

과염소산 이온선택성 PVC막전극 제작

논문
11-4-8

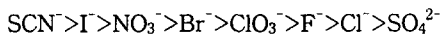
Fabrication of Perchlorate Ion Selective PVC Membrane Electrode

우인성*, 안형환**, 강안수***
(In-Sung Woo, Hyung-Hwan An, An-Soo Kang)

Abstract

The PVC membrane electrode for measuring perchlorate ion was developed by incorporating various quaternary ammonium salts. The effect of chemical structure, the content of active material, the kind of plasticizers, and the membrane thickness on the electrode characteristics such as the linear response range and Nernstian slope of the electrode were studied.

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 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 :



Key Words(중요용어) : Ion-Selective Electrode(이온선택 전극), Membrane potential(막전위), Selectivity Coefficient(선택계수)

1. 서 론

이온선택성 전극은 공존하는 여러이온들 중에서 분석하고자 하는 특정 이온에만 선택적으로 반응할 수 있고 시료를 오염 또는 파괴 시키지 않기 때문에 전극을 직접 측정시료에 접촉시켜 이온의 활동도를 전위차로 나타낼 수 있어 방해이온의 존재하에서 특정이온의 농도를 연속적으로 측정할 수 있으며, 또한 감응시간이 짧은점 등의 장점이 있다¹⁾.

과염소산 이온은 발화나 폭발성이 큰 산화제로 이의 측정방법은 중량분석법, 전기전도도법, 전류측정법 및 전위차 측정법이 있으나 할로젠 화합물이나 환원성물질 등 방해이온의 존재하에서는 복잡한 전처리 과정과 장시간 처리 하여야 하는 등의 문제점이 있다²⁾. 따라서 공정중 과염소산 이온의 농도를 직접 측정할 수 있는 편리한 방법의 하나인 이온선택성 고분자막 전극이 필요하게 되었으며 이에 대한 연구가 진행되고 있다³⁾. 과염소산 이온 선택성 전극에 관한 연구는 Gao 등^{3,4)}이 4급 암모늄염을 감응물질로 사용하여 무기이온과 유기이온의 선택계수 서열과 사용가능 pH 범위에 대하여 연구하였고, Civatta 등⁵⁾은 4급 암모늄염인 methyl(tridecyl) ammonium perchlorate를 감응물질로 연구하였고 Sharp 등^{6,7)}은 난용성 고체염을 감응물질로 p-diamin 류와 azaviolence 류를 이용하여 연구하였으

* : 시험 인천대학교 안전공학과
(인천광역시 남구 도화동 177, Fax: 032-770-8401)

E-mail : insung@lion.inchon.ac.kr)

** : 충주산업대학교 산업안전공학과

*** : 명지대학교 화학공학과

1997년 12월 30일 접수, 1998년 3월 13일 심사완료

나 선형 응답범위와 재현성에 문제가 있었다고 발표하였다. 기타의 연구로는 옷칠에 TOMA를 분산시켜 연구한 Hiiri의 연구⁸⁾가 있고, 피복막전극에 관한 연구로는 Aliquat 336S를 감응물질로 백금선에 PVC와 감응물질을 피복한 James 등⁹⁾의 연구와 구리선에 에폭시 수지를 피복한 Suzuki 등¹⁰⁾의 연구 등이 있으나 지금까지 감응물질, 가스제, 함량 및 막 두께 등을 종합적으로 연구, 검토한 연구는 없었다.

본 연구에서는 과염소산 이온을 다량 사용하는 화학공장의 폐수중 정확한 과염소산 이온의 농도를 측정하기 위하여 과염소산 이온선택성전극을 제작하고자 하였다. 실험은 감응물질로 제4급 암모늄염과 과염소산의 복합체를 PVC에 분산시켜 감응물질의 종류, 가스제의 종류, 감응물질의 함량 및 막 두께에 따른 선형 응답범위, Nernst기울기, 측정가능 pH 범위, 여러 방해이온에 대한 선택계수 등을 종합적으로 비교 검토하여 이온선택 성능이 우수한 과염소산 이온선택성 전극을 제조하고자 하였다.

