Journal of the Korean Chemical Society
1997, *Vol. 41, No. 10*
Printed in the Republic of Korea

단 신

PDA와 NtnOenH$_4$를 이용한 Ag(I)-이온선택성전극의 제조와 특성

金海仲 · 李東根 · 張丁浩 · 鄭龍錫 · 辛永國
충북대학교 자연과학대학 화학과
(1997. 5. 8 접수)

Preparation and Characteristics of Ag(I)-Ion Selective Electrode Using PDA and NdienOenH$_4$

Hae Joong Kim, Dong Geun Lee, Jeong Ho Chang, Yong Seog Chung, and Young-Kook Shin
Department of Chemistry, Chungbuk National University, Cheongju 361-763, Korea
(Received May 8, 1997)

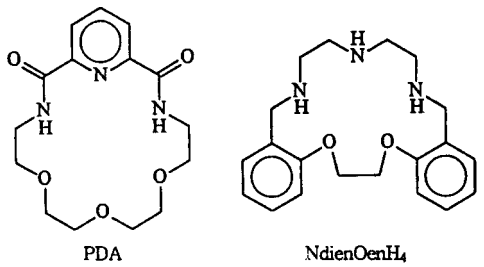
중성운반체를 이용한 막형의 이온선택성전극들은 우수한 선택성, 빠른 감응도, 전극제조의 용이성 및 소형화 등의 유용성이 있기 때문에 연구가 활발히 진행되고 있다.[1-2] 주개 원자로서 산소원자를 포함하고 있는 크라운에테르의 경우, 알칼리금속이온과 알칼리토금속이온들에 대하여 선택성을 가지고 있다는 성질이 알려진 이후, 크라운에테르를 중성운반체로 이용한 이온선택성전극에 관한 연구가 활발히 진행되고 있지만, 주로 알칼리금속이온에 관한 연구에[3-5] 한정되어 있다. 또한 알칼리금속이온이나 알칼리토금속이온들과는 달리 전이금속이온들은 그들간의 크기차이가 작으며, 질소나 황처럼 무른 성질을 가진 주개 원자가 포함된 고리를 형성하고 있는 중성운반체와 강한 결합을 이루어 양이온의 감응도가 작아지기[6] 때문에 황원자와 산소원자가 포함된 거대고리화합물을 중성운반체로 이용한 전이금속이온선택성전극에 관한 연구 논문은[6-9] 적다.

전보에서는[10] 주개원자로서 산소와 질소원자를 포함하고 있는 PDA(6,9,12-trioxa-3,15,21-triaza-bicyclo [15,3,1]heneicosa-1(21),17,19-triene-2,16-dione)와 NdienOenH$_4$(1,12,15-triaza-3,4; 9,10-dibenzo-5,8-dioxa cycloheptadecane)를 이용하여 2상계(H_2O-$CHCl_3$)에서 전이금속이온들의 추출평형상수를 조사하여 다른 금속이온에 비하여 Ag(I)이온이 특히 크다고 하였으며, 금속이온을 선택적으로 인식하는 과정에서 탈수화과정이 중요하다고 하였다.[11] 그러므로 본 연구에서는 PDA와 NdienOenH$_4$를 중성운반체로 사용하여 제조한 Ag(I)이온선택성전극의 제조과정, 방해이온인 알칼리금속[Na(I), K(I)], 알칼리토금속[Mg(II), Ca(II)]과 일부 전이금속이온[Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), 및 Cd(II)]에 대한 Ag(I)이온의 선택성, 감응도 및 pH변화에 따른 전위차변화의 원인등을 보고하고자 한다.

실 험

금속염은 $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$(Avondale Lab., G.R.급), $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$(Junsei Chem. Co., G.R.급), $Cu(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ (Kanto Chem., G.R.급), $Zn(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ (Fluka., G.R.급), $AgNO_3$(Junsei Chem., G.R.급), $Cd(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$(Junsei Chem., G.R.급) 및 $Fe(NO_3)_2 \cdot H_2O$(Shino Chem., G.R.급)을 정제하지 않고 그대로 사용하였다. 막제조에는 polyvinyl chloride(Sigma., A.R.급), dioctyl phthalate(Fluka., A.R.급)와 THF(Shino Chem., G.R.급)를 사용하였다.

