

안트라센을 포함하는 15-Crown-5 유도체를 이온선택성 물질로 이용한 칼륨이온의 전위차법 정량

裴俊雄* · 李相奉 · 張勝鉉[†] · 金宜洛[‡]

경북대학교 자연과학대학 화학과

대구대학교 자연과학대학 화학과

계명대학교 이과대학 화학과

(2000. 9. 4 접수)

Potentiometric Determination of Potassium Ion Using 15-Crown-5 Derivatives with Anthracene for the Ion Selective Material

Zun-Ung Bae*, Sang-Bong Lee, Seung-Hyun Chang[†], and Ui-Rak Kim[‡]

Department of Chemistry, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

[†]Department of Chemistry, Taegu University, Kyongsan 712-714, Korea

[‡]Department of Chemistry, Keimyung University, Taegu 704-200, Korea

(Received September 4, 2000)

요 약. 새로이 합성한 15-Crown-5 유도체들을 칼륨이온의 전위차법 정량을 위한 중성운반체로 사용하였다. 다섯가지 화합물 중에서 N-(4-benzo-15-crown-5-ether)-anthracene-9-imine이 가장 좋은 선택성과 안정성을 보였다. 칼륨이온을 전위차법으로 정량하기 위한 이온선택성 막의 조성을 조사한 결과, 최적조성은 중성운반체: PVC: 가소제의 조성비가 1.0:33.0:66.0 wt% 이었다. 친유성 첨가제로 0.2 wt% KTpCIPB를 사용했을 때에 Nernstian 기울기가 많이 좋아졌고, 또 알칼리 및 알칼리 토류 금속에 대한 칼륨이온의 선택성이 크게 개선되었다. 특히 암모늄이온에 대한 칼륨 이온의 선택성은 $\log K_{K^+, NH_4^+}^{pot} = -2.59$ 로 아주 좋은 값을 보였다. 이 전극의 감응시간은 $t_{100} = 5$ sec로서 짧은 시간에 많은 시료를 분석할 수 있고, 3주 이상 사용하여도 선택성과 분석 특성에 별다른 변화가 없었다.

ABSTRACT. Newly synthesized 15-Crown-5 derivatives including anthracene were used as neutral carriers for ion selective electrodes to determine potassium ion by potentiometry. Among the five neutral carriers studied in this work, N-(4-benzo-15-crown-5-ether)-anthracene-9-imine was found to be the best in terms of selectivity and stability. The optimal composition of ion selective membrane was 1.0, 33.0 and 66.0 wt% for neutral carrier, PVC and plasticizer, respectively. Addition of KTpCIPB used as a lipophilic additive improved the Nernst slope and the selectivity of potassium ion over alkali and alkaline earth metals. Especially, the selectivity of potassium ion over ammonium ion was remarkably good ($\log K_{K^+, NH_4^+}^{pot} = -2.59$). The response time was also excellent ($t_{100} = 5$ sec) and continuous use of this electrode for three weeks has not changed the selectivity and analytical characteristics.

서 론

칼륨 이온을 이온선택성 전극으로 정량하기 위하여 많은 화합물들이 이온선택성 물질로 사용되고 있다. 칼

륨이온 선택성 전극에 대한 최초의 중성 운반체는 항생물질인 valinomycin-3이다. 이를 이용한 이온선택성 전극의 경우, 측정에 심각한 방해물 야기하는 Na^+ 에 대한 선택계수($\log K_{K^+, Na^+}^{pot}$)가 -4.0 이상으로 상당히

좋은 선택성을 가지지만, NH_4^+ , Rb^+ , Cs^+ 등에 대해서는 선택성이 그다지 뛰어나지 못하다. 또한 이 물질은 가격이 비싸고 독성 물질로 분류되어 있어서 이를 대체할만한 이온선택성 전극물질을 찾게 되었다.

그 중 crown ether 화합물들의 경우, 처음에는 monocyclic crown ether들^{4,5}이 많이 연구되었다. 그러나 이 물질로 만든 이온선택성 전극을 사용하여 칼륨이온을 정량 하고자 할 때, 나트륨이온에 대한 선택계수, $\log K_{K^+, Na^+}^{pot}$ 가 -2.0 부근 정도이고, 또 다른 이온에 대해서도 뛰어난 선택성을 나타내지 못하였다. 이 분체는 bis(15-crown-5)유도체를 이온선택성 물질로 사용함으로써 많이 개선되었다. 이 물질은 짧은 지방족 체인의 양쪽 끝부분에 crown ether 부분을 포함하는 macrocyclic polyether이다. 이 화합물은 두 개의 이웃한 crown ring의 협력적인 행동 때문에 crown ring의 동공보다 더 큰 특별한 양이온들과 monocyclic 화합물에 비해 더 쉽게 2:1의 sandwich형 착물을 형성한다.^{6,8} 따라서 1:1 착물보다 lipophilic한 sandwich형 착물의 형성은 수용액에서 membrane phase로 특별한 양이온의 분포를 크게함으로써 보다 높은 이온 선택성을 나타내다고 보고되었다.

