

중성운반체를 이용한 K^+ 이온선택성 PVC막 전극

김 용 렬* · 조 경 섭 · 강 안 수†

*대전대학교 화학공학과, 명지대학교 화학공학과
(1998년 4월 16일 접수, 1998년 8월 10일 채택)

K^+ Ion-Selective PVC Membrane Electrodes with Neutral Carriers

Yong-Ryul Kim*, Kyoung-Sub Cho, and An-Soo Kang†

*Department of Chemical Engineering, Daejin University, Pochŏn 487-711, Korea
Department of Chemical Engineering, Myong Ji University, Yongin 449-728, Korea
(Received April 16, 1998; Accepted August 10, 1998)

요 약: 본 연구에서는 전극전위 분석법을 사용하여 중성운반체로 dibenzo-18-crown-6(D18Cr6)와 valinomycin(Val)을 이용하여 K^+ 이온선택성 PVC막 전극의 막과 용액계면에서의 전극특성을 검토하였다. PVC막에서 감응물질(운반체)에 기본전해질의 혼입(doping)여부, 감응물질의 종류와 함량, 가소제, 막두께 및 이온의 활동도변화에 따른 전극의 기울기, 선형응답범위 한계측정농도 및 방해이온에 따른 선택계수 등 전극특성을 검토하였다. 중성운반체로 D18Cr6, Val을 K^+ 이온으로 착체형성하여 사용하였고, 가소제로 dibutylphthalate(DBP), dioctyl sebacate(DOS) 및 dibutyl sebacate(DBS)를, 혼입제인 기본전해질로 potassium tetraphenylborate (KTPB) 및 용매로 THF를 지지체로 PVC를 이용하여 막을 제조하였다. 운반체의 최적 함량은 D18Cr6와 Val의 경우 3.23 wt %이었고, 가소제는 DBP가 가장 적절한 가소제이었다. 막두께에 대한 영향은 최적 막두께 이상에서는 막두께가 얇아질수록 전극특성이 좋아졌으나, 막두께가 이 이하로 얇아지면 운반체의 용출, 막의 강도 등이 작용하여 전극특성이 나빠짐을 알 수 있었다. D18Cr6의 경우 K^+ 이온에 대한 혼입용액법에 의한 선택계수 서열은 다음과 같았다: $NH_4^+ > Ca^{2+} > Mg^{2+} > Na^+$.

Abstract: Electrode characteristics were studied in the interface between sample solutions and K^+ ion selective PVC membrane electrodes containing neutral carriers, dibenzo-18-crown-6(D18Cr6) and valinomycin(Val). The effect of doping of base electrolytes, the chemical structure and the content of carrier, variation of plasticizer, membrane thickness, and concentration variation of sample solution on the response characteristics of electrode such as the measured Nernstian slope, the detection limit, the linear response range, and potentiometric selectivity coefficients, were studied. In order to synthesize the membrane D18Cr6 and Val as neutral carriers were used, and complex between the carrier and K^+ ions were used as active materials. PVC membrane electrodes were made of plasticizers (DBP, DOS, and DBS), the base electrolyte[potassium tetraphenylborate(KTPB)], and solvent(THF). The chemical structure of carrier D18Cr6 was best for electrode and ideal electrode characteristics were appeared especially in case of doping of TPB. The optimum carrier content was about 3.23 wt % in case of D18Cr6 and Val. DBP was best as a plasticizer. As membrane thickness decreased the electrode characteristics was improved. But its characteristics were lowered below the optimum membrane thickness because of the elution of carrier, deterioration of membrane strength, etc. In the case of D18Cr6, the selectivity coefficients by the mixed solution method for the K^+ ion were in the order of $NH_4^+ > Ca^{2+} > Mg^{2+} > Na^+$.

Key words: K^+ -ion Selective PVC Electrode, Dibenzo-18-crown-6, Valinomycin, AC Impedance Spectrum, Ion-exchange Current Density, Warburg Impedance

1. 서 론

이온선택성 전극 (ion selective electrode, ISE)은 이온선택성 막에 의하여 여러 이온들 중에서 특정 이온에만 선택적으로 반응하는 전극이다[1]. 이온선택성 전극은 화학센서로서 전기화학적 분석 기기의 발전과 on-line monitor로서의 산업에 응용은 분석 뿐만 아니라 공정의 자동화, 생체의학, 전해와 분리 공정 및 환경문제 등 여러 분야에 확대되고 그 발전속도도 가속화 되고 있다. 이온선택성 전극은 조작이 간단하고 신속할 뿐만 아니라 응용면에 있어서도 다양하여 수용액과 비수용액[2], 토양 및 식물조직 추출공정[3] 등에서도 이용이 가능하다. 이 외에도 전위차 측정, 가스분석, 공정

의 자동화, 폐수와 폐가스 처리공정[4], 합성세제 공업 및 생화학과의 학 등의 전기화학적 분석[5]에서 상당히 발전되어 왔다. 또한 이온선택성 전극은 용액에서 이온의 활동도와 특정 이온에 선택적으로 응답하는 전기분석 센서로서 간단하고, 경제적으로 이온을 측정할 수 있는 화학센서이며, 특히 화학센서는 폭발성가스, 유독성가스 등의 측정, 인공장기를 포함한 의학, 식품저장, 공정관리, 대기 및 수질오염과 같은 의료, 분석 및 환경분야에 주로 이용된다[1]. 또한 화학센서는 반도체형, 고체전해질형, 바이오, 이온전극, 전기화학형 (산소, CO_2 가스), 접촉연소식, 전계효과를 이용한 field-effect transistor(FET)식, diode식 및 수정발진식 센서 등으로 구분할 수 있고, 이 중에서 이온선택성 전극센서는 유리막 전극, 난용성 무기염막 전극, 액막 전극 및 고분자막 전극으로 크게 구분할 수 있다[6]. 이온선택성 전극 중에서 고분자막 전극은 PVC, poly-

† 주 저자 (e-mail: askang@wh.myongji.ac.kr)

propylene(PP), 에폭시수지, styrene-divinylbenzene 공중합체를 아미노화한 이온교환수지, 고체용매 및 옷칠막(urushi)을 이용한 전극과 피복막 전극(coated wire electrode) 등으로 나눌 수 있다. 이 중에서 가장 널리 사용되는 PVC막 전극은 액체막 전극과 마찬가지로 알칼리와 알칼리 토금속 양이온, 질산염, 탄산염, 유기 음이온과 양이온, 계면활성제 및 약물의 분석에 이용되고, 장치가 간단하며 제작에 고온과 고압이 필요 없는 장점을 가지고 있다[7].

