

## 아릴아민계의 중성운반체를 이용한 수소이온선택성 막전극

정성숙† · 조동희 · 김재우 · 정구춘 · 박연용  
건국대학교 화학과  
(1995. 12. 26. 접수)

### Hydrogen ion-selective membrane electrodes based on arylamines as neutral carriers

Seong-Suk Jeong †, Dong-Hoe Cho, Jae-Woo Kim, Koo-Chun Chung, Myon-Yong Park

Department of Chemistry, Konkuk University, Seoul 143-701

(Received Dec. 26, 1995)

**요약** : Tribenzylamine(TBA), tetrabenzylethylenediamine(TBEDA), pentabenzyl-diethylenetriamine(PBDETA)을 중성운반체로 이용한 막전극은 각각 pH 1~pH 9, pH 2~pH 12, pH 4~pH 12 범위에서 수소이온에 선택적이고 선형적인 감응을 나타내었다. TBA, TBEDA, PBDETA로 만든 막전극은 비공유전자쌍 수의 증가와 수소이온 선택성 사이에는 무관하였고 각각에 대한 기울기는 43.8mV/pH, 46.9mV/pH, 43.6mV/pH를 나타냈다. 각 전극에 대하여 알칼리금속이온(Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>) 및 알칼리토금속이온(Ba<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>), 전이금속이온(Mn<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>)에 대한 방해이온을 측정하였다. 선택계수는 분리용액법을 이용하여 측정하였고 TBEDA를 이용한 막이 가장 좋은 결과를 나타내었다.

**Abstract** : Hydrogen ion-selective membrane electrodes based on tribenzylamine(TBA), tetrabenzylethylenediamine(TBEDA), pentabenzyl-diethylenetriamine(PBDETA) as neutral carriers were shown good selectivity and linearity in the range of pH 1~pH 9, pH 2~pH 12, pH 4~pH 12. The pH selectivity of this membrane electrodes have nothing relation with the numbers of unshared electron pair in TBA, TBEDA, PBDETA and were shown a slope of 43.8mV/pH, 46.9mV/pH, 43.6mV/pH respectively. The selectivity coefficients were determined by the separate solution method for alkali(Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>), alkaline earth metal(Ba<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>) and transition metal ions(Mn<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>). The membrane electrode based on TBEDA appeared the best results as hydrogen ion electrode.

**Key words** : Hydrogen ion-selective membrane electrode, Neutral carriers

#### 1. 서론

이온 선택성 막전극<sup>1-5</sup>은 두 용액 사이에 삽입한 얇은 막 사이에 전위차가 재현성 있게 나타나는 현상을

이용하여 용액 중에 이온상태로 존재하는 화학종의 미량을 전위차계로 신속 정확하게 선택적으로 검출하는데 이용한다. 이 방법은 시료의 전처리 과정이 거의 필요 없어 사용이 편리하며, 상당히 정확한 결과를 비교

적 저렴하게 얻을 수 있는 방법이기 때문에 널리 사용되고 있다. 이 방법은 1906년 Cremer<sup>6</sup>가 pH를 측정하는 유리막 전극을 소개한 것이 시초가 되었으며, 그 후 1909년 Haber<sup>7</sup>에 의해 연구되었고 1930년대에 들어서 유리전극이 pH 측정에 사용되었다. 유리전극은 오랫동안 수소이온 선택성 막전극으로 사용되어 왔지만 이 전극은 플루오로화이온이 존재할 때나 진한 염기성과 산성용액 중에서 많은 측정오차가 발생한다. 그리고 높은 저항과 깨지기 쉽고 가격이 너무 비싸므로 사용하기에 불편이 많아 이런 단점을 보완하기 위해 액체 고분자 막전극<sup>8-11</sup>이 연구되었다. 특히 tri-n-dodecylamine<sup>12</sup>의 중성운반체를 이용한 전극이 개발되었고, 그밖의 생화학<sup>13,14</sup>, 환경<sup>15,16</sup>, 의학<sup>17,18</sup>, 임상<sup>19,20</sup> 등의 넓은 범위에서 응용된다. 비록 액체 고분자 막전극의 선택성이 좋더라도 유리 전극에 비해 아직까지는 떨어진다. 즉 양이온의 방해로 높은 pH값의 한계를 나타낼 뿐만 아니라 음이온의 방해로 인해 낮은 pH 끝의 한계를 나타내어 감응범위가 유리 전극에 비해 좁게 나타난다. 본 연구에서는 N-비공유전자쌍의 수가 각기 다른 방향족 화합물을 중성운반체로 사용한 수소이온 선택성 막전극은 양이온과 음이온의 방해효과가 적어 보다 넓은 pH 범위에서 감응하였다.