그 예로 M. Kimura 등⁹이 합성한 bis(crown ether)들을 이온선택성 물질로 하고 *o*-nitrophenyl octyl ether를 가소제로 사용했을 때, $\log K_{K^+, Na^+}^{pot}$ 값은 -3.52로써 좋은 선택성을 나타내었다. 또 NH_4^+ 에 대해서도 $\log K_{K^+, NH_4^+}^{pot}$ 이 -2.00의 값을 나타내었고, 감응시간은 10초 정도로 비교적 빠르려하였다. T. Shono 등¹⁰에 의해서 합성된 cyclohexane ring을 포함하는 bis(crown ether)들을 이온선택성 물질로 사용한 연구에서는 cyclohexanedicarboxylic acid의 *cis*-, *trans*-의 형태에 따른 선택성을 비교하였다. 이때 선택성이 이전 보다 향상되지는 않았지만 *cis*- 형태는 어느 정도의 선택성을 나타내어 중성운반체로서의 기능을 하는 반면, *trans*- 형태는 선택성이 많이 떨어졌다. K. Kimura 등¹¹과 E. Lindner 등¹²에 의해 합성된 bis(crown ether) 유도체들은 각각 다른 방해 이온종에 대해서 뛰어난 선택성을 나타내어 현재 Fluka사에서 potassium ionophore II, III으로 판매되고 있다. 또 Chung 등¹³은 xanthenedicarboxylic acid를 이용하여 보다 preorganized rigid framework를 이용한 실험을 하였다. 그 결과 선택성은 potassium ionophore II 보다는 우수하고 III과는 비슷한 값을 보였다. 또 M. R. Ganjali 등¹⁴은 비

수용매에서 사용할 수 있는 crown ether를 기초로 한 고분자인 styrene 4'-vinyl-benzo-24-crown-8 copolymer에 대해 연구하였다. Dioctyl phthalate를 가소제로 사용하고 oleic acid를 친유성 첨가제로 사용한 칼륨 이온 선택성 전극은 대부분의 1,2가 양이온에 대해 $\log K_{K^+, J^+}^{pot}$ 가 -2.00이상의 비교적 괜찮은 값을 보였다. 또한 G. Keglevich 등¹⁵은 칼륨이온 선택성 전극으로 phosphonoalkyl-azacrown ethers를 합성하여 이용하기도 하였다. Azacrown moiety의 양이온 착물능력에 탄소고리의 길이와 phosphorus 작용기의 효과를 평가하였다. 여러 가지 유도체들을 사용해보았으나 기존의 칼륨이온선택성 물질에 비해 특별히 향상된 점은 없었다. 이외에도 calixarene,^{16,17} rifamycin¹⁸ 등을 전극에 이용한 예도 있다.

본 실험에서는 anthracene을 포함하는 15-crown-5 유도체를 비롯한 여러 가지 15-crown-5 유도체들을 이온선택성 물질로 사용하여 제작한 이온선택성 전극의 알칼리, 알칼리토금속에 대한 감응성을 조사하였다. 또 이를 이용하여 사용된 물질들의 구조와 감응성에 대한 관계들을 조사하였다. 칼륨이온을 정량할 수 있는 이온선택성 전극의 최적조성을 알기 위하여 가소제의 조성비를 다양하게 변화시키고, 친유성 첨가제의 첨가에 따른 변화를 조사하였다. 또한 선정된 최적조성에 따라 제작된 전극의 칼륨이온에 대한 1,2가 양이온의 선택성을 조사하였고, 전극의 감응시간과 장기적인 안정성도 조사하였다.

실 험

시약, 이온선택성 막의 제작에 필요한 가소제로 사용된 bis(2-ethyl-hexyl)adipate(DOA), bis(2-ethylhexyl) sebacate(DOS), 2-nitrophenyl octyl ether(NPOE), dioctyl phenylphosphonate(DOPP), 지지체로 사용한 poly(vinylchloride) (PVC), 친유성 첨가제인 potassium tetrakis(4-chloro-phenyl)borate(KTpClPB)와 용매인 tetrahydrofuran(THF)는 Fluka사(Buchs, Switzerland)의 제품을 사용하였다. 15-crown-5 derivatives와 비교, 실험하기 위한 이온선택성 물질로 사용된 valinomycin은 Fluka사의 제품을 사용하였고, 이온선택성 물질로 15-crown-5 derivatives는 대구대학교에서 합성한 물질을 사용하였으며, 그 구조는 Fig. 1에 나타내었다.

또, 제작된 막의 특성을 알아보는데 사용되는 알칼리

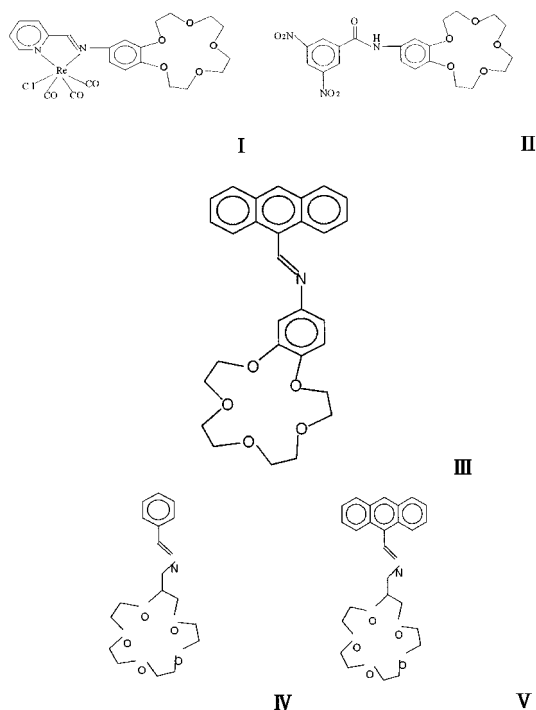


Fig. 1. Structures of 15-crown-5 derivatives used in this work.

