

## Bakelite A-Ni(II) 착물의 질산이온 선택성 막전극

金煥基 · 申斗淳†

고려대학교 이과대학 화학과

(1987. 3. 9 접수)

## Nitrate Ion-Selective Membrane Electrode Based on Complex of Ammonia Modified Bakelite A-Ni(II) Nitrate

Hwan-Ki Kim and Doo-Soon Shin†

Department of Chemistry, Korea University, Seoul 132, Korea

(Received March 9, 1986)

**요약.** Amine기를 가진 Bakelite A와 Ni(II) 사이의 착물을 이용한  $\text{NO}_3^-$ 이온 선택성 막전극을 만들었다. 이 막전극은  $\text{H}^+$  이온 및 2가 3가 음이온에는 감응하지 않으며, 특히 이 막전극의 재현성, 감응시간 및 이온선택성 등 전기화학적 성질을 조사하여 다른 실용화된 막전극과 비교 고찰하였으며 분석화학에의 응용을 고찰하였다.

**ABSTRACT.** A nitrate ion-selective PVC membrane electrode based on ammonia modified bakelite A-Ni( $\text{NO}_3$ )<sub>2</sub> complex as ion exchanger was prepared. The electrode gave a linear response with a Nernstian slope of 60mVper decade within the concentration range  $1 \sim 10^{-4}M$   $\text{KNO}_3$  but nonresponse to hydrogen ion and multivalent anions. The selectivity, response time and life time of the electrode were investigated and it was found that the electrode exhibited good selectivity for four univalent anions ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ). Analytical application to the determination of nitrate were also studied.

### 서론

토양<sup>1</sup>이나 하천수<sup>2</sup>, 식물의 추출물등에 들어있는 미량의  $\text{NO}_3^-$ 이온 함량 결정은 분석화학에서 대단히 중요하다. 이런 목적으로 처음에 Keeny<sup>2</sup> 등에 의해  $\text{NO}_3^-$ 이온 선택성 전극의 응용이 시도되었으며 그후 대부분의  $\text{NO}_3^-$ 이온의 막전극으로는 액체막이 이용되었으며, 그 중 널리 실용화된  $\text{NO}_3^-$ 이온선택성 막전극으로는 Orion-92-07<sup>3</sup>이 있다. 이 막은 유기용매 중에 ion exchanger로 tris(o-phenanthroline-Ni(II)) ( $\text{NO}_3$ )<sub>2</sub>가 complex 이온 형태로 용해된 것으로 전극의 안정성이나  $\text{NO}_3^-$ 이온의 이온선택성등에 문제점이 있으며 특히 유기 용매를 계속 채워 주어야하는 단점등이 있다. 이러한 문제를 보완하기 위해 Moo-

dy와 Thomas<sup>4</sup>등은 PVC를 지지체(Matrix)로 한 막전극을 만들어 유기 용매를 채워주는 불편을 덜었으나 역시 전극의 안정성 및 이온선택성의 문제점을 보완하지 못하고 있다.

$\text{NO}_3^-$ 이온 선택성 전극에 대해 저자들은<sup>5</sup> phenol-formaldehyde-ammonia-Ni ( $\text{NO}_3$ )<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O를 중합반응시켜 Bakelite-C 중합체-금속착물 막을 만들어 plasticizer를 hydrophobic한 dimethyl phthalate를 쓰는 방법으로 막의 균열을 막는 등 막으로서의 약간의 단점을 보완 하였으나 막의 전기화학적 성질 및 이온선택성의 문제점을 보완하는 문제는 해결하지 못하였다.

한편 저자들<sup>6</sup>은 분자량이 300~700 정도의 아민기를 가진 Bakelite-A 상태의 고분자 물질을 합성하여 이들과 Ni( $\text{NO}_3$ )<sub>2</sub> 사이의 착물형성을

보고한 바 있다. 본 연구에서는 이착물을 ion carrier 로 하고 PVC 를 지지체로 하는 이 막에 대해 hydrophobic 한 plasticizer 를 쓰는 방법으로 새로운 막전극을 개발하고 이 막전극에 대해  $\text{NO}_3^-$  이온선택성 막전극임을 확인하고, 전기화학적 성질의 안정성 및 이온선택성등을 실험적으로 고찰하고 이러한 기초적 실험을 통해  $\text{NO}_3^-$  이온 선택성 막으로서의 장단점을 이미 보고된 막<sup>4,7,8,9</sup>들과 비교하고 분석화학에의 응용을 고찰해본다.

## 실 험

### 시약, 기기 및 기구

시약. 막의 합성에는 phenol(Junsei E. P.), formaldehyde 37% soln. (Merk G. R.), tetrahydrofuran(Junsei G. R.), dimethyl phthalate(DMP) (Junsei G. R.), nickel nitrate(Merk G. R.), ammonia water 28% soln. (Nakarai E. P.), poly vinyl chloride(Junsei E. P.), silver sulfate (Inuishi G. R.) 등을 사용하였으며, 완충용액 제조에는 citric acid(Merk E. P.), sodium citrate (Hayashi E. P.)를 사용하였다.