지금까지 수행되어온 이온선택성 전극에 대한 연구에서는 주로 운반체(carrier) 또는 감응물질(active material)로 친유성이며 반응추출제로 사용되는 유기산류, 킬레이트, 이온회합체 및 전기적으로 중성 이온운반체(electroneutral ion carrier)를 이용하였다. 그러나 아직도 센서의 중요성에 비하여 감응물질의 개발, 막기구의 모델화 및 선택계수(selective coefficient)에 대한 전기화학적 이론이 해결되지 않은 상태로 보다 체계적인 연구가 필요하다[8,9]. 특히 Moody와 Thomas 등[10,11]이 운반체로 dicyclphosphoric acid 등 인산염을 이용하여 Ca²⁺ 이온선택성 전극을 처음 개발한 이후 염소산, 과염소산, 질산, 황산 등의 음이온과 tetrafluoroboric acid, Ta, Cs, K, NH₃ 이온 등 각종 금속이온, 금속착이온, 이온성 유기 화합물 및 의약품 등에 감응하는 전극에 대해 연구가 진행되어 왔다[2,6]. 또한 PVC막 전극은 측정 가능한 농도범위 즉, 한계측정농도, 선택도, 감응시간 등의 전기적 특성은 액막과 거의 같으나, 막내의 운반체, 가소제, PVC 및 용매 등의 혼합비율이 적당하지 않으면 우수한 전극특성을 얻을 수 없으며, 특히 용매나 가소제의 종류가 전극 특성에 크게 영향을 미친다고 보고되어 있다[8,9]. 전형적인 이온선택성 PVC 막전극에서 가소제와 혼입제로서 기본 전해질의 선택은 전도도, 유전상수 및 용해도인자(solubility parameter)[12]와 같은 전기적·물리적 성질에 의해 PVC막을 제조할 때 중요한 인자로 작용한다[4]. 중성운반체를 이용하는 K⁺이온선택성 전극에 관한 연구는 현재 대부분 valinomycin(Val)을 이용하여 액막과 PVC막에서 선택계수, impedance특성 등을 대부분 연구하였고[1,13] dibenzo-30-crown-10과 dibenzo-18-crown-6(D18Cr6)을 이용하여 선택계수와 형성상수(formation constant)를 측정하였을 뿐이다[14]. Morf와 Simons는 Val과 dioctyl adipate와 o-nitrophenyl octyl ether를 가소제로 PVC막을 제조하여 K⁺이온에 대한 운반율(transport number)과 전압-전류 관계를 연구하였다[15]. 그러나 운반체, 가소제 및 기본전해질 등의 함량과 구조, 물리적 특성 및 전기적특성을 체계적으로 연구한 논문은 거의 없었다.

본 연구에서는 운반체로 D18Cr6과 Val을 이용하여 K⁺이온선택성 PVC막 전극을 제조하여 PVC막 이온선택성 전극에 대한 기본 전해질(base electrolyte)의 혼입여부, 운반체의 종류와 함량, 가소제, 막두께 및 이온의 활동도변화에 따른 Nernst기울기, 선행응답범위 및 한계측정농도와, 방해이온에 따른 선택계수 등을 Nernst 응답특성을 사용하여 비교·검토했으며, 또한 고가의 Val대신 값이 싸고 안정성이 좋은 D18Cr6-PVC막 전극을 개발하는데 목적이 있다.

2. 실험재료, 장치 및 방법

2.1. 실험재료

2.1.1. 시약

운반체(감응물질)로 크라운 화합물인 dibenzo-18-crown-6(D18Cr6)(Sigma Chem. Co., 98%)과 Val(Sigma Chem. Co.)을 이용하였고, 비교 감응물질로 tridodecylamine(TDDA)(Tokyo Kasei Co.)을 이용하여, 피측정 이온인 potassium chloride(KCl)(Junsei Chem. Co., 99%)와 복합체를 제조하여 사용하였다. 고분자 지지체로 PVC(n=1100, ISE grade, Junsei Chem. Co.) 및 가소제로 dibutylphthalate

(DBP)(Showa Ether Co., 99%)와 dioctyl sebacate(DOS)(Tokyo Kasei Co., 96%), dibutyl sebacate(DBS)(Tokyo Kasei Co., 98%)를 사용하였다. PVC의 blending에 사용된 용매는 tetrahydrofuran(THF)(Junsei Chem. Co., 99%)이었으며, 양이온 교환체의 반응성을 향상시키기 위해 혼입제(doping agent)로 기본 전해질(base electrolyte)인 potassium tetraphenylborate(KTPB)(Tokyo Kasei Co., 98%)을 첨가하여 사용하였으며, 이상의 모든 시약은 특급 시제품을 정제하여 사용하였다. 종류수는 불순 이온과 pH가 실험변수에 미치는 영향을 고려하여 일반종류수를 초순수 여과기 Milli-Q(Millipore Co.)로 다시 여과하여 비저항 18.3 MΩ·cm 이상의 초순수를 사용하였다.

칼륨이온 표준용액은 초순수에 진공여과기에서 건조한 KCl을 정확히 평량하여 이온의 활동도 10⁻¹ M KCl을 제조한 후 10⁻⁷ M까지 초순수로 희석하여 사용하였고, 나트륨이온과 수소이온의 활동도 10⁻¹ M NaCl 과 10⁻¹ M HCl을 동일한 방법으로 제조하였다.

2.1.2. 양이온 선택성 PVC막 제조

양이온 선택성 PVC막을 제조하기 위해 D18Cr6과 Val을 막의 조성에 따라 0.06~1.0 g을 chloroform에 용해시킨 후 10⁻¹ M KCl 용액 100 mL를 250 mL 비이커에 넣고 1시간 동안 자석교반기로 교반한다. 이 용액을 뷰렛을 이용하여 30분간 정치시켜 유기상의 chloroform용액(착체형성된 물질)과 수용액 상으로 층분리를 한 다음, 필터를 사용하여 유기상층을 주사기로 취한 후 수용액상은 버리고 다시 착체형성(complex formation) 용액으로 같은 양을 넣고 자석 교반기로 교반한다. 이와 같은 방법으로 7~8회 반복하여 착체형성된 유기상층을 초순수로 3~4회 씻어낸 다음 원심분리기로 4500 rpm에서 잔존하는 수분을 제거한 후 25 °C 건조기에서 24시간 건조하여 칼륨이온 착화합물을 얻었다. 또한 반응성 향상을 위해 위에서 얻은 착화합물에 KTPB를 운반체의 함량에 따라 5×10⁻⁵~10⁻⁴ M을 가해서 D18Cr6의 물비(0.67:1~2:1)를 변화시켜 가면서 칼륨이온 착화합물을 얻었다. 그리고 칼륨이온 선택성 PVC막을 제조하기 위해 막의 조성과 막의 두께를 고려하여 THF 20 mL를 비이커에 넣고 서서히 교반하면서 PVC 입자 1 g을 조금씩 넣어 완전히 용해시킨 후, 가소제에 따라 위에서 얻은 두가지 착체형성체의 0.1~1.0 g을 차례로 넣고 30~40분간 교반한다. 이 용액을 깨끗이 씻어 건조한 유리판 위에 놓인 유리링(내경 30 mm, 높이 30 mm)에 막의 두께를 고려하여 주사기로 주입한 다음 여과지를 알맞은 크기로 잘라 5~6겹 정도 덮은 후 유리판으로 눌러 놓는다. 이렇게 2~3일 실온에서 건조한 막을 디지털 캘리퍼스(Mitutoyo Co.)를 사용하여 제조된 막의 두께를 열십자로 방향으로 측정하여 평균 막두께를 얻었다[13].