금속과 알칼리토금속표준용액은 특금시약과 일금시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였다. 모든 용액의 제조에는 Millipore사(Bedford, MA, USA)의 MILLI-Q Water System을 이용하여 제조한 탈이온수($\geq 18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$)를 사용하였다.

장치. 외부기준전극은 Orion double junction Ag/AgCl(Model 90-02)전극을 사용하였고, 여러 가지 조성의 이온선택성 막을 장착한 작업전극은 Philips 전극체(IS-561, Glasblaserei Moller, Zurich)를 사용하였다. 작업전극과 외부기준전극사이에서 발생된 두 전극간의 전위차는 자체 제작한 증폭기와 A/D변환기를 이용하여 IBM호환기종의 컴퓨터에 저장하였다.

이온선택성 막의 제작. 실험에 사용한 이온 선택성 막전극의 성분 비율은 PVC 66 mg(33 wt%), 가소제 132 mg(66 wt%), 특정이온과 선택적으로 반응하는 이온 선택성 물질 2 mg(1 wt%)을 섞고, 친유성 첨가제의 함량을 0.05~0.6 wt%으로 변화시켜가며 첨가하였다. 위의 모든 것들을 용매인 THF 1 mL에 넣어 녹여 혼합액을 평평한 유리판에 놓여 있는 glass ring (i.d.: 24 mm, Fluka, Switzerland)에 부어 성형한다.

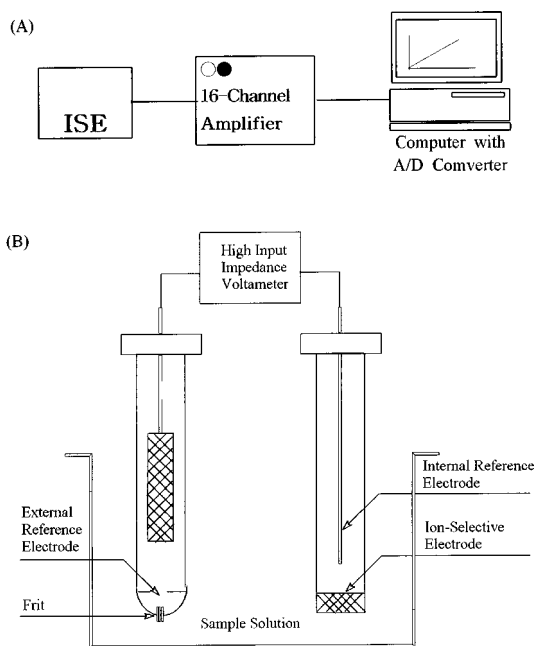


Fig. 2. Schematic diagrams of potentiometric device (a) and setting of ion selective electrode (b).

이때 사용한 용매는 대기중에 약 24시간 정도 방치하여 증발시킨다.

전위차의 측정. 제조된 이온선택성 막은 직경 5.5 mm의 원형으로 잘라내어 Philips전극체에 장착시켜 작업전극으로 사용하였으며, Fig. 2에 나타나 있는 것과 같은 일반적인 전위차측정장치를 이용하여 전위차를 측정하였다. 작업전극과 기준전극사이의 전위차는 high input impedance voltmeter를 통해 측정되어 1초 간격으로 컴퓨터에 입력 저장하게 된다. 작업 전극의 내부 기준용액으로는 0.1 M KCl을 사용하였고, 바탕전해질로 사용되는 완충용액은 0.05 M tris-HCl(pH 7.2)을 사용하였다. 사용된 표준용액은 알칼리금속과 알칼리토금속을 적당량 증류수에 용해시켜 사용하였다. 이온선택성 막의 선택계수(selectivity coefficient: $K_{i,j}^{pot}$)는 분리용액 측정법을 사용하여 구하였다.

결과 및 고찰

중성운반체 종류에 따른 전극의 감응특성. 본 실험에 사용된 anthracene 치환체를 가지고 있는 benzo-15-crown-5(B15C5), 15-crown-5 그리고 몇몇 B15C5 유도체를

Table 1. Nernstian slope, linear range and relation coefficient for the various neutral carriers used in this work

Neutral carrier	Plasticizer	Nernstian slope (mV decade)	Linear range (pK ⁺)	Relation coefficient
Compound I	DOA	43.4	5-1	0.9972
Compound II	DOS	38.7	5-1	0.9942
Compound III	DOA	56.5	5-1	0.9997
Compound IV	DOS	16.2	3-1	0.9672
Compound V	DOA	49.0	5-1	0.9972

을 이온선택성 물질로 사용하여 이온선택성 전극을 만들고, 이 전극에 대한 알칼리금속과 알칼리토금속의 감응특성을 조사하였다. 각 이온선택성 물질들에 대해서 여러 가지 가소제를 사용하여 감응성 및 선택성을 비교하였다. 이때 조성비는 1 wt% (neutral carrier) : 33 wt% (PVC) : 66 wt% (plasticizer)로 하였다. 이에 대한 감응특성을 조사하여 Nernstian slope, 직선감응범위 및 상관계수를 구하여 Table 1, 그리고 선택계수를 구하여 Table 2에 나타내었다. 모든 이온선택성 물질들이 칼륨이온에 대해서 가장 좋은 선택성을 보였다.

