

제 4급 암모늄염을 이용한 과염소산 이온선택성 PVC막 전극

안 형 환 · 김 용 렬 · 강 현 춘 · 이 한 섭 · 이 병 철* · 강 안 수

명지대학교 공과대학 화학공학과

*홍익대학교 과학기술대학 공업화학과

(1993년 7월 26일 접수, 1993년 10월 11일 채택)

Perchlorate Ion-Selective PVC Membrane Electrode Based on the Quaternary Ammonium Salts

Hyung-Hwan An, Yong-Uyl Kim, Hyun-Chun Kang,
Han-Seob Lee, Byung-Chul Lee,* and An-Soo Kang

Dept. of Chem. Eng., Myong Ji Univ., Seoul 120-728, Korea

*Dept. of Ind. Chem., Hong ik Univ., Chochiwon 339-800, Korea

(Received July 26, 1993, Accepted October 11, 1993)

요 약 : 감응물질로 제4급 암모늄염을 사용하여 PVC를 지지체로 과염소산이온의 농도 10^{-6} M까지 측정가능한 이온 선택성 전극을 제작하였다. 감응물질의 화학적 구조와 함량, 가소제의 종류 및 막 두께에 따른 선형응답 범위와 Nernst의 기울기 등 전극특성을 검토하여, 최적 막조성을 구한 다음 측정가능 pH범위와 여러 방해이온에 대한 선택계수를 비교 검토하였다.

과염소산 이온선택성 전극에서 감응물질의 화학적 구조 즉, 알킬기의 탄소고리수가 증가할수록 선형응답 범위 등 전극 특성은 Aliquat 336P, TOAP, TDAP 및 TDDAP의 순서로 좋아졌다. 가소제는 DBP가 가장 좋았고, 감응물질의 양은 최적 함량 이상에서 적을수록 좋았다. 최적 막 조성은 TDDAP 9.09, PVC 30.3 및 DBP 60.61wt% 이었고, 막두께 0.45mm이었다. 이 조건에서 선형응답 범위 $10^{-1} \sim 1.2 \times 10^{-6}$ M, 검출한계 5.1×10^{-7} M 및 Nernst기울기 57mV/pClO₄이었다. 막전위는 pH 4~11 범위에서 pH의 영향을 받지 않았으며, 선택계수 서열은 다음과 같았다.

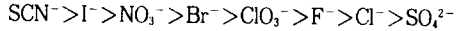
$SCN^{-} > I^{-} > NO_3^{-} > Br^{-} > ClO_3^{-} > F^{-} > Cl^{-} > SO_4^{2-}$

Abstract: Perchlorate ion-selective PVC membrane electrode responsive to 10^{-6} M was developed by incorporating the ion-pair complex of perchlorate with the quaternary ammonium salts as a active material. The effect of chemical structure, the content of active material, the kinds of plasticizers, and the membrane thickness on the electrode characteristics such as the linear response range and Nernstian slope of the electrode were studied. With the results, the useful pH range and the selectivity coefficients to various interfering anions were compared and investigated.

It was obtained that the effect of the chemical structure of an active material on the electrode characteristics was improved with increasing the alkyl chain length of the quaternary ammonium salts in the ascending order of Aliquat 336P, TOAP, TDAP, and TDDAP. The electrode characteristics was improved with the decrease of the active material content below the optimum membrane composition, and DBP was the best as a plasticizer.

The optimum membrane composition was 9.09wt% of TDDAP, 30.3wt% of PVC, and 60.6wt% of plasticizer(DBP).

And the optimum membrane thickness was 0.45mm at this composition. Under the above condition, the linear response range was $10^{-1} \sim 1.2 \times 10^{-6} M$, and the detection limit was $5.1 \times 10^{-7} M$ with the Nernstian slope of 57mV/decade of activity of perchlorate ion. The electrode potential was stable within the pH range from 4 to 11. The selectivity coefficient was as shown below :



1. 서 론

고체 로켓 추진제의 산화제, slurry blasting agent 및 동물사료의 식품 첨가제로 사용되고 있는 과염소산염은 발화나 폭발성이 큰 강산화제로, 과염소산염의 정확한 순도의 분석이 요구되고 있으나 여러 공존 음이온의 존재하에서 과염소산이온 농도의 측정은 기존의 간접방법으로는 어려운 점이 많다.

과염소산이온 농도(활동도)의 측정방법은 일반적으로 중량분석법, 전기전도도법, 전류측정법(amperometric method) 및 전위차 측정법 등 직접, 간접의 여러 방법[1]이 있으나, 할로겐화물이나 환원성 물질 등 방해이온의 존재하에서는 복잡한 전처리 과정과 장시간 소요되는 등 문제점이 많다[2]. 따라서 과염소산이온의 농도를 직접 측정할 수 있는 편리한 측정방법의 하나인 이온선택성 PVC막 전극이 필요하며 이에 대한 많은 연구가 진행되고 있다[3].

PVC막 전극은 액막전극에서 감응물질이 용출되는 단점을 보완한 형태로서 주로 긴 탄소사슬을 갖는 제4급 암모늄염을 감응물질로 사용하여 Gao 등이 무기이온[4]과 유기이온[5]의 선택계수 서열과 사용가능 pH범위에 대하여 연구하였고, 탄소사슬수가 길어짐에 따라 선행응답 범위가 커지고, 선택계수가 작아져서 TOHA가 가장 우수한 감응물질로 발표하였으나 감응물질의 화학적 구조에 대한 전극 특성만을 부분적으로 보고하였다. Ciavatta 등[6]은 4급 암모늄염인 methyl(tridecyl)ammonium perchlorate를 감응물질로 연구하였으나 분석화학의 적정용 전극으로 선택계수 서열 및 한계측정농도 등은 알 수 없었다. Moody 등[7]은 에테르 계통을 감응물질로 사용하여 Nernst 기울기와 pH범위에 대하여 보고하였으나 역시 감응물질의 영향만을 고려하였다.