## 2. 실험

### 2. 1. 시약 및 기기

중성운반체로 사용된 tribenzylamine(TBA), tetra-benzylethylenediamine(TBEDA), pentabenzyl-diethylenetriamine(PBDETA)은 각각 dibenzylamine(DBA), dibenzylethylenediamine(DBEDA), diethylenetriamine(DETA)을 이용하여 합성하였다.

Diocetylphthalate를 가소제로 사용하였고, 고분자 지지체는 polyvinylchloride(n=1100), 친지방성 첨가제는 sodium tetraphenylborate(NaTPB)를 각각 사용하였다. 전위측정 기기는 Model 220 Corning pH-meter를 사용하였고, 합성 물질은 가스 크로마토그래피(Hewlett Packard 5890), 핵자기 공명(NMR Hitachi R-24B, 60MHz), 원소분석기(Elemental Analyzer Fisons Co., EA 1108)를 이용하여 확인하였다.

### 2. 2. 아릴 화합물(TBA, TBEDA, PBDETA)의 합성

아릴 화합물의 유도체 합성은 dibenzylamine(0.01 mol, 1.97g), dibenzylethylenediamine(0.01mol 2.40g), diethylenetriamine(0.01mol, 1.03g)을 각각의 환류냉각기와 분액깔때기가 장치된 50ml 2구 플라스크에 넣어 dimethylformamide 10ml에 용해하고 NaHCO<sub>3</sub> 존재하에서 benzylchloride를 각각의 당량비로 첨가하여 150°C에서 반응시켰다. 반응혼합물은 ethyl ether로 3회 추출하고 물로 2회 세척한 후 MgSO<sub>4</sub>로 건조 여과하여 감압 농축시키고 관 크로마토그래피법으로 정제하여 중성운반체로 사용하였다.

### 2. 3. 전극막의 제조

합성한 TBA, TBEDA, PBDETA를 tetrahydrofuran 10ml에 녹이고 교반기로 교반하면서 PVC (31.1%), sodium tetraphenylborate(0.7%), 가소제 (67.2%)를 용해시킨 후 혼합용액이 충분히 균일하도록 교반하여 petri dish에 부어 2시간 건조시킨 후 50°C에서 24시간 숙성시켜 Table 1에 나타난 조성비에 따라 막전극을 제조하였다.

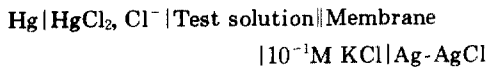
Table 1. Composition of hydrogen ion-selective membrane electrodes based on TBA, TBEDA and PBDETA<sup>a</sup>

Electrode No	TBA (g)	TBEDA (g)	PBDETA (g)	PVC (g)	DOP (g)	NaTPB (g)	THF (ml)
1	0.020			0.620	1.340	0.014	10
2		0.020		0.620	1.340	0.014	10
3			0.020	0.620	1.340	0.014	10

<sup>a</sup> Tribenzylamine(TBA), Tetrabenzylethylenediamine(TBEDA), Pentabenzyl-diethylenetriamine(PBDETA), Polyvinylchloride(PVC), Sodiumtetraphenylborate(NaTPB), Dioctylphthalate(DOP), Tetrahydrofuran (THF)

## 2. 4. 전위측정

고분자막은 직경 1.0cm로 잘라 길이 10.0cm, 외경 1.5cm, 내경 0.6cm의 구멍이 뚫린 유리관에 에폭시 접착제를 사용하여 부착하였다. 24시간 상온에서 건조시킨 후 유리관 내에 일정량의 증류수를 넣어 누수 여부를 관찰하였다. 0.1M KCl 용액을 내부 용액으로 사용하고 여기에 은-염화는 전극을 내부기준전극으로 이용하여 전극을 제조하였다. 막전극의 안정성을 위하여 24시간 증류수에 담근 후 전위를 측정하였다. 전위측정은 다음과 같은 전극 계를 사용하였다.



