

## 크라운에테르를 이용한 탈륨(I) 이온 선택성 전극

金成珉 · 鄭聖旭 · 金鎮煥 · 李心星 · 金載祥\*

경상대학교 자연과학대학 화학과  
(1993. 5. 14 접수)

## Tallium(I) Ion-Selective Electrodes Based on Crown Ethers

Sung Min Kim, Sung Uk Jung, Jineun Kim, Shim Sung Lee, and Jae Sang Kim\*

Department of Chemistry, Gyeongsang National University,  
Chinju 660-701, Korea  
(Received May 14, 1993)

**요약.**  $Tl^+$  이온 센서로서 크라운 에테르 B15C5와 DB18C6를 중성운반체로 한 PVC 액체막 이온 선택성 전극을 제작하였다. 막용매로는 DOA, NPPE 및 NPOE를 사용하였으며 친유성 염, KTCIPB의 농도를 변화시킨 여러가지 조성의 막을 시험하였다. B15C5와 DB18C6 막 전극의 감응전위는 농도범위,  $10^{-1} \sim 10^{-5} M$ 에서 직선으로 나타났으며 최대 기울기는 전극에 따라서  $40 \sim 55 mV/decade$ 였다. 선택계수는 분리용액 법으로 결정하였으며 알칼리금속 이온, 알칼리토금속 이온 및 일부 전이금속 이온에 대하여 좋은 선택성을 나타냈다. 제작된 액체막 전극은  $pH > 3$ 에서 안정한 감응전위를 보였다.

**ABSTRACT.** Poly(vinyl chloride)(PVC) membrane electrodes based on the lipophilic neutral carrier, dibenzo-18-crown-6(DB18C6) and benzo-15-crown-5 (B15C5) as the active sensors for  $Tl^+$  ion have been prepared and tested in different content of the potassium tetrakis (4-chlorophenyl) borate (KTCIPB) as lipophilic salt. Dioctyl adipate (DOA), 2-nitrophenyl phenyl ether (NPPE) and o-nitrophenyl acetyl ether (NPOE) were used as plasticizing solvent mediators. Electrodes exhibited good linear responses of  $40 \sim 55 mV decade^{-1}$  for  $Tl^+$  ion within the concentration ranges  $10^{-1} \sim 10^{-5} M TlNO_3$ . Selectivity coefficients of interfering ions (alkali metal, alkaline earth metal and some transition metal ions) for  $Tl^+$ -ISE were determined by separate solution method and were sufficiently small for most of them. These crown ether type ion-selective electrodes are suitable for use with aqueous solution at  $pH > 3$ .

### 서 론

중성운반체를 PVC 액체막에 이용하는 이온 선택성 막 전극은 사용이 간편하고 경제적이며 다양한 응용성이 있어 광범위하게 연구되고 있다<sup>1</sup>. Stefanac과 Simon<sup>2</sup>은 천연산 항생물질인 발리노마이신을 중성운반체로 사용하여 칼륨 이온 선택성 전극을 만들어서 다른 알칼리금속 이온, 특히 나트륨 이온에 대하여 우수한 선택성이 있음을 보고하였다. 한편 Pedersen<sup>3</sup>은 천연산 항생물질과 유사한 구조를 갖는 크라운에테르 화합물들을 합성하여 이들 화합물이 알칼리금속 이온과 착물을 형성하며 특히 크라운에테르의 내부 동공의 크기와 이온 크기의 상대적인

비에 따라 선택적으로 착물을 형성한다고 보고했다. 이러한 특이성이 보고된 후 이들 크라운 화합물은 발리노마이신, 논액틴과 같은 항생물질의 모델화합물로서 사용되어 이 분야의 연구<sup>4</sup>가 급증하였으며, 실제 액체막 전극에 활용되어 경제적으로 값싼 전극을 공급할 수 있는 가능성을 가지게 되었다.

특히 산소 주개원자를 포함하는 크라운에테르를 중성운반체로 이용한 이온 선택성 전극은 대부분 알칼리금속 이온과 알칼리토금속 이온에 대하여 주로 연구되어 왔으며 전이금속 이온에 대해서는 거의 연구되어 있지 않다.

탈륨과 탈륨화합물의 인체에 대한 치사량은 매우

낮으며 피부의 접촉에 의해서나 음식물의 섭취로 몸에 쉽게 흡수되기 때문에 탈륨의 농도를 측정하는 간단한 분석적 방법이 필요하다. 그러나 아직 상용화된 탈륨이온 선택 전극은 없다. 탈륨이온은 크기가 칼륨이온과 비슷하며 산소 고리의 크라운에테르가 다른 전이금속 이온에 대해 착물형성이 어려운 반면, 탈륨이온과는 안정한 착물을 형성한다는 보고가 있어<sup>5</sup> 탈륨이온 선택전극에 좋은 운반체로 기대된다.