가소제로 DOA를 사용한 compound I-based membrane의 감응성은 칼륨이온에 가장 뛰어난 감응을 하고 다른 이온들에 대해 비교적 좋은 선택성을 보이고 있다. 그러나 칼륨이온에 대해서 $10^{-5} \sim 10^{-1}$ M 까지의 기울기 값이 43.4 mV/decade로 이론적인 값인 59.2 mV/decade에 많이 미치지 못하고, 전극으로 제작후 장시간의 사용이 힘들만큼 기울기 값이 비교적 빨리 감소하기 때문에 compound I이 수용액에 쉽게 용해하는 것으로 생각된다. 따라서 이 물질은 중성운반체로 사용할 수 없다고 생각하였다.

Compound II-based membrane은 가소제로 DOS를 사용했을 때 가장 좋은 감응성을 보였으나, 칼륨이온에 대한 기울기 값이 38.7 mV/decade로 이론적인 값이 크게 미치지 못함을 알 수 있었다. 또한 다른 이온들

에 대한 선택계수 값이 뛰어나지 못하였다.

Compound IV-based membrane에 대해서는 물질 자체가 고체 상태의 결성이 아니라 액체 상태로 존재하고 있어서 조성비와 가소제를 다양하게 변화시키 가며 감응성을 측정해 보았으나, 기울기와 선택성 모두 ISI:로 사용하기 힘들 정도의 값을 나타내었다.

그리고 compound V-based membrane에 대해서는 가소제로 DOA를 사용하였을 때에 비교적 좋은 감응성을 나타내었다. 기울기의 값이 49.0 mV/decade로 위의 membrane보다 좋은 값을 보였으나, 바탕전위가 측정 할 때마다 조금씩 증가하고 있음을 알 수 있었다. 이는 중성운반체로 사용된 물질의 수용액에 대한 용해도가 매우 크기 때문으로 생각된다.

이상의 실험결과를 보면, compound III-based membrane의 경우에는 우선 기울기 값이 56.5 mV/decade로 이론적인 값에 근접하여 다른 막보다 뛰어난 것으로 나타났다. 또한 Table 2에 나타낸 것처럼 선택계수로 비교해 보았을 경우에도 다른 막에 비해 측정된 모든 이온종에 대해 향상된 값을 보였다. 이때 선택성은 $K^+ > NH_4^+ > Na^+ > Li^+ > Mg^{2+} > Ca^{2+}$ 의 순서로 나타났다. 그리고 측정 때마다 바탕전위의 증가함이 없는 것으로 보아 수용액상에서 어느 정도 lipophilic하다고 여겨지므로 가소제와 조성비를 다양하게 변화시키고, 친유성 첨가제를 사용하여 감응성을 비롯한 선택성 및 전극의 안정성을 증가시키고자 아래와 같은 보다 세부적인 실험을 행하였다.

가소제 종류에 따른 감응특성. 가소제의 종류에 따른 칼륨이온에 대한 감응특성을 알아보기 위해서, 가소제를 bis(2-ethylhexyl)adipate(DOA), bis(2-ethylhexyl)sebacate(DOS), 2-nitro phenyl octyl ether(o-NPOE) 그리고 dioctyl phenylphosphonate(DOPP)로 변화시켰다. 이때 전극의 조성비는: 1.0 wt% (neutral carrier) : 33.0 wt% (PVC) : 66.0 wt% (plasticizer)로 하였으며, 칼륨이온의 농도에 따른 전위변화를 측정하여 Fig. 3에 나타

Table 2. Selectivity coefficient of the compound III-based membrane electrodes to alkali and alkaline earth metal ions

Neutral carriers	Selectivity coefficient $\log K_{K^+, M}^{pot}$				
	Na ⁺	Li ⁺	NH ₄ ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
Compound	-1.69	-1.85	-1.16	-2.82	-2.28
Compound	-1.13	-2.11	-1.79	-2.61	-2.44
Compound	-2.15	-3.69	-2.12	-3.84	-4.20
Compound	-0.22	-0.35	-0.30	-0.47	-0.43
Compound	-1.19	-2.08	-1.25	-2.78	-2.44

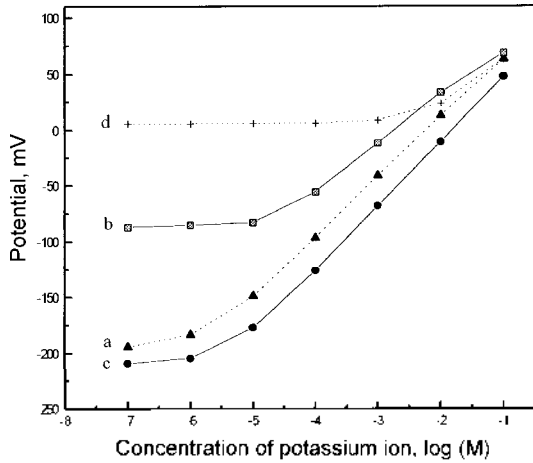


Fig. 3. Potential versus concentration of K⁺ ion for the different plasticizers used in the compound III-based membrane electrode: The background electrolyte was 0.05 M Tris-HCl, pH 7.2(a. DOS; b. o-NPOE; c. DOA; d. DOPP).

내었다. 또 이 그림에서 Nernstian 기울기, 직선감응범위 및 직선의 상관계수를 구하여 Table 3에 나타내었다.