2. 실험재료 장치 및 방법

2 - 1. 실험재료

2-1-1. 시약

감응물질로 음이온교환체인 제4급 암모늄염 tricarpylmethylammonium chloride (Aliquat336), tetradodecylammonium perchlorate (TDDAP), tetraoctylammonium bromide (TOA), teradecylammonium bromide (TDA)를 사용하였고, 고분자막 지지체로서 PVC(polyvinyl chloride n=1100, Junsei)를, 가스제는 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 특급 시제품을 정제하여 사용하였고 표준용액으로 순도 99.9% 이상의 NaClO_4 를 사용하였다.

증류수는 불순 이온과 pH가 실험변수에 미치는 영향을 고려하여 초순수를 사용하였다. 과염소산이온 표준용액은 진공여과기에서 건조한 NaClO_4 를 정확히 칭량하여 0.1M NaClO_4 로 제조한 후 10^{-8} M까지 증류수로 희석하였고, pH조절은 초산, 인산 및 각각 표준 완충용액으로 0.1 M NaClO_4 수용액을 조제한 다음 완충용액으로 10^{-5} M까지 희석하여 시료를 조제하였다.

2-1-2. 제4급 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-decanol 에 용해시킨 후 0.1M NaClO_4 용액 50ml를 250ml비이커에 넣고 1시간 정도 자석교반기로 교반한다. 이 용액을 30분간 뷰렛을 이용하여 정치시켜 유기상의 1-decanol 용액(치환된 물질)과 밀부분의 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°C 의 진공건조기에서 24시간 건조하여 Aliquat 336 - Perchlorate(P) 복합체를 얻었다. 이외에 TOA, TDA, 그리고 TDDA의 치환은 0.1 M NaClO_4 을 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 가스제의 양에 따라서 과염소산 이온치환체 0.06 ~ 1.0 g을 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 눌러 놓은 뒤 2, 3일 간 서서히 실온에서 건조시켜 막을 제조하였다. 이 막을 유리 ring에서 조심스럽게 떼어 낸 다음 캘리퍼를 이용해 열십자 방향으로 막의 두께를 측정하여 평균 막 두께를 얻었다.

2-1-4. 과염소산 이온선택성 전극의 제조

전극통은 제조한 PVC막을 적당한 크기로 잘라 Fig.1과 같은 PVC 관(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 PVC 전극통에 내부 수용액을 채운 다음 Fig. 1과 같이 본 실험에서 제조한 은-염화은 전극을 삽입 고정시켜 과염소산 이온선택성 전극을 제조하였다.

2 - 2. 실험장치

시료용액의 활동도와 전위차를 측정하기 위한 반전지의 구성은 갈바노 반전지와 외부 표준전극으로 구성되며 갈바노 반전지는 이온선택성 막을 경계로 한 내부수용액(internal solution)과 시료용액(sample solution) 및 Ag/AgCl전극의 금속과 금속의 solid contact 사이에서 발생하는 총괄 화학 포텐셜과 내부 표준 전극전위의 합으로 나타낼 수 있다. 기준전극(reference electrode)은 Saturated Calomel Electrode (S. C. E.) 를 사용하였다. 전위차는 전위차계(Kikushi Co., DME1400)를 이용 내부 전극인 Ag/AgCl전극에 양극, calomel전극에 음극을 연결하였고 recorder를 연결하여 측정하였다.

2 - 3. 실험방법

2-3-1. 전극전위의 측정

제작한 과염소산 이온선택성 전극을 측정하기 전 시간 정도 0.1M NaClO₄용액에 담가 두었다가 측정직전 약 20분 정도 증류수에 담근 다음 남아있는 용액을 닦아 낸 후 25 ± 0.1°C에서 과염소산 표준용액(10⁻¹~10⁻⁸M NaClO₄수용액)에 담가 낮은 농도 부터 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 씻어 내었다.

2-3-2. 선택계수의 측정

선택계수는 여러이온이 공존하는 수용액 속에 특정이온의 검출 성능을 나타내는 계수로서 선택계수 측정은 측정하기에 간편한 분리용액법과 이온상호간 작용을 고려한 혼합용액법(고정방해 이온농도법)이 있으며 본 연구에서는 비교적 정확한 방법이라

할수 있는 혼합용액법을 이용하였다. 0.01M의 방해이온 용액을 조제한 다음 이 용액으로 주이온 i의 농도를 이온강도 조절제를 첨가하여 10⁻¹~10⁻⁷ M 까지 조제한 후 전극전위를 측정하여 식(1)에 의하여 계산하였다^{1,3)}.

$$K_{i,j} = a_i/a_j \text{ -----(1)}$$

여기서 a_i는 주이온(과염소산이온) i의 활동도계수이고 a_j는 방해이온 j의 활동도계수이다.

