

## 고분자막 pH 센서 제작 및 특성

조동회, 정성숙, 정구춘, 이경호, 박면용\*, 김병수\*\*

## Preparation and characterization of polymeric membrane pH Sensors

Dong-Hoe Cho, Seong-Suk Jeong, Koo-Chun Chung, Kyung-Ho Lee,  
Myon-Yong Park\*, Byung-Soo Kim\*\*

## 요 약

수소이온운반체로 HDBA(hexyldibenzylamine)나 HDBA(hexyldiphenylamine)를 이용하여 고분자막 pH 센서를 제작하였고, 온도 및 막의 두께 변화에 대한 전기화학적 특성을 연구하였다. HDBA를 이용한 센서는 수소이온에 대하여 선택적으로 감응하지 않았으며, HDBA를 이용한 센서는 pH 2 - pH 10 범위에서 수소이온에 대하여 선형적이고, 응답시간도 30 - 50초로 매우 빠르며, Nernstian 기울기는 53.6mV/pH를 나타내었다. pH 센서는 유리 전극과 비교하여 알칼리금속과 알칼리토금속이온에 대하여 방해물 적게 받았고, 재현성 및 안정성에 대한 편차는 2 - 4mV( $\pm 0.1$ mV)로 우수하게 나타내었다.

## Abstract

The polymeric membrane pH sensor based on HDBA(hexyldibenzylamine) or HDBA(hexyldiphenylamine) as hydrogen ion carrier was prepared and electrochemical characterization for the variation of a temperature and membrane thickness were studied on. The sensor based on HDBA was not responded selectively to hydrogen ion. The sensor based on HDBA was responded linearly to hydrogen ion in the range of pH 2 - pH 10, it showed the fast response time of 30 - 50sec. and Nernstian slope of 53.6mV/pH. The interfering effect on alkali and alkaline earth metal ions of pH sensor were lower than glass pH sensor. There was shown a good reproducibility and stability with the precision of 2 - 4mV ( $\pm 0.1$ mV).

## 1. 서 론

시료 중의 미량 또는 극미량원소는 유도결합플라즈마분광법, 원자흡수분광법, 이온크로마토그래피 등의 방법으로 분석하고 있다. 그러나 기기가 고가이고, 취급할 때에 숙련된 기술을 필요로 하며, 분광학적 간섭으로 인하여 어려운 점이 많다. 이러한 기기에 비하여

수용액에서 미량의 이온으로 존재하는 경우에 이온 활동도에 따라 생성되는 막전위를 측정하여 특정이온의 농도를 간편하게 구하는 이온센서가 개발되어 왔다. 우리 주위에서 일어나는 자연의 화학반응은 대부분 물의 존재하에서 일어나게 되고, 그 반응에는 수소이온과 수산화이온이 중요한 역할을 한다. 따라서 수용액중의 수소이온농도를 측정하려는 시도는 20세기 초부터 많은 사람들에 의해 연구되어 왔다. 수소이온을 측정하기 위하여 오랫동안 사용된 유리전극은 플루오르화이온이 함유된 용액 중에서 규소가  $\text{SiF}_6^{2-}$  이온을 생성하면서 녹기 때문에 플루오르를 함유한 용액 중에서 사용할 수 없고, 깨어지기 쉬워 취급하기가 어려운 단점이 있다. 이러한 단점을 보완하기 위해 감응물질에는 영향을

\* 건국대학교 화학과  
(Department of Chemistry, Kon-Kuk University)

\*\* 안산공업전문대학  
(Department of Envirmental Engineering, An-San  
Technical College)

<접수일자 ; 1996년 5월 2일>

주지않는 센서지지체로 폴리염화비닐(PVC)<sup>[1,2]</sup>, 규소고무<sup>[3,4]</sup>, 아세트산셀룰로오스<sup>[5]</sup>등과 같은 유기고분자를 이용하는 센서들이 개발되어 왔다.