Table 3에서 보는 바와 같이, 가소제로 DOS를 사용한 막도 기울기 값이 53.3 mV/decade로 비교적 좋은 값을 보였으나, DOA를 사용한 막이 Nernst 기울기에 가장 잘 일치하고 상관계수도 역시 좋은 값을 나타내었다. DOS와 DOA의 구조가 비교적 유사한 것으로 보아 가소제로는 C자형의 구조를 갖는 것이 compound III에 적합한 가소제로 보여진다. 그러나 o-NPOE와 DOPP를 가소제로 사용한 막에 대해서는 Table 3에서 보는 바와 같이 낮은 기울기 값을 갖는 것으로 나타나 적당한 가소제가 될 수 없음을 알 수 있다.

중성 운반체의 함량변화. 중성운반체의 함량이 막의 감응성에 미치는 영향을 알아보기 위해서 중성운반체인 compound III의 함량을 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 wt%로 변화시켜 4개의 막을 제작하였다. 이때 지지체인 PVC

Table 3. Nernstian slope, linear range and relation coefficient for the different plasticizers used in the compound III-based membrane electrode

Plasticizer	Nernstian slope (mV/decade)	Linear range (pK ⁺)	Relation coefficient
DOS	53.3	5-1	0.9998
o-NPOE	41.7	4-1	0.9986
DOA	56.5	5-1	0.9997
DOPP	27.4	3-1	0.9682

의 함량은 33.0 wt%로 일정하게 하고 이에 따른 가소제, DOA의 함량은 중성운반체와 PVC의 함량을 제한 것으로 하였다. 이때의 막물질 함량변화에 따른 여러막의 칼륨이온 농도에 따른 전위감응을 Fig. 4에 나타내었고, 이 그림에서 Nernstian 기울기, 직선감응범위 및 직선의 상관계수를 구하여 Table 4에 나타내었다.

Table 4에서 알 수 있는 바와 같이 중성운반체의 함량이 2.0 wt%인 막의 경우에는 직선성은 어느 정도 성립하지만 기울기의 값이 25.8 mV/decade로 아주 작게 나타났고, 1.1 외의 막에 대해서는 비교적 비슷한 값을 보였으나 가장 높은 기울기 값을 보인 1 wt%를 최적의 함량으로 결정하였다.

가소제 및 PVC의 함량변화. 가소제 및 PVC의 함량이 막의 감응성에 미치는 영향을 알아보기 위해서

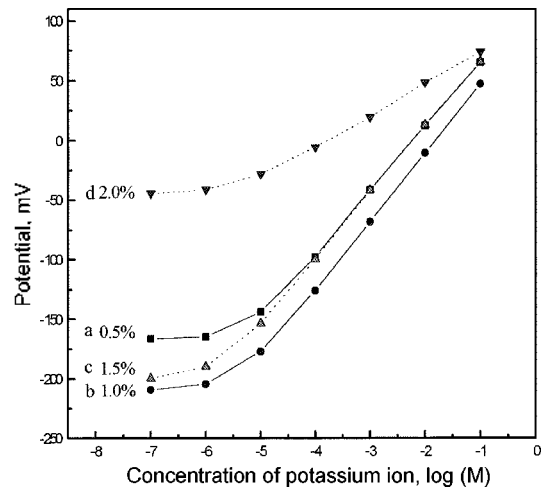


Fig. 4. Potential versus concentration of K⁺ ion for the different neutral carriers used in the compound III-based membrane electrodes: The background electrolyte was 0.05 M Tris-HCl, pH 7.2: Composition: compound III : PVC : plasticizer = x : 33 : 67-x (wt%).

Table 4. Nernstian slope, linear range and relation coefficient for the different carrier contents used in the compound III-based membrane electrode^a

Contents of neutral carrier (wt%)	Nernstian slope (mV/decade)	Linear range (pK ⁺)	Relation coefficient
0.5	52.9	5-1	0.9999
1.0	56.5	5-1	0.9999
1.5	55.2	5-1	0.9999
2.0	25.8	5-1	0.9999

^a: Compound III: PVC: plasticizer = x : 33 : 67-x (wt%).

Table 5. Nernstian slope, linear range and relation coefficient for the different compositions of DOA, PVC and neutral carrier used in the compound III-based membrane electrode^a

Contents of DOA (x-wt%)	Nernstian slope (mV/decade)	Linear range (pK ⁺)	Relation coefficient
x-33	56.5	5-1	0.9997
x-31	54.7	5-1	0.9999
x-35	49.7	5-1	0.9998

^a: Compound III: PVC: plasticizer = 1 : x : 99-x(wt%).

중성운반체인 compound III의 함량은 1.0 wt%로 일정하게 하고 가소제와 PVC의 함량을 상대적으로 변화시켜 3개의 막을 제작하였다. 이때의 막물질 함량변화에 따른 여러막의 전위감응특성을 조사하여 최대 기울기 값과 직선감응범위를 구하여 Table 5에 나타내었다.

Table 5에서 보는 바와 같이 모든 막들의 차이가 매우 크지는 않지만, 조성비에서 PVC가 차지하는 함량이 많은 경우에는 막의 저항이 증가하여 바탕전위 값이 조금 높게 나타나고 기울기도 50.0 mV/decade 이하로 Nernst 기울기에 미치지 못함을 보였다. 따라서 PVC와 가소제의 함량을 각각 33.0, 66 wt%로 하였다.