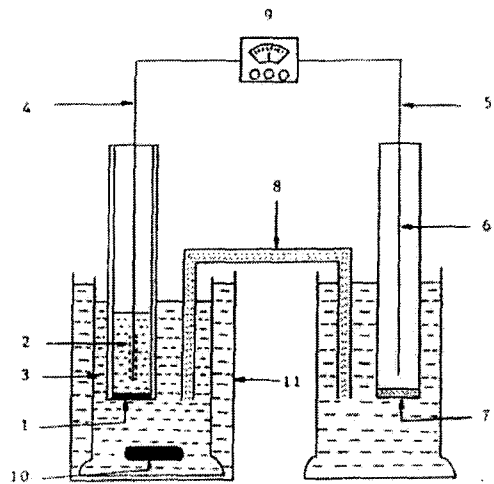


그림 1. 막전극측정 회로와 조립공정도
 1). 이온선택전극 2). 내부용액
 3). 표준용액 4). 내부참
 5). 참조 반쪽셀 6). 참조전극
 7). 격막 8). 염교
 9). 전위측정기 10). 자석바
 11). 항온수조

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

- 1). Ion-selective membrane
- 2). Internal solution
- 3). Sample solution
- 4). Inner reference half cell
- 5). Reference half cell
- 6). Reference electrode
- 7). Diaphragm
- 8). Salt bridge
- 9). Potentiometer
- 10). Magnetic bar
- 11). Const. Temp. water bath

3. 실험결과 및 고찰

3 - 1. 제4급 암모늄염의 화학적 구조의 영향

Fig. 2는 제4급 암모늄염의 화학적 구조에 따른 전극전위를 나타낸것으로 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 순서

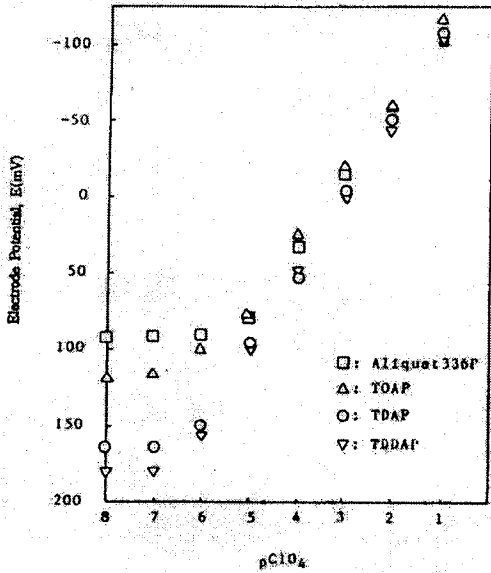


그림 2. 4급암모늄염 구조에 따른 과염소산 이온선택 전극전위: 막두께 0.45mm
 Fig. 2. Effect of structure of quaternary ammonium salts incorporatin Aliquat 336P, TOAP, TDAP, and TDDAP on perchlorate ionselective electrode potential:d=0.45 mm.

로 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 0.45mm 이었다. 각각의 최적 막 조성은 고려하지 않고 TDDAP 의 조성과 동일하게 하였다. Aliquat336P의 경우 최적 조성인 3.23 wt%일 때 한계측정농도는 8×10^{-6} M를 나타내 어 9.09 wt%일때의 1.07×10^{-5} M 보다 조금 개선되었으나 TDDAP보다는 훨씬 떨어졌으며 이것은 Aliquat 336 등 7가지의 제4급 암모늄염을 이용하여 과염소산 이온선택성 전극에 대한 연구에서 제4급 암모늄염의 탄소사슬수가 증가하면 선형응답 범위는 증가하고 한계측정농도와 선택계수를 작게할 수 있다는 Gao 등³⁾의 연구와 일치하

