

## Tetrabenzylalkylenediamine을 이용한 수소이온 선택성 막전극

김재우 · 조동희 · 정성숙 · 정구춘 · 박면용  
건국대학교 이과대학 화학과  
(1996. 11. 1. 접수)

### Hydrogen ion-selective membrane electrodes based on tetrabenzylalkylenediamine

Jae-Woo Kim, Dong-Hoe Cho, Seong-Suk Jeong, Koo-Chun Chung, Myon-Yong Park

Department of Chemistry, Kon-Kuk University, Seoul 143-701, Korea

(Received Nov. 1, 1996)

**요약** : Tetrabenzylmethylenediamine(TBMDA), tetrabenzylethylenediamine(TBEDA), tetrabenzylpropylenediamine(TBPDA), tetrabenzylhexylenediamine(TBHDA)의 중성운반체를 이용한 수소이온 선택성 막전극을 제조하였다. TBMDA, TBEDA, TBPDA, TBHDA의 아미노기간의 탄소수 변화에 따라 pH 1~pH 9, pH 2~pH 9, pH 3~pH 9, pH 4~pH 9 범위에서 수소이온에 대하여 선택적이고 선형적인 감응을 나타내었으며, 각각에 대한 기울기는 48mV/pH, 52mV/pH, 64mV/pH, 59mV/pH를 나타내었다. 각 전극에 대하여 알칼리금속이온(Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>) 및 알칼리토금속이온(Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>), 전이금속이온(Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>)과 음이온(I<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SCN<sup>-</sup>)에 대한 방해효과를 측정하였다. 선택계수는 분리용액법을 이용하여 측정하였고, 산성 용액에서 선형성을 나타내는 TBMDA가 가장 좋은 결과를 나타내었다.

**Abstract** : This is on hydrogen ion-selective membrane electrodes which were made of tetrabenzylmethylenediamine(TBMDA), tetrabenzylethylenediamine(TBEDA), tetrabenzylpropylenediamine(