전위차 측정에는 potassium chloride, potassium bromide, potassium iodide, potassium perchlorate, potassium sulfate, potassium ferricyanide (Kanto E. P.), nitric acid, sodium hydroxide (Hayashi E. P.) 등을 그대로 사용하였다.

기기 및 기구. 전위차는 Metrohm 605pH meter 로 측정하였으며 기준 전극으로 Metrohm AG 910 Herisau 포화카로멜 전극을 사용하였다. 수소이온 농도의 측정은 Chemtrix 60A 를 이용하였으며 저항측정은 610C Electrometer Keithley Instruments 로 측정하였다.

### 막 전극 제조

아민기를 가진 Bakelite·A 의 합성. Bakelite·A 의 합성은 이미 보고<sup>6</sup> 한 최적조건의 방법에 따라 합성하였다. 즉 phenol 15g 을 formaldehyde(37% soln.) 15g 과 함께 100ml 등근바닥 플라스크에 넣고 용해 시킨후 ammonia water(28% soln.) 4ml 를 가하고 덮개로 밀폐시킨 다음 65°C 를 유지하면서 8시간 동안 매 30분마다 쳐어

주면서 반응시킨다. 마개를 제거한 다음 65°C 에서 5시간 더 반응 시킨후 formaldehyde(37% soln.) 3g 을 추가하고 마개를 한후 30분간 매 10분마다 쳐어주면서 반응시킨후 마개를 제거하고 3시간 동안 다시 반응시켜 노란색의 아민기를 가진 Bakelite·A 를 얻었다.

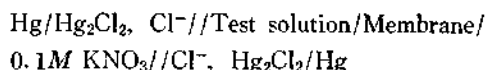
**Bakelite·A-Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-DMP-PVC 막의 제조.** 막의 최적조건을 실험에 의해 얻었는바 그 방법은 다음과 같다.

즉 위에서 만든 Bakelite·A 1.7g 과 nickel nitrate hexahydrate 0.45g, dimethyl phthalate(DMP) 1ml, poly vinyl chloride 0.5g 을 tetrahydrofuran 25ml 에 용해시킨후 petridish(직경-10 cm)에 붓고 20~25°C 에서 덮개를 하여 24시간 성형시킨후 덮개를 제거하여 48시간 방치한 후 막을 떼어 12시간 건조하여 막을 제조하였다.

**전극 제조.** 반경 1cm, 두께 0.15~0.20mm 정도의 막을 밀봉에 반경 0.6cm 정도 뚫어 있는 시험관에 Epoxy 접착제 (Bison Combi, Holland) 로 부착시킨 다음 기준 용액을 넣고 포화카로멜 전극을 꽂아 지시전극으로 사용하였다<sup>5</sup>.

### 전위차 측정

전위차 측정을 위한 전지연결<sup>5</sup>은 다음과 같다.



전위차 측정은 묽은 농도에서 부터 진한 농도의 순서로 하였으며 매 측정시마다 증류수로 세척하여 막 표면의 흡착물을 제거하도록 주의 하였다. 전위차 측정은 안정된 전위를 0.1mV 까지 측정하였다.

## 결과 및 고찰

### Bakelite·A-Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-DMP-PVC 막의 최적 조건 결정

Moody 와 Thomas<sup>4</sup> 등은 Orion 92-07( $\text{NO}_3^-$  이온선택성 막 등의 액체이온 교환막의 단점을 보완하기 위하여 유기이온 교환자를 plasticizer 에 용해시키고 PVC 를 지지체로한 막을 보고한 바 있다.

본 연구에서는 아민기를 가진 Bakelite·A-Ni( $\text{NO}_3$ )<sub>2</sub> 사이에 형성되는 착이온을 막의 ion ca-

rier로 하고 여러 plasticizer를 용매로 하여 PVC와 함께 성형시킨 막을 만들어 음이온에 감응하는 영향을 PVC의 성형온도 효과, plasticizer의 효과 및 PVC에 따른 무게효과등을 조사하여 막을 만드는 최적조건을 얻었다. 여기서 Bakelite-A(1.7g)와  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.45g)양의 최적조건에 대해서는 이들의 착물형성에 관한 연구에서 이미 보고<sup>6</sup>한바 있으며, 그에 준해 일정량을 택하였다.

**온도 효과.** 온도 변화는 PVC(0.5g)를 성형시키는 과정에서 Bakelite-A(1.7g)의 가교결합 및 세장구조에 영향을 미치며 이것이 이온교환 자리를 변화시켜 음이온의 감응성에 영향을 줄 것으로 생각하고  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.45g)과 DMP(1ml)등을 THF(25ml)에 용해시킨 Bakelite-A-PVC-DMP-nickel nitrate를 20°C, 30°C, 65°C, 130°C에서 각각 72시간 동안 성형시킨후 nitrate이온에 대한 감응도를 측정 고찰하였다.

그 결과 130°C에서 성형시킨 막은 Bakelite-A-nickel nitrate가 아래층으로 PVC는 위층으로 분리되어 막전극으로 사용할 수 없었으며, 65°C에서 성형시킨 막은 음이온에 대한 감응도가 현저히 낮았으며 또한 탄성 및 유연성에도 문제점이 있었다. 그러나 20°C와 30°C에서 얻은 막은 65°C에서의 막보다  $\text{NO}_3^-$ 이온에 대한 감응도가 우수하였다. 따라서 25°C에서 성형시킨 막을 실험에 이용하였다. 한편 본 연구에서 얻은 막은 0.2mm 정도의 두께에서도 유연성이 좋았기 때문에 BakeliteC 상태<sup>5,7</sup> 막에서의 단점인 균열성의 문제점을 완전히 보완하였다.