난용성 고체염을 감응물질로 이용한 Sharp 등의 연구는 p-diamine류[8]와 azaviolence류[9]로 나눌 수 있으나 선행 응답범위와 재현성에서 문제점이 있었다. 기타 음이온 교환수지를 여러 평운체를 변화하여 Nernst기울기와 한계측정농도를 조사한 Imato의

연구[10], 옷칠에 TOMA를 분산시켜 연구한 Hiroy의 연구[11]가 있다. 피복막전극에 관한 연구로는 Aliquat 336S를 감응물질로 백금선에 PVC와 감응물질을 피복한 James 등[12]의 연구와 구리선에 에폭시 수지를 피복한 Suzuki 등[13]의 연구 등이 있으나 지금까지 감응물질, 가소제, 함량 및 막 두께 등을 종합적으로 연구, 검토한 연구는 없었다.

본 연구에서는 감응물질로 제4급 암모늄염과 과염소산의 복합체를 PVC에 분산시켜 감응물질의 종류, 가소제의 종류, 감응물질의 함량 및 막 두께에 따른 선행 응답범위, Nernst기울기, 측정가능 pH범위, 전극의 안정성 및 여러 방해이온에 대한 선택계수 등을 종합적으로 비교 검토하여 우수한 과염소산 이온선택성 전극을 제조하고자 하였다. 그밖에 본 실험범위 내에서 최적 감응물질, 최적 감응물질의 함량 및 최적 막 두께 등 제조 특성을 밝혀내고자 하였다.

2. 실험재료 장치 및 방법

2. 1. 실험재료

2. 1. 1. 시약

감응물질로 음이온교환체인 제4급 암모늄염 tricaprylylmethylammonium chloride(Aliquat 336), tetradodecylammonium perchlorate(TDDAP), tetraoctylammonium bromide(TOA), tetradecylammonium bromide(TDA)를 사용하였고, 고분자막 지지체로서 PVC(polyvinyl chloride n=1100, Junsei)를, 가소제는 dioctylphthalate(DOP)와 dibutylphthalate(DBP) 및 diethylphthalate(DEP)를 사용하였다. PVC의 blending에 사용된 용매는 tetrahydrofuran(THF)이었고, 음이온 교환체의 치환에 사용된 용매는 1-decanol이었다. 시약은 모두 특급시제품을 정제하여 사용하였고 표준용액으로 순도 99.9% 이상의 NaClO₄를 사용하였다.

중류수는 불순 이온과 pH가 실험변수에 미치는 영향을 고려하여 초순수를 사용하였다. 과염소산이온 표준용액은 진공여과기에서 건조한 NaClO₄를 정확히

칭량하여 0.1M NaClO₄로 제조한 후 10⁻⁶M까지 증류수로 희석하였고, pH 조절은 초산, 인산 및 각각 표준 완충용액으로 0.1M NaClO₄ 수용액을 조제한 다음 완충용액으로 10⁻⁶M까지 희석하여 시료를 조제하였다.

2. 1. 2. 제 4급 암모늄염-과염소산이온의 이온교환체 제조

음이온 교환체의 시제품이 염화물과 브롬염이므로 과염소산 이온선택성 전극을 제조하기 위해서는 과염소산이온으로 치환하여야 한다. Aliquat 336P의 경우 Aliquat 336 0.30g을 50ml의 1-decanol에 용해시킨후 0.1M NaClO₄용액 50ml를 250ml 비이커에 넣고 1시간 정도 자석교반기로 교반한다. 이 용액을 30분간 뷰렛을 이용하여 정치시켜 유기상의 1-decanol 용액(치환된 물질)과 밑부분의 수용액상으로 층분리를 한 다음 수용액상을 버린다. 이와 같은 방법을 7~8회 반복하여 과염소산이온을 치환시켰다.

이온교환체에 남아 있는 염소이온을 제거하기 위하여 초순수 증류수로 3, 4회 씻어낸 다음 4500rpm에서 원심분리기로 물과 남아 있는 염소이온을 제거하였다. 위의 조작을 7, 8회 반복한 다음 남아 있는 수분을 제거하기 위하여 25℃의 진공건조기에서 24시간 건조하여 Aliquat 336-Perchlorate(P) 회합체를 얻었다. 이외에 TOA, TDA, 그리고 TDDA의 치환은 0.1M NaClO₄를 사용하여 같은 방법으로 치환하였다.

이상과 같은 방법으로 얻어진 과염소산 이온치환체의 명명은 끝에 P자를 붙여 치환전의 물질과 구분하였다. 즉, Aliquat 336은 Aliquat 336P, TOA는 TOAP, TDA는 TDAP 및 TDDA는 TDDAP로 명명하였다.

2. 1. 3. 과염소산 이온선택성 PVC막의 제조

막의 조성과 두께에 따라 THF 20ml를 비이커에 넣고 서서히 교반하면서 PVC입자 1.0g을 조금씩 넣어 완전히 용해시킨 후 가소제의 양에 따라서 과염소산 이온치환체 0.06~1.0g을 순서대로 넣고 30~40분간 교반하여 거의 투명한 색을 띠는 용액을 얻었다. 이 용액을 유리판 위의 유리링(내경 30mm, 높이 30mm)에 막의 두께를 고려하여 부은 다음 여과지를 알맞은 크기로 잘라 5겹 정도 덮은 후 유리판으로 눌러놓은 뒤 2, 3일간 서서히 실온에서 건조시켜 막을 제조하였다. 이 막을 유리 ring에서 조심스럽게 떼어낸 다음 캘리퍼를 이용해 열십자 방향으로 막의 두께

를 측정하여 평균 막 두께를 얻었다.