제조한 고분자 막전극을 지시전극으로 사용하여 전위값을 0.1mV까지 측정하였다.

## 2. 5. 시험용액 및 선택계수

시험용액으로 사용한 완충용액은 pH 1~pH 13 범위까지 만들었으며, 수소이온에 대한 방해이온의 선택계수를 구하기 위해 사용한 염류는  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  이온에 대하여 각기  $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  이었고, 음이온의 방해효과를 측정하기 위해 사용한 염류는  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SCN}^-$ 에 대하여 각기  $\text{KBr}$ ,  $\text{KI}$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{KSCN}$ 을 이용하였다. 선택계수를 구하는 방법은 분리용액법<sup>21</sup>을 이용하였고, 수소이온 농도  $10^{-2}\text{M}$ 에 대하여 방해이온으로 알칼리 및 알칼리토금속, 전이금속에 있어서 각각의 선택계수를 식에 의하여 계산하였다.

$$\log k_{H^+, M}^{pot} = (E_1 - E_2) \frac{F}{2.303RT} - \log a_M^{1/z} + \log a_H$$

여기서  $R$ 은 기체상수,  $a$ 는 이온 활동도,  $T$ 는 절대온도,  $z$ 는 방해이온의 전하,  $F$ 는 패러디상수,  $E_1$ 은  $10^{-2}\text{M}$  수용액에서의  $\text{H}^+$  이온의 전극전위,  $E_2$ 는 방해이온의 전극전위이다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3. 1. N-비공유전자쌍의 수에 따른 수소이온 감응도

아릴 화합물의 중성운반체를 이용한 막전극은 pH 0.98~pH 12.88 범위의 완충용액에서 수소이온농도를 측정하였다. Fig. 1에서 보는 바와 같이 TBA의 감응범위는 pH 1~pH 9이고 TBEDA는 pH 2~pH 12, PBDETA막은 pH 4~pH 12에서 선형이고 기울기는 각각 43.8mV/pH, 46.9mV/pH, 43.6mV/pH를 나타냈다. 즉 아민 화합물의 염기도가 커질수록 물로부터 양성자를 받아들이는 경향이 커지고  $K_b$ 값은 더욱 증가한다.<sup>22</sup> 그러나 아릴아민의 염기도는 전자를 당기거나 밀어 주는 치환기의 성질에 따라 달라진다. TBA막은 산용액에서 선형을 나타내었기 때문에 지금까지 연구된 지방족 화합물을 중성운반체로 사용한 수소이온 선택성 막전극<sup>23</sup> 및 유리전극의 산용액에서 오차를 보완할 수 있는 막전극으로 사용 가능하지만 선형을 나타내는 pH 범위가 다른 두 가지에 비하여 좁고 PBDETA는 pH 3 부근에서 산 해리 때문에 곡선으로 나타내었다. TBEDA는 세 가지 막 중에서 가장 넓은 pH 범위에서 선형을 나타내는 좋은 결과를 나타냈다.

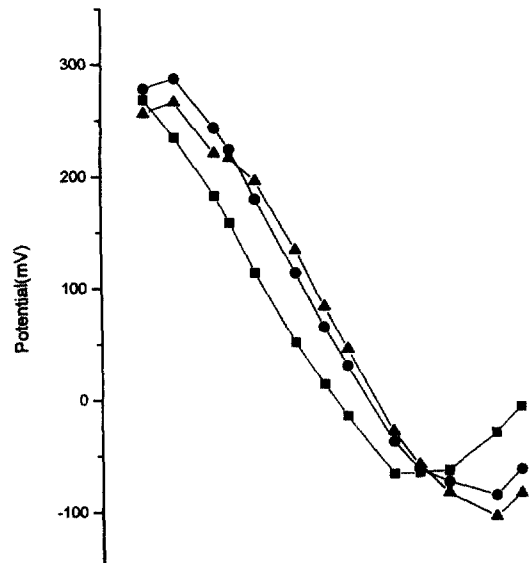


Fig. 1. Responded potentials of hydrogen-ion-selective membrane electrodes based on arylamine compounds as neutral carriers (Electrode No. 1-3 in Table 1)

—■— : TBA (43.8mV/pH), —●— : TBEDA (46.9mV/pH), —▲— : PBDETA (43.6mV/pH)

또한, N-비공유 전자쌍의 수가 증가할수록 양성자를 받아들이는 경향이 커지지만 반면 양이온, 즉 전이금속과 안정한 착물을 형성하기 때문에 수소이온의 선택성이 감소함을 선택계수로 알 수 있다(Fig. 2).