중성운반체는 Kim 등의 방법[12]에 의해 합성한 후, IR Spectrophotometer(JASCO 300-E), NMR Spectrometer(Bruker, AC-250, 250 MHz) 및 Mass Spectrometer(England, VG 70-SEQ)를 이용하여 측정한 스펙트럼이 문헌치와 일치함을 확인하였으며, 합성된 PDA(6,9,12-trioxa-3,15,21-triazabicyclo[15,3,1]heneicosa-1(21),17,19-triene-2,16-dione)와 NdienOenH4(1,12,15-triaza-3,4; 9,10-diben zo-5,8-dioxacyclohepta decane)의 구조는 *Fig.* 1에 나타내었다. 전위차측정에는 NOVA 210 Digital pH/mV meter를 사용하였으며, pH



PDA NdienOenH$_4$

Fig. 1. Structure of the PDA and NdienOenH$_4$.

측정에는 215 M Digital pH/ion meter를 사용하였다.

막의 제조. 필름형과 펠렛형의 두 가지 막을 제조하였으며, 필름형의 경우에는 지름 55 mm 유리접시에서 지지체인 PVC 200 mg을 THF 5 ml에 녹인 다음, 가소제인 DOP를 0.5 mg을 적가한 후, 잘 저어 주었다. 이 용액에 막물질을 wt% 비율로 넣어 잘 저어 준 다음, 실온에서 24시간 이상 방치하였고, 펠렛형의 경우에는 막물질과 PVC를 wt% 비율로 취한 후, 마노제막자사발을 이용하여 균일하게 분말화시킨 다음, 100 mg, 150 mg, 200 mg씩 일정하게 취하여 감압상태에서 IR 펠렛용 압축기로 6 ton/cm^{3}의 압력을 가하여 막을 만들었다.

막전극 제조. 유리관(길이 90 mm)의 한쪽을 안지름이 8 mm 되도록 가공한 다음, 앞에서 제조한 두 종류(필름형과 펠렛형)의 막을 가공한 유리관에 에폭시접착제로 각각 부착시켰다. 부착된 막이 완전히 굳은 후에 내부용액으로 1.0×10^{-3} M $AgNO_3$ 용액을 채운다. 0.1 M HNO_3로서 길이 60 mm의 가는 은선의 표면을 2~3회 깨끗이 씻은 후에 1 M KCl 용액에 넣고, 백금선을 음극으로 은선을 양극으로 하여 D.C. 1.5 V에서 전기분해시켜 만든 Ag-AgCl 기준전극을 $AgNO_3$ 내부용액에 넣은다음, 이것을 증류수에 48시간 동안 담근 후에 지시전극으로 사용하였다.

전위차측정. 전위차측정에서 외부기준전극은 포화칼로멜전극(S.C.E., Beckman)을 사용하였으며, 제작한 막전극을 지시전극으로 사용하여 기전력을 측정하였다. 전위차측정은 묽은 농도에서 진한 농도의 순으로 측정하였다. 측정하는 동안 용액을 자석젓개로 일정하게 저어주고, 1분간 안정화시킨 후, 전위를 측정하였다. 매회 측정할 때마다 막표면을 증류수로 깨끗이 씻고, 부드러운 종이로 물기를 닦았다. 저장용액으로 0.1 M $AgNO_3$용액을 만든 후, pH 6인 완충용액(0.05 M Tris-HCl)을 이용하여 묽힘법으로 1.0×10^{-1} M~1.0×10^{-6} M에 해당하는 시료용액들을 만들고, 항온수조장치를 사용하여 25 °C에서 전위차를 측정하였다.