본 연구에서는 고리내 주개원자가 산소원자로 구성된 DB18C6와 B15C5를 중성운반체로 하고 막용매로는 dioctyl adipate(DOA), 2-nitrophenyl phenyl ether(NPPE) 및 o-nitrophenyl octyl ether(NPOE)를 친유성염으로는 potassium tetrakis(4-chlorophenyl) borate(KTCIBP)를 사용하여  $Tl^+$  이온 선택전극을 만들었다. 방해이온인 알칼리금속 이온( $Na^+$ ,  $K^+$ ), 알칼리토금속 이온( $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ )과 일부 전이금속 이온( $Ag^+$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  및  $Zn^{2+}$ )에 대한  $Tl^+$  이온의 선택성을 조사하였다. 막의 선택성을 높이는 최적 조건을 찾기 위하여 친유성 음이온의 농도를 변화시켜 중성운반체에 대한 몰비 10~65%의 조성을 갖는 막 전극을 제작하여 직선을 나타내는 농도범위와 이론적인 네른스트 기울기값, 선택계수 등을 조사하였다. 또한 산소고리를 갖는 크라운에테르를 중성운반체로 하여 제작된 막에 대한 양성자 첨가반응을 조사하기 위하여 pH 변화에 따른 액체막 전위의 안정성을 연구하였다.

## 실 험

시 약. 중성운반체로 사용한 B15C5와 DB18C6

는 Merck 제품을 사용하였다. 막용매인 DOA는 Pfaltz, NPPE는 Eastman Kodak, NPOE Fluka 제품을, 친유성 염인 KTCIBP는 Lancaster 제품을 사용하였다. 지지체로 사용한 PVC는 Aldrich의 secondary standard를 사용하였다.

전위차 적정에 사용한 전해질 용액은 고순도의 분석용 금속 질산염(Aldrich, GR급)을 진공오븐에서 여러 날 말린 후 이온교환기(Aquarius GS-100)를 통과한 탈륨수에 녹여서 준비하였다. PVC 용매로 사용한 테트라하이드로퓨란은 질소기류하에서 나트륨 금속을 넣고 환류시킨 후 증류하여 정제하였다. PVC 튜브는 Tygon 제품을 사용하였다.

**PVC 액체막 전극의 제작.** 액체막은 Thomas 등<sup>6</sup>의 방법을 이용하여 성형시켰다. 중성운반체(DB18C6, B15C5) 8.5~14.2 mg, PVC 가루 84.1~179.8 mg, 막용매(DOA, NPPE 및 NPOE) 170.1~350.8 mg, 친유성염(KTCIBP) 2.6~18.4 mg(Table 1)을 테트라하이드로퓨란에 넣어 녹인 후 유리관(높이 30 mm, 지름 32 mm, 유리관 위에 부착)에 용액을 붓고 거름종이를 얹어 용매를 완전히 증발시켜 말랑말랑한 액체막 필름을 얻었다. 막은 내부가 투명하고 상태가 좋은 것을 분리 보관하여 사용하였다.

액체막 전극의 제작은 PVC관(Tygon, 길이 30 mm, 직경 6 mm)에 준비된 막을 접착제로 붙여 막 튜브를 만든 다음, 측정할 전해질 용액(0.2 M  $TlNO_3$ )에 담구어 24시간 동안 흡수시킨 후, 탈륨수로 씻어 막의 반응조건을 맞추고, 은-염화은선을 내부 용액에 담구고 외부의 구리선과 연결하였다. 은-염화은 선은 먼저 은선을 스프링 모양으로 감고 3 M 질산용액에 세척한 후, 탈륨수로 다시 씻은 뒤 0.1

Table 1. Composition of PVC membranes and response characteristics of various types of TI-ISEs

Electrode type	Membrane mass composition/mg				Slopes (mV/decade)	Linear region (M)
	Plasticizer	PVC	Neutral carrier	KTCIBP		
1	DOA (186.2)	84.1	B15C5 (14.2)	—	51.5	$10^{-1} \sim 10^{-4}$
2	DOA (183.2)	84.1	B15C5 (14.1)	2.84	54.0	$10^{-1} \sim 10^{-4}$
3	DOA (170.6)	84.1	B15C5 (14.0)	14.2	55.5	$10^{-1} \sim 10^{-5}$
4	DOA (169.9)	84.3	B15C5 (14.0)	18.4	52.9	$10^{-1} \sim 10^{-4}$
5	DOA (170.1)	84.1	DB18C6 (14.2)	14.1	48.5	$10^{-1} \sim 10^{-4}$
6	NPPE (350.8)	179.8	B15C5 (8.5)	2.55	48.3	$10^{-2} \sim 10^{-5}$
7	NPOE (184.6)	84.6	B15C5 (14.0)	14.3	48.2	$10^{-1} \sim 10^{-5}$
8	NPOE (181.4)	84.6	DB18C6 (14.0)	13.9	40.0	$10^{-1} \sim 10^{-5}$

M KCl 수용액에서 약 30분 동안 5~10 mA의 전류를 흘려 서서히 은선에 염화은을 석출시켰다.