3. 2. 선택계수

수소이온 농도를 측정할 때 유리전극과 중성운반체 TBA, TBEDA, PBDETA를 이용하여 만든 막전극에 대한 알칼리금속이온 및 알칼리 토금속이온, 전이금속이온에 대한 방해이온을 측정하여 선택계수를 구한 결과는 Fig. 2에 나타냈다. 이 결과는 아민 착물을 형성하는 경향이 NH<sub>3</sub>>RNH<sub>2</sub>>R<sub>2</sub>NH>R<sub>3</sub>N의 순서이며 전이금속이온과 같이 큰 이온포텐셜을 가진 이온들과 안정한 착물을 형성하고 여러 가지 금속과 생성되는 착물들의 안정도는 금속이온의 크기와 전하의 영향을 받으므로 전이금속의 착물안정도는 Irving-Williams의 효과에<sup>24,25</sup> 의해 Mg-Cu의 순서로 증가하고 Zn에서 감소하는 경향과 일치하는 결과를 나타냈다. 즉 중성운반체로 이용한 TBA, TBEDA, PBDETA 막전극은 Cu<sup>2+</sup>의 방해를 많이 받는 것을 알 수 있다. 또한 리간드의 염기도 증가, 즉 킬레이트고리 수가 증가하면 착물의 안정도도 증가한다. 결과적으로 킬레이트고리 수가 가장 많은 중성운반체 PBDETA가 방해를 크게 받는다. 측정 결과 Fig. 2과 같이 TBA, TBEDA로 만든 막전극은 유리전극과 비슷한 방해효과를 나타내었다.

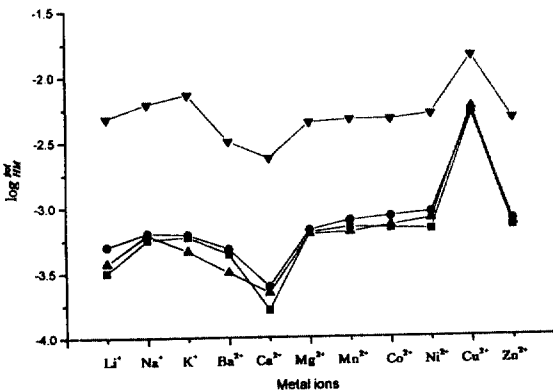


Fig. 2. Selectivity coefficients of glass electrode and hydrogen ion-selective membrane electrodes(Electrode No. 1-3 in Table 1)

■ : Glass electrode, ● : TBA, ▲ : TBEDA, ▼ : PBDETA

3. 3. 음이온에 대한 방해효과

음이온의 방해 정도는 유기용매/고분자막과의 상호작용에 의해 SCN<sup>-</sup>>I<sup>-</sup>>Br<sup>-</sup>>NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 순서로 나타난다. N-비공유전자쌍의 수에 따른 막전극에서의 음이온(I<sup>-</sup>, SCN<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)에 미치는 영향을 Fig. 3, 4, 5에 나타내었다. TBA를 중성 운반체로 사용한 막전극은 Fig. 1에서 보는 바와 같이 감응범위가 pH 1~pH 9로 산에서 선형을 나타냈다. 즉 TBA막은 TBEDA, PBDETA와 비교하였을 때 음이온의 영향(Fig. 3)을 거의 받지 않았고 Fig 4, 5에서 나타낸 것과 같이 비공유전자쌍이 증가함에 따라 방해 정도가 커짐을 알 수 있다. 결과적으로 중성 운반체의 비공유전자쌍이 증가함에 따라 방해 정도<sup>26</sup>가 크게 나타나는데, 그것은 강산성에서 중성 운반체가 음이온과 보다 더 안정한 착물을 형성하여 감응범위가 좁아지기 때문이다.