선택계수측정. 음이온효과를 일정하게 하기 위하여 모든 금속염은 질산염을 사용하였으며, 선택계수($K^{pot}_{Ag,\ M}$)는 분리용액법(separate solution method)을 이용하여 Buck 등이[13] 제안한 다음 식에 의하여 구하였다.

$$\log K^{pot}_{Ag,\ M} = (E_2 - E_1)/s + \log[Ag(I)] - \log[M^{z+}]^{1/z}$$

여기서, E_1은 Ag(I)용액의 전극전위, E_2는 일정농도인 M^{z+}용액의 전극전위, s는 기울기, z는 이온의 전하수이다.

결과 및 고찰

전극의 성질 및 감응도. 중성운반체로 사용한 PDA와 NdienOenH$_4$, 지지체 및 가소제의 성분비를 변화시켜서 제조한 전극들의 전위차 감응도를 *Table* 1에 나타내었다. *Table* 1에서 보듯이 PDA를 중성운반체로 이용한 Ag(I)이온선택성전극은 막조성비에 따

Table 1. Composition of PVC membranes and response characteristics of the Ag(I)-ISEs

Electrode type	Membrane composition (wt%)			Slope (mV/decade)	Linear range (M)
	Ionophore	PVC	Plasticizer		
I	PDA(15.5)	50.0	DOP (34.5)	37.0	1.0×10^{-2}~1.0×10^{-5}
II	PDA(25.5)	32.0	DOP (42.5)	38.0	1.0×10^{-2}~1.0×10^{-5}
III	PDA(34.0)	20.0	DOP (46.0)	52.3	1.0×10^{-2}~1.0×10^{-5}
IV	NdienOenH$_4$(50.0)	50.0		50.0	1.0×10^{-2}~1.0×10^{-4}
V	NdienOenH$_4$(66.6)	33.4		48.1	1.0×10^{-2}~1.0×10^{-4}
VI	NdienOenH$_4$(75.9)	25.0		56.0	1.0×10^{-2}~1.0×10^{-4}

PDA: 6,9,12-trioxa-3,15,21-triaza-bicyclo[15,3,1]heneicosa-1(21),17,19-trienc-2,16-dione, DOP: dioctyl phthalate, NdienOenH$_4$: 1,12,15-triaza-3,4;9,10-dibenzo-5,8-dioxacyclo heptadecane.

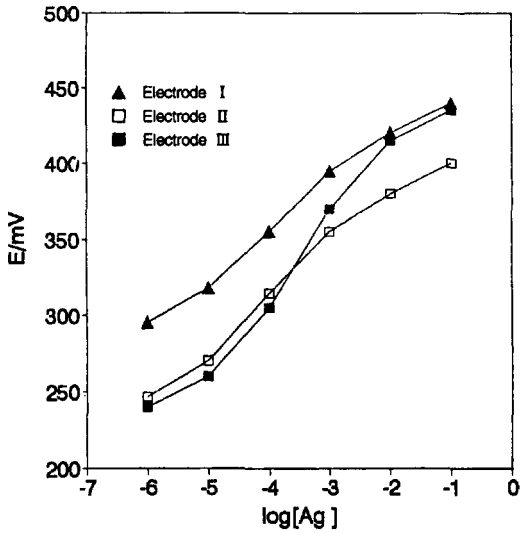


Fig. 2. Response curves of Ag(I)ion-selective electrodes bsed on PDA at 25 °C. The background electrolyte was 0.05 M Tris-HCl, pH 6.0.

라서 전극 I, 전극 II, 전극 III 등을 제조하였으며, *Fig.* 2에서는 이들 전극의 감응곡선을 나타내었다.