초기에 액체 이온교환막들은 섞이지 않는 다공성 플라스틱 디스크를 액체 이온교환체로 만들었으나 최근에는 고분자 지지체를 이용하여 중성운반체를 용매에 균질하게 녹인 후, 용매를 증발시키는 방법으로 pH 센서의 새로운 형태에 대하여 연구하고 있다. 수소이온운반체로서 tri-n-dodecylamine(TDDA)<sup>[6]</sup>을 이용한 고분자막 pH 센서가 개발되었고, 그 이외에 수소이온농도를 결정하는 여러 종류의 아민계화합물 등을 이용하여 고분자막 pH 센서에 대하여 연구<sup>[7-9]</sup>되어 왔으나 방향족아민화합물의 알킬유도체에 대한 체계적인 연구는 없었다.

본 연구에서는 수소이온운반체로 hexyldibenzylamine과 hexyldiphenylamine을 이용하였다. 센서의 형태를 유지하기 위하여 PVC 분말을 지지체로 첨가하여 막을 형성 한 다음, 센서의 두께와 온도 변화에 대한 영향을 조사하였고, 유리전극 대신에 사용할 수 있는 고분자막 pH 센서를 연구하였다. pH 센서로서 수소이온에 대한 감응도, 감응농도범위, 감응속도, 전극막의 전기저항, 온도영향, 재현성, 안정성을 측정하여 기존의 유리전극과 성능을 비교 평가하였다.

## II. 실험

### 2-1. 시약 및 기기

활성막으로 사용된 수소이온운반체의 hexyl-dibenzylamine과 hexyldiphenylamine은 Adrich Co., 시약급 dibenzylamine, diphenylamine을 사용하여 N-알킬화반응시켜 각각 합성하였고, 할로겐화알킬화합물은 Adrich Co.의 1-bromohexane(98%)을 사용하였다. 고분자 지지체는 Junsei Chemical Co.의 폴리염화비닐(PVC, n=1100)을 사용하였다. 친지방성첨가제는 sodium tetraphenylborate (Dojindo Laboratories, 99%), 가소제는 dioctylphthlate (Aldrich Co., 99%)을 각각 사용하였다.

전위측정과 pH측정용 기기는 Model 220 Corning pH/mV meter을 사용하였고, 분석기기는 가스크로마토그래프(Hewlett Packard 5890), 핵자기공명분광계(NMR, Hitachi R-24B, 60MHz), 원소분석기(Elemental analyzer, Fisons Co., EA 1108)를 이용하여 합성물질의 순도, 구조, 원소를 각각 분석하였다.

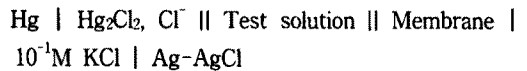
### 2-2. 센서의 조성 및 제조

수소이온운반체 1%, 친지방성첨가제 sodium tetraphenylborate (NaTPB) 0.7%을 tetrahydrofuran 5mL에 녹이고, PVC(31%)를 서서히 첨가하여 완전히 용해시킨 후, 가소제(plasticizer) 67%를 첨가하여 혼합용액이 충분히 균일하도록 교반하여 지름이 20mm인 유리관에 부어 실온에서 2시간 건조시킨 후, 50°C에서 24시간 숙성시켜 pH 센서로 사용하였다.

pH센서는 지름 10.0mm로 잘라 길이 100.0mm, 외경 15.0mm, 6mm의 구멍이 뚫린 유리관에 에폭시를 사용하여 부착시키고, 24시간 상온에서 건조시킨 후, 사용하였다. 유리관 내에는 0.1M KCl용액을 내부용액으로 넣고, 여기에 은-염화은 전극을 내부기준 전극으로 하여 센서를 제조하였다.

### 2-3. 전위측정 및 전기저항

용액의 조성 및 특성 변화에 따라 비교적 재현성있는 측정치를 얻기 위해 본 실험에서 다음과 같은 전극계를 사용하였다.



전극 전위값은 0.1mV까지 측정하였다. 방해이온의 측정방법은 분리용액법<sup>[10]</sup>을 이용하였고, 알칼리금속, 알칼리토금속, 전이금속이온에 대하여 각각의 선택계수<sup>[11]</sup>를 구하였다.