**막 전극의 측정장치 및 측정방법.** 측정에 사용된 전극계는 다음과 같다.

Ag/AgCl|0.2 M 내부용액||액체막||시료용액|0.2 M NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>|Ag/AgCl

측정용액 50 ml를 비아커에 넣고 일정온도(25°C, Thermomix 1460 B. Braun)에서 기준전극(이중 액간 접촉되어진 Ag/AgCl 전극)과 제작한 막 전극인 지사전극을 용액에 담가서 시료용액의 전극전위를 측정(Orion 720A pH/ISE meter)하였다. 용액이 효과적으로 평형에 도달하도록 자석교반기로 일정하게 저어주었으며, 감응전위는 기록계(Unicorder U-228, Jpn.)를 이용하여 용액이 평형에 도달한 후 측정했다.

**선택계수의 계산.** 선택계수의 계산은 Nicolsky-Eisenman 식<sup>7</sup>을 이용하여 10<sup>-2</sup> M 수용액에서 분리용액으로 계산하였다.

$$\log k_{Ti, M}^{pot} = \frac{(E_1 - E_2)F}{2.303RT} - \log a_{M^{z+}} + \log a_{Ti^+}$$

여기서 R은 기체상수, a는 이온 활동도, T는 절대 온도, z는 방해이온의 전하, F는 패라데이 상수, E<sub>1</sub>는 10<sup>-2</sup> M의 TlNO<sub>3</sub> 용액의 전극 전위, E<sub>2</sub>는 10<sup>-2</sup> M의 방해이온 질산화물 용액의 전극전위이다. 활동도 계수는 Debye-Hückel 식을 이용하여 계산된 Kieland의 값<sup>8</sup>을 인용하였다.

**결과 및 고찰**

크라운에테르를 중성운반체로 하는 이온 선택성 막 전극의 전기화학적 선택성은 막 내부의 중성운반체와 센서 이온이 형성하는 착물의 성질과 구조에 영향을 받는다. 크라운에테르의 금속이온과의 착물 형성의 특성은 크라운에테르 동공의 크기와 금속이온의 상대적인 비가 비슷할 때 가장 안정한 착물을 형성하는 것으로 보고되어 있다<sup>3</sup>. Tl<sup>+</sup> 이온은 이온 반경(r=1.49 Å)이 K<sup>+</sup> 이온(r=1.44 Å), Ag<sup>+</sup> 이온(r=1.27 Å)과 비슷하고<sup>9</sup>, 화학적 성질이 알칼리금속 이온과 유사해서 생물학적계에서 칼륨이온과 비교되어 발리노마이신, 논액틴과 같은 천연산 항생물

질과 착물형성 반응 등이 많이 연구되고 있다<sup>10</sup>. 또한 고리형 항생물질의 모델화합물로 사용되는 크라운에테르는 고리 동공의 크기(15-crown-5 : r=0.85~1.1 Å, 18-crown-6 : r=1.3~1.6 Å)<sup>11</sup> 탈륨에 적합하여 안정한 착물을 형성하는 것으로 보고되었다.

제작된 여러가지 막의 조성과 내부용액을 10<sup>-2</sup> M TlNO<sub>3</sub>로 했을 경우 검정곡선이 직선을 나타내는 농도범위와 최대 기울기를 Table 1에 요약하였다. Table 1에서 보면 B15C5를 중성운반체로 하는 PVC/DOA 액체막(electrode 3)의 감응전위는 농도 범위 10<sup>-1</sup>~10<sup>-5</sup> M에서 직선으로 나타나며 네른스트 기울기는 55.5 mV/decade였으나, 같은 조건에서 DB18C6를 중성운반체로 하는 막(electrode 5)의 감응전위는 농도범위 10<sup>-1</sup>~10<sup>-4</sup> M에서 직선으로 나타났으며 최대기울기는 48.5 mV/decade로 감소를 보였다. 또한 막 용매를 NPOE로 하였을 때 B15C5를 중성운반체로 한 막(electrode 7)의 감응전위는 TlNO<sub>3</sub> 농도범위 10<sup>-1</sup>~10<sup>-5</sup> M에서 직선으로 나타나며 네른스트 기울기는 48.5 mV/decade였으나 DB18C6를 중성운반체로 한 막(electrode 8)의 감응전위는 TlNO<sub>3</sub> 농도범위 10<sup>-1</sup>~10<sup>-5</sup> M에서 직선으로 나타나며 네른스트 기울기는 40.2 mV/decade로 역시 감소하였다.