2.1.3. 양이온 선택성 전극의 제조

전극통은 완전히 건조된 PVC막을 적당한 크기로 잘라 Figure 1의 2)와 같이 PVC관(길이 130 mm, 내경 7 mm, 두께 3.5 mm)의 끝부분에 접착제(25 % PVC-THF용액)로 고정시켜, 2시간정도 건조시킨 다음 PVC막의 가장자리를 내부 용액이 새지 않도록 접착제를 사용하여 완전히 접착시키고 다시 24시간 상온에서 건조시킨 후, 은/염화은 전극에 삽입한 다음 전처리 공정으로 이온의 활동도 10⁻¹ M KCl 수용액에 2, 3일 담그어 둔다.

2.2. 실험장치

시료용액의 활동도와 전위차의 관계를 측정하기 위한 장치를 Figure 1에 나타내었다.

기준전극으로 single junction saturated caromel electrode(S.C.E.)(Cole-Parmer Co., 60648)를 사용하였다. 그리고 시료용액

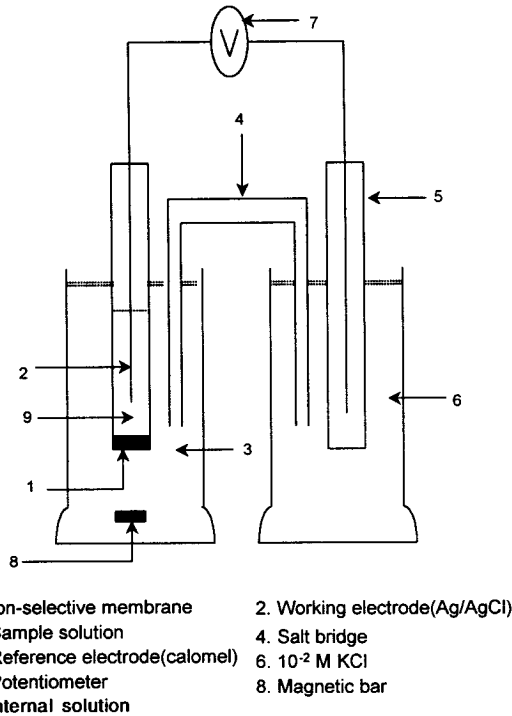


Figure 1. Schematic diagram of a membrane electrode measuring circuit and cell assembly.

의 온도를 일정하게 유지하기 위하여 항온조(EYELA Co., SB-9, max. 70 °C)에서 25 ± 1 °C를 유지시켰다. 전위차는 전위차계(Hung Chang Co., Digital Multimeter 8902A) 및 비교용으로 Scanner 1200(data recording and programming DE 10-70)(NEC. Ltd.)를 이용하여 측정전극(working electrode)인 Ag/AgCl전극을 양극에, 기준전극인 칼로멜 전극을 음극에 연결하여 측정하였다.

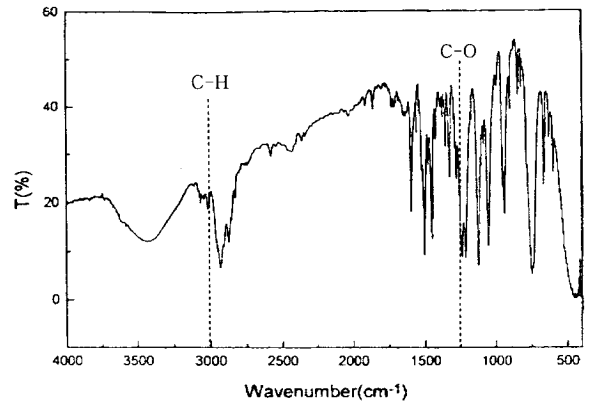
2.3. 실험방법

2.3.1. 전극전위의 측정

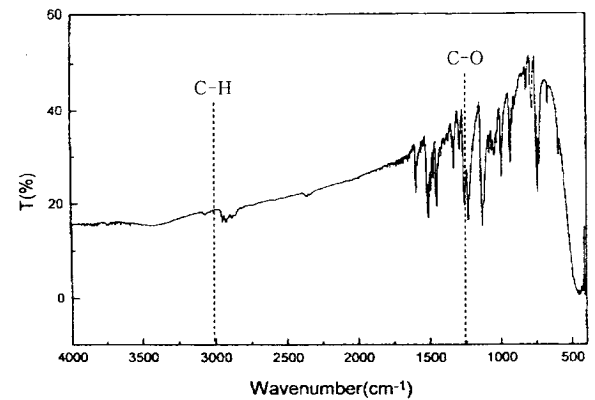
전지에서 제작한 칼륨이온선택성 전극을 측정하기 전에 한시간 정도 10^{-1} M 각 수용액에 담그어 두었다가, 측정직전에 약 30분 정도 초순수에 담근 다음, 전극통의 일부에 남아있는 용액을 닦아낸 후, 항온조에서 일정온도로 유지된 각각의 칼륨, 나트륨 및 수소이온 표준용액(10^{-1} ~ 10^{-7} M 수용액)에 포화 칼로멜 전극을 기준전극으로 낮은 농도부터 교반하면서 전위차를 측정하였다. 이 때, 시료이온이 K^+ 인 경우 이온강도 조절제(ionic strength adjuster)로 5 N NaCl을 표준용액의 농도별로 0.01~0.1 mL를 가하여 측정하였다. 표준용액을 바꾸어 측정할 때는 초순수로 3~4회 전극을 씻어낸 다음 Kimwipes 종이로 닦아낸 다음 다시 용액에 담그어 측정하였다.

2.3.2. 선택계수의 측정

선택계수의 측정은 측정하기에 간편한 분리용액법과 이온상호간의 작용을 고려한 혼합용액법(고정 방해이온 농도법)이 있으며 본 연구에서는 혼합용액법으로 측정하였다[16]. 혼합용액 방법은 10^{-2} M의 고정된 방해이온 용액을 제조한 후, 이 용액으로 표준이온 용액을 10^{-1} ~ 10^{-5} M까지 제조하여 10^{-2} M 표준용액과 방해이온 용액에 각각 전극을 담그어 주이온과 방해이온과의 전극전위를 측정하였다.



(a)



(b)

Figure 2. FT-IR spectroscopy of D18Cr6(a) and complex formation of D18Cr6(b).

3. 실험결과

3.1. 양이온 선택성 PVC막의 착체형성체 확인 및 물성치 측정

이온선택성 전극의 제조에 있어서 가장 중요한 것은 특수한 이온에 선택적으로 반응하는 운반체의 선택이라 할 수 있다. 본 연구에서는 중성 운반체로 D18Cr6과 Val을 사용하였다. 일반적으로 거대 고리를 갖는 크라운에테르 계통은 ring의 중앙에 친수성인 공경(cavity)을 가지고 있어 금속이온과 선택적으로 반응하며, 여러 연구자들에 의해서 D18Cr6의 공경과 알칼리 또는 알칼리 토금속이 갖는 이온반경 및 하전량의 관계에 의해 선택적으로 착화합물을 만드는 특성이 있다고 밝혀졌다[24].