센서의 전기저항 시험법은 센서의 일시적인 손상을 방지하기 위하여 전류분로법(current shunt method)을 사용하였고, 전기저항값은 충분한 기전력을 발생시킬 수 있는 프탈산염 완충용액(KS M 0011) 25°C에서 측정된 3개의 센서 평균 전기저항값으로 구하였다.

## III. 결과 및 고찰

### 3-1. pH센서의 전기저항

센서의 전기 저항과 pH 감응성과의 사이에는 어떤 정확한 함수관계<sup>[12]</sup>가 성립되는 것은 아니며, 이들 두 특성은 센서의 두께에 관계되지만 전기적 저항이 좋다고 pH 감응성이 반드시 좋은 것은 아니다. 그러나 센서의 전기저항값이 크면, 기준전극 액간접촉에서 이온의 이동도가 변하여 확산 전위차를 발생시켜 물리적

변화 즉 교반속도에 따라 전위값이 변하여 오차가 발생하고, 센서의 저항이 입력저항 보다 훨씬 적은 경우 측정전위값의 오차를 줄일 수 있다. 수소이온운반체 무게비에 의한 센서의 저항은 0%부터 10% 무게 증가에 따라  $1.5(\pm 5\%)M\Omega$ 로 부터  $17.6(\pm 5\%)M\Omega$ 로 증가하지만 전위값의 영향에 미칠 정도는 아니다. 그러나 본 연구에서는 최소량의 수소이온운반체 1%를 사용하였다. 센서의 두께변화에 따른 전기저항값을 Fig. 1에 나타냈으며, 이것은 흡수성에 영향을 받게되어 전위값에 변화를 주게된다(Fig. 5).

Fig. 1에서와 같이 센서 막의 두께 0.26부터 10.26 ( $\pm 0.05$ )mm까지 변화에 따라 전기저항값에는 크게 영향을 미치지 않았고, pH 미터의 입력저항에 비하여 대단히 작은 값이므로 두께변화에 크게 의존하지 않으며, 센서의 감응시간 및 Nernstian 기울기에 영향을 미친다. 친지방성 첨가제는 센서 표면의 착물농도의 영향을 주므로 화학적 성질에도 큰 영향을 미치는 요인 중의 하나이다. 친지방성 첨가제의 무게비 0%부터 9.5%까지 증가시키면서 각각의 전기저항값을 Fig. 2에 나타내었다. NaTPB 10%이상에서는 누수현상이 생겨 센서로서 사용할 수 없었다.

Fig. 2에서와 같이 NaTPB 0%일 때, 센서의 전기저항값이  $84.6(\pm 5\%)M\Omega$ 로 매우 크게 나타났었다. 이것은 친지방성 첨가제를 넣지 않으면 소수성이 되어 전극표면의 흡수성이 작아지기 때문이다. NaTPB 0.1%부터 9.5%까지는 크게 전기저항값에는 영향을 미치지 않았다. 가스제 변화에 의한 센서의 전기저항값에도 큰 차이는 없으나 가스제가 첨가되지 않은 센서는 전위값이 불안정하고 고분자막의 유연성도 없다. 센서의 전기저항은 온도 함수로서 온도를 낮추면 급격하게 저항값이 증가하지만, 일반적으로 25℃ 온도변화에 따라서 약 10배 정도 전기저항값이 변한다. 유리 pH센서에 있어서 온도 변화에 다른 전기저항은 Eckfeldt와 Perley<sup>[12]</sup> 및 MacInnes와 Belcher<sup>[13]</sup>, G. Johansson<sup>[14]</sup>등에 의해서 보고되었다. 본 연구에서는 pH센서의 시험용액의 온도를 1.0℃부터  $60(\pm 0.5)\text{℃}$ 까지 변화하여 이에 따른 전기저항값을 측정하였고 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다.

Fig. 3에 나타난 것과 같이 유리전극과 비교하여 매우 낮은 전기저항값을 가지며, 2.0℃에서는  $8.2(\pm 5\%)M\Omega$ 로 유리 pH센서 보다 25배 적은 값이고, 시험용액의 온도가 1℃에서  $60(\pm 0.5)\text{℃}$ 로 증가함에 따라 센서의 저항값은 감소하지만 유리전극 보다 온도에 대한

영향을 적게 받았다.