일반적으로 네른스트의 이론적인 기울기에서 벗어나는 것은 음이온의 전극감응 때문으로 알려져 있다. Bole과 Buck의 이론<sup>12</sup>에 의하면 25°C에서 감응전위의 기울기는 다음과 같다.

$$\text{기울기(mV)} = [(U_{TIC} = U_X) / (U_{TIC} + U_X)] 60/n$$

여기서 U<sub>TIC</sub>와 U<sub>X</sub>는 막에서 TIC<sup>+</sup>(Tl<sup>+</sup> 이온과 크라운에테르의 착이온)와 X<sup>-</sup>(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)의 이동도이고 n은 전하이다. U<sub>TIC</sub> ≫ U<sub>X</sub> 또는 U<sub>X</sub> = 0의 경우에 막 감응전위는 이론적인 네른스트 기울기를 갖는다. 그러나, 1) 막 내부에서 강한 착물의 형성으로 착이온의 농도가 증가하면 음이온의 감응이 생기게 되고 결과적으로 양이온의 전극감응이 감소되며, 2) NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 이온이 Tl<sup>+</sup>·NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 이온쌍을 형성하여 막에 침투하면 Tl<sup>+</sup> 이온의 평균 이동도는 감소하거나 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 평균 이동도가 증가하여 검정곡선의 기울기가 감소한다. 따라서 DB18C6를 사용한 막에서 네른스트 기울기가 B15C5를 사용한 막에서 보다 감소하는 것은 Tl<sup>+</sup>

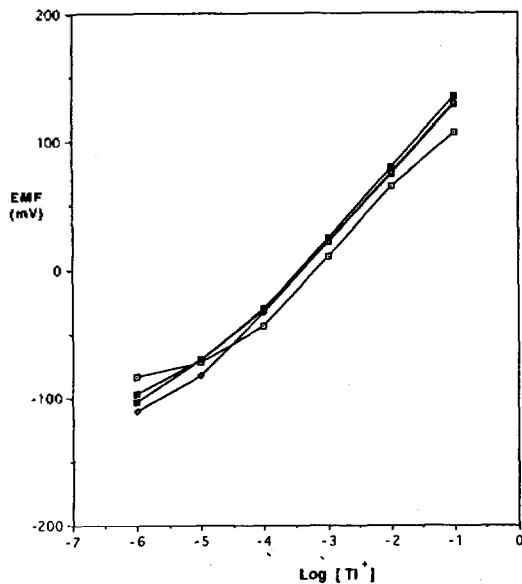


Fig. 1. Effect of KTCIPB (mole% relative to the carrier concentration) on the potential responses for type 1-4 of  $Tl^+$ -ISEs. type 1 ( $\square$ ), type 2 ( $\bullet$ ), type 3 ( $\diamond$ ) and type 4 ( $\square$ ).

이온이 B15C5보다 DB18C6와 강한 착물을 형성하며,  $[Ti-B15C5]^+$  착이온보다 분자량이 큰  $[Ti-DB18C6]^+$  착이온의 낮은 이동도 때문으로 생각된다. 음이온 효과를 보다 상세히 조사하기 위하여 막에 친유성 음이온의 염, KTCIPB를 중성운반체 농도에 대한 mole% 비로서 친유성염을 넣지 않은 막(electrode 1), 10% 넣은 막(electrode 2), 50% 넣은 막(electrode 3), 65% 넣은 막(electrode 4) 등을 제작하여 각 막에 대한  $Tl^+$ -ISE의 검정곡선을 비교하여 Fig. 1에 보였다. 친유성 염을 넣은 막의  $Tl^+$ -ISE 감응전위는 넣지 않은 막에 비해 직선의 농도 범위는  $10^{-1} \sim 10^{-4} M$ 에서  $10^{-1} \sim 10^{-5} M$ 으로 개선되었고, 넣지 않은 막에 비해 직선의 농도범위는  $10^{-1} \sim 10^{-4} M$ 에서  $10^{-1} \sim 10^{-5} M$ 으로 개선되었고 기울기는 52 mV에서 55 mV로 증가하였다. 이러한 현상은 막에서  $TPB^-$  이온이  $NO_3^-$  이온을 치환하여 상대적으로 질량이 큰  $TPB^-$  이온의 이동도가 감소하여 감응전위의 기울기가 증가한 것으로 생각된다. 또한 감응전위가 친유성염을 넣은 경우 수초내에 안정하였는데, 이는 막에 친유성염을 첨가하면 막의 전기 전도도가 증가하여 전극의 감도가 증가한다고

Table 2. Selectivity coefficients ( $k_{Tl,M}^{pot}$ ) for type 6, 7 and 8 of  $Tl^+$ -ISEs