Figure 2는 대표적으로 D18Cr6에 칼륨이온을 착체형성시킨 FT-IR 스펙트럼을 액체시료 측정법인 sandwich법을 이용하여 측정하였다[17]. 즉, NaCl plate에 시료를 각각 1~2방울씩 적하여 두께가 0.1 mm정도 되도록 하였다. Figure 2의 (a)에서는 D18Cr6 자체가 가지고 있는 polyether의 특성흡수대인 C-O의 신축진동 흡수대가 1250 cm^{-1} 부근에서 나타나 있고, 또한 polyether구조의 지방족 C-H 신축진동 흡수대가 3000 cm^{-1} 부근에서 나타나 있다. 그러나 칼륨이온을 크라운에테르에 착화합물을 형성한 (b)에서는 C-O 특성흡수대의 변화는 없으나 $3000 \sim 3500 \text{ cm}^{-1}$ 사이에서 지방족 C-H의 흡수대가 감소된 것을 확인할 수 있었다. 이것으로 D18Cr6에 칼륨이온을 착체형성시킨 경우, 크라운 에테르의 ring에 칼륨이온이 포집되어 D18Cr6의 화학적 구조가 변화하였음을 알 수 있었다.

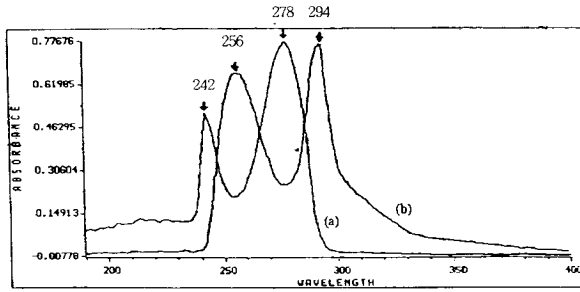


Figure 3. UV spectroscopy of D18Cr6(a) before and (b) after complex formation with potassium ion.

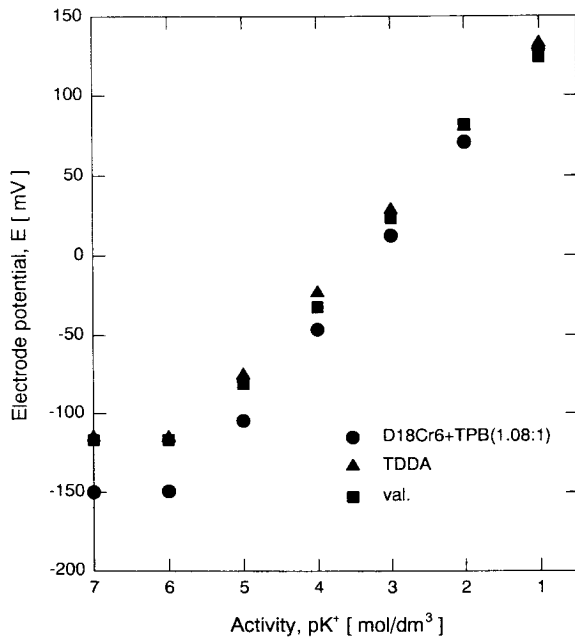


Figure 4. Effect of cation selective electrodes of D18Cr6 with KTPB, Valinomycin and TDDA electrode potential.

Figure 3은 D18Cr6와 칼륨이온의 착화합물 형성과정을 UV스펙트럼으로 나타낸 것으로, 이는 D18Cr6가 이온의 지름이 비교적 큰 칼륨이온에 대해 착체를 형성하고 있음을 보여주고 있다. 그림에서 (a)는 착체형성전 D18Cr6자체의 흡수 스펙트럼 λ_{max} 값이 242, 278 nm이었으나, 칼륨이온으로 착체형성시킨 (b)의 경우, 칼륨이온의 착체 형성으로 인해 흡수 스펙트럼의 장파장이 이동하여 λ_{max} 값이 256, 294 nm로 이동하였다. 이는 D18Cr6가 ion pair를 형성하여 이온사이의 거리가 증가되었기 때문으로 생각한다.

3.2. 운반체의 화학적 구조와 운반체와 K⁺ 몰비의 영향

Figure 4는 운반체로 D18Cr6와 Val 및 비교용으로 TDDA를 이용하여 전극특성을 나타낸 것으로 전극의 기울기는 각각 58.46, 52.44 및 51.96 mV/pK⁺이었고, 선형응답범위와 한계측정농도에서도 D18Cr6가 한계측정농도 10⁻⁶ M 및 선형응답범위 1 × 10⁻¹ ~ 8.5 × 10⁻⁵ M의 이상적인 제일 좋은 전극전위 특성을 나타내었다. 지금까지 대부분의 연구자[13]는 K⁺ 이온선택성 전극으로 항생물질로서 세포내에서 K⁺ 이온만 선택적으로 이동시키는 것으로 알려진 Val을 이용하였으나 본 연구에서는 K⁺이온(지름 2.66 Å)에 대하여 우수한 반응추출제 (reactive extractant)로 알려져 있고, 상전

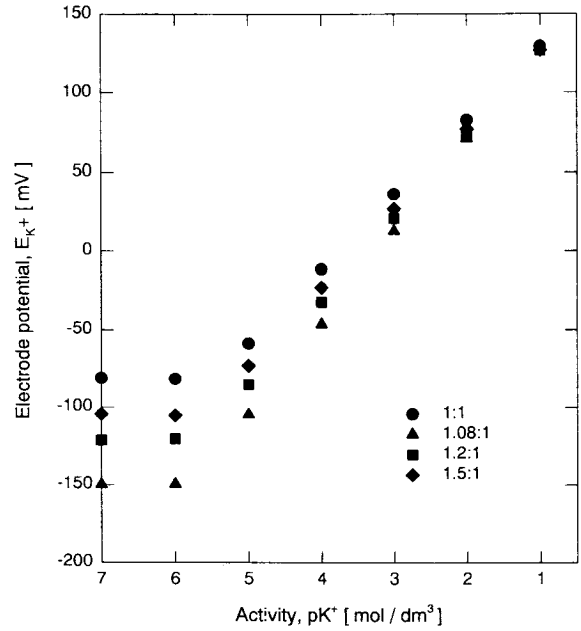


Figure 5. Effect of molecular ratio of D18Cr6 and potassium on the electrode potential with KTPB.
: carrier = 3.23 wt %, TPB = 9.994 × 10⁻⁵ mol/dm³, d = 0.19 mm

이 촉매로 사용되고 공경의 내부는 친수성이며, 외부는 친유성으로 공경의 지름이 2.7 Å인 D18Cr6를 운반체로 이용하여 이상적인 전극을 개발하였다.

