 한다.
4) 막두께가 전극전위에 미치는 영향은 막의 두께가 얇을수록 막저항이 감소하여 전극전위가 증가하기 때문에 전극특성이 좋아졌으며 TOPP의 경우 최적막두께는 0.19mm 부근이었다.
5) 선택계수 서열은 F^-＜SO_4^{2-}＜Br^-＜I^-으로 TOPP-PVC막 전극은 I^-, Br^-, SO_4^{2-} 및 F^-등의 방해이온이 공존시에도 사용이 가능하였다. 또한 전극전위가 pH에 영향을 받지 않는 범위는 TOPP의 경우 pH 3～11이었다.
6) TOPP의 경우 인산염 함량 11.76wt%, PVC 29.42wt% 및 가소제 DOS 58.82 wt%에서 막두께 0.19mm인 경우 임피던스 측정결과 이중층용량과 벌크저항은 병렬로, 용액저항은 직렬로 연결했을 때 용액저항은 거의 나타나지 않았고, 확산에 의한 Warburg 임피던스는 크게 나타났다.

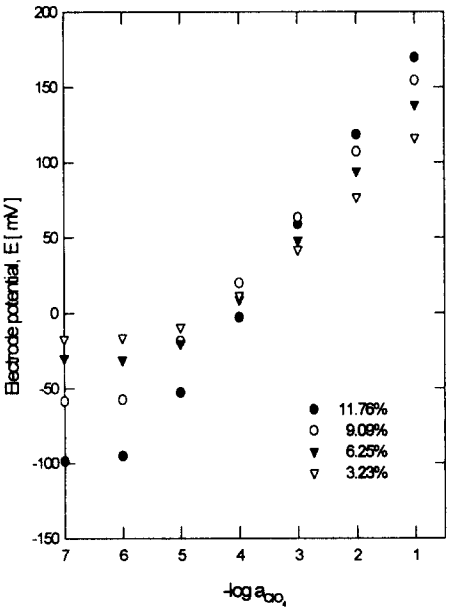

Fig.1. Effet of TOPP concentration on ion-selective electrode potential.

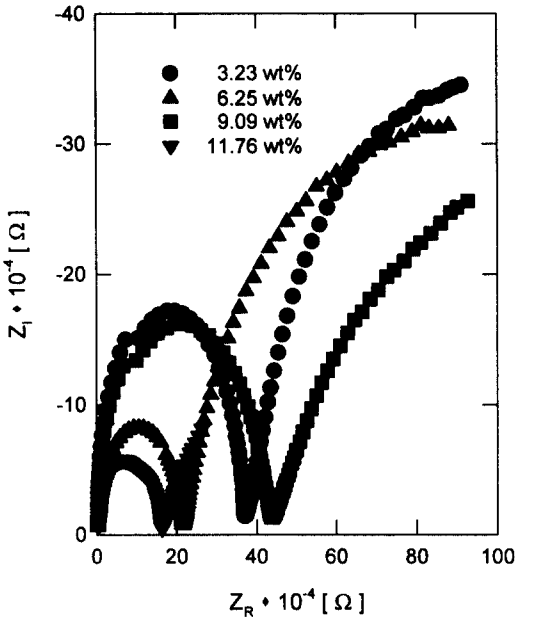

Fig.2. Nyquist plots of TOPP concentration on ion-selective electrode.

5. 참고 문헌

1) Koryta, J. and Stulik, K. : "Ion-Selective Electrode", 2nd/ed., Cambridge Univ. Press., London (1983).

2) Borchardt, M., Dumschant, C, cammann , K. and Knoll , K., *Sensor and Aquators.*, **24**, 721 (1995).

3) Feng, D., *Ion-Selec. Elec. Rev.*, **9**, 95 (1987).

4) Morf, W. E. : "The Principles of Ion-Selective Electrodes and of Membrane transport", Elesvier Sci. Pub. Co., Amsterdam, 35 (1981).

5) Jain. A., Jahan, M. and Tyagi, V., *Anal. Chim. Acta*, **231**, 69 (1990).

6) Gao, Z., Qun Yuan, Z. Luo, J. and Yu Shen, H., *Acta. Chim. Sinica*, **41**, 139 (1983).