$M^{2+}$	$k_{Tl,M}^{pot}$ (separate solution method)		
	Electrode 6	Electrode 7	Electrode 8
$Na^+$	$3.2 \times 10^{-2}$	$1.2 \times 10^{-2}$	$2.3 \times 10^{-2}$
$K^+$	$1.2 \times 10^{-2}$	$8.7 \times 10^{-3}$	$5.9 \times 10^{-1}$
$Ag^+$	2.72	$3.1 \times 10^{-1}$	$6.9 \times 10^{-1}$
$Mg^{2+}$	$2.0 \times 10^{-5}$	$1.4 \times 10^{-5}$	$1.8 \times 10^{-4}$
$Ca^{2+}$	$1.4 \times 10^{-4}$	$7.2 \times 10^{-5}$	$1.4 \times 10^{-4}$
$Sr^{2+}$	$1.7 \times 10^{-3}$	$2.2 \times 10^{-3}$	$2.8 \times 10^{-4}$
$Co^{2+}$	$4.7 \times 10^{-5}$	$4.4 \times 10^{-5}$	$2.6 \times 10^{-4}$
$Ni^{2+}$	$6.2 \times 10^{-5}$	$6.6 \times 10^{-5}$	$2.2 \times 10^{-4}$
$Cu^{2+}$	$1.6 \times 10^{-4}$	$3.3 \times 10^{-5}$	$1.9 \times 10^{-4}$
$Zn^{2+}$	$1.5 \times 10^{-4}$	$2.8 \times 10^{-5}$	$6.1 \times 10^{-5}$
$Cd^{2+}$	$5.6 \times 10^{-5}$	$2.8 \times 10^{-5}$	$1.8 \times 10^{-4}$
$Pb^{2+}$	$2.1 \times 10^{-3}$	$5.6 \times 10^{-2}$	$3.5 \times 10^{-3}$

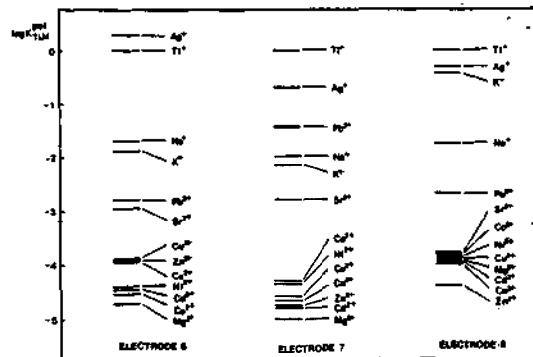


Fig. 2. Selectivity coefficients ( $\log k_{Tl,M}^{pot}$ ) for type 6, 7 and 8 of  $Tl^+$ -ISEs based on neutral carrier, B15C5 and DB18C6 and with lipophilic salts, KTCIPB.

보고한 Simon 등<sup>13</sup>의 결과와 일치하였다. 그러나 KTCIPB의 mole%가 중성운반체 농도의 65%인 막 전극(electrode 4)에서는 음이온( $TPB^-$ ) 농도의 과다로 오히려 네른스트 기울기는 52.9 mV/decade로 감소하였다.

Table 2와 Fig. 2는 탈륨 전극(electrode 6~8)의 다른 방해이온에 대한 선택계수를 보였다.  $Ag^+$  이온과  $Pb^{2+}$  이온은 약간의 방해효과가 있으나 다른 +2가의 전이금속 이온과 알칼리토금속 이온은 거의 방해효과가 없었다. 특히 크라운에테르와 착물을 아주 잘 형성하는 것으로 알려진  $Na^+$ ,  $K^+$  이온에 대하여 오히려 좋은 선택성을 보였다. B15C5/NPPE

Table 3. Selectivity coefficients ( $k_{T,M}^{pot}$ ) for type 1, 2, 3, 4 and 5 of  $Tl^+$ -ISEs

Electrode type	$k_{T,M}^{pot}$ (separate solution method)				
	$Na^+$	$Pb^{2+}$	$Cu^{2+}$	$Ni^{2+}$	$Cd^{2+}$
1	$8.7 \times 10^{-1}$	$1.4 \times 10^{-2}$	$8.6 \times 10^{-3}$	$3.7 \times 10^{-3}$	$3.3 \times 10^{-3}$
2	$1.0 \times 10^{-1}$	$8.5 \times 10^{-4}$	$2.3 \times 10^{-4}$	$1.2 \times 10^{-4}$	$1.9 \times 10^{-4}$
3	$7.6 \times 10^{-2}$	$3.2 \times 10^{-4}$	$1.3 \times 10^{-4}$	$7.6 \times 10^{-5}$	$1.3 \times 10^{-4}$
4	$1.3 \times 10^{-1}$	$1.1 \times 10^{-2}$	$3.4 \times 10^{-3}$	$4.0 \times 10^{-3}$	$2.0 \times 10^{-3}$
5	$1.8 \times 10^{-1}$	$5.9 \times 10^{-3}$	$3.1 \times 10^{-4}$	$2.6 \times 10^{-4}$	$2.1 \times 10^{-4}$