Figure 5는 D18Cr6와 칼륨이온의 몰비를 변화시킨 착체형성체에 기본전해질로 KTPB를 첨가시켜 시료이온 K⁺의 활동도의 변화에 따라서 전극전위를 나타낸 것이다. 이 경우 시료의 농도로 이온강도(I)를 구한 다음 Debye-Huckel식을 이용하여 활동도계수(γ)를 구하여 활동도를 계산하였다[1]. 이 때의 막 조성은 운반체 3.25 wt %, PVC 32.25 wt % 및 가소제(DBP) 64.52 wt %이었고, 막 두께는 0.19 mm이었으며, 혼합한 KTPB의 양은 9.994 × 10⁻⁵ mol/dm³이었다. KTPB를 혼합한 경우 혼합하지 않은 경우보다 전극특성이 매우 우수하였고, 몰비 변화에 따라서 전극의 기울기, 한계측정농도 및 선형응답범위 등을 비교할 때 한계측정농도는 1.08 : 1 > 1.2 : 1 > 1.5 : 1 > 1 : 1의 순서로 1.08 : 1이 우수한 전극특성을 나타내었다. 이 때 한계측정농도는 10⁻⁶ M과 선형응답범위 1 × 10⁻¹ ~ 8.5 × 10⁻⁵ M이었고, Nernst 이론식에 의한 기울기, S는 59.16 mV/pK⁺이나, 본 실험에서 PVC막 전극은 58.46 mV/pK⁺로 다소 작은 값을 나타내었으나, 시판되고 있는 Orion 전극의 56 ± 1 mV/pK⁺보다 우수하였다[18]. 이것은 몰비가 1 : 1인 경우 K⁺이온이 이동할 공간이 없고, 1.5 : 1인 경우 공간이 너무 많아지기 때문에 기본전해질이 혼입작용을 못하는 것으로 생각된다[19]. 따라서 본 실험에서의 PVC막 전극은 이상적인 전극으로 볼 수 있다. 이것은 KTPB가 이온의 전달과정에 있어서 수용성 기본 전해질 이온의 친수성과 유기상의 기본전해질 이온의 소수성에 의존하는 전해질로서 4개의 페닐기가 전자공여그룹으로 전체적으로 (-)전하를 갖게되어 K⁺이온의 전하이동을 촉진시키고, 이온의 전달이 다른 방해이온의 방해받지 않고 측정될 수 있는 일종의 혼입제 (dopant)와 같은 성질을 가지고 있으며, 또한 전위창 (potential window)을 (-)전하 방향으로 더욱 넓힐 수 있다고 발표한 Koryta[20]의 연구와 일치하였다. 용매의 반응이 일어나지 않는 전극범위를 전위창이라고 하는데 이 전위창은 용매와 지지 전해질의 종류에 따라 변한다. 응답시간은 낮은 활동도 즉, 한계측정농도 이하에서는 다소 길

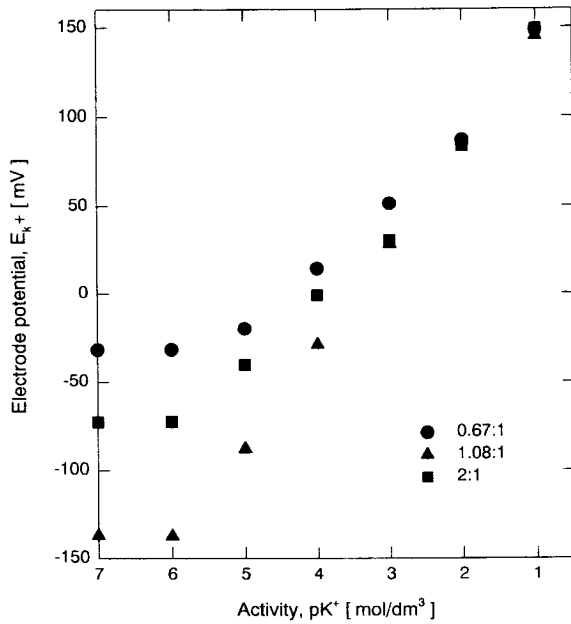


Figure 6. Effect of molecular ratio of D18Cr6 and potassium on the electrode potential.

: carrier = 3.23 wt %, d = 0.17 mm

어져 2~3분 정도에서 안정한 전위값을 나타내었고, 시료 용액의 활동도가 높을수록 짧아져서 선형응답 범위내에서는 2~10초이었다.

Figure 6은 KTPB를 첨가하지 않은 경우 D18Cr6와 칼륨이온의 몰비를 변화시켜 전극전위를 나타낸 것이다. 몰비가 1.08:1인 경우 막의 조성은 운반체 3.23 wt %, PVC 32.25 wt % 및 가소제 (DBP) 64.52 wt %이었고, 막두께는 0.17 mm이었다. 전극의 기울기, 한계측정농도 및 선형응답범위 등 전극특성은 1.08:1 > 2:1 > 0.67:1의 순서로 Figure 5와 마찬가지로 1.08:1인 경우 가장 좋은 결과를 나타내었다. 이 때의 한계측정농도와 선형응답범위는 KTPB를 첨가한 경우보다 낮아져서 10^{-6} M 및 선형응답 범위 $1 \times 10^{-1} \sim 8 \times 10^{-5}$ M이었고, 전극의 기울기 57.08 mV/pK⁺로 기본전해질을 첨가한 경우 보다 좋지 않은 결과를 나타내었다.

Figure 7은 몰비가 1.08:1이고, 운반체의 함량이 3.23 wt % 및 막 두께가 0.17 mm일 때 가소제의 종류 변화에 따른 전극전위를 나타낸 것이다. 이 때 가소제의 함량은 64.52 wt %, 0.36 mol이었고, 그림에서 알 수 있는 바와 같이 DBP > DOS > DBS의 순서로 전극 특성이 좋아졌다. 이것은 측정이온과 감응물질에 따라 변화하며 과염소산 이온선택성 전극을 사용한 경우 가소제로 DOS > DBP > DOP의 순서로 우수하다고 보고되어있다[21]. 이 경우 DBP를 사용하였을 때 전극의 기울기 58 mV/pClO₄ 및 선형응답범위 $1.0 \times 10^{-1} \sim 4 \times 10^{-5}$ M이었다고 보고한 Liu 등[22]의 연구결과와 비교할 때 가소제의 종류는 바뀌었으나 본 실험에서의 전극특성이 좋았고, 안 등[21]의 연구결과와 일치하였다.

일반적으로 전형적인 PVC막 이온선택성 전극에서 가소제의 함량이 66 wt %인 점을 감안하면, 본 실험에서의 가소제 함량은 다소 작았다. PVC막 전극에서 가소제의 함량이 적으면 막이 경화되어 막 내에서 운반체의 용해도가 적어지고, 전하의 이동량이 작아지기 때문에 전극으로 사용할 수 없었다. 만일 가소제의 함량이 많으면 운반체의 용해도는 커지나 수용액으로의 용출이 커져 전하이동이 활발하지 못하게 된다. 이것은 가소제-운반체 및 PVC의 용해도인자 (solubility parameter)로 설명할 수 있다[12]. 따라서 PVC막 전극에서 가소제는 매체 (mediator)를 겸해야 하기 때문에

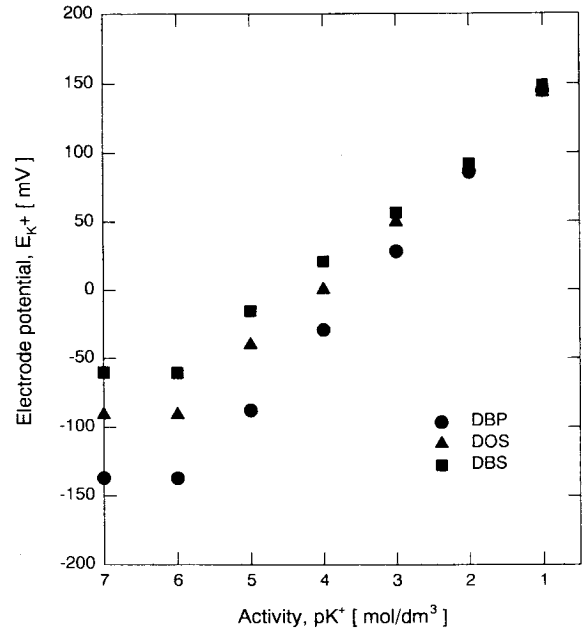


Figure 7. Effect of the potassium ion selective D18Cr6-PVC membrane electrode at various plasticizer of DBP, DOS and DBS.