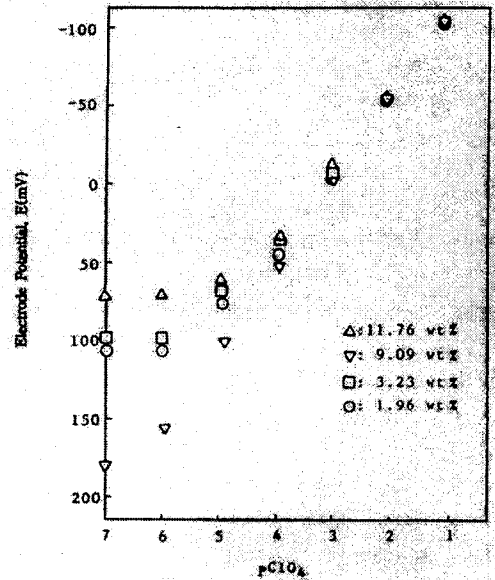


그림 3. 과염소산 이온 선택전위에 대한 TDDAP 의 감응물질의 영향: 막두께 0.45mm
 Fig. 3. Effect of the electro-active material contents of TDDAP on perchlorate ion-selective electrode potential : d=0.45 mm.

였고 탄소사슬수가 길수록 용해도 인자(solubility parameter)가 감소하게 되어 막을 구성하는 PVC와 가소제의 용해도 인자의 합과 비슷해지기 때문이라는 질산이온 전극에 관하여 연구를 한 Nielsen 과 Hansen 의 결과와도 일치 하였다¹¹⁾.

응답시간은 선형응답 범위 내에서는 2~10초, 선형응답 범위와 한계측정농도 사이에서는 20초, 한계 측정농도 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 식¹²⁾ 또는 Nicolsky 식¹³⁾으로 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$E = E^0 + s \cdot \log [a_i + \sum_{j=1}^n K_{ij}(a_j)] \text{ -----(2)}$$

여기에서 S는 Nernst의 기울기로 25℃ 에서 59.16 mV이고 $E = E^0 + s \cdot \log + a_i$ 은 내부표준수용액(본 실험 0.01M NaClO₄ + NaCl)에 의한 전위로 일정하다. 또한 a_i'는 내부수용액에서 주이온의 활동도이고

E_0 는 각계면에서 발생하는 전위차를 포함한 기준전위이다. K_{ij} 는 선택계수(potentiometric selectivity coefficient)로 시료용액에서 주이온과 방해이온 사이의 상대적 감응도를 나타낸다. 식(2)에서 주이온 i 만 존재하는 경우 $a_i=0$ 이므로 K_{ij} 항이 0 이 되어 Nernst의 식이 된다.

Nernst의 이론식에 의한 기울기는 식(2)와 같이 이론적으로 59.16mV/pClO_4 이나 본 실험의 최적 막 조성에서 감응물질로 TDDAP를 사용했을 경우 57mV/pClO_4 로 다소 작은 값을 나타내었다. 선형응답범위는 $1.2 \times 10^{-6}\text{M}$ 이었고, 한계측정농도는 $5.1 \times 10^{-7}\text{M}$ 로 Gao 등^{3,4)}의 $1 \times 10^{-5}\text{M}$, Civatta 등⁵⁾ 및 Elmosalamy 등¹⁴⁾의 $2.5 \times 10^{-5}\text{M}$ 과 비교할 때 본 연구가 보다낮은 농도까지 측정가능한 우수한 결과를 얻었다. 그외의 TDAP, TOAP 및 Aliquat 336P를 감응물질로 사용한 전극에서 Nernst 기울기는 각각 52.98 , 50.54 및 50.47mV/pClO_4 로 TDDAP 전극이 가장 좋았다.

3 - 2. 제4급 암모늄염 함량의 영향

제4급 암모늄염의 함량이 전극전위에 미치는 영향을 알아보기 위하여 막 두께 0.45mm 인 경우 TDDAP의 함량을 1.96 에서 $11.76\text{wt}\%$ 로 변화시켜 전극전위 변화를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 TDDAP가 $9.09\text{wt}\%$ 인 경우 선형응답 범위 $0.1 \sim 10^{-6}\text{M}$ 로 전극 특성이 가장 좋았다. 일반적으로 PVC막 전극에서 감응물질의 최적함량은 $1 \sim 3\text{wt}\%$ 로 Nielsen과 Hansen¹¹⁾은 TOAN의 경우 $6 \sim 7\%$ 로 발표하는 등 전극에 따라 최적 함량이 다르다. 본 실험에서 최적 함량 이상에서는 Kamo와 Kobatake¹⁵⁾ 및 Feng¹⁶⁾의 연구결과와 같이 감응물질 함량이 적어질수록 전극 특성이 좋아졌고, 그 이하에서는 최적값에 접근할수록 즉, 함량이 커질수록 좋아졌다¹¹⁾. 일반적으로 최적 함량은 감응물질, 매체 및 가소제 등 막의 구성물질에 따라 변화하므로 이론적으로 구하기는 어려우며 실험적으로 구하는 방법이 가장 적절하다.