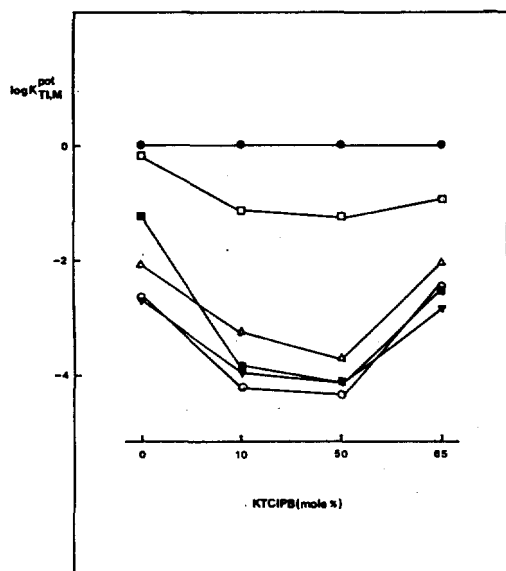


Fig. 3. Effect of KTCIPB (mole% relative to the carrier concentration) on the selectivity coefficients ( $\log k_{T,M}^{pot}$ ) of  $Tl^+$ -ISEs.  $Na^+$  ( $\square$ ),  $Pb^{2+}$  ( $\blacksquare$ ),  $Cu^{2+}$  ( $\triangle$ ),  $Ni^{2+}$  ( $\circ$ ),  $Cd^{2+}$  ( $\blacktriangle$ ).

(electrode 6) 막에서  $Tl^+$  이온의 다른 방해이온에 대한 선택계수는  $Ag^+$  이온을 제외하고는 상당히 낮은 값을 보였으며, B15C5/NPOE(electrode 7) 막에서는  $Ag^+$  이온과  $Pb^{2+}$  이온에서 약간의 방해효과가 있으나, 다른 방해이온들에 대한 선택성은 앞에서 설명된 B15C5/NPPE(electrode 6) 막에 비해서 증가함을 보였다. DB18C6/NPOE(electrode 8) 막에서는  $Ag^+$  이온과  $K^+$  이온의 선택성은 아주 낮게 나타났다. 이는 액체막의 특성으로 설명되는데 중성운반체를 이용하는 막전극의 선택계수는 양이온이 수용액층에서 액체막층으로 침투할 때 수용액층과 액체막층 사이의 분배계수와 액체막층에 있는 중성

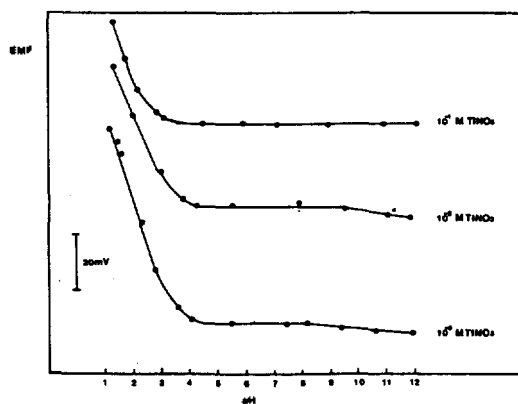


Fig. 4. Effect of pH on the potential responses of B15C5/NPOE membrane electrode (type 6) for different  $TlNO_3$  concentrations. HCl and KOH used to change the pH value.

운반체와 양이온이 이루는 착물의 안정도상수에 지배되며 이때 센서이온과 다른 방해이온의 상호 경쟁반응에 의해 선택성이 결정된다. DB18C6는 고리의 크기가 B15C5에 비하여  $Tl^+$  이온에 알맞고 크기가 비슷한  $Ag^+$ 와  $K^+$  이온에 대하여 비슷한 선택성을 가짐으로서 크게 방해효과가 있음을 알 수 있다.

B15C5/DOA 계에 친유성염 KTCIPB의 농도를 변화시켜 성형시킨 막 전극(electrode 1-4)의  $Tl^+$  이온에 대한 다른 방해이온( $Na^+$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  및  $Cd^{2+}$ )의 선택계수를 Table 3과 Fig. 3에 보였다. 탈륨 이온에 대한 다른 방해이온의 선택계수는 DB18C6와 B15C5 두 리간드 모두에서 다음 순서로 감소하였다.  $Na^+ < Pb^{2+} < Cu^{2+} < Ni^{2+} < Cd^{2+}$ . 또한 KTCIPB의 농도의 중성운반체 농도에 대한 mole% 비가 50%인 막 전극(electrode 3)에서 선택계수는 가장 낮은 값을 보였다.

막 용매효과에서  $Tl^+$ -ISE의 선택계수는 DOA계에서 보다 NPPE나 NPOE계에서 낮은 값을 보였는데(Table 2와 3), 이는 막 용매의 유전상수가 막 내부의 착물의 안정도에 크게 기여하는 것으로 보여진다.

산소고리의 크라운에테르는 수소이온에 대해 상호작용이 있음이 알려져 있다. 제작된 막의 pH 효과를 보기 위하여 Electrode I(Table 1)에 내부용액을  $10^{-1}M$ ,  $10^{-2}M$  및  $10^{-3}M$   $TlNO_3$ 로 하고, HCl과 KOH 용액에서 pH를 변화시켜  $Tl^+$ -ISE의 감응전위를 Fig. 4에 실었다. 내부용액  $10^{-1}M$   $TlNO_3$ 에서 막전위는  $pH < 3$ 에서 변화없이 안정하였으나 그보다 낮은 pH에서는 크라운에테르의 양성자 첨가반응으로 인한 방해효과가 있으며 내부용액의 농도가 묽어질수록  $H^+$  이온의 방해효과는 증가하였다.