2. 1. 4. 과염소산 이온선택성 전극의 제조

전극통은 제조한 PVC막을 적당한 크기로 잘라 Fig. 1과 같은 PVC관(길이 130mm, 내경 7mm 및 두께 3.5mm)의 끝부분에 접착제(15% PVC-THF 용액)로 고정시킨 다음 어느 정도 건조시킨 후 이 PVC막의 가장자리를 다시 PVC관에 접착하여 용액이 새지 않도록 하였다. 이것을 1, 2일 정도 실온에서 건조한 후 0.1M NaClO₄ 용액에 2일 이상 담가 둔다. 위의 PVC전극통에 내부 수용액을 채운 다음 Fig. 1과 같이 본 실험에서 제조한 은-염화은 전극을 삽입 고정시켜 과염소산 이온선택성 전극을 제조하였다.

2. 2. 실험장치

시료용액의 활동도와 전위차의 관계를 측정하기 위한 반전지의 구성은 갈바노 반전지와 외부 표준전극으로 구성되며 갈바노 반전지는 이온선택성 막을 경계로한 내부수용액(internal solution)과 시료용액(sample solution) 및 Ag/AgCl전극의 금속과 금속의 solid contact 사이에서 발생하는 총괄 화학 포텐

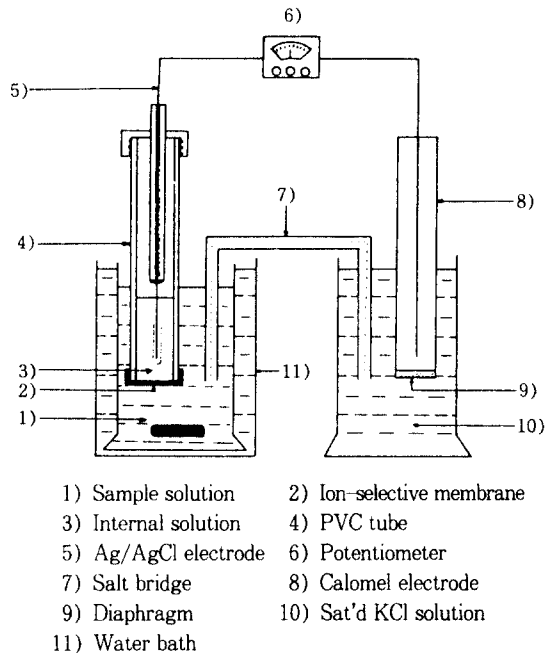
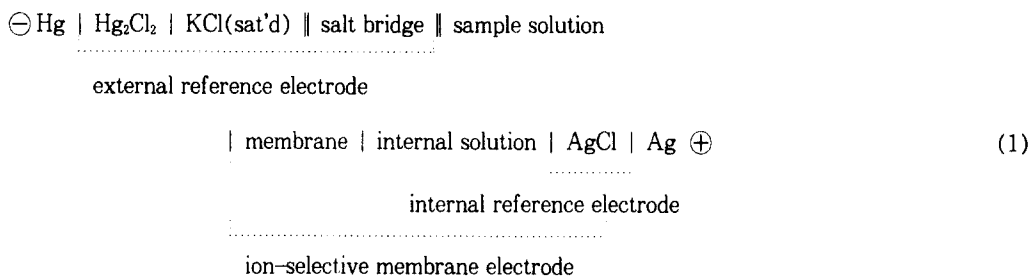


Fig. 1. Schematic diagram of membrane electrode measuring circuit and cell assembly.



결과 내부 표준 전극전위의 함으로 나타낼 수 있다. 이온선택성 전극의 구성은 식(1)과 같다.

기준전극(reference electrode)은 Saturated Calomel Electrode(S. C. E.)를 사용하였다. 전위차는 전위차계(Kikushi Co., DME 1400)를 이용 내부전극인 Ag/AgCl전극에 양극, calomel전극에 음극을 연결하였고 recorder를 연결하여 측정하였다.

2. 3. 실험방법

2. 3. 1. 전극전위의 측정

제작한 과염소산 이온선택성 전극을 측정하기 전한 시간 정도 0.1M NaClO₄ 용액에 담가 두었다가 측정 직전에 약 20분 정도 증류수에 담근 다음 남아 있는 용액을 닦아낸 후 25±0.1°C에서 과염소산이온 표준용액(10⁻¹~10⁻⁶M NaClO₄수용액)에 담가 낮은 농도부터 교반하면서 전위차를 측정하였다. 전극전위를 측정시 표준용액 50ml에 액간전위(liquid junction potential)를 일정하게 유지하기 위하여 시료용액의 농도에 따라 이온강도 조절제(ionic strength adjustor)로 2M (NH₄)₂SO₄용액을 0.4~0.6ml 첨가한 다음 전위차를 측정하였고, 표준용액을 바꾸어 측정할 때에는 증류수로 3, 4회 씻어내었다.

2. 3. 2. 선택계수의 측정

선택계수 측정은 측정하기에 간편한 분리용액법과 이온상호간 작용을 고려한 혼합용액법(고정방해 이온농도법)이 있으며 본 연구에서는 비교적 정확한 방법이라 할 수 있는 혼합용액법을 이용하였다. 0.01M의 방해이온 용액을 조제한 다음 이 용액으로 주이온 i의 농도를 이온강도 조절제를 첨가하여 10⁻¹~10⁻⁷M까지 조제한 후 전극전위를 측정하여 식(2)에 의하여 계산하였다[3, 14].

$$K_{i,j} = a_i/a_j \quad (2)$$

여기서 a_i는 주이온(과염소산이온) i의 활동도계수이

고 a_j는 방해이온 j의 활동도계수이다. a_i는 Fig. 7의 보정된 Nernst식의 직선부분과 방해이온 j의 전위구배가 없는 수평선 즉, 점선의 연장선과 만나는 교점의 x축에서 a_i를 찾아내었다. 이 때 방해이온의 활동도 a_j는 Debye-Hückel식에 의하여 계산하였다[2, 3].

3. 실험결과 및 고찰

3. 1. 제 4급 암모늄염의 화학적 구조의 영향

이온선택성 전극제조에서 가장 중요한 것은 특수한 이온에 선택적으로 반응하는 감응물질의 선택이라 할 수 있다. 일반적으로 과염소산이온에 선택적으로 반응하는 감응물질은 제4급 암모늄염이 가장 우수한 것으로 보고되었다[3, 20]. 감응물질인 제4급 암모늄염의 화학적 구조 즉, 알킬기의 탄소사슬수가 많고 적음에 따라서 감응물질의 하전밀도, 수용액으로의 용출 및 막 내에서의 상용성(mutual solubility)이 변화함으로써 전극의 이온선택성이 좌우된다[4, 15].