**Poly vinyl chloride의 무게효과.** Bakelite-A(1.7g)- $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.45g)-DMP(1.0ml)-THF(25ml)에 PVC의 양을 변화시키면서 막을 성형시켜  $\text{NO}_3^-$ 이온에 대한 감응도를 측정하였다. 즉 PVC의 양을 2.0g, 1.0g, 0.5g, 0.3g을 썼을 때 각각에 대해 nitrate이온에 대한 감응도는 2.0g과 0.3g의 PVC를 사용한 막은 감응도가 좋지 않았으며, 안정한 전위에 이르는 시간도 길었으며 0.5g을 썼을 때의 막이  $\text{NO}_3^-$ 이온에 대한 감응도가 가장 우수한 결과를 얻었다 한편 이들 막에 대해 저항값을 측정할 결과 각

각의 저항은  $5.4 \times 10^5$ ,  $4.6 \times 10^5$ ,  $3.8 \times 10^5$ ,  $3.0 \times 10^5 \Omega/\text{cm}^2$ 으로 PVC양이 감소할수록 저항값이 감소하였다. 이것은 PVC의 무게가 증가할수록 막의 두께가 두꺼워져 일어난 현상이라고 볼 수 있다.

**Plasticizer 효과.** 전극의 안정성 및 이온선택성의 크기를 증가시키고 막의 유연성을 증가시키기 위하여 수용성의 plasticizer를 쓰는 것 보다는 비수용성의 plasticizer를 사용하는 것이 좋다는 보고<sup>8</sup>가 있다.

Bakelite-A(1.7g)-nickel nitrate hexahydrate(0.45g)-PVC(0.5g)-THF(25ml)에 plasticizer의 양에 따라 또는 종류에 따라 성형시킨 막을 만들어  $\text{NO}_3^-$ 이온에 대한 감응성과 막의 형성을 조사하였다. 여기서 사용한 plasticizer는 dimethyl phthalate, tris-2-(ethyl hexyl)-phosphate, bis(3.5.5-trimethyl) phthalate, diphenyl ether 등을 써서 비교 고찰하였다.

Plasticizer로 phenyl ether 및 bis(3.5.5-trimethyl hexyl) phthalate를 사용한 막은 Bakelite-A-nickel nitrate의 complex를 용해시키지 못하고 엉김현상을 나타내었고 따라서 막의 불균일성 때문에 막전극으로 사용할 수 없었다. Tris-(2-ethyl hexyl)-phosphate를 가한 막은 막의 형상에 있어서는 dimethyl phthalate와는 차이가 없었으나 nitrate이온에 대한 감응성이 dimethyl phthalate에 비하여 우수 하지 못하였으므로 본 실험에서는 plasticizer로 dimethyl phthalate를 사용하였다.

한편 DMP와 plasticizer 양에 따라 2.0ml를 넣은 막은 72시간이 경과한 후에 유기용매가 막 표면에 석출되어 120시간을 건조시켰으나 같은 현상을 나타내었을 뿐 아니라 Nernst 기울기에도 못미쳤으며, 따라서 막 전극으로 사용할 수 없었다. 0.5와 1.5ml일때는 2.0ml보다 막의 형상은 우수하였으나 1.0ml를 넣은 막보다  $\text{NO}_3^-$ 이온에 대한 감응성이 다소 부족하여 모든 실험에서 가스체의 양을 1.0ml로 하였다.

이상의 실험에서 최선의 전위 감응을 얻기 위한 최적조건은 Bakelite-A(1.7g)와  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.45g)에 DMP(1.0ml) 및 PVC(0.5g)를

Table 1. Potential response(mV per decade) of each membrane electrodes for various anions and radius of monovalent anions

Anions	Electrodes PF-NH <sub>3</sub> -Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -ethylene-glycol polymer membrane *7	BA-Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -DMP-PVC membrane	*22 Radius (Å)
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	59 (10 <sup>-1</sup> ~10 <sup>-6</sup> M)	60 (1~10 <sup>-5</sup> M)	1.5
Cl <sup>-</sup>	58 (1~10 <sup>-4</sup> M)	49 (1~10 <sup>-4</sup> M)	1.81
Br <sup>-</sup>	58 (1~10 <sup>-4</sup> M)	53 (1~10 <sup>-4</sup> M)	1.95
I <sup>-</sup>	—	56 (1~10 <sup>-4</sup> M)	2.16
ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	56 (1~10 <sup>-4</sup> M)	56 (1~10 <sup>-4</sup> M)	2.5
SO <sub>4</sub> <sup>=</sup>	-0 (10 <sup>-1</sup> ~10 <sup>-5</sup> M)	17 (10 <sup>-1</sup> ~10 <sup>-3</sup> M)	
Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>=</sup>	-0	-0	

\* reference.

써서 THF 25ml 에 용해시켜 25°C 정도에서 PVC 를 성형시키는 방법임을 알았으며 균열을 방지 할 수 있는 유연성을 가진 막전극을 얻었다.