이들 전극의 감응농도 범위는 $AgNO_3$농도가 1.0×10^{-2} M~1.0×10^{-5} M이었으며, 감응기울기의 범위는 37.0~52.3 mV/decade를 나타내었다. 이들 전극 중에서 전극 I, 전극 II의 감응기울기는 37.0~38.0 mV/ decade로서 Bole과 Buck 등의[14]이론으로 25 °C에서 계산한 이론적인 Nernstian기울기로부터 크게 벗어나는데 비해 막의 조성이 중성운반체 34%, PVC 20%, DOP 46%인 필름형막인 전극 III의 감응기울기는 이론적인 기울기와 거의 근사한 52.3 mV/decade를 나타내었다. 이들 전극의 경우, 평균수명은 20일 정도로서 크라운에테르를 중성운반체로 이용한 이온선택성전극들의 평균수명(2~5일)[15]보다는 길었다.

중성운반체로 NdienOenH$_4$를 사용한 Ag(I)이온선택성전극의 경우에는 막조성비에 따라 전극 IV, 전극 V, 전극 VI을 제조하였는데, 전극들의 감응농도 범위는 $AgNO_3$ 농도가 1.0×10^{-2} M~1.0×10^{-4} M로서 PDA를 중성운반체로 사용한 Ag(I)이온선택성전극에 비하여 떨어졌으며, 감응기울기의 범위는 48.1~56.0 mV/decade를 나타내었다. 이들 전극 중에서 막의 조성이 중성운반체 75%, PVC 25%인 펠렛형막인 전극 VI의 감응기울기가 이론적인 기울기와 거의 근사한 56.0 mV/decade를 나타내었다.

Table 2. Effect of soaking time on the performance characteristics of the Ag(I)-ISEs

Soaking time (hour)	Slope (mV/decade)	
	Electrode III	Electrode VI
24	46.6	51.5
48	52.3	56.0
72	50.0	55.0
120	50.5	52.5

전극 IV, 전극 V 및 전극 VI을 제조할 때, 전극 I, 전극 II 및 전극 III을 제조할 때와는 달리 DOP를 첨가하면 거품형태로 고형화되어 막이 형성되지 않았기 때문에 DOP를 넣지 않았다. 또한 펠렛형막과 필름형막의 감응성 차이는 크지 않았으며, 중성운반체의 종류와 양에 따라 감응성 및 재현성의 차이가 있었다. 이들 전극의 평균수명도 10일 정도로서 크라운에테르를 중성운반체로 이용한 이온선택성전극들의 평균수명보다 길었다.

담금시간효과. 제조한 막전극을 오래 보관하거나 그대로 사용하면 그 전위가 불안정하고 재현성이 없음은 잘 알려진 사실이다.[16] 본 실험에서도 제조한 막을 증류수에 담그고, 담금시간의 변화에 따른 감응도를 조사하여 *Table* 2에 나타내었다. *Table* 2에서 보듯이 담금시간에 따른 PDA를 중성운반체로 이용한 전극과 NdienOenH$_4$를 중성운반체로 이용한 이온선택성전극 모두 48시간 경과 후에 가장 안정된 전위값과 재현성 있는 기울기를 나타내었다. 그 이유는 막의 재료로 PVC와 같은 소수성 물질이 함유되어 수화의 평형에 48시간 정도 걸리기 때문인 것으로 생각된다. 따라서 제조한 막전극을 48시간 이상 증류수에 담근 다음, 모든 전극의 성질을 조사하였다.

선택계수. PDA와 NdienOenH$_4$를 중성운반체로 이용한 이온선택성전극에 대한 방해이온 효과를 분리용액법으로 측정하여 *Table* 3에 나타내었다. *Table* 3에서 보듯이 전이금속이온의 선택계수의 크기순위는 Co(II) > Ni(II) > Cu(II) < Zn(II) < Cd(II)로서, 이 순위는 금속이온들의 수화자유에너지의[17] 크기순위 Co(II) < Ni(II) < Cu(II) > Zn(II) > Cd(II)와는 반대로 나타났다. 또한 알칼리토금속양이온 또는 Pb^{2+} 등의 중금속양이온의 경우도 수화에너지의 크기가 큰 이온의 방해효과가 대체적으로 작음을 알 수 있