친유성 첨가제의 함량에 따른 전위반응. 친유성 첨가제를 막성분에 첨가하였을 때 막의 감응성, 선택성 그리고 전극의 안정성에 미치는 영향을 알아보기 위해서 다음과 같은 실험을 하였다. 곧, 친유성 첨가제인 KTpClPB의 함량을 0.05~0.6 wt% 까지 다양하게 변화시켰다. 이때 중성운반체의 함량은 일정하게 하고 가소제와 PVC의 함량을 상대적으로 변화시켜 6개의 막을 제작하였다. 친유성 첨가제 함량변화에 따른 여러막의 전위감응을 측정하여 최대 기울기 값, 직선감응범위 및 상관계수를 구하여 Table 6 나타내었다.

Table 6에서 보는 바와 같이 KTpClPB의 함량이 0.05-0.3 wt% 사이에서는 대부분 Nernstian 기울기 값이 54.0 mV이상으로 비교적 큰 차이가 없으나, 이 중에서 함량이 0.2 wt% 일 때는 57.5 mV/decade로 가장 좋은 기울기 값을 나타내었다. 그러나 함량이 0.3 wt% 보다 많은 경우에는 바탕전위가 높아지고 기울기, 직선범위가 좋지 못함을 알 수 있었다. 따라서 친유성 첨가제가 일정량 이상 첨가되면 너무 많은 음이온 자리가 생성되어 기울기나 선택성을 감소시키는 것으로 생각된다.

친유성 첨가제를 첨가함에 따라 다른 알칼리 및 알칼리토금속에 대한 선택성 개선의 여부를 알아보기 위

Table 6. Nernstian slope, linear range and relation coefficient for the different KTpClPB contents used in the compound III-based membrane electrode^a

Contents of lipophilic additive (wt% of KTpClPB)	Nernstian slope (mV/decade)	Linear range (pK ⁺)	Relation coefficient
0.05	55.0	5-1	0.9999
0.1	54.4	5-1	0.9999
0.2	57.5	5-1	0.9999
0.3	54.2	5-1	0.9999
0.4	47.2	5-1	0.9923
0.6	41.1	4-1	0.9827

^a: Compound III: PVC: plasticizer: KTpClPB=1.0 : 33.0-x 2 : 66-x 2 : x(wt%)

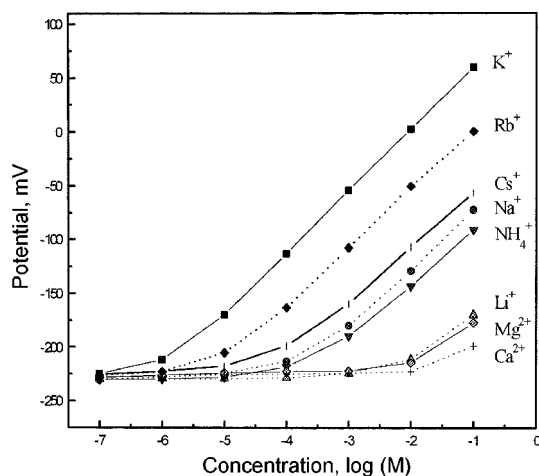


Fig. 5. Potential versus concentration of KTpClPB used in the compound III-based membrane electrode for the different alkali and alkaline earth metal ions: The background electrolyte was 0.05 M Tris-HCl, pH 7.2.

하여 다음과 같은 실험을 추가하였다. 곧, 최고의 전위 감응특성을 보이는 0.2 wt%의 KTpClPB를 포함하는 전극을 제작하였다. 여러 가지 알칼리 및 알칼리토금속들의 전위감응특성을 측정하여 Fig. 5에 나타내었으며, 또 이 전극의 다른 알칼리, 알칼리토금속에 대한 선택 계수 값을 구하여 Table 7에 나타내었다. 이 Table에는 이 전극의 선택성을 보다 정확히 확인하기 위하여 최고의 선택성을 보이는 valinomycin을 중성운반체로 이용한 전극을 같은 방법으로 제작하여 같은 이온에 대한 선택계수를 구하여 함께 나타내었다. 이 Table에서 알 수 있듯이 다른 이온종에 대해서 모두 선택성이 향상되었고, 특히 NH₄⁺에 대해서는 그 값이 -2.54

Table 7. Selectivity coefficients to alkali and alkaline earth metal ions for compound III-based membrane electrode and valinomycin based membrane electrodes

	Neutral carriers	Na ⁺	Li ⁺	NH ₄ ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
Selectivity coefficient (log K _{K⁺,M} ^{pot})	Compound III	-2.27	-3.95	-2.59	-1.00	-2.00	-4.08	-4.45
	Valinomycin	-4.29	-4.71	-1.82	0.41	-0.38	-3.91	-2.82

로 친유성 첨가제를 넣지 않았을 때보다 크게 향상되었음을 알 수 있다. 또한 비교 실험한 valinomycin 뿐만아니라 지금까지 칼륨이온의 중성운반체로 이용된 다른 화합물보다도 NH₄⁺에 대해서 선택성이 뛰어난 값을 나타내었다. 따라서 본 전극을 사용함으로써 NH₄⁺가 다량 들어있는 시료에 대해서는 칼륨이온의 측정이 지금보다 용이하리라 생각된다.