Fig. 2는 제4급 암모늄염의 화학적 구조에 따른 전극전위를 나타낸 것으로 선형응답 범위, 한계측정농도 및 Nernst의 기울기 등 전극 특성을 비교할 때 제4급 암모늄염의 탄소사슬수가 증가함에 따라 친유성이 커져서 PVC막에 용해도가 증가하는 순서인 Aliquat 336P < TOAP < TDAP < TDDAP 순서로 우수한 전극 특성을 나타내었다. 이 때 감응물질로 TDDAP를 사용하였을 경우 최적 막 조성은 Fig. 3과 같이 감응물질 9.09wt%, PVC 30.3wt%, 및 가소제 DBP 60.61wt%이었고, 막 두께는 0.45mm이었다. 각각의 최적 막 조성은 고려하지 않고 TDDAP의 조성과 동일하게 하였다. Aliquat 336P의 경우 최적 조성인 3.23wt%일 때 한계측정농도는 8×10⁻⁶M를 나타내 9.09wt%일 때의 1.07×10⁻⁵M보다 조금 개선되나 TDDAP보다는 훨씬 떨어졌으며 이것은 Aliquat 336 등 7가지의 제4급 암모늄염을 이용하여 과염소산 이온선택성 전극에 대하여 연구하여 제4급

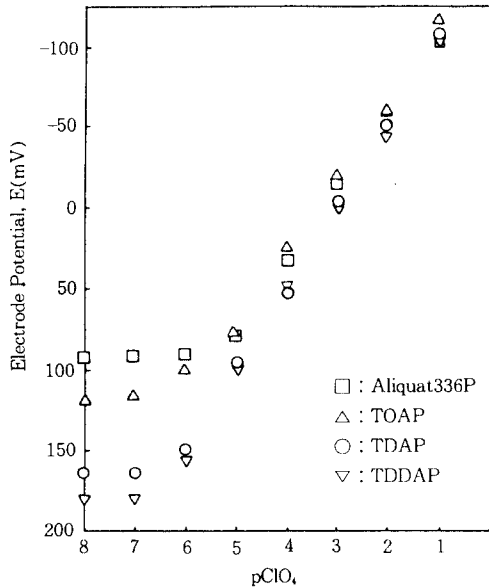


Fig. 2. Effects of the structure of quaternary ammonium salts on perchlorate ion-selective electrode potential : d=0.45mm, and W_s=9.09wt %.

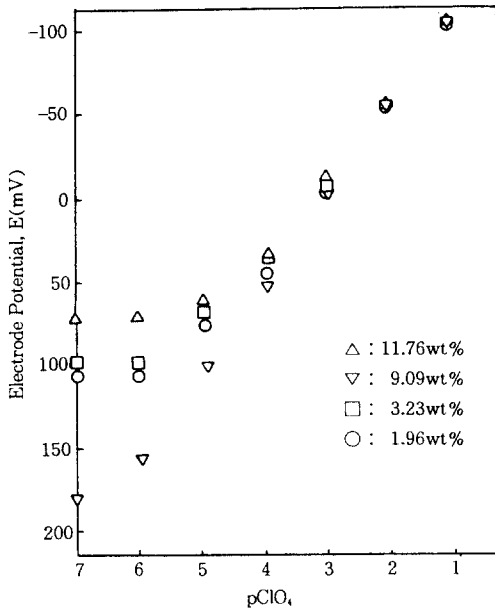


Fig. 3. Effect of the electro-active material contents of TDDAP on perchlorate ion-selective electrode potential : d=0.45mm.

암모늄염의 탄소사슬수가 증가하면 선형응답 범위는 증가하고 한계측정농도와 선택계수를 작게 할 수 있다는 Gao 등[4]의 연구와 일치하였고 탄소사슬수가 길수록 용해도 인자(solubility parameter)가 감소하게 되어 막을 구성하는 PVC와 가소제의 용해도 인자의 합과 비슷해지기 때문이라는 질산이온 전극에 관하여 연구를 한 Nielsen과 Hansen의 결과[16]와도 일치하였다.

응답시간은 선형응답 범위 내에서는 2~10초, 선형응답 범위와 한계측정농도 사이에서는 20초, 한계측정농도 이하에서는 다소 길어져 2분 정도에서 안정한 전위값을 나타내었다.

본 실험과 같이 양이온과 음이온이 각각 하나씩 해리되는 1:1 전해질에서 시료 중 방해이온(interfering ion) j의 존재하에서 전극전위 E는 보정된 Nernst 식[17] 또는 Nicolsky 식[18]으로 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$E = E^{\circ} + s \cdot \log [a_i + \sum_{j=1}^n K_{ij}(a_j)] \quad (3)$$

여기에서 s는 Nernst의 기울기로 25℃에서 59.16mV 이고 $E^{\circ} = E_0 + s \cdot \log a_i'$ 으로 E₀는 기준전위(reference potential)이고 s · log a_i'은 내부표준수용액(본 실험 0.01M NaClO₄+NaCl)에 의한 전위로 일정하다. K_{ij}는 선택계수(potentiometric selectivity coefficient)로 시료용액에서 주이온과 방해이온 사이의 상대적 감응도를 나타낸다. 식(3)에서 주이온 i만 존재하는 경우 a_i=0이므로 K_{ij}항이 0이 되어 Nernst의 식이 된다.