3 - 3. 가소제의 영향

가소제로서 DBP, DOP 및 DEP를 사용하여 전극 전위를 Fig. 4에 나타내었다. 이 때 가소제의 함량은 실험결과에서 최적값인 $60.61\text{wt}\%$ 를 이용하였고 감응물질은 $9.09\text{wt}\%$, 그외의 조성은 Fig. 2와 동일하게 하였다. Nielsen과 Hansen¹¹⁾은 가소제의 영향을 용해도 인자를 이용하여 PVC와 가소제를 포함하는 막의 용해도 인자와 감응물질의 용해도 인자

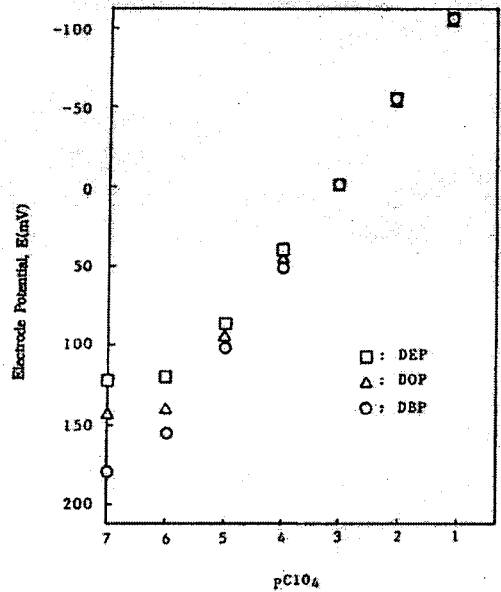


그림 4. 과염소산 이온선택 전극전위에 대한 가소제 DBP, DOP 및 DEP의 영향: 막두께 0.45mm , 감응물질 $9.09\text{wt}\%$ 및 TDDAP.
 Fig. 4. Effect of the various plasticizer of DBP, DOP and DEP on perchlorate ionselective electrode potential: $d=0.45\text{mm}$, $w_s=9.09\text{wt}\%$, and TDDAP

의 값이 비슷한 경우 한계측정 농도가 좋아진다고 보고하였다. 본 연구에서 용해도 인자는 DBP, DOP 및 DEP의 경우 각각 9.3 , 7.9 , 10 이고 PVC는 $9.6(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 이었다¹⁷⁾. TDDAP는 Van Krevelen에 의한 계산 결과¹⁷⁾ 약 18.5 로 가소제는 DEP, DOP 및 DBP의 순서로 좋아졌다.

3 - 4. 막 두께의 영향

Fig. 5는 최적 막 조성인 TDDAP가 $9.09\text{wt}\%$ 인 경우 막 두께에 대한 전극전위 변화를 나타낸 것으로서 막 두께가 0.45mm 인 경우 가장 좋은 결과를 얻었다. 일반적으로 막 두께가 얇아질수록 막 저항이 감소되어 전극전위가 증가되기 때문에 선형응답 범위 등 전극 특성이 좋아졌다. 그러나 막 두께가 0.2mm 와 0.35mm 로 최적 막 두께이하인 경우에는 감응물질의 용출이 커지기 때문에 전극 특성이 더욱 나빠졌다. 이현상은 감응물질로 TDDAP를 사용한 질산과 티오시안산 이온선택성 전극에도 같은 영향을 나타내었으나, 막 두께에 대한 논문이 없어서 비교할 수 없었다. PVC를 이용한 고분자막의 막

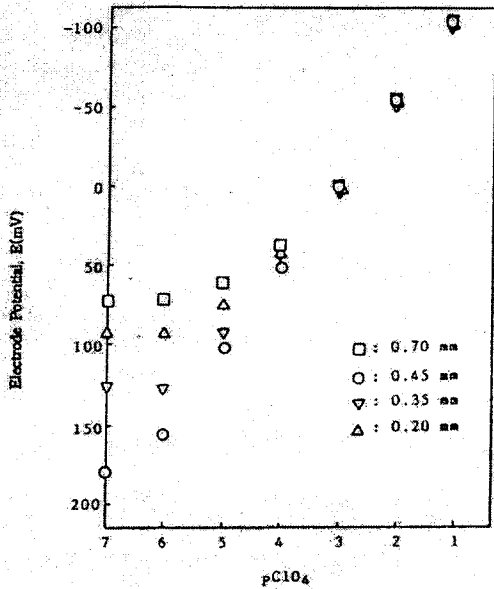


그림 5. 과염소산 이온선택 전극전위에 대한 TDDAP-PVC 막두께의 영향: 감응물질 9.09wt%.