Table 3. Selectivity coefficients ($K^{pot}_{Ag,M}$) for electrode III and VI

Interfering ions	$k^{pot}_{Ag,M}$ (separate solution method)		Free energy of hydration ($-\Delta G^{o}_{w-g}$, kcal/mol)[a]
	Electrode III	Electrode VI	
Na(I)	2.8×10^{-3}	1.6×10^{-2}	98.3
K(I)	1.6×10^{-2}	2.0×10^{-4}	80.8
Mg(II)	2.2×10^{-4}	7.1×10^{-4}	455.5
Ca(II)	1.1×10^{-3}	7.8×10^{-4}	380.8
Mn(II)	6.7×10^{-4}	7.0×10^{-4}	430.3
Co(II)	3.6×10^{-4}	3.2×10^{-4}	479.5
Ni(II)	3.2×10^{-4}	2.5×10^{-4}	494.2
Cu(II)	1.2×10^{-4}	2.0×10^{-4}	498.5
Zn(II)	5.0×10^{-4}	6.3×10^{-4}	484.6
Cd(II)	6.7×10^{-4}	7.9×10^{-4}	430.3
Pb(II)	7.4×10^{-4}	8.4×10^{-4}	359.8
Cr(III)	5.0×10^{-5}	1.8×10^{-4}	1037.0

a: reference 17, Ag(I)($-\Delta G^{o}_{w,g}$, 114.5 kcal/mol)

다. 이로부터 탈수화에 관련된 자유에너지가 선택계수의 중요한 요인으로 작용함을 알 수 있었다. 즉 탈수화에 관련된 과정이 금속이온을 선택적으로 인식하는 과정에서 중요한 요인으로 작용함을 확인할 수 있었다. 또한 이들 운반체와 금속이온들이 착물을 형성할 때 결합력이 큰 전이금속양이온들의 방해정도가 클 것이라는 예측과는 다르게 결합력이 작은 이온들[Na(I), K(I)]이 다른 이온들에 비하여 선택계수가 비교적 크게 나타났다. 이것은 Ag(I)이온과 이들 이온들의 전하가 동일하며, 수화자유에너지의 크기도 유사하므로 착이온형성과정에서 물과 가소제 사이의 분배계수가 유사하기 때문이라고 할 수 있다.[18]

pH효과. 일반적인 방법에 따라[19] PDA와 NdienOenH$_4$를 중성운반체로 이용한 전극의 pH변화에 대한 전위차를 측정하여 *Fig.* 3에 나타내었다. *Fig.* 3에서 보듯이 PDA를 중성운반체로 이용한 막전극은 pH 4.0~7.0에서 거의 일정한 전위차를, NdienOenH$_4$를 중성운반체로 이용한 전극은 pH 3.5~7.0에서 일정한 전위차를 보였다. 그러나 이들 두 막전극은 산성영역(pH≤4.0)에서 pH변화에 따라서 심하게 변하였는데, 그 까닭은 pH≤4.0에서는 이들 리간드에 양성자첨가반응이 일어나서 심한 방해효과를 일으키기 때문이라고 할 수 있다. 또한 용액의 농도가 묽어질수록 이온의 방해효과가 증가함을 알 수 있었다. pH 7.0 이상에서는 수산화물침전이 생기므로 측정이 불가능하였다.

결론적으로 제작한 전극I~VI 형태의 Ag(I)이온선택성전극 중에서 PDA를 중성운반체로 이용한 전극 III과 NdienOenH$_4$로 이용한 전극 VI의 경우, 감응기울기(52.3 mV/decade와 56.0 mV/decade)와 감응범위(1.0×10^{-2} M~1.0×10^{-5} M)가 비교적 좋게 나타났다. 또한 지금까지 보고된 거대고리화합물들을 중성운반체로 이용한 이온선택성전극 보다도 전극수명(1주~2주 이상)[15]이 길며, 비교적 넓은 pH 영역(pH≥3.5)에서 일정한 감응전위를 나타내므로 Ag(I)이온선택성 전극으로서 이용될 수 있을 것으로 생각된다.