#### 막의 전기화학적 성질

Bakelite · A-Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-DMP-PVC 막에 대해 pH 효과, 음이온 효과, 막의 저항, 전기화학적 안정성 및 이온선택성등에 관해 실험적으로 얻고 이 막과 이미 보고된 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 이온 선택성 막과 비교 고찰하였다. 이것을 종합한 결과는 Table 1, Table 2 및 Table 3 과 같다.

**pH 의 영향.** H<sup>+</sup> 이온에 감응하는지를 살펴기 위하여 분석용 nitric acid(10<sup>-1</sup>과 10<sup>-2</sup>M)에 0.1 M NaOH 용액을 연속적으로 소량씩 적하하면서 pH 변화에 따른 전위차를 측정하였다. 이 방법은 보통 많이 사용되는 방법이며<sup>8,9,10</sup>, 본 연구에서 개발한 BA-Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-DMP-PVC 막에 대해 얻은 결과는 Fig. 1 과 같다. 이 결과에 대해 살펴보면 pH 3~9 영역에서는 potential 변화가 거의 없었으며, pH 1~3 에서는 nitrate 의 activity 가 일정한 값을 유지할 때까지의 potential 이 증가하였으며, pH 9 이상에서는 NaOH 의 농도증가로 급격한 potential 감소현상을 나타내었다. 이와같은 현상은 다음과 같이 설명할 수 있다.

즉 nitric acid 0.1M 용액에서 potential 값이

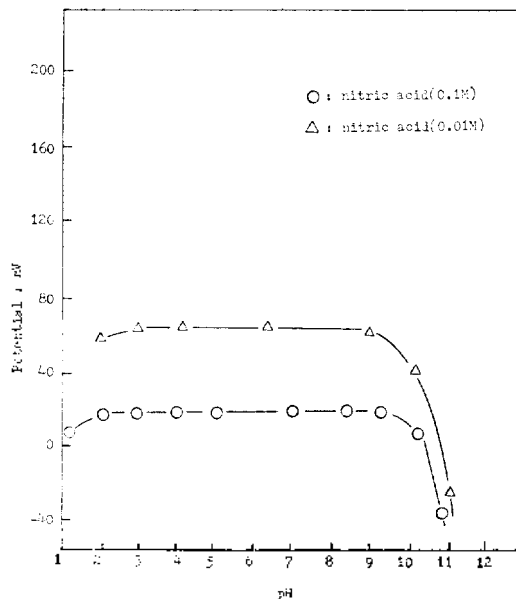


Fig. 1. Potential response of the BA-Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-DMP-PVC membrane electrode at pH values(The reference solution is each concentration of nitric acid).

이론상으로 pH 변화에 따라 일정한 전위를 나타내어야 하나 Fig. 1에서 보는바와 같이 potential 값이 약 14mV 로 상승한 것은 NaOH 16ml 를 적하 하므로써 부피증가 때문에 nitric acid 의 용액이 5.6×10<sup>-2</sup>M로 희석되어 nitrate 의 activity 변화가 일어나 potential 이 14mV(이론치 : 14.7 mV)만큼 증가하였다. (nitric acid 10<sup>-2</sup>M 용액을 사용한 실험에서는 pH 변화에 따른 potential 값은 pH 3~9 영역에서 일정한 값을 유지하였다) 또한 pH 9 이상에서 potential 감소현상이 일어났는데 이것에 대해 Senkyr<sup>8</sup>등은 CO<sub>2</sub> 흡수에 의한 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 농도의 증가 때문이라고 실험적으로 증명하고 있다. 한편 Bakelite·C 상태의 막은 H<sup>+</sup>에 감응하는 막임을 보고<sup>7</sup> 하고 있다. 이러한 차이의 원인은 Bakelite·C 상태의 막에서는 plasticizer 를 hydrophilic 한 ethylene glycol 을 쓴 대신 본 연구에서는 hydrophobic 한 dimethyl phthalate 를 쓴 원인이 아닌가 사려된다. (Table 3 참조)

한편 pH 가 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 이온 감응도에 영향을 줄 것으로 생각하고 citrate 완충용액의 pH 값을 2.1 및 3.5, 4.4 및 수용액중에서 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 이온 농도에

Table 2. Selectivity coefficients ( $K_{NO_3, X}$ ) for the various nitrate ion selective electrodes