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

두께에 대한 영향을 피복막전극(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

폐수는 공장의 제품과 공정에 따라 pH가 다르므로 pH변화에 대한 이온의 검지 감도는 폐수처리 공정에서 매우 중요한 변수이다. Fig. 6은 과염소산 표준용액농도 $10^{-1} \sim 10^{-5}\text{M}$ 에서 pH의 변화에 따른 TDDAP전극전위를 나타낸것으로 사용범위 pH 4 ~ 11로 Gao 등³⁾의 pH 4 ~ 12와 Moody 등¹⁴⁾의 pH 1.5 ~ 12.5보다는 좋지 않았으나 옷칠막 전극¹¹⁾의 pH 5 ~ 7보다는 좋은 결과를 나타내었다. 이때 pH의 조절에는 인산, 초산 및 표준완충용액을 사용하였고 이들 인산과 초산이온은 선택계수가 매우 작기 때문에 방해이온으로 작용하지 않는다¹⁴⁾. Fig.7은 과염소산 이온 선택성 PVC막 전극에서 감응물질은 Aliquat 336P를 사용하였을 때 pH의 변화

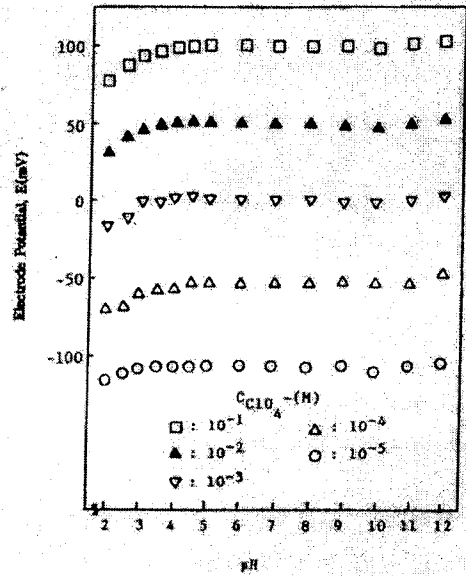


그림 6. TDDAP-PVC 과염소산 이온선택전극의 전극전위에 대한 수소이온 농도의 영향: 막두께 0.45mm, 감응물질 9.09wt.

Fig. 6. Effect of pH on the electrode potential of TDDAP-PVC perchlorate ionselective electrode : $d=0.45\text{ mm}$, $w_s=9.09\text{ wt}\%$

에 대한 전극전위를 나타낸 것이다. Aliquat 336P의 경우 측정가능한 pH범위는 4.15~10으로 TDDAP 전극의 3 ~ 11보다는 사용범위가 좁았다. 이와 같이 pH가 전극전위 응답특성에 미치는 영향은 OH⁻이온이나 H⁺이온이 방해이온으로 작용하기 때문이고 TDDAP전극이 Aliquat 336P 전극보다 OH⁻나 H⁺이온에 대한 선택성이 우수하였다.

3 - 6. 방해이온의 영향

과염소산 이온과 각각의 방해이온(I⁻, NO₃⁻, Br⁻, F⁻, Cl⁻, OAc⁻, SO₄²⁻)의 존재하에서 전극 특성을 조사하기 위하여 방해이온의 농도를 10^{-2}M 로 일정하게 유지하면서 표준용액의 농도를 $10^{-1} \sim 10^{-7}\text{M}$ 로 변화시켰을 때 전극전위를 Fig. 8에 나타내었다. 본 실험의 선택계수 서열은 여러 연구자들이 과염소산 이온선택성 전극을 중심으로 발표한 선택계수 서열 $\text{MnO}_4^- > \text{picrate} > \text{IO}_4^- > \text{ClO}_4^- > \text{BF}_4^- > \text{salicylate} > \text{SCN}^- > \text{I}^- > \text{NO}_3^- > \text{Br}^- > \text{CN}^- > \text{H}_2\text{PO}_4^- > \text{NO}_2^- > \text{ClO}_3^- > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Ac}^- > \text{SO}_4^{2-}$ 과 일치하였다. 이 결과는 SO₄²⁻이온을 제외하면 Gao 등⁴⁾의 PVC막 전극의 선택계