: molecular ratio = 1.08:1, carrier = 3.23 wt %, d = 0.17 mm

사용에 제한을 받게 된다. 즉, 매체가 곧 가소제인 PVC막 전극에서 용해도 인자의 개념[12]에 따르면, 감응물질은 가능하면 친유성이 커져서 용해도 인자가 작을수록 좋으며, 막을 구성하는 PVC와 가소제의 용해도 인자[12] (본 실험의 경우 PVC $\delta = 20.3$, DBP $\delta = 19.0$, DBS $\delta = 18.8$ 및 DOS $\delta = 17.6$)와의 차이가 작을수록 전극 특성이 좋아지며, 가소제가 DBP인 경우 가장 좋은 가소제라고 보고한 연구결과[12]와도 일치하였다. 또한 Hulanicki 등[23]은 tris (bathophenanthroline) Ni(II)를 이용한 PVC전극에서 용매의 유전상수가 커질수록 한계측정농도가 좋아진다고 발표하였다. 그러나 Birch 등[24]은 제4급 암모늄염을 이용한 계면활성제 선택성 전극에서 반대의 결과를 발표하였다. 결국 가소제의 영향은 유전상수가 감응물질의 용해도와 해리도에 영향을 미치기는 하지만 실험적으로 결정해야 한다고 생각한다.

3.3. 운반체 함량의 영향

Figure 8은 KTPB를 9.994×10^{-5} mol/dm³을 첨가하여 D18Cr6-K⁺ 이온의 몰비를 1.08:1로 유지하면서 운반체의 함량을 1.64 wt %에서 9.09 wt %까지 변화시키고 두께를 0.19 mm로 하였을 때 전극전위를 나타낸 것이다. 3.23 wt %일 때 전극의 기울기는 58.46 mV/pK⁺이었고, 한계측정농도 10^{-6} M이었으며, 선형응답범위는 8.5×10^{-5} M로 가장 좋은 전극전위를 나타내었다. 또한 3.23 wt %보다 운반체의 함량이 증가할수록 그리고 최적 함량 이하인 1.64 wt %에서도 Nernst기울기, 한계측정농도 및 선형응답범위 등 전극 특성이 좋지 않았다.

Figure 9는 KTPB를 첨가하지 않은 칼륨이온 선택성 PVC막 전극에서 운반체의 함량이 전극전위에 미치는 영향을 나타낸 것이다. 몰비가 1.08:1일 때 운반체의 함량을 3.23 wt %에서 11.76 wt %로 변화시키고 두께를 0.17 mm로 하였을 때, 운반체의 함량이 3.23 wt %인 경우 전극의 기울기 57.08 mV/pK⁺, 한계측정농도 10^{-6} M 및 선형응답범위 $1 \times 10^{-1} \sim 8 \times 10^{-5}$ M로 좋은 전극전위를 나타내었다. Figure 8과 Figure 9를 전극전위면에서 비교할 때

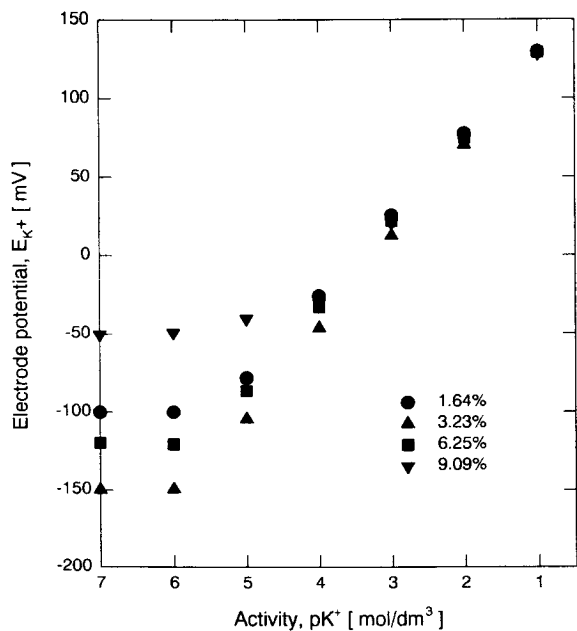


Figure 8. Effect of the carrier content of potassium ion selective D18Cr6-PVC membrane electrode with KTPB. : d = 0.19 mm

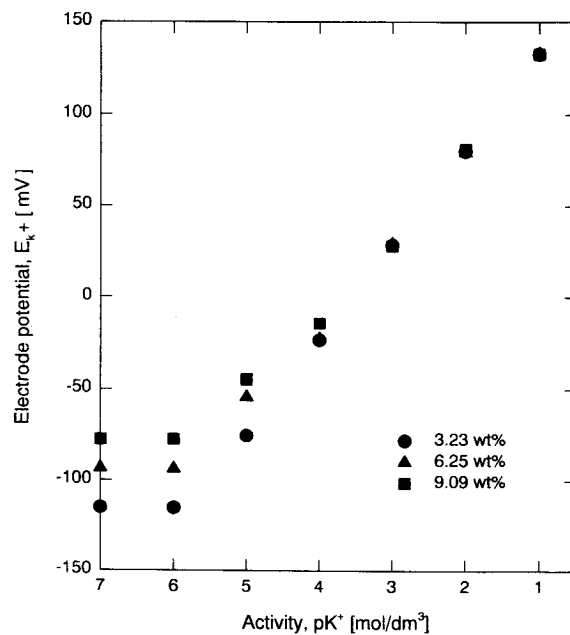


Figure 10. Effect of the carrier content on potassium ion selective valinomycin-PVC membrane electrode. : d = 0.18 mm

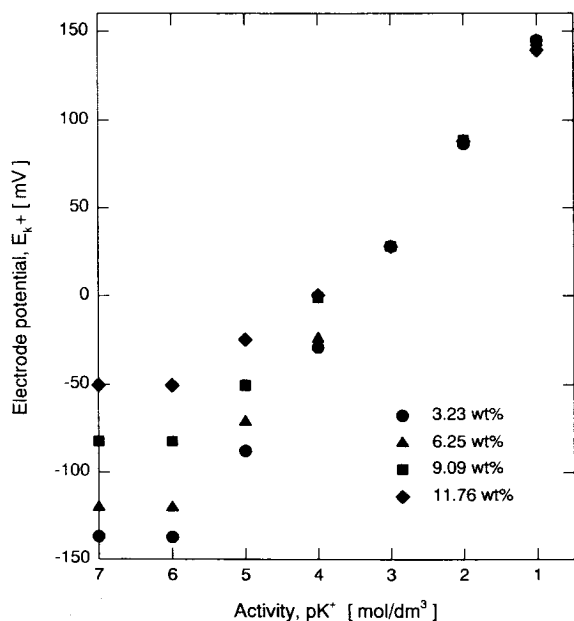


Figure 9. Effect of the carrier content on potassium ion-selective D18Cr6-PVC membrane electrode without KTPB. : d = 0.17 mm

KTPB를 혼입시 약간 좋았으나 큰 차이는 없었으나 impedance특성에서는 큰 차이를 보였다[25].