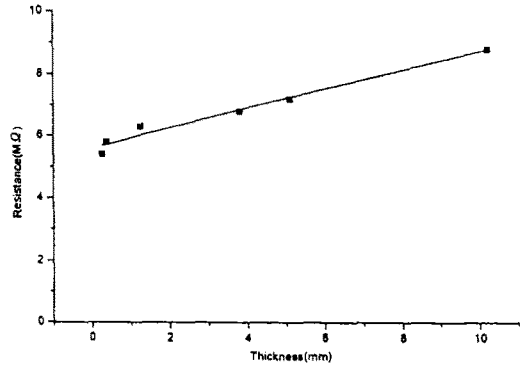


그림 1. pH센서막의 두께에 대한 전기저항

Fig. 1. Electrical resistances to thickness of pH sensor membranes

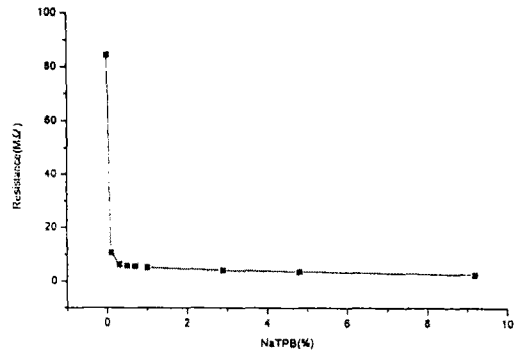


그림 2. NaTPB의 첨가량에 대한 pH센서막의 전기저항

Fig. 2. Electrical resistances to contents of NaTPB of pH-sensor membranes

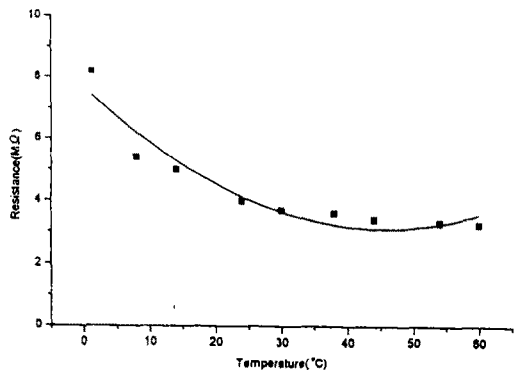


그림 3. pH센서의 온도에 대한 전기저항

Fig. 3. Electrical resistances to temperature of pH sensor

### 3-2 pH 감응도

수소이온운반체로 hexyldibenzylamine과 hexyldiphenylamine을 이용한 센서의 수소이온 감응도, 감응범위 및 기울기를 비교한 결과를 Fig. 4에 나타내었다.

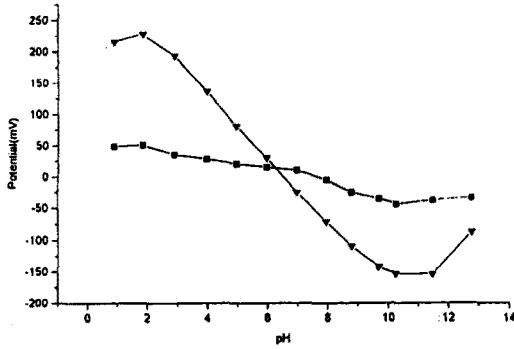


그림 4. 수소이온운반체로서 HDBA(▼)나 HDPA(■)을 이용한 pH센서의 감응전위

Fig. 4. Responded potentials of pH-sensors based on HDBA(▼) or HDPA(■) as hydrogen ion carriers