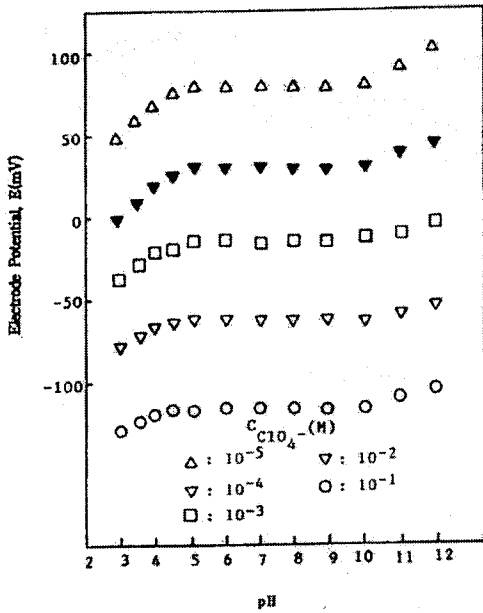


그림 7. Aliquat 336P-PVC 과염소산 이온 선택 전극의 전극전위에 대한 수소이온농도의 영향 : 막두께 0.45mm, 감응물질 3.23wt%.
 Fig. 7. Effect of pH on the electrode potential of Aliquat 336P-PVC perchlorate ion-selective electrode: d=0.45mm, and $w_s=3.23$ wt%.

수 서열과 비슷하였으나 Hiiro 등⁸⁾의 연구보다는 좋은 결과를 나타내었다.

본 실험의 TDDAP-PVC막 전극을 이용하여 측정 한 선택계수 서열은 $SCN^- > I^- > NO_3^- > Br^- > ClO_3^- > F^- > Cl^- > SO_4^{2-}$ 이었으며 수화에너지가 작을수록 선택계수가 커졌다.

4. 결 론

폭발성이고 유독한 과염소산 이온을 측정하기 위하여 감응물질로 4급 암모늄염, Aliquat 336P, TOAP, TDAP 및 TDDAP 를 이용하여 과염소산 이온선택성 전극을 개발하여 폐수처리 공정에 이용하기 위한 실험을 한 결과 다음의 결론을 얻었다.

1. 제4급 암모늄염을 감응물질로 사용했을 때 화학적 구조가 전극특성에 미치는 영향은 알킬기의 탄소 사슬수가 길수록 Aliquat 336P, TOAP, TDAP 및 TDDAP의 순서로 전극특성이 향상되었다.

2. 가소제의 종류에 대한 영향은 DEP, DOP 및 DBP 의 순서로 전극특성이 좋아졌다.

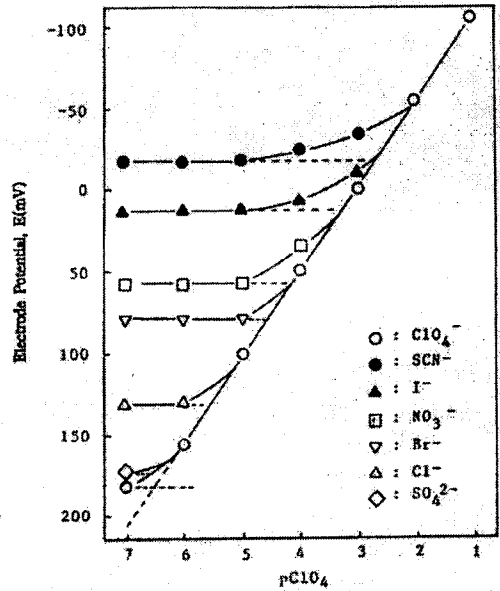


그림 8. 여러방해이온에 대한 TDDAP-PVC 전극의 전위응답 : 막두께 0.45mm, 감응물질 9.09wt%.
 Fig. 8. Potential response of TDDAP-PVC electrode in the mixed perchlorate-interference ion solution : d=0.45 mm, $w_s=9.09$ wt%.