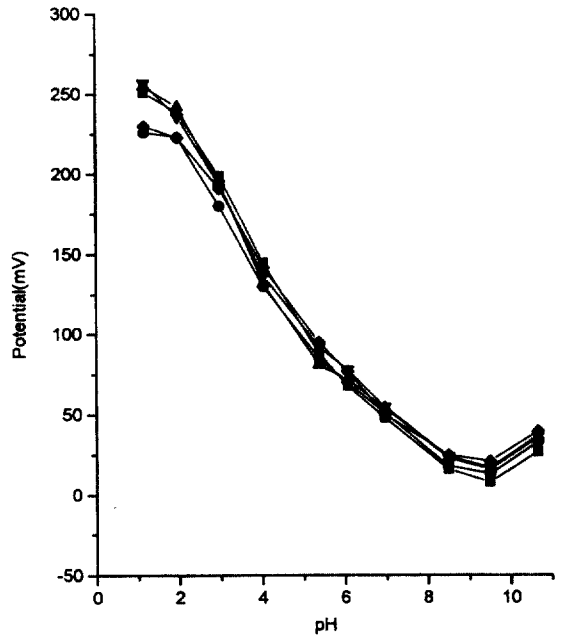


Fig. 3. Effect of the anion on hydrogen ion selective membrane electrode based on TBA(Electrode No. 1 Table 1)

■ : No background electrolyte, ● : KI, ▲ : KBr, ▼ : KNO<sub>3</sub>, ◆ : KSCN

4. 결론

중성 운반체로 사용한 TBA, TBEDA, PBDETA를

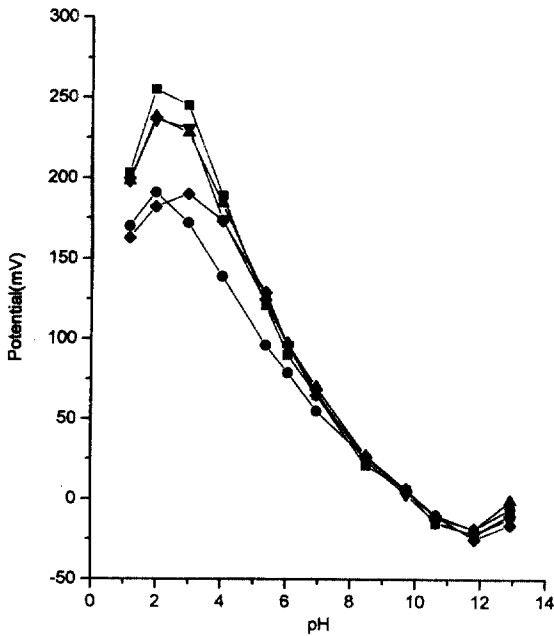


Fig. 4. Effect of the anion on hydrogen ion selective membrane electrode based on TBEDA(Electrode No. 2 in Table 1)

■ : No background electrolyte, ● : KI, ▲ : KBr, ▼ : KNO<sub>3</sub>, ◆ : KSCN

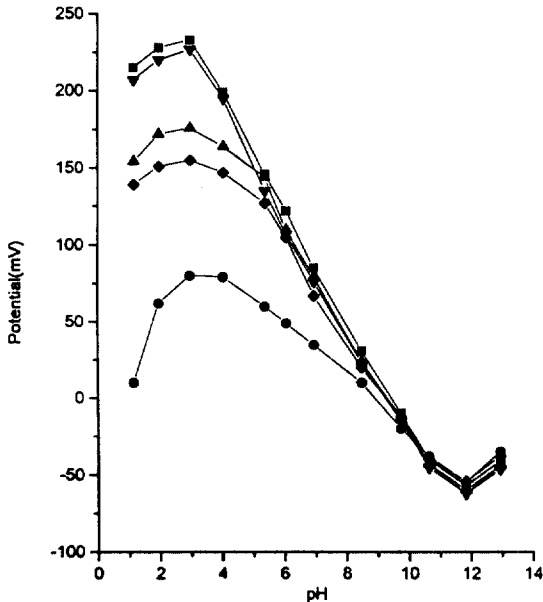


Fig. 5. Effect of the anion on hydrogen ion selective membrane electrode based on PBDETA(Electrode No. 3 Table 1)