Fig. 4와 같이 수소이온운반체로 hexyldiphenylamine을 이용한 센서는 수소이온에 선택적 감응을 하지 않았고, hexyldibenzylamine을 이용한 센서는 감응범위가 pH 2 ~ pH 10까지이며, Nernstian 기울기는 53.6mV/pH로 나타내었다. Hexyldiphenylamine은 hexyldibenzylamine보다 질소 원자의 주위가 벌크하지 않고 염기도가 작기 때문에 수소이온에 대한 선택성이 나타나지 않았다. 또한 알킬기는 전자를 주는 유효효과가 있으므로 카르보양이온을 안정화시키고, 유리아민에서 하나 혹은 둘 이상의 알킬기가 질소원자쪽으로 전자를 주므로서 질소의 비공유전자쌍이 양성자와 공유하는 것을 도와주기 때문이다. 고분자막 pH 센서는 수소이온운반체의 염기도와 이온크기에 대하여 경쟁적<sup>[15,16]</sup>으로 감응함을 알 수 있다.

pH 전극막의 두께가 수소이온 감응도 및 감응속도에 미치는 영향을 측정하였다. 전극막이 두꺼우면 전기저항이 증가하게 되고, 또한 비대칭전위를 수반하게 되어 전위값의 오차를 발생하게 된다. 고분자막 pH 센서의 두께 0.26 ~ 10.20(±0.05)mm로 각각 막을 제조하여 이에 따른 수소이온 선택성 감응범위와 Nernstian 기울기를 Fig. 5에 나타내었다.

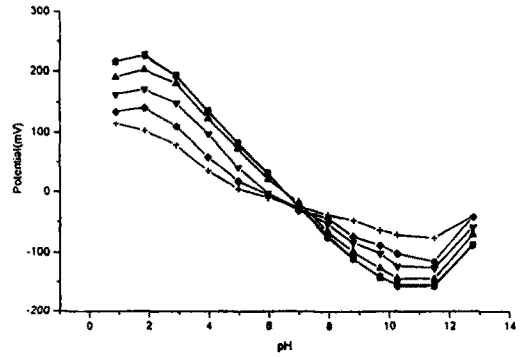


그림 5. HDBA를 이용한 pH센서막의 두께에 의한 감응전위

Fig. 5. Responded potentials to thickness of pH-sensor membranes based on HDBA

■ t=0.26mm ● t=0.38mm ▲ t=1.26mm  
▼ t=3.80mm ◆ t=5.10mm + t=10.20mm

센서막의 두께가 0.25±0.05mm 범위에서 Nernstian 기울기는 53.6mV/pH로 이론값에 근접하게 나타나지만, 센서막의 두께 1.26, 3.89, 5.10, 10.20(±0.05)mm로 두꺼워짐에 따라 Nernstian 기울기는 49.4, 40.4, 39.0, 23.4mV/pH로 감소할 뿐만아니라 감응시간도 느리게 나타났다.

### 3-3 온도 변화에 의한 기울기 및 감응속도

전위차법의 응용에 있어서 온도보상은 산업, 환경, 분석에 있어서 매우 중요하다. 유리전극의 pH와 온도 사이의 관계를 연구한 논문이 보고<sup>[17]</sup>되어 있고, 이론적으로 Nernstian 기울기는  $\sigma K / \sigma T = \frac{R}{F} \ln 10$ 으로 기울기는 온도에 비례한다. pH 센서의 온도변화에 의한 기울기를 측정된 결과는 Fig. 6에서와 같이 이론값과 실험값의 기울기가 비슷한 결과를 나타내었다. 온도 변화에 따른 감응속도는 포탈산염 완충용액의 온도를 25℃에서 55℃로 온도변화에 따른 전위값을 3회 반복 측정결과를 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7에서와 같이 평형전위에 도달하는 시간은 50 ~ 60초(유리전극 90 ~ 120초)로 매우 빠른 감응속도를 나타내었고, 연속적인 온도 증가 및 감소에 따른 전위오차는 ±7mV(유리전극 ±9mV)를 나타내었다. 그러므로 이 전극은 온도에 대한 영향을 적게 받으므로 2 ~ 55℃범위에서 범용적으로 사용할 수 있다. 또한 안정성 및 재현성의 실험 결과도 각각 2 ~ 4mV(±0.1mV)로 좋은 결과를 나타내었다.