Nernst의 이론식에 의한 기울기는 식(3)과 같이 이론적으로 59.16mV/pClO₄이나 본 실험의 최적 막 조성에서 감응물질로 TDDAP를 사용했을 경우 57mV/pClO₄로 다소 작은 값을 나타내었다. 선형응답 범위 1.2×10⁻⁶M이었고, 한계측정농도 5.1×10⁻⁷M로 Gao 등[5, 6], Civatta 등[7] 및 Moody 등[8]의 연구결과보다 우수한 결과를 얻었다. 그외의 TDAP, TOAP 및 Aliquat 336P를 감응물질로 사용한 전극에서 Nernst 기울기는 각각 52.98, 50.54 및 50.47mV/pClO₄로 TDDAP 전극이 가장 좋았다.

3. 2. 제 4 급 암모늄염 함량의 영향

제4급 암모늄염의 함량이 전극전위에 미치는 영향을 알아보기 위하여 막 두께 0.45mm인 경우 TDDAP의 함량을 1.96에서 11.76wt%로 변화시켜 전극전위

변화를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 TDDAP가 9.09wt%인 경우 선형응답 범위 $0.1 \sim 10^{-6}M$ 로 전극 특성이 가장 좋았다. 일반적으로 PVC막 전극에서 감응물질의 최적 함량은 1~3wt%로, Nielsen과 Hansen[16]은 TOAN의 경우 6~7%, Simon 등은 27%로 발표하는 등 전극에 따라 최적 함량이 다르다[20]. 본 실험에서 최적 함량 이상에서는 Kamo와 Kobatake[19] 및 Feng[20]의 연구결과와 같이 감응물질 함량이 적어질수록 전극 특성이 좋아졌고, 그 이하에서는 최적값에 접근할수록 즉, 함량이 커질수록 좋아졌다[16]. Feng[20]은 Kamo의 연구와 Nielsen의 상반된 연구를 절충하여 일정한 농도범위(최적 함량) 이상에서는 함량이 낮아질수록, 최적 함량 이하에서는 함량이 커질수록 전극 특성이 좋아지거나 일정해진다고 결론지었다. 일반적으로 최적 함량은 감응물질, 매체 및 가소제 등 막의 구성물질에 따라 변하므로 이론적으로 구하기는 어려우며 실험적으로 구하는 방법이 가장 적절하다.

3. 3. 가소제의 영향

가소제로서 DBP, DOP 및 DEP를 사용하여 전극

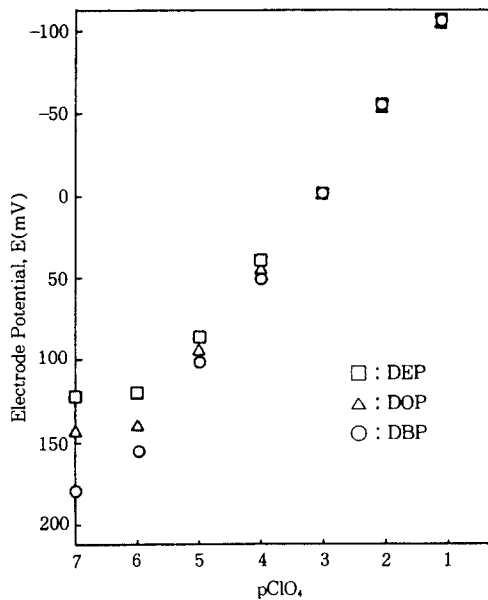


Fig. 4. Effect of the various plasticizer of DBP, DOP and DEP on perchlorate ion-selective electrode potential : $d = 0.45\text{mm}$, and $W_s = 9.09\text{wt}\%$.

전위를 Fig. 4에 나타내었다. 이 때 가소제의 함량은 안 등[21]의 실험결과에서 최적값인 60.61wt%를 이용하였고 감응물질은 9.09wt%, 그외의 조성은 Fig. 2와 동일하게 하였다. Nielsen과 Hansen[16]은 가소제의 영향을 용해도 인자를 이용하여 PVC와 가소제를 포함하는 막의 용해도 인자와 감응물질의 용해도 인자의 값이 비슷한 경우 한계측정농도가 좋아진다고 보고하였다. 본 연구에서 용해도 인자는 DBP, DOP 및 DEP의 경우 각각 9.3, 7.9, 10이고 PVC는 9.6 (cal/cm^3)^{1/2}이었다[22]. TDDAP는 Van Krevelen에 의한 계산 결과[22] 약 18.5로 가소제는 DEP, DOP 및 DBP의 순서로 좋아졌다. 가소제 함량의 영향은 함량이 적으면 막이 경화되어 막 내의 감응물질의 용해도가 적어지고 전하의 이동량이 작아지기 때문에 전극으로 사용할 수 없었다. 또한 최적 함량 이상인 경우 막 내의 감응물질의 용해도는 증가하나 수용액으로 용출이 커지고 막이 파괴되어 사용할 수 없었다[21].

3. 4. 막 두께의 영향

Fig. 5는 최적 막 조성인 TDDAP가 9.09wt%인 경우 막 두께에 대한 전극전위 변화를 나타낸 것으로서 막 두께가 0.45mm인 경우 가장 좋은 결과를 얻었

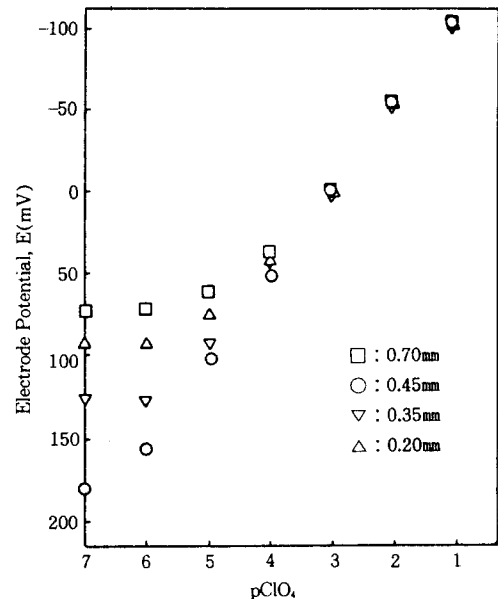


Fig. 5. Effect of the membrane thickness of TDDAP-PVC electrode on perchlorate ion-selective electrode potential : $W_s = 9.09\text{wt}\%$.