■ : No background electrolyte, ● : KI, ▲ : KBr, ▼ : KNO<sub>3</sub>, ◆ : KSCN

각각 합성하여 수소이온 선택성 막전극을 제조하였다. 측정결과 각각의 중성 운반체 TBA, TBEDA, PBDETA의 Nernstian 기울기는 각각 43.8mV, 46.9mV, 43.6mV를 나타냈다. 이와 같은 기울기의 차이는 비공유전자쌍의 증가에 따라 양성자를 받아들이는 경향이 커지지만 반면 리간드의 염기도 증가, 즉 킬레이트고리 수가 증가하면 착물의 안정도도 증가하기 때문이다. 3개의 막전극 중 가장 좋은 선택성과 적은 방해 효과로 보다 넓은 감응범위를 나타낸 막은 TBEDA이다. 또한 TBA 막전극은 pH 1~pH 9 범위에서 선형을 나타내어 유리전극에서의 산의 오차를 극복할 수 있고 응답속도도 빠르며 재현성 및 안정성 면에서도 매우 우수하다.

#### 참고문헌

1. R. B. Fisher., *J. Chem. Edu.*, **51**(6), 347(1974).
2. J. P. Sapiro and R. D. Braun, *Chemistry*, **46**(6), 14(1973).
3. E. Pungor and K. Toth, *Analyst*, **95**, 625(1970).
4. W. E. Morf, "The principle of Ion-selective Electrode and Membrane Transport" p. 2-24, Elsevier Scientific publishing co., New York (1981).
5. G. J. M. Heijin, W. E. Van der Linden and G. Den Beef, *Anal. Chim. Acta.*, **89**, 287(1977).
6. M. Cremer, *Z. Biol.*, **47**, 562(1906).
7. F. Habor and Z. Kleminsiewicz, *Z. Physik. Chem.*, **67**, 385(1909).
8. R. L. Coon, N. C. J. Lai, *J. Appl. Physiol.*, **40**, 626-629(1976).
9. O. H. LeBlanc, J. F. Brown, J. F. Klebe, L. W. Niederach, G. M. J. Slusarczuk, W. H. Stoddard, *J. Appl. Physiol.*, **40**, 644-647(1976).
10. D. Erne, D. Ammann, W. Simon, *Chimia*, **33**, 88-90(1979).
11. D. Erne, K. V. Schenker, D. Ammann, E. Pretsch, W. Simon, *Chimia*, **35**, 178-179(1981).
12. P. Schulthess, Y. Shijo, H. V. Pham, E. Pretsch, D. Ammann, W. Simon, *Anal. Chim. Acta.*, **131**, 111-116(1981).
13. P. W. Alexandor and G. A. Rechnitz, *Anal. Chem.*, **46**, 250(1974).
14. N. Yamamoto and S. Tonomura, *Surface Science*, **92**, 400(1980).
15. E. H. Hansen and J. Ruzika, *Analyst*, **102**, 717(1977).

16. P. J. Cusbert, *Anal. Chim. Acta.*, **87**, 429(1976).
17. I. Karube and S. Suzuki, *Anal. Chim. Acta.*, **127**, 245(1981).
18. M. Hikuma and S. Suzuki, *Anal. Chem.*, **52**, 1020 (1980).
19. D. Ammann, F. Lanter, R. A. Steiner, P. Schulthess, Y. Shijo and W. Simon, *Anal. Chem.*, **53**, 2267(1981).
20. W. R. Schlue, R. C. Thomas, *J. Physiol.*, **364**, 327-338(1985).
21. J. Koryta, "Ion-selective electrodes", p. 64, Cambridge University Press, Cambridge, (1975).
22. J. McMurry, "Organic Chemistry" Second Edition, p. 899(1988).
23. Hal-Long Wu and Ru-Qin Yu, *Talanta*, **34**, 577 (1987).
24. H. Sigel and D. B. McCormick, *Acc. Chem. Res.*, **3**, 20(1970).
25. H. Irving and R. J. P. Williams, *Nature*, **146** (1948).
26. U. V. Egorov and Ya. F. Lushchik, *Talanta*, **37**(5), 461(1990).