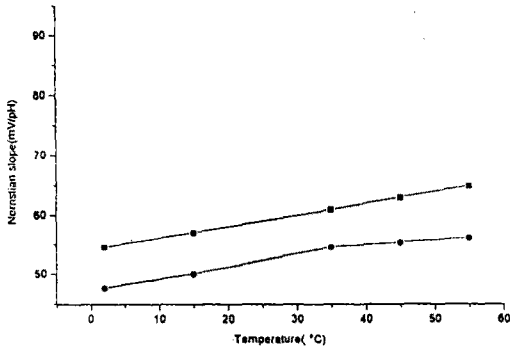


그림 6. pH센서의 이론 및 실험값에 대한 Nernstian 기울기

Fig. 6. Nernstian slopes of theoretical and experimental values of pH-sensor

■ Theoretical ● Experimental

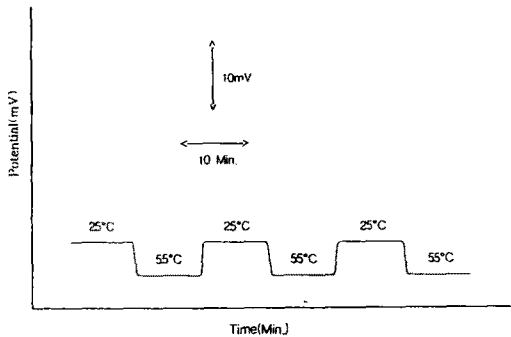


그림 7. 프탈산염 완충용액에서 온도변화에 대한 감응시간

Fig. 7. Response time to temperature in phthalate buffer solution

#### IV. 결론

수소이온운반체 hexyldibenzylamine이나 hexyldiphenylamine을 이용한 고분자막 pH센서를 각각 제조하였다. Hexyldiphenylamine을 이용한 센서는 수소이온에 전혀 선택적으로 감응하지 않았으며, hexyldibenzylamine을 이용한 센서는 감응범위가 각각 pH 2 ~ pH 10까지이었고, Nernstian 기울기는 53.6mV/pH로 이론값에 근접하였다. 알칼리금속 및 알칼리토금속에 대한 방해이온도 유리전극 보다 적게 받았다. 온도변화에 의한 감응속도는 매우 빠르게 평형전위에 도달하였으며, 전극막의 두께가 두꺼워질수록 Nernstian 기울기는 점차적으로 감소하였다. 2 ~ 55°C에서 안정성 및 재

현성이 매우 우수한 결과를 나타내므로 pH 2 ~ pH 10 범위에서 유리전극을 대신하여 유용하게 사용할 수 있을 것이다.

#### V. 참고문헌

- [1] G. D. Carmach and M. Freiser, "Electrical Charge Conduction Mechanism in Polymer Membrane Ion Selective Electrodes," *Anal. Chem.*, vol. 47, pp. 2249 ~ 2253, 1975.
- [2] K. N. Mikhelson, "Ion-Selective Electrodes in PVC Matrix," *Sensors and Actuator B*, vol. 18-19, pp. 31 ~ 37, 1994.
- [3] E. D. Buchanan, Jr., and J.L. Seago " Study of Impregnated Silicone Rubber Membranes for Potential Indicating Electrodes," *Anal. Chem.*, vol. 40, no. 3, pp. 517 ~ 521, 1968.
- [4] A. G. Fogg, A. S. Pathan and D. T. Burns, "A Silicone - Rubber Surfactant Electrode," *Anal. Chim. Acta.*, vol. 69, pp. 238 ~ 242, 1974.
- [5] K. S. Lee, J. H. Shin, S. H. Han, G. S. Cha "Asymmetric Carbonate Ion-Selective Cellulose Acetate Membrane Electrodes with Reduced Salicylate Interference," *Anal. Chem.*, vol. 65, pp. 3151 ~ 3155, 1993.
- [6] P. Schulthess, Y. Shijo, H. V. Pham, E. Pretsch, D. Ammann and W. Simon, " A Hydrogen Ion-Selective Liquid Membrane Electrode based on Tri-n-Dodecylamine as Neutral Carrier," *Anal. Chim. Acta.*, vol. 131, pp. 111 ~ 116, 1981.
- [7] W. Hai-Long and Y. Ru-Qin, "A PVC Membrane pH-Selective Electrode based on Methyldioctadecylamine as Neutral Carrier," *Talanta*, vol. 34, pp. 577 ~ 579, 1987.
- [8] J. Chojnacki and J. F. Biernat "Application of azoles neutral carriers in liquid membrane ion-selective pH electrodes," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 277, pp. 159 ~ 164, 1990.
- [9] E. Lindner, V. V. Cosofret, R. P. Kusy and R. P. Buck, "Responses of H<sup>+</sup> Selective solvent Polymeric Membrane Electrodes Fabricated from Modified PVC Membranes," *Talanta*, vol. 40, no. 7, pp. 957 ~ 967, 1993.