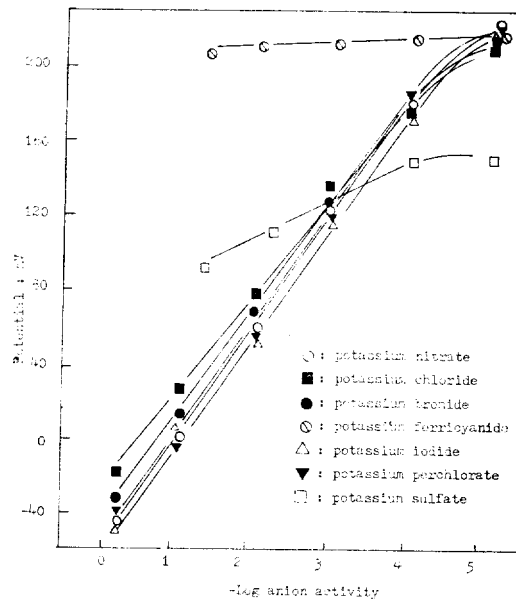
X	X(M)	*9 Orion 92-07 (Liquid membrane)	*4 Orion 92-07 (PVC)	*8 Orion 92-07 (Nitroben- zene-PVC)	*7 PF-NH <sub>3</sub> -Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>-</sup> ethyleneglycol- polymer	BA-Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>-</sup> DMP-PVC membrane
Cl <sup>-</sup>	10 <sup>-1</sup>	—	0.004 (5×10 <sup>-1</sup> M)	—	0.32	0.19
	10 <sup>-2</sup>	0.006	—	0.0046	0.32	0.20
	10 <sup>-3</sup>	0.004	—	0.0059	0.34	0.21
Br <sup>-</sup>	10 <sup>-1</sup>	—	—	—	0.32	0.26
	10 <sup>-2</sup>	0.17	—	0.13	0.34	0.26
	10 <sup>-3</sup>	0.20	—	—	0.32	0.26
I <sup>-</sup>	10 <sup>-1</sup>	—	—	—	—	0.59
	10 <sup>-2</sup>	22.2	—	20.4	—	0.60
	10 <sup>-3</sup>	16.9	16 (5×10 <sup>-3</sup> M)	—	—	0.62
ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	10 <sup>-1</sup>	—	—	—	0.10	0.52
	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>3</sup>	—	1738	0.16	0.55
	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>3</sup>	550	1748	0.25	0.37
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	10 <sup>-1</sup>	—	—	—	—	0.04
	10 <sup>-2</sup>	3×10 <sup>-4</sup>	—	1×10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-2</sup>	0.21
	10 <sup>-3</sup>	6×10 <sup>-5</sup>	0.06	—	0.1	0.67

\* reference.

대하여 전위감응도를 얻었다. 그 결과 pH=2.1, 3.5, 4.4 인 citrate 완충용액중에서는 전위 감응도가 약 27mV 로 좋지 않았으며 수용액 중에서는 좋은 전위감응도(60mV)를 나타내었다.

이상의 결과에서 Bakelite-C 상태 중합체 막은 pH=2.1 의 citrate 완충 용액에서 실험하여야 하는 불편이 있으나 본 연구에서 얻은 막은 다른 시판되고 있는 orion-92-07 막<sup>4,8,9</sup>과 같이 수용액 중에서 실험이 가능한 좋은 막전극임을 알았다.

**음이온에 대한 전위 감응도.** 여러가지 음이온의 농도에 따른 막전위의 전위 감응도를 조사하기 위하여 potassium nitrate, potassium chloride, potassium bromide, potassium iodide, potassium perchlorate 1M 용액과 potassium sulfate, potassium ferricyanide 0.1M 용액을 10<sup>-5</sup>M 까지 연속적으로 묽혀 각각 전위차를 측정하였으며, 음이온에 대한 전위차 감응의 측정은 기준용액을 0.1M potassium nitrate 로, 시료용액(외부 용액)은 각각 10<sup>0</sup>M 에서 10<sup>-5</sup>까지의 동일한 음이온 농도의 용액으로 준비하여 농도차에 대하여 전위를 얻고 이를 activity 로 환산하였다. 그 결과

Fig. 2. The potential response of the BA-Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-DMP-PVC membrane electrode to various anions.

는 Fig. 2 및 Table 1 과 같다.

이 실험 결과를 보면 2가(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) 및 3가(Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-</sup>) 음이온에는 감응하지 않는 전극임을 보

Table 3. Specifications of various nitrate ion selective electrodes

Electrodes	*9	*4	*8	*7	
Specifications	Orion 92-07 (Liquid membrane)	Orion 92-07 (PVC)	Orion 92-07 (Nitrobenzene- PVC)	PF-NH <sub>3</sub> -Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -ethyleneglycol -polymer	BA-Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> - DMP-PVC membrane
Effective NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> Conc. range (M)	10 <sup>-1</sup> ~10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-1</sup> ~2×10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-1</sup> ~10 <sup>-6</sup>	10 <sup>-1</sup> ~10 <sup>-6</sup>	1~10 <sup>-5</sup>
Potential response at 25°C per decade	56.6	57	59	59	60
Resistance Ω/cm <sup>2</sup>	3×10 <sup>7</sup>	—	10 <sup>7</sup>	5.7×10 <sup>11</sup> (3.3×10 <sup>2</sup> after soa- king 12hr in 0.1M KNO <sub>3</sub> at 65°C)	3.8×10 <sup>5</sup> (1.2×10 <sup>5</sup> after soa- king 24hr in 0.1M KNO <sub>3</sub> at 65°C)
Response time in pure NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	5~30mins	a few minutes (after soaking in 0.1M NaNO <sub>3</sub> for 1day)	100secs	5mins	5mins
Operational life time	30days	2~3weeks	6months	—	6months
Effective pH range	2~12	2.5~8	2.5~12	2.1 citrate buffer	3~9 in aqueous
Principal interfe- rence X where K <sub>NO<sub>3</sub>X</sub> >1	I <sup>-</sup> , ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	I <sup>-</sup> , ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	I <sup>-</sup> , ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	I <sup>-</sup>	—

\* reference.