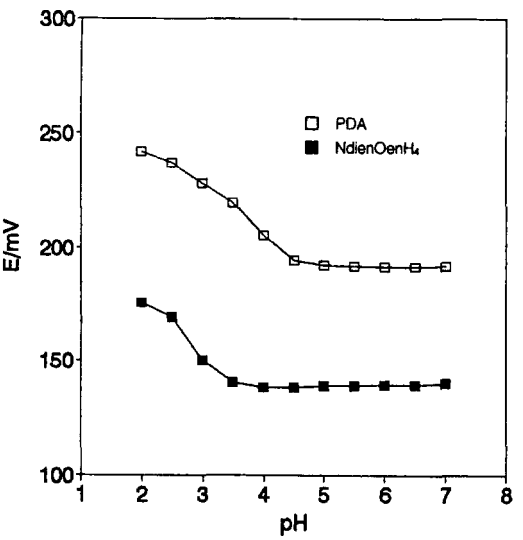


Fig. 3. Influence of pH on Ag(I)-ISE response.

인 용 문 헌

1. Carey, C. M.; Riggan, W. B. *Anal. Chem.* **1994**, *66*, 3587.
2. Suzuki, K.; Watanabe, K.; Kobayashi, M.; Sato, S.; Siswanta, D.; Hisamoto, H. *Anal. Chem.* **1995**, *65*, 3404.
3. An, H.; Wu, Y-J.; Zhang, Z.; Izatt, R. M.; Bradshaw, J. S. *J. Inclu. Pheno. & Mole. Recog. Chem.* **1991**, *11*, 303.
4. Tamura, H.; Kimura, K.; Shono, T. *Anal. Chem.* **1982**, *54*, 1224.
5. Kimura, K.; Oishi, H.; Miura, T.; Shono, T. *Anal. Chem.* **1987**, *59*, 2331.
6. Siswanta, D.; Hisamoto, H.; Toshima, K.; Suzuki, K. *Anal. Chem.* **1996**, *68*, 4166.
7. Lai, M. -T.; Shih, J. -S. *Analyst* **1986**, *111*, 891.
8. Masuda, Y.; Yakabe, K.; Shibutani, T. *Anal. Sci.* **1994**, *63*, 491.
9. Casabo, J.; Mestres, L; Escriche, L.; Teixidor, F.; Perez-Jimenez, C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans* **1991**, 1969.
10. Lee, D. G.; Chung, Y. S.; Shin, Y. -K. *J. Korean Chem. Soc.* **1995**, *39*, 114.
11. Cinai, S.; Eiseman, G.; Sahazo, G. *J. Membrane Bio.*, **1969**, *1*, 1.
12. Kim, D. W.; Shin, Y. -K.; Oh, J. J.; Yang, J. H. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1991**, *12*, 591.
13. Koryta, J.; Stulik, K. *Ion Selective Electrodes*; Cambridge University Press: Cambridge, 1983; p 77.
14. Bole, J. H.; Buck, R. P. *Anal. Chem.* **1973**, *45*, 2057.
15. Hong, U. S.; Kwon, H. K.; Cha, G. S.; Nam, H. H.; Chang, S. H.; Chung, K. B. *J. Korean Chem. Soc.* **1995**, *39*, 698.
16. Shoukrya, A. F.; Badaway, S. S.; Issa, Y. M. *Anal. Chem.* **1987**, *59*, 1078.
17. Friedman, H. L.; Krishman, C. V. *Water, a Comprehensive Treatise*; Frank, F. Ed.; Plenum: New York, **1973**, *3*, 54.
18. Tuladhar, S. M.; Williams, G.; D'Siliva, C. *Anal. Chem.* **1991**, *63*, 2282.
19. Senkyr, J.; Kouril, K. *J. Electroanal. Chem.* **1984**, *180*, 383.