## 결 론

1. 친유성염을 넣은 막의  $Tl^+$ -ISE 감응전위는 넣지 않은 막에 비해 직선으로 나타나는 농도범위는  $10^{-1} \sim 10^{-4}M$ 에서  $10^{-1} \sim 10^{-5}M$ 으로 개선되었고 기울기는 52 mV에서 55 mV로 증가하였으며 막의 감응전위 또한 안정하였으며 친유성염, KTCIPB의 농도가 50 mole%에서 막의 최적 조건을 나타내었다.
2. B15C5와 DB18C6를 중성운반체로 하는  $Tl^+$ -ISE는 +1가 이온에서 비교적 좋은 선택성을 보였고 +2가의 알칼리금속 이온과 전이금속 이온에 대해서는 거의 방해효과 없는 우수한 선택성을 나타냈다.
3. PVC-액체막 전극에서 막 용매효과는  $Tl^+$ -ISE 감응전위의 네른스트 기울기와 선택계수에 영향을 주며 유전상수가 큰 NPPE와 NOPE계가 DOA계에서 보다 더 좋은 선택성을 보였다.
4. 제작된 막의  $Tl^+$ -ISE는 넓은 pH 영역에서 일정한 감응전위를 나타내었으며 낮은 pH 영역(<3)에서는 양성자 첨가반응으로  $H^+$  이온의 방해효과가

있었다.

본 연구에서는 1992년도 교육부 기초과학육성연구비(BSRI-92-305)의 지원에 의하여 이루어졌으며 저자들은 교육부의 지원에 깊이 감사드립니다.

## 인 용 문 헌

1. (a) R. D. Armstrong, A. K. Covington, and G. P. Evance, *Anal. Chim. Acta*, **103**, 166 (1984); (b) H. Freiser, "Ion Electrode in Analytical Chemistry", Vol. 2, p. 291, Plenum Press, New York, 1980.
2. Z. Stefanac and W. Simon, *Microchem. J.*, **12**, 125 (1967).
3. C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 7017 (1967).
4. (a) G. Eizenman, *Anal. Chem.*, **40**, 310 (1968); (b) H. Lardy, *Bio. and Art. Memb.*, **27**, 1278 (1968).
5. (a) R. M. Izatt, R. L. Bruening, G. A. Clark, J. D. Lamb, and J. J. Christensen, *J. Membr. Sci.*, **28**, 77 (1986); (b) Maeda, K. Kimura and T. Shono, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **298**, 363 (1979).
6. A. Craggs, G. J. Moody, and J. D. R. Thomas, *J. Chem. Educ.*, **51**, 541 (1974).
7. J. Koryta, "Ion-Selective electrodes", p. 64, Cambridge University Press, Cambridge, 1975.
8. J. Kielland, *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 1675 (1937).
9. F. A. Cotton and F. R. Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry", Fifth Edition, p. 231, Wiley, New York, 1988.
10. (a) H. Tamura, K. Kimura, and T. Shono, *J. Electroanal. Chem.*, **115**, 115 (1980); (b) R. W. Briggs and J. F. Hinton, *J. Magn. Reson.*, **33**, 363 (1979).
11. C. J. Pedersen and H. K. Frensdorff, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **11**, 16 (1972).
12. J. H. Boles and R. P. Buck, *Anal. Chem.*, **45**, 2057 (1973).
13. W. Simon, *Anal. Lett.*, **7**, 9 (1974).

이 학회지는 한국과학기술단체총연합회의 일부 재정지원(한국과학재단 출연금)에 의하여 발간되었습니다.

## 대한화학회지

JKCSEZ 37(9) 779~852(1993)

ISSN 1017-2548

제 37 권, 제 9 호

1993년 9월 20일

### 이론 및 물리화학

- 비이온성 계면활성제의 미셀 형성에 미치는  $Mg^{2+}$ 의 영향 권五潤 · 金靖城 · 白禹鉉 781  
AlPO<sub>4</sub>-5 분자체에서 가교 OH 그룹의 성질에 대한 구조 특성 효과: MNDO 계산  
孫萬植 · 李鍾光 · 白禹鉉 787

### 무기 및 분석

- Tetramethylammonium Bromide를 이용한 방향족 술폰산들의 액체크로마토그래피 吳海範 793  
ICP-MS에 의한 생체시료 중의 극미량 금속오염도 측정 朴稔浚 · 李相濤 · 鄭求珣 · 李光雨 800  
Cu(I)hexafluoroacetylacetonate 착화합물들의 전기화학적 성질 崔容國 · 鄭炳九 · 申鉉國 806  
추출크로마토그래피와 유도결합플라즈마 원자방출분광법을 이용한 이산화우라늄분말 중  
미량금속불순물 분석 崔瑛洵 · 李昌憲 · 表炯烈 · 韓善鎭 · 徐武烈 · 嚴泰允 · 李桂浩 813  
새로운 HDBPDA 이온교환체를 사용한 알칼리 및 알칼리토금속 이온들의 분리와 그의 이온교환특성  
金東洵 · 金昌錫 · 崔琪泳 · 全永信 · 尹汝學 820