3. TDDAP를 감응물질로 사용한 경우 막두께가 0.45mm이었을 때 전극특성이 가장 좋았다.

4. pH의 영향은 TDDAP를 감응물질로 사용한 경우 과염소산 이온선택성 전극의 측정가능 범위는 pH 4 ~ 11이었다.

5. 여러이온이 공존할 때 과염소산 이온선택성 전극의 방해이온에 대한 선택계수 서열은 $SCN^- > I^- > NO_3^- > Br^- > ClO_3^- > F^- > Cl^- > SO_4^{2-}$ 이었다.

기 호 설 명

- 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

$pClO_4$: $-\log[ClO_4]$

s : Nernstian slope at 25°C, mV/decade

W_s : weight percent of active site, wt%

참 고 문 헌

1. J. Koryta and K. Stulik, "Ion-Selective Electrode," 2nd/ed., Cambridge Univ. Press, London. 1983.
2. A. K. Jain, M. Jahan, and V. Tyagi, "Construction and Assessment of Some Perchlorate-Selective Liquid Membrane Electrodes", *Analyst*, Vol.112. pp1355-1360. 1987.
3. Z. Gao, Q. Yuan, J. Luo, and H. Yu Shen, "Study on the Perfomance of Quaternary Ammonium Perchlorate Ion-Pairs", *Acta. Chim. Sinica*, Vol.41, pp.139-142. 1983.
4. Z. Gao and S. Huaiyu, "Study on the Exchange Ability of Organic Anions in Quaternary Ammonium Ion-Pairs", *Org. Chem. (China)*, Vol.3, pp.198-205. 1983.
5. L. Civatta, M. Iuliano, and R. Porto, "A Perchlorate Ion Selective Electrode as Internal Reference in Equilibrium Analysis", *Annali di Chimica*, Vol.78, pp.391-395. 1988.
6. M. Sharp, "Some Solid-State Perchlorate Selective Electrodes", *Anal. Chim. Acta.*, Vol. 61, pp.99-104. 1972.
7. M. Sharp, "An Improved Solid-State Perchlorate Selective Electrodes", *ibid.*, Vol.62, pp.385-390. 1972.
8. K. Hihiro, A. Kawahara, and T. Tanaka, "Perchlorate-Selective Electrodes with Urushi as the Membrane Matrix", *Anal. Chim. Acta.*, Vol.110, pp.321-325. 1979.
9. H. James, G. Carmack, and H. Freiser, "Coated Wire Ion Selective Electrodes", *Anal. Chem.*, Vol.44, pp856-860. 1972.
10. 鈴木 孝治 石和田仁志, 白井 桓雄, 柳澤 三郎, "エポキシ樹脂を膜材として陰イオン選擇性被覆線電極の検討", "分析化學", Vol.30, pp.751-756. 1981.
11. H. J. Nielsen and E. H. Hansen, "New Nitrate Ion-Selective Electrodes Based on Quaternary Ammonium Compounds in Nonporous Polymer Membranes", *Anal. Chim. Acta.*, Vol. 85, pp1-16. 1976.
12. International Union of Pure and Applied Chemistry, Analytical Chemistry Division, "Recommendations for Nomenclature of Ion-Selective Electrodes", *Pure Appl. Chem.*, Vol. 48, pp.127-129. 1976.
13. J. Eisenman "Similarities and Difference between Liquid and Solid Ion Exchanges and Their Usefulness as Ion Specific Electrodes", *Anal. Chem.*, Vol.40, pp.310-320. 1968.
14. M.A.F. Elmosalamy, G. J. Moody, and J.. D. R. Thomas., "Poly(vinylchloride) Matrix Membrane Electrods Responsive to Thiocyanate, Perchlorate and Periodate", *Anal Lett.*, Vol.20, pp.1541-1555. 1987.
15. N. Kamo, Y. Kobatake, "Limits of Detection and Selectivity Coefficients of a PVC-Based Anion-Selective Electrode", *Talanta*, Vol.27, pp.205-208. 1980.
16. D. Feng, "Ion-Selective Electrodes Based on Ion Associates", *Ion-Selective Electrode Rev.*, Vol.9, pp.95-121. 1987.
17. J. Brandrup and E. H. Immergut, "Polymer Handbook," 3rd/ed., John Wiley, New York. 1989.