여 주고 있다. 한편 1가 음이온에 대해서 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 음이온은 감응하는 기울기가 Nernst 기울기에 가까우며 그 감응농도(activity) 범위는 10<sup>-4</sup>M 까지 따르고 있다. 그러나 다른 음이온 즉 Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, 및 ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> 이온 등의 Nernst 기울기는 Nernst 기울기에 못미치는 49 및 53mV 및 56mV 를 나타내고 있다.

이러한 원인은 음이온의 크기에 큰 영향을 받는다고 보고<sup>7,11</sup> 하고 있다. 이것은 전위차 형성에 있어서 하전된 음이온의 크기는 막 표면의 하전된 sites, 즉 Bakelite A-Ni(II) 착물(ion carrier)과 상호작용하는데 중요한 역할을 한다. 이와같이 막과 용액사이의 이온교환 평형은 막의 이온과 용액중의 이온 크기가 작을수록 전위 감응에 크게 영향을 줄것이라 예상되는 것으로 사려된다.

본 실험결과에서는 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 이온 이외 Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup> 및 ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> 이온의 크기 순서대로 Nernst 기울기 값 사이의 상관관계는 없지만, 즉 감소하지 않고 오히려 증가하고 있지만(Table 1) 이것에 대해서는 확실히 알수 없으며 이온크기 이외에도 많은 요소가 작용한 것으로 생각된다. 다만 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 이온에 비해 큰 이온크기를 가지고 있기 때문에

Nernst 기울기에 못미치는 값이 얻어진 것으로 사려된다.

**선택 계수.** Nitrate ion에 방해이온이 존재할 때 nitrate의 방해이온의 농도의 크기에 따라 nitrate의 전위차 크기에 영향을 주는 정도를 선택계수에 의해 정하며, 이 값이 작을수록 분석 화학에의 응용에 좋은 막으로 사용될 수 있다. 선택 계수(K<sub>NO<sub>3</sub>-X</sub>; X=Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)의 값은 Srinivasan과 Rechnitz<sup>9</sup>의 방법을 이용하여 얻었다. 즉 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 이온과 X<sup>-</sup> 이온이 공존할 때 전위차는 다음과 같이 (1)식으로 나타내며

$$\Delta E = \Delta E_0 - 2.303 \frac{RT}{F} \log(a_{NO_3^-} + K_{NO_3^-X^-} (a_X)^{1/n}) \quad (1)$$

(n: 방해이온의 하전수)

(1)식에서  $\Delta E = (E_{NO_3^-} - E_{X^-}) = 0$  일때 다음 (2)식이 얻어진다.

$$(K_{NO_3^-X^-}) = \frac{a_{NO_3^-}}{a_X} \quad (2)$$

여기서  $E_{NO_3^-} = E_{X^-}$  일때 각각  $a_{NO_3^-}$  와  $a_X$  를 알면  $K_{NO_3^-X^-}$  를 얻을 수 있다.

본 실험에서는 방해이온의 농도를 10<sup>-1</sup>, 10<sup>-2</sup>,

$10^{-3}M$  용액으로 각각 고정시키고, 여기에 nitrate의 농도를 변화시키면서 전위차를 얻어 선택계수 값을 얻었다. (Table 2)

일반적으로 선택계수가 1보다 작을때 이온 선택성이 좋다고 하며 1보다 크면 방해이온으로 규정한다<sup>8</sup>. Table 2에서 선택계수 값이 대체적으로 1보다 작으므로  $NO_3^-$  이온 선택전극이라고 볼수 있다. Table 2에서 Orion92-07의 액체막<sup>9</sup>과 이것을 개량한 Orion92-07-PVC 막<sup>4</sup> 등을 살펴보면 방해 이온 순서는  $SO_4^{2-} < Cl^- < Br^- < I^- < ClO_4^-$ 의 순으로 되어 있으며 본 연구에서도 거의 이와같은 순서로 되어 있으나 그 크기폭은 작게 나타나 있다. 이러한 크기는 이온 크기가 이온 선택성에도 크게 영향을 미치고 있음을 보여주고 있다.

Orion 92-07 막등 연구보고된 막들을 살펴보면 (Table 3) 아직도 이상의 5종의 음이온 중  $I^-$ 와  $ClO_4^-$  이온이 방해이온으로 작용하고 있는 문제점을 보완 못하고 있는 실정이다. 그러나 본 연구에서는 이상의 5종의 음이온에 대해 방해이온으로 작용하는 크기를 어느 정도 감소시킨 좋은 막임을 보여주고 있다. 따라서 아직도 더 나은 이온선택성 전극의 개발이 필요하나 본 연구에서 이 문제에 대해 많은 향상을 보여 주었다는데 큰 의의가 있다.

**막의 안정성.** 막의 장단점은 막의 안정성의 조사로부터 논할 수 있다. 본 실험에서는  $NO_3^-$  이온에 대하여 감응하는데 걸리는 시간, 막의 저항특성 및 막전위의 life time(재현성)등으로 막의 안정성에 대한 장단점을 알아보고 또한 시판되는  $NO_3^-$  이온 선택성 전극인 Orion 92-07 액체막<sup>9</sup> 및 개량된 막<sup>4,8</sup>들과 그리고 Bakelite-C 상태의 막<sup>7</sup>과 비교 고찰하였다. 그 결과는 Table 3과 같다.