감응시간 측정. 앞에서 조사한 가소제와 친유성 첨가제를 첨가한 최적 실험조건하에서 제작한 막에 대해서 감응 시간을 조사하였다. 전해질 용액 0.05 M Tris-HCl (pH 7.2)에서 KCl 용액으로 칼륨이온을 10⁻⁴M에서 10⁻³M로 10배 증가시켰을 때 전위값의 변화가 ±1 mV 이내로 안정한 값을 유지하는데 걸리는 시간을 조사하였다. 이때의 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 그림에서 보듯이 제작된 전극은 감응시간이 t₁₀₀-5초로 빠르게 안정한 값에 도달하며 약 5분동안 계속해서 안정한 값을 유지하는 것을 알 수 있다. 따라서 이 화합물을 중성운반

체로 사용한 전극을 인속흡림 방법의 실험에 이용할 경우, 빠른 시간내에 많은 시료를 측정할 수 있으리라 생각한다.

한편 Chung 등¹³은 bis(15-crown-5) 유도체를 중성운반체로 이용한 막에 대해서 t₉₀에 이르는 시간이 9 초라고 보고하였으며, 또 Hassan 등¹⁸이 rifamycin을 중성운반체로 이용한 실험에서의 감응시간은 10±2초로 나타났다고 보고한 바 있다.

전극의 안정성 조사. 친유성 첨가제가 전극의 안정성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 최적 실험조건하에서 전극의 안정성을 친유성 첨가제를 넣은 막과 넣지 않은 막에 대해서 사용기간에 따른 전위감응특성을 비교하여 보았다. 친유성 첨가제를 넣은 막의 조성비는 compound III : PVC : plasticizer : KTpCIPB-1.0 : 32.9 : 65.9 : 0.2 wt%로 하였고, 친유성 첨가제를 넣은 막의 조성비는 compound III : PVC : plasticizer-1.0 : 33.0 : 66.0 wt%로 막을 제작하여 칼륨이온에 대한 전위감응특성을 기울기를 측정하여 Fig. 7(A)에 나타내었다. 또 이 그림에서 각 사용기간에 따른 Nernstian 기울기를 구하여, 친유성 첨가제를 넣지 않은 전극의 기울기 값과 함께 Fig. 7(B)에 나타내었다. 이 그림에서 보는 바와 같이 친유성 첨가제를 넣지 않은 막의 경우에는 1 주까지는 기울기 값이 50.0 mV 이상을 나타내면서 안정한 값을 나타내었으나, 그 이후에는 중성운반체가 조금씩 용해되어 기울기가 급격히 감소하였다. 그러나 친유성 첨가제를 넣은 막의 경우에는 3주까지 처음 제작하였을 때의 감응기울기와 선택성을 유지하였다. 이는 전극막에 친유성 첨가제가 첨가됨에 따라 lipophilicity가 증가한 것으로 생각된다.

한편 Hong 등⁵은 벤조티아졸기를 갖는 벤조크라운에 테르를 중성운반체로 이용하였을 때 2주 동안 안정한 값을 보였고, 또 Chung 등¹³은 bis(15-crown-5) 유도체를 중성운반체로 이용하였을 때는 4주 이상을 사용 가능하다고 보고하였다.

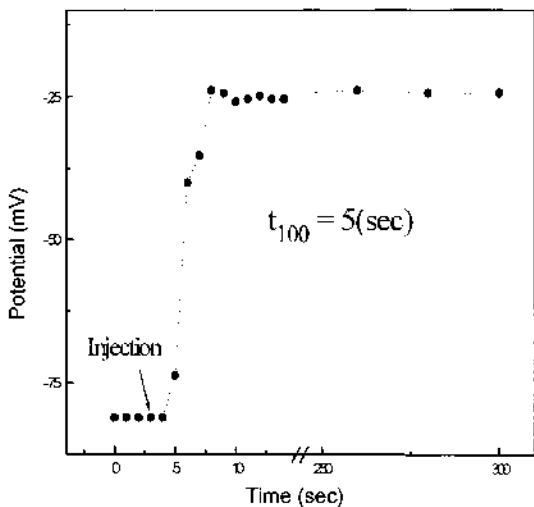


Fig. 6. Potential versus response time to potassium ion for the compound III-based membrane electrode: The background electrolyte was 0.05 M Tris-HCl, pH 7.2.

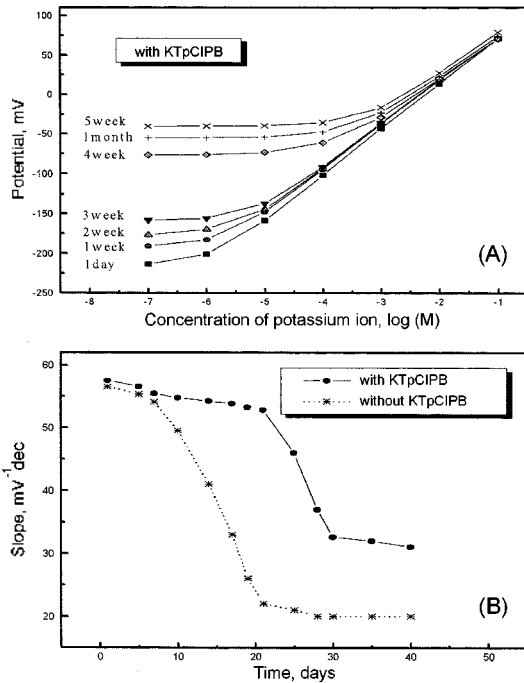


Fig. 7. Potential responses to K^+ ion (a) and slope change on dates (b) of the compound III-based membrane electrode with and without KTpCIPB: Slopes were obtained over the range $1 \cdot 10^{-7}$ - 10^{-5} M KCl solutions. The background electrolyte was 0.05 M Tris-HCl, pH 7.2.