Figure 10은 중성운반체로 Val을 사용한 칼륨이온 선택성 전극의 함량변화에 대한 전극전위의 영향을 나타낸 것이다. 3.23 wt %에서 9.09 wt %까지 함량을 변화하고 막두께를 0.18 mm로 하였을 때, 전극의 기울기는 51.96 mV/pK⁺의 낮은 전극전위를 보였고, 한계측정농도는 같은 결과를 보였으나, 선형응답범위는 전술한 것

보다는 약간 떨어져 7.0×10^{-5} M이었다. 이상의 결과를 볼 때 대체적으로 운반체의 함량이 감소함에 따라 선형응답범위가 넓어지고, 한계측정 농도도 낮아지는 경향을 나타내었다. 그러나 3.23 wt % 이하에서는 실험자료가 없기 때문에 최적범위를 단정할 수 없지만 D18Cr6와 여러 연구자들[13,23]의 결과와 비교할 때 3.23 wt %를 최적범위로 생각할 수 있었다.

3.4. 막 두께의 영향

Figure 11은 D18Cr6를 운반체로 사용하여 KTPB를 첨가한 경우 운반체와 K⁺이온의 몰비가 1.08:1이고, 운반체의 함량이 3.23 wt %인 경우 막 두께를 0.04~0.27 mm로 변화시켰을 때 전극전위를 나타낸 것으로, 막두께가 0.19 mm인 경우 가장 좋은 전극특성을 얻었다. 일반적으로 막두께가 얇아질수록 막저항이 감소되어 전극전위가 증가되기 때문에 선형응답범위 등 전극특성이 좋아지게 된다. 그러나 본실험에서 막두께가 너무 얇은 경우에는 선택계수가 작아져서 다른 방해이온의 작용이 쉽기 때문에 오히려 반대의 경향을 보였다.

Figure 12는 Val을 운반체로 사용한 경우, 운반체의 함량이 3.23 wt %이고 가소제를 DBP로 사용하였을 때, 막두께가 전극전위에 미치는 영향을 나타낸 것으로 0.18 mm인 경우가 좋았다. Figure 11과 Figure 12의 결과를 종합하여 보면 본 실험 범위에서는 막의 두께가 얇아질수록 전극의 기울기, 선형응답범위 및 한계측정농도 등 전극특성이 좋게 나타나고 있으나, 막두께가 너무 얇아지면 전극특성이 오히려 나빠졌다. 즉, 이온선택성 전극에 따라 적당한 막두께가 변화함을 알 수 있었다. 따라서 피측정이온, 운반체의 종류에 따라서 운반체의 함량이나 가소제 등과 같이 막 두께도 실험적으로 결정해야 한다는 결론을 얻었으며, 본 실험에서는 대개 0.17~0.19 mm이었다.

3.5. 방해 이온의 영향

선택계수의 측정은 혼합용액법은 이온 상호간의 작용을 고려하여 많이 이용되고 있으며 비교적 정확한 방법이라 할 수 있다[16].

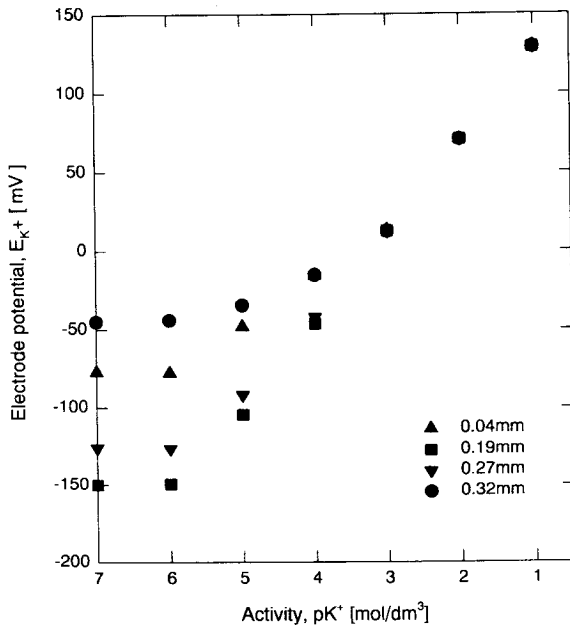


Figure 11. Effect of the membrane thickness of potassium ion selective D18Cr6-PVC membrane electrode with KTPB. : molecular ratio = 1.08 : 1, carrier = 3.23%, TPB = 9.994×10^{-5} mol/dm³

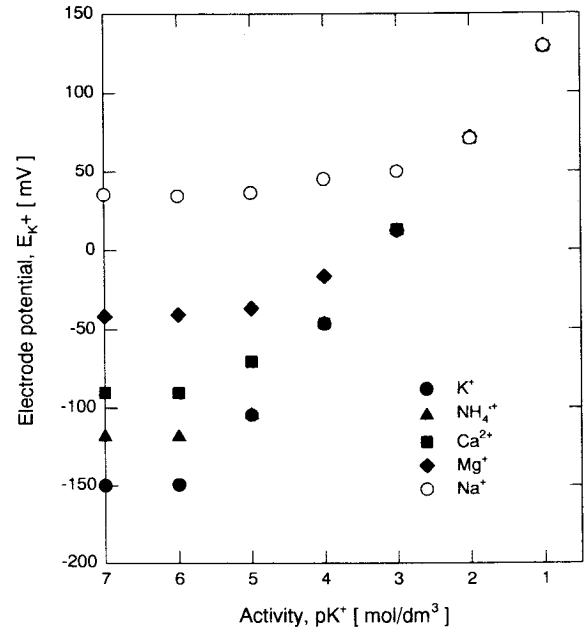


Figure 13. Potential response of D18Cr6-PVC membrane electrode in the mixed potassium interference ion solution with KTPB. : molecular ratio = 1.08 : 1, carrier = 3.23 wt %, d = 0.19 mm

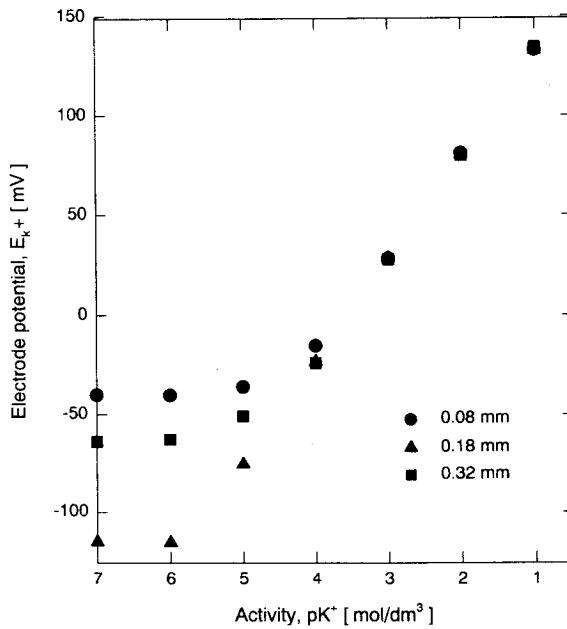


Figure 12. Effect of the membrane thickness of potassium ion selective valinomycin-PVC membrane electrode potential. : carrier = 3.23 wt %

Figure 13은 칼륨이온과 각각의 방해이온 (NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+)의 존재하에서 기본전해질로 KTPB를 첨가한 경우 전극특성을 알아보기 위해 방해이온의 활동도를 $1 \times 10^{-1} \sim 10^{-7}$ M로 변화시켜 전극전위를 나타낸 것이다.