(1) 막의 저항과 감응시간: 막의 저항값이  $NO_3^-$  이온의 감응시간에 영향을 줄 것이라 생각하여 이들 값을 얻어 비교하여 보았다. 막의 저항은 Keithley Model 601 Electrometer로 막의 두께 약 0.2mm 정도의 크기를 측정하였으며 감응시간의 영향은 일정한 전위값이 얻어질 때까지의 시간과 그 후의 전위의 안정성을 조사하였

Table 4. Recovery of nitrate by the nitrate electrode methods

Electrodes Conc.	BA-Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -DMP-PVC membrane	
	Recovery(M)	Percent
KNO <sub>3</sub> 6.40×10 <sup>-4</sup> M	6.12×10 <sup>-4</sup>	95.6
KNO <sub>3</sub> 8.00×10 <sup>-3</sup> M	7.54×10 <sup>-3</sup>	94.3
KNO <sub>3</sub> 3.20×10 <sup>-4</sup> M +KCl 1.02×10 <sup>-3</sup> M	3.07×10 <sup>-4</sup>	95.9
KNO <sub>3</sub> 4.00×10 <sup>-4</sup> M +KCl 1.02×10 <sup>-3</sup> M	3.85×10 <sup>-3</sup> M	95.5

다.

Bakelite-C 상태의 막<sup>7</sup>은 저항이 약  $10^{11}\Omega/cm^2$ 로 그대로 사용하면 막으로서 기능을 발휘하지 못하고 다만 65°C 0.1M KNO<sub>3</sub> 용액에서 12시간을 soaking 한 후에야 비로소 저항값이 약  $10^2\Omega/cm^2$ 로 떨어져  $NO_3^-$  이온에 감응하는 막으로서의 기능을 발휘하였다.

그러나 본 연구에서 개발한 Bakelite-A-Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-DMP-PVC 막은 soaking 전후 저항이 약  $10^5\Omega/cm^2$  정도로 비슷하였으며 soaking 없이도  $NO_3^-$  이온에 감응함을 얻었다. 이러한 결과는 Bakelite-C-Ni 착물 상태의 막보다는 본 연구에서 PVC를 지지체로한 Bakelite-A-Ni 착물막이 막전극 개발에 중요한 역할을 하였다고 볼수 있다. 이러한 원인은 아마도 Bakelite-C 상태의 ion carrier site는 Bakelite-C와 Ni 착물인 막자체가 고정된 위치에서 전도 메카니즘이 이루어지고 있으며 PVC를 지지체로 한 막은 Bakelite-A와 Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 착물이 DMP에 용해되어 자유롭게 움직일 수 있으므로 ion carrier site 역할을 크게 할 수 있기 때문이라고 사려된다.

한편 평형전위에 도달하는 감응시간에 대해 살펴보면 역시 저항이 약간 큰 Orion 92-07 액체막<sup>9</sup>에서 시간이 더 소요됨을 알수 있으며 Orion 92-07 PVC 막<sup>4</sup>에서는 1일간 soaking을 하여주어야 하는 불편이 있다. 그러나 본 연구에서 얻은 막은 농도가 큰 쪽에서 1분, 작은 쪽에서 약 5분 정도로 비교적 짧은 시간에 평형전위에 도달할 수 있음을 알았다. 이와같이  $NO_3^-$  이온 농도가  $10^0M$ 에서  $10^{-5}M$ 로 감소함에 따라 감응시

간이 길어지는 원인은 막 표면 및 이종층 근방에서 흡착에 의한 전위감응도를 지하시키는 것으로 사려된다. 이것에 대해 Buffle<sup>12</sup>은 감응시간이 millisec 인 경우 감응시간이 확산에 의해서만 형성되며 감응시간이 분당이상이면 확산에 의한 것외에 막에서의 난용성 물질의 용해현상, 재결정과정, 확산에 의한 흡착, 전하 이동 착물현상 기타 수산화물 생성등에 의해 확산층이 안정화되는 때 시간이 걸리기 때문이라고 언급하고 있다.

그리고 막전위의 안정성을 조사한 결과 평형전위에 도달한 후 막전위는 10 시간 이상 일정한 전위를 보이고 있었으며, 그 오차범위는  $\pm 0.7$  mV 정도이었다. 따라서 막 전위는 상당히 안정한 편이었다.

(2) 막전위의 재현성 : 막전극을 얼마나 오래 사용할 수 있는지를 조사하기 위하여 1 주일 또는 1 개월 마다  $\text{NO}_3^-$  이온에 대해 전위를 측정하여 표준전위극선과 비교하여 보았다. 그 결과 수 mV 의 변화가 있었으나 주로 농도가 작은 영역에서 크게 변화가 있었으며, 따라서 농도가 작은 영역에서 오차범위내의 전위변화가 있을때를 기준으로 하여 재현성의 시기<sup>13</sup>를 얻었다.