다. 일반적으로 막 두께가 얇아질수록 막저항이 감소되어 전극전위가 증가되기 때문에 선행응답 범위 등 전극 특성이 좋아졌다. 그러나 막 두께가 0.2mm와 0.35mm로 최적 막 두께 이하인 경우에는 감응물질의 용출이 커지기 때문에 전극 특성이 더욱 나빠졌다. 이러한 현상은 감응물질로 TDDAP를 사용한 질산과 티오시안산 이온선택성 전극에도 같은 경향을 나타내었으나 막 두께에 대한 논문이 없어서 비교할 수 없었다. PVC를 이용한 고분자막의 막 두께에 대한 영향을 피복막 전극(coated wire electrode)과 비교하면 피복막 전극의 경우에 막 두께는 전극전위에 큰 영향을 미치게 되어 민감하게 전극전위가 변하지만 본 실험과 같은 PVC막인 경우 민감하지 않았다.

3. 5. pH의 영향

Fig. 6은 과염소산 표준용액농도 $10^{-1} \sim 10^{-5}M$ 에서 pH의 변화에 따른 TDDAP전극 전위를 나타낸 것으로 사용범위 pH 4~11로 Gao 등[4]의 pH 4~12와 Moody 등[7]의 pH 1.5~12.5보다는 좋지 않았으나 옷칠막 전극[16]의 pH 5~7보다는 좋은 결과를 나타내었다. 이 때 pH의 조절에는 인산, 초산 및 표준

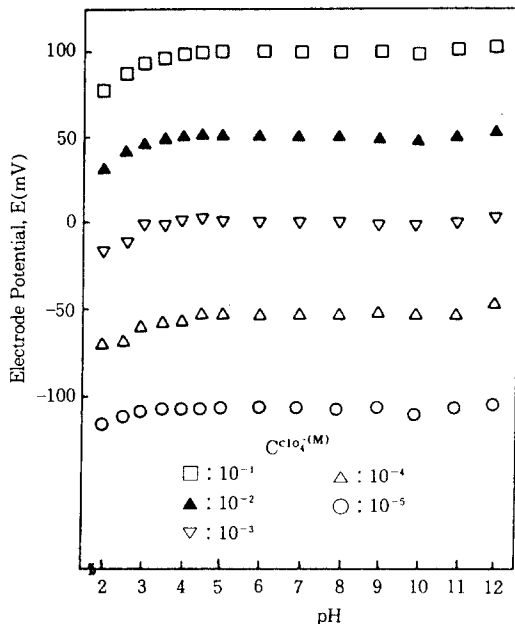


Fig. 6. Effect of pH on the electrode potential of TDDAP-PVC perchlorate ion-selective electrode : d=0.45mm, and $W_s=9.09wt\%$.

원충용액을 사용하였고 이들 인산과 초산 이온은 3.6절에 언급한 바와 같이 선택계수가 매우 작기 때문에 방해이온으로 작용하지 않는다[3, 5]. Aliquat 336P의 경우 측정가능한 pH범위는 4.15~10으로 TDDAP 전극보다는 사용범위가 좁았다. 이와 같이 pH가 전극전위 응답 특성에 미치는 영향은 OH^- 이온이나 H^+ 이온이 방해이온으로 작용하기 때문이고 TDDAP전극이 Aliquat 336P전극보다 OH^- 나 H^+ 이온에 대한 선택성이 우수하였다.

3. 6. 방해이온의 영향

과염소산 이온과 각각의 방해이온(I^- , NO_3^- , Br^- , F^- , Cl^- , OAc^- , SO_4^{2-})의 존재하에서 전극 특성을 조사하기 위하여 방해이온의 농도를 $10^{-2}M$ 로 일정하게 유지하면서 표준용액의 농도를 $10^{-1} \sim 10^{-5}M$ 로 변화시켜 전극전위를 Fig. 7에 나타내었다. 이때 선택계수 측정은 혼합용액법을 이용하였으며 얻어진 선택계수를 다른 연구자들이 측정한 선택계수와 비교하여 이를 Table 1에 나타내었다. 본 실험의 선택계수 서열은 여러 연구자들이 과염소산 이온선택성 전극을 중심으로 발표한 선택계수 서열 $MnO_4^- > picrate^- > IO_4^- > ClO_4^- > BF_4^- > salicylate^- > SCN^- > I^- > NO_3^- > Br^-$,

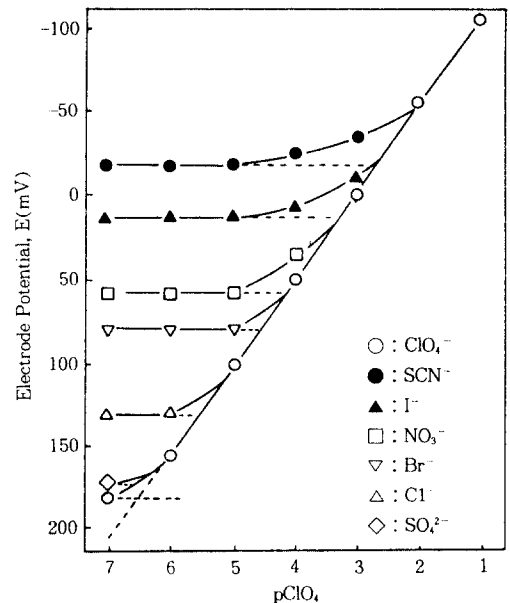


Fig. 7. Potential response of TDDAP-PVC electrode in the mixed perchlorate-interference ion solution : d=0.45mm, and $W_s=9.09wt\%$.