- [10] J. Koryta, K. Stulik, "Ion-selective electrodes," 2nd edition, Cambridge University Press, pp. 77 ~ 78, 1983.
- [11] E. Pungor, K. Toth and A. Hrabeczy-pall, "Selectivity Coefficients of Ion-selective Electrode," Pure & Appl. Chem., vol. 51, pp. 1913 ~ 1980, 1979.
- [12] E. L. Eckfeldt and G. A. Perley, "Measurement of and Effect of Temperature on Electrical Resistance of Glass Electrodes," J. Electrochem Soc., vol. 98, pp. 37 ~ 47, 1951.
- [13] D. A. MacInnes and D. Belcher, "Further Studies on the Glass Electrode," J. Am. Chem. Soc., vol. 53, pp. 3315 ~ 3331, 1931.
- [14] G. Johansson, B. Karlberg and A. Wikby, "The Hydrogen-Ion Selective Glass Electrode," Talanta, vol. 22, pp. 953 ~ 966, 1975.
- [15] U. Oesch et al., "Design of Neutral Hydrogen Ion carriers for solvent polymeric membrane electrodes of selected pH range," Anal. Chem., vol. 58, pp. 2285 ~ 2289, 1986.
- [16] J. Chojnacki and J. F. Biernat "Application of azoles neutral carriers in liquid membrane ion-selective pH electrodes," J. Electroanal. Chem., vol. 277, pp. 159 ~ 164, 1990.
- [17] D. Midgley, "Temperature Compensation in Potentiometry : Isopotentials of pH Glass Electrodes and Reference Electrodes," Analyst, vol. 112, pp. 573 ~ 579, 1987.

---

 著 者 紹 介
 

---



조 동 희

1959년생. 1983년 건국대학교 화학과 졸업. 1986년 건국대학교 대학원 화학과 졸업(이학석사). 1996년 건국대학교 대학원 화학과 졸업(이학박사).



이 경 호

1957년생. 1983년 건국대학교 화학과 졸업. 1985년 건국대학교 대학원 화학과 졸업(이학석사). 1991년 건국대학교 대학원 화학과 졸업(이학박사). 1992년 ~ 1995년 미국 Baylor University post-doctor



정 성 숙

1966년생. 1988년 건국대학교 화학과 졸업. 1991년 건국대학교 대학원 화학과 졸업(이학석사). 현재 건국대학교 대학원 박사과정.



박 면 용

1935년생. 1959년 고려대학교 화학과 졸업. 1961년 고려대학교 대학원 화학과 졸업(이학석사). 1975년 동아대학교 대학원 화학과 졸업(이학박사). 1979년 ~ 1980년 영국 Strathclyde University. 현재 건국대학교 화학과 교수



정 구 춘

1954년생. 1977년 건국대학교 화학과 졸업. 1982년 건국대학교 대학원 화학과 졸업(이학석사). 1990년 건국대학교 대학원 화학과 졸업(이학박사). 1992년 ~ 1993년 Israel Weizmann 연구소 post-doctor. 현재 건국대학교 화학과 조교수



김 병 수

1957년생. 1981년 건국대학교 화학과 졸업. 1983년 건국대학교 대학원 화학과 졸업(이학석사). 1990년 건국대학교 대학원 화학과 졸업(이학박사). 현재 안산공업전문대학 환경공학과 조교수