### 유기 및 생화학

- 유기금속화합물에 의한 Cyanopyridines의 치환반응에 관한 연구 金正均 · 劉同植 · 文聖煥 · 朴晉一 · 朴垣雨 826  
Tripledecker 착물, (CpCo)<sub>2</sub>(C<sub>4</sub>R<sub>4</sub>)과 Alkyne과의 반응 嚴在國 · 李元植 · 金碩峯 · 車震淳 · 李炯秀 · 李東鎭 · 金洪碩 · 沈相喆 832  
N-히드록시- $\alpha$ -아미노산 에스테르의 합성 徐敏孝 · 王漢哲 · 李潤榮 · 具洋讓 837

### 단 신

- 황동이 도금된 철심의 부식에 대한 Sulfenamide 유도체의 영향 金日光 · 全海珍 · 鄭根鎭 845  
(-)-Cinchonidine·H<sub>2</sub>CuCl<sub>4</sub>의 분광학 및 자기적 성질에 관한 연구 鄭讚圭 · 金永仁 · 崔星洛 849

발행

大韓化學會

서울특별시 성북구 안암동 5가 35번지

# Journal of the Korean Chemical Society

JKCSEZ 37(9) 779~852(1993)

ISSN 1017-2548

Vol. 37, No. 9

September 20, 1993

## THEORETICAL AND PHYSICAL CHEMISTRY

- The Effects of  $Mg^{2+}$  on the Micelle Formation of Nonionic Surfactants  
**Oh-Yun Kwon, Jung-Sung Kim, and U-Hyon Paek** 781
- The Effects of the Structural Characteristics on Properties of Their Bridging OH Groups for  $AlPO_4$ -5 Molecular Sieve : MNDO Calculations  
**Man-Shick Son, Chong-Kwang Lee, and U-Hyon Paek** 787

## INORGANIC AND ANALYTICAL CHEMISTRY

- Liquid Chromatography of Aromatic Sulfonic Acids by Tetramethylammonium Bromide  
**Hae-Beom Oh** 783
- Determination of Trace Metals in Biological Samples by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry  
**Chang-Joon Park, Sang-Ho Lee, Koo-Soon Chung, and Kwang-Woo Lee** 800
- Electrochemical Properties of Cu(II)hexafluoroacetylacetonate  
**Yong-Kook Choi, Byeong-Goo Jeong, and Hyun-Kook Shin** 806
- Determination of the Trace Elements in  $UO_2$  Powder by ICP-AES Directly Coupled with Extraction Chromatography  
**Kwang-Soon Choi, Chang-Heon Lee, Hyung-Yeal Pyo, Sun-Ho Han, Moo-Yul Suh, Tae-Yoon Eom, and Gae-Ho Lee** 813
- Separation of Alkali and Alkaline Earth Metal Ions using Novel HDBPDA Ion Exchanger and Its Ion Exchange Characteristics  
**Dong Won Kim, Chang Suk Kim, Ki Young Choi, Young Shin Jeon, and Yeo Hag Yoon** 820

## ORGANIC AND BIOLOGICAL CHEMISTRY

- Substitution Reactions of Cyanopyridines with Organometallics  
**Jung Gyun Kim, Dong-Sik Yu, Sung-Hwan Moon, Jin Il Park, and Won-Woo Park** 826
- The Reaction of the Tripledecker Complexes,  $(CpCo)_2(C_4R_4)$  and Alkynes  
**Jae-Kook Uhm, Won-Sik Lee, Seog-Bong Kim, Jin-Soon Cha, Hyung-Soo Lee, Dong-Ho Lee, Hong-Seok Kim, and Sang-Chul Sim** 832
- Synthesis of *N*-Hydroxy- $\alpha$ -Amino Acid Esters  
**Min Hyo Seo, Han Cheol Wang, Youn Young Lee, and Yang Mo Goo** 837

## NOTE

- The Effect of Sulfenamide Derivatives on the Corrosion of Brass Plated Steel Core  
**Il-Kwang Kim, Hae-Jin Kim, and Keun-Ho Jung** 845
- Spectroscopic and Magnetic Properties of  $((-)-\text{Cinchonidine}\cdot\text{H}_2)\text{CuCl}_4$   
**Chan-Kyoo Jeong, Young-Inn Kim, and Sung-Nak Choi** 849

Published by

THE KOREAN CHEMICAL SOCIETY

35, 5-Ka, Anam-Dong, Sungbuk-Ku, Seoul 136-075, Korea