Table 1. Selectivity Coefficients $K_{ClO_4, i}$ for PVC-Perchlorate Ion-Selective Electrode by Mixed Solution Method

Interferents	$K_{ClO_4, i}$					
	Exp.	Jain[2]	Hassan[23]	Wilson[24]	Gao[5]	Hiiro[12]
SCN ⁻	2.2×10^{-1}	5.6×10^{-2}	1.8	—	3.6×10^{-2}	—
I ⁻	5.84×10^{-2}	1.7×10^{-7}	8.3×10^{-2}	2.8×10^{-3}	1.3×10^{-2}	3.3×10^{-2}
NO ⁻	2.1×10^{-3}	3.5×10^{-3}	1.1×10^{-3}	—	9.8×10^{-4}	8.0×10^{-3}
Br ⁻	2.92×10^{-3}	2.2×10^{-3}	2.7×10^{-3}	—	3.0×10^{-4}	2.1×10^{-3}
ClO ⁻	1.06×10^{-3}	1.4×10^{-2}	4.3×10^{-3}	—	1.8×10^{-3}	5.1×10^{-3}
F ⁻	6.39×10^{-4}	1.4×10^{-2}	4.1×10^{-3}	—	7.8×10^{-5}	2.3×10^{-4}
Cl ⁻	3.13×10^{-4}	7.1×10^{-4}	7.2×10^{-4}	2.4×10^{-4}	6.2×10^{-5}	2.4×10^{-4}
SO ⁻	2.3×10^{-3}	3.5×10^{-3}	--	3.4×10^{-5}	8.0×10^{-6}	—

CN⁻>H₂PO₄⁻, NO₂⁻, ClO₃⁻, F⁻, Cl⁻, Ac⁻>SO₄²⁻과 일치하였다. 이 결과는 SO₄²⁻ 이온을 제외하면 Gao 등[5]의 PVC막 전극의 선택계수 서열과 비슷하였으나 Hiiro 등[11]의 연구보다는 좋은 결과를 나타내었다.

본 실험의 TDDAP-PVC막 전극을 이용하여 측정된 선택계수 서열은 SCN⁻>I⁻>NO₃⁻>Br⁻>ClO₃⁻>F⁻>Cl⁻>SO₄²⁻이었으며 수화에너지가 작을수록 선택계수가 커졌고 Table 1의 여러 연구자의 선택계수와 비교할 때 적절한 값으로 판명되었다[21].

3. 7. 전극전위의 안정성

장시간 사용에 따른 전극전위의 안정성을 알아보기 위하여 과염소산 이온선택성 PVC막 전극에서 시료 표준용액의 농도를 1×10^{-3} M로 일정하게 유지하였을 때 전극전위 변화를 나타낸 것이 Fig. 8이다. 본 실험의 과염소산 이온선택성 PVC막 전극에서 선형응답 범위 내에서는 초기응답시간이 2~10초이었으나 선형응답 범위 외에서는 2분 이내에 안정한 전극전위를 보였다. 그러나 시간의 변화에 따른 전극전위는 25시간 이후부터 전극전위가 감소하는 것을 알 수 있었다.

Fig. 9는 과염소산 이온선택성 PVC막 전극에서 감응물질 TDDAP의 최적 조성인 경우 전극전위의 안정성을 나타낸 것으로 그림에서 보는 바와 같이 과염소산이온의 표준용액 농도가 1×10^{-1} M~ 10^{-2} M에서는 약 5개월까지 사용이 가능하였으나 그 이하의 낮은 농도범위에서는 농도가 떨어질수록 약 3개월부터 전위가 떨어지기 시작하여 사용 불가능하게 되었다. Fig. 8에서 30시간 경과 후 20mV 정도 전위가 떨어

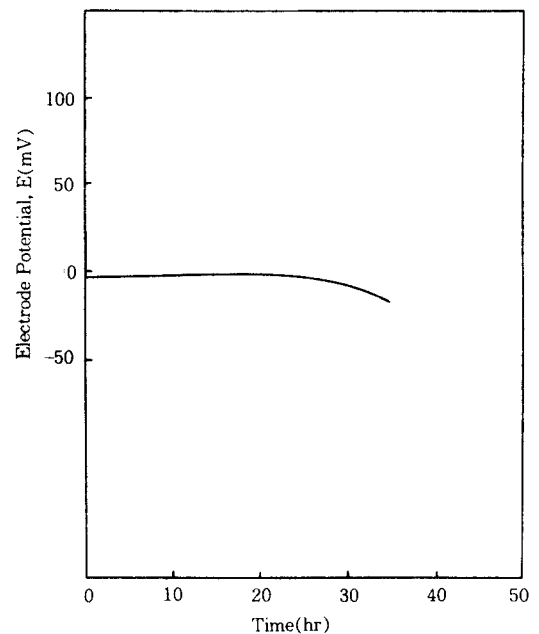


Fig. 8. Time dependence of electrode potential with TDDAP-PVC perchlorate ion-selective electrode in 10^{-3} M sample solution : $d=0.45$ mm, and $W_s=9.09$ wt%.

졌으나 같은 실험조건인 10^{-3} M의 경우 6일 간격으로 2분 이내의 짧은 시간에 측정하였기 때문에 전위가 떨어지는 현상은 나타나지 않았다. 이것은 장시간 표준용액에 보존시 감응물질이 수용액상으로 용출되고 막이 오염되기 때문이다. 특히 묽은 수용액에서 용출이 심하였다. 그리고 본 실험의 TDDA를 감응물질로 이용한 과염소산 이온선택성 전극은 선형응답 범

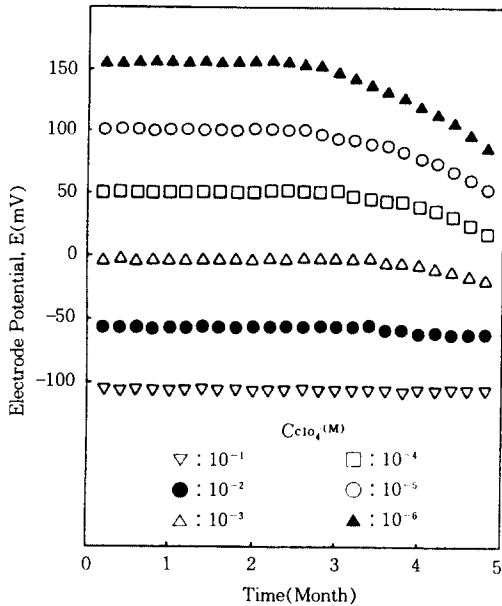


Fig. 9. Time dependence of electrode potential with TDDAP-PVC perchlorate ion-selective electrode : $d=0.45\text{mm}$, and $W_s=9.09\text{wt}\%$.