결론

Anthracene을 포함하는 15-crown-5를 비롯한 여러 가지 15-crown-5 derivatives를 증성운반체로 사용한 막을 이용하여 ISE를 제작하여 칼륨이온을 전위차법으로 정량하였다. 이번 실험에 사용된 5가지의 증성운반체 중에서 compound III을 이온선택성 물질로 사용한 전극이 선택성과 안정성 등에 대해서 가장 좋은 값을 보였다.

compound III에 대해서 최적 조건을 찾기 위해서 다양한 조사를 하였다. 가소제를 다양하게 변화시켰고, 또 전극의 조성비를 다양하게 변화시켰다. 그 결과 가소제로서는 bis(2-ethylhexyl)adipate(DOA)가 가장 적합한 것으로 나타났고, 조성비는 compound III : PVC : plasticizer=1.0 : 33.0 : 66.0 wt%가 장 좋은 것으로 나타났다. 그리고 친유성 첨가제를 넣은 막에 대해서 조사한 결과는 사용된 KTpCIPB의 함량이 0.2 wt%일 때 가장 좋은 값을 나타내었는데, 이는 첨가하지 않았

을 경우에 비해서 기울기가 향상되었고, Na^+ 과 NH_4^+ 이온에 대한 선택성이 크게 향상되었다. 또 측정된 다른 알칼리 및 알칼리토금속 이온들에 대해서 K^+ 의 선택성이 향상되었다. 특히 이 전극의 경우 K^+ 의 NH_4^+ 에 대한 선택성인 선택계수 $\log K_{K^+,NH_4^+}^{pot}$ 의 값은 -2.59 로 지금까지 K^+ 의 증성운반체로 이용된 다른 ISE의 $\log K_{K^+,NH_4^+}^{pot}$ 보다도 뛰어난 값을 나타내었다. 또한 감응시간이 $t_{100}=5$ 초보 빠른 시간내에 안정한 값에 도달하므로 짧은 시간내에 많은 시료를 측정할 수 있으리라 생각되고, 안정성 실험에서 보듯이 3주 동안은 처음 제작하였을 때의 감응기울기와 선택성을 유지하는 것으로 보아 비교적 장기간의 사용이 가능함을 알 수가 있었다.

인용문헌

- Catral, R. W.; Tribuzio, S.; Freiser, H. *Anal. Chem.* **1974**, *46*, 2223.
- Bratov, A.; Abramova, N.; Munoz, J.; Dominguez, C.; Alegret, S.; Bartoli, J. *Anal. Chem.* **1995**, *67*, 3589.
- Ammann, D.; Morf, W. E.; Anker, P.; Merler, P. C.; Pretsch, E.; Simon, W. *Ion Selective Electrode Rev.* **1983**, *5*, 3.
- Petrnek J.; Ryba, O. *Anal. Chim. Acta* **1974**, *72*, 375.
- Hong, U. S.; Kwon, H. K.; Cha, G. S.; N. H.; Chang, S. H.; Chung, K. B. *J. Kor. Chem. Soc.* **1995**, *39*, 698.
- Bourgoin, M.; Wong, K. H.; Hui, J. Y.; Smid, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 3462.
- Kimura, K.; Maeda, T.; Shono, T. *Talanta* **1979**, *26*, 945.
- Kimura, K.; Tsuchida, T.; Maeda, T.; Shono, T. *Talanta* **1980**, *27*, 801.
- Tamura, H.; Kimura, K.; Shono, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1980**, *53*, 547.
- Shono, T.; Ishikawa, A.; Tamura, H.; Kimura, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1983**, *56*, 1859.
- Tamura, H.; Kumami, K.; Kimura, K.; Shono, T. *Mikrochim. Acta* **1983**, *11*, 287.
- Lindner, E.; Toth, K.; Jeney, J.; Horvath, M.; Pungor, E.; Bitter, I.; Agai, B.; L. Toke. *Microchim. Acta* **1990**, *1*, 157.
- Chung, T. D.; Chang, S-K.; Park, J.; Kim, H. *Anal. Sci.* **1997**, *13*, 325.
- Ganjali, M. R.; Moghimi, A.; Buchanan, G. W.; Shamsipur, M. *J. Incl. Phenom.* **1998**, *30*, 29.
- Keglevich, G.; Novak, T.; Bako, P.; Ujszaszy, K.; Ludanyi, K.; Toth, K.; L. Toke. *J. Incl. Phenom.* **1999**, *34*, 299.

16. O'Connor, K. M.; Arrigan D. W. M.; Svehla, G. *Electroanalysis* **1995**, *3*, 205.
17. Lugtenberg, R. J. W.; Brzozka, Z.; Casnati, A.; Ungaro, R.; Engbersen J. F. J.; Reinhoudt, D. N. *Anal. Chim. Acta* **1995**, *310*, 263.
18. Hassan, S. S. M.; Mahmoud, W. H.; Othman, A. H. M. *Talanta* **1997**, *44*, 1087.
-