본 연구의 혼합용액법에 의한 선택계수를 다른 연구자들이 측정 한 선택계수와 비교하여 Table. 1에 나타내었다. Table. 1은 운반체로 D18Cr6을 이용한 Xie 등[26]과 용매와 혼입제(기본전해질)가

Table 1. Selectivity Coefficient $K_{k,j}^{pot}$ for Potassium Ion Selective Electrodes by Mixed Solution Method

Interferant, j	$K_{k,j}^{pot}$				
	add. TPB	no TPB	xie ^a	Lee and Thomas ^b	千田眞 ^c
NH_4^+	5.62×10^{-1}	1.9×10^{-1}	—	0.24	1.2×10^{-2}
Ca^{2+}	2.51×10^{-1}	1.77×10^{-1}	—	—	2.6×10^{-4}
Mg^{2+}	8.91×10^{-2}	3.98×10^{-2}	—	—	1.8×10^{-4}
Na^+	1.77×10^{-2}	2.5×10^{-3}	4.5×10^{-5}	0.28	2.6×10^{-5}

^aKTCPB: potassium tetrakis(4-chlorophenyl)borate by ratio of apparent ion-exchange current densities.

^bKTCPB, solvent mediator: 2-nitrophenyl phenyl ether.

^cvalinomycin, solvent mediator: diphenyl ether.

본 실험과는 일치하지 않으나 동일한 운반체를 이용한 Lee와 Thomas[27]의 선택계수와 Val을 이용하여 apparent ion-exchange current density의 비율로 선택계수를 계산한 千田眞 등[28]의 선택계수를 본 실험의 계수와 비교한 것이다.

Na^+ 과 Mg^{2+} 이온을 제외하고는 다른 연구자들보다 좋은 결과를 나타내었다. 또한 KTPB를 첨가하지 않은 칼륨이온선택성 전극이 KTPB를 첨가한 전극보다 좋은 결과를 나타내었다. 본 실험의 D18Cr6-PVC막 전극을 이용한 선택계수 서열은 $\text{NH}_4^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+$ 이었다. 이것은 Umezawa 등[29]에 의한 일반 선택계수 서열과 일치하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 중성운반체로 D18Cr6와 Val을 이용하여 K^+ 이온 선택성 PVC막 전극에 대한 전기화학적 특성을 전극전위 측정법을

이용하여 규명한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

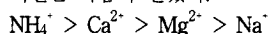
1) K⁺이온 선택성 전극에서 운반체로서 D18Cr6를 운반체로 사용한 경우 Val보다 전극특성이 좋았으며 특히, D18Cr6에 KTPB를 혼입한 경우 전극의 기울기 58.46 mV/pK⁺, 한계측정농도는 10⁻⁶ M 및 선행응답범위 1×10⁻¹~8.5×10⁻⁵ M의 이상적인 전극을 제조하였다.

2) 운반체의 함량은 운반체의 종류, 매체, 가소제 및 기본전해질 등 막의 구성물질에 따라 변하며 실험적으로 구하는 방법이 가장 적절하였다. 본 실험 범위에서 D18Cr6의 경우 3.23 wt %이 최적 운반체의 함량이었다.

3) 가소제의 종류에 대한 영향은 DBS, DOS 및 DBP의 순서로 전극특성이 좋아졌고, 다소 유전율이 높지만 상용성 등이 좋아 DBP가 가장 적절한 가소제 이었다.

4) PVC막 전극에서 본 실험 범위에서 최적 막두께 이상에서는 막두께가 얇아질수록 전극특성이 좋아졌다. 본 연구 범위에서 KTPB를 혼입한 D18Cr6의 경우 0.19 mm, 첨가하지 않은 D18Cr6의 경우 0.17 mm, Val의 경우 0.18 mm의 범위가 최적 막두께이었다.

5) 중성운반체로 D18Cr6를 사용한 경우 혼합용액법에 의한 선택 계수 서열은 다음과 같았다.



참 고 문 헌

- W. E. Morf, "The Principles of Ion Selective Electrodes and of Membrane Transport", Elsevier Sci., New York(1981).
- R. W. Cattrall and P. Chin-Poh, *Anal. Chem.*, **47**, 93(1975).
- A. S. Baker and R. Smith, *J. Agr. Food Chem.*, **17**, 1284 (1969).
- S. K. A. G. Hassan, G. J. Moody, and J. D. R. Thomas, *Analyst*, **105**, 147(1980).
- T. Shinbo, N. Kamo, K. Kurihara and Y. Kobatake, *Arch. Biochem. Biophysics*, **187**, 414(1978).
- 伊藤 一明, 砂原 廣志, *分析化學*, **36**, 123(1987).
- M. A. Beg and A. Nabi, *J. Membr. Sci.*, **9**, 197(1981).
- R. P. Buck, *Ion-Sel., Elec. Rev.*, **4**, 3(1982).
- K. N. Mikhelson, *Sensors and Actuators*, **18-19**, 31(1994)
- G. J. Moody, R. B. Oke and J. D. R. Thomas, *Analyst*, **95**, 910(1970).
- G. H. Griffiths, G. J. Moody and J. D. R. Thomas, *Analyst*, **97**, 420(1972).
- A. F. M. Barton, "CRC Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameter", CRC Press. Inc. (1985).
- R. D. Armstrong and P. Nikitas, *Electrochim. Acta.*, **30**, 1627 (1985).
- C. A. Rechnitz and E. Eyal, *Anal. Chem.*, **44**, 370(1972).
- W. E. Morf and W. Simons, *Helv. Chim. Acta*, **69**, 1120(1986).
- International Union of Pure and Applied Chemistry, Analytical Chem. Div., "Recommendations for Nomenclature of Ion-Selective Electrodes", *Pure Appl. Chem.*, **48**, 127(1976).
- Massachusetts Institute of Tech., "Laboratory Techniques Manual", Vol. 1, 31-11, Dept. of Chem. M. I. T. Press(1979).
- 영인과학, "Orion 이온선택성 전극", 제품 catalogue (1995).
- R. P. Buck, *Ion-Sel. Elec. Rev.*, **4**, 3(1982).
- J. Koryta, *Electrochim. Acta*, **29**, 445(1984).
- 안형환, 김용렬, 강현춘, 강안수, 멤브레인, **3**, 126(1993).
- L. Liu, Y. Masuda and E. Sekido, *Analyst*, **115**, 1089(1990).
- A. Hulanicki and M. Maj-Zurawka, *Anal. Chim. Acta*, **98**, 151(1978).
- B. J. Birch, and R. N. Cockcroft, *Ion-Sel. Elec. Rev.*, **3**, 1 (1981).
- 김용렬, 박사학위논문, 명지대학교(1997).
- S.-L. Xie, and K. Cammann, *J. Electroanal. Chem.*, **229**, 249 (1987).
- D. Lee and J. D. R. Thomas, *Talanta*, **41**, 901(1994).
- 千田貢, 小山昇 外, "高分子 機能電極", 初版, 學會出版センター (1983).
- Y. Umezawa, "CRC Handbook of Ion-Selective Electrode: Selectivity Coefficients", CRC Press, Boca Raton (1990).