위 등 전극 특성이 질산이온이나 티오시안산 이온 전극보다 우수하였으나 전극의 안정성면에서는 성능이 떨어졌다[22]. 전극의 안정성을 향상시키기 위하여 즉, 감응물질의 용출을 방지하기 위해서는 수용액의 용해도가 적고 유기상에는 용해도가 큰 감응물질의 개발과 유기상의 지지체로서 PVC 이외의 옷칠과 같은 특수 재질의 개발 등이 앞으로 연구되어야 할 것으로 사료된다.

5. 결 론

PVC를 매체로 하고 감응물질을 제4급 암모늄염 TDDAP, TDAP, TOAP 및 Aliquat 336P를 이용하여 제조한 과염소산 이온선택성 PVC막 전극의 특성을 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 제4급 암모늄염을 감응물질로 사용할 때 알킬기의 탄소사슬수가 길수록 Aliquat 336P, TOAP, TDAP, TDDAP의 순서로 전극 특성이 향상되었고, TDDAP의 경우 10^{-6}M 까지 측정 가능하였다.

2. 제4급 암모늄염의 함량에 대한 영향은 최적 함량 이상에서는 함량이 적을수록 전극 특성이 좋아졌

고 그 이하에서는 오히려 전극 특성이 나빠지고 응답 시간이 길어졌다. 최적 막 조성은 TDDAP의 경우 감응물질 9.09wt%, PVC 30.3wt% 및 DBP 60.61wt%이었다.

3. DBP를 가소제로 사용하는 경우 가장 우수하였으며 막 두께가 전극 특성에 미치는 영향은 최적 막 두께 이상에서는 막이 얇을수록 좋은 전극 특성을 나타내었으나 그 이하에서는 반대의 경향을 나타내었다. TDDAP의 경우 최적 막 두께는 0.45mm이었다.

4. TDDAP-PVC막 전극에서 선택계수 서열은 $\text{SCN}^- > \text{I}^- > \text{NO}_3^- > \text{Br}^- > \text{ClO}_3^- > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-}$ 이었고 전극전위가 pH의 영향을 받지 않는 범위는 pH 4~11이었다.

5. TDDAP를 이용한 과염소산 이온선택성 전극에서 안정된 전극전위는 3개월간 유지되었고, 만약 안정성만 조금 보완된다면 우수한 전극으로 실용화가 가능할 것이다.

기호설명

- a_i : activity of ion i , M
- a_i' : activity of ion i in internal solution, M
- a_j : activity of interfering ion, M
- E : cell potential, mV
- E° : standard potential of reference electrode and internal solution, mV
- E_0 : reference potential encompassing interface potentials, mV
- K_{ij} : potentiometric selectivity coefficient
- $p\text{ClO}_4$: $-\log[\text{ClO}_4]$
- s : Nernstian slope at 25°C, mV/decade
- W_s : weight percent of active site, wt%

참고문헌

1. E. H. Swift and E. A. Butler, "Quantitative Measurements and Chemical Equilibria," W. H. Freeman and Co., San Francisco, CA(1972).
2. A. K. Jain, M. Jahan, and V. Tyagi, *Analyst*, **112**, 1355(1987).
3. J. Koryta and K. Stulik, "Ion-Selective Electrode," 2nd/ed., Cambridge Univ. Press, London (1983).

4. Z. Gao, Q. Yuan, J. Luo, and H. Yu Shen, *Acta. Chim. Sinica*, **41**, 139(1983).
5. Z. Gao and S. Huaiyu, *Org. Chem.(China)*, **3**, 198(1983).
6. L. Civatta, M. Iuliano, and R. Porto, *Annali di Chimica*, **78**, 391(1988).
7. M. A. F. Elmosalamy, G. J. Moody, and J. D. R. Thomas, *Anal. Lett.*, **20**, 1541(1987).
8. M. Sharp, *Anal. Chim. Acta.*, **61**, 99(1972).
9. M. Sharp, *ibid.*, **62**, 385(1972).
10. T. Imato, A. Jyo, and N. Ishibashi, *Anal. Chem.*, **52**, 1893(1980).
11. K. Hihiro, A. Kawahara, and T. Tanaka, *Anal. Chim. Acta.*, **110**, 321(1979).
12. H. James, G. Carmack, and H. Freiser, *Anal. Chem.*, **44**, 856(1972).
13. K. Suzuki, H. Ishiwada, T. Shirai, and S. Yanagisawa, *Bunseki. Kagaku.*, **30**, 751(1981).
14. N. Ishibashi and H. Kohara, *Anal. Lett.*, **4**, 785(1971).
15. R.-Q. Yu, *Ion-Selective Electrodes Rev.*, **8**, 153(1986).
16. H. J. Nielsen and E. H. Hansen, *Anal. Chim. Acta.*, **85**, 1(1976).
17. International Union of Pure and Applied Chemistry, Analytical Chemistry Division, *Pure Appl. Chem.*, **48**, 127(1976).
18. J. Eisenman, *Anal. Chem.*, **40**, 310(1968).
19. N. Kamo, Y. Kobatake, and K. Tsuda, *Talanta*, **27**, 205(1980).
20. D. Feng, *Ion-Selective Electrode Rev.*, **9**, 95(1987).
21. 안형환, 박사학위 논문, 명지대학교, 서울(1993).
22. J. Brandrup and E. H. Immergut, "Polymer Handbook," 3rd/ed., John Wiley, New York (1989).
23. S. S. Hassan and M. M. Elsaied, *Talanta*, **33**, 679(1986).
24. A. C. Wilson and K. H. Pool, *ibid.*, **23**, 387(1976).