Orion 92-07 막은 재현성 기간이 수 주일에서 6 개월 정도이며, Bakelite-C 상태의 막은 1 주일정도 (Table 3)로 짧으며, 막의 유연성 부족으로 1 회 전위 측정후 균열이 생겨 막으로 더 이상 사용할 수 없는 경우도 있었다. 그러나 본 연구에서 얻은 막은 유연성이 좋은 막으로 깨어지는 일이 없어 사용후 증류수로 세척하여 건조후 보관하면 6 개월 이상까지도 사용할 수 있었다.

#### 분석화학에의 응용

**전위차 적정법.** Bakelite-A-Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-DMP-PVC 막전극은 chloride ion 을 silver sulfate 로 적정하는데 있어서 end-point 를 결정하기 위한 지시전극으로 사용할 수 있다. 이들의 각 적정에서 급격하고 재현성 있는 전위변화가 관측된다.

Bakelite-A-Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-DMP-PVC 막을 기준전극으로 하고 0.1010M KCl 40.00ml 로 0.1004M Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 표준용액으로 적정한 적정곡선을 얻은

결과 종말점에서 급격한 전위변화는 약 70mV 이고, Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 부피는 종말점에서 19.40ml, 19.51ml 및 19.62ml 이었고 Cl<sup>-</sup> 함량의 오차 %는 3.1%이었다.

**NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 정량 분석.** 물속에 용해한 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 농도를 직접 정량하기 위하여 KNO<sub>3</sub> 6.40×10<sup>-4</sup>M 및 8.00×10<sup>-3</sup>M 용액을 직접 평량하여 만들고 그 회수율을 얻었다. 한편 방해 이온의 효과에 의한 회수율을 조사하기 위하여 방해이온으로 Cl<sup>-</sup> 이온을 정하고 이 KCl 농도 1.02×10<sup>-3</sup>M 에 KNO<sub>3</sub> 용액의 농도가 3.20×10<sup>-4</sup>M 및 4.00×10<sup>-3</sup>M 되게 하여 회수율을 얻은 결과는 Table 4 와 같다. 여기서 얻은 회수율은 평균 95.9%로 비교적 좋은 결과를 얻었고 이 평균값은 3 회 실험하여 얻은 값이며 막은 3 개월이 지난 막을 사용하였다.

#### 결 론

1. Bakelite-A-Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> complex 를 ion carrier 로 하고 PVC 를 지지체로 하는 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 이온선택성의 새로운 막(Bakelite-A-Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Dimethyl-phthalate-PVC)을 만들었다.
2. 이 막에 대해 전기화학적 성질을 고찰하였던바
  - (a) 수소이온 농도에 대하여 pH3~9 영역에서 감응하지 않았고, 2,3 가 음이온에 감응하지 않았으나 1 가 음이온 등에 대하여 선택적 감응도를 나타내었다.
  - (b) 방해이온에 대한 선택계수의 크기는 SO<sub>4</sub><sup>-</sup> < Cl<sup>-</sup> < Br<sup>-</sup> < I<sup>-</sup> < ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> 의 순으로 나타났으며, I<sup>-</sup> 와 ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> 이온의 방해이온 효과를 상당히 감소시킨 막임을 알았다.
  - (c) 감응시간은 분 단위 정도로 짧으며 곧바로 평형전위에 도달하여 수 시간이 지나도 안정성을 유지하였다. 또한 막의 유연성으로 균열없이 수 개월 이상까지 사용할 수 있는 재현성이 좋은 막임을 알았다.
3. 본 막은 Cl<sup>-</sup> 이온을 정량하기 위한 기준전극으로 사용할 수 있음을 알았고 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 이온을 1~10<sup>-4</sup>M 농도범위에서 직접 정량하는데 이용할 수 있음을 알았다.



이 연구는 1985년도 과학재단의 연구비 지원으로 이루어진 것으로 이에 감사를 드립니다.

### 인 용 문 헌

1. A. Oien and A. R. Selmer-Olsen, *Analyst*, **94**, 888 (1969).
2. D. R. Keeny, B. H. Byrenes, and J. Genson, *J. Analyt.*, **95**, 383 (1970).
3. J. W. Ross, V. S. Patent, **3**, 483, 112 (1969).
4. J. E. W. Davies, G. J. Moody and J. D. R. Thomas, *Analyst*, **97**, 87 (1972).
5. 신두순, 조홍훈, 고대이학논집 **27**, 155 (1986).
6. 신두순, 차근식, 한국폴리머, **10**(7), 714 (1986).
7. T. N. Dobbstein and H. Diehl, *Talanta*, **16**, 1341 (1969).
8. J. Senkyr and K. Kouril, *J. Electroanal. Chem.*, **180**, 383 (1984).
9. K. Srinivasan and G. A. Rechnitz, *Anal. Chem.*, **41**, 1204 (1969).
10. T. L. Hwang and H. S. Cheng, *Anal. Chim. Acta*, **100**, 341 (1979).
11. Toshihiko Imato, Akirori Jyo, and Nokuhiko Ishibashi, *Anal. Chem.*, **52**, 1893 (1980).
12. J. Buffle and N. Parthasarathy, *Anal. Chim. Acta*, **93**, 111 (1970).
13. G. J. Moody, R. B. Oke, and Thomas, J. D. R. *Analyst*, **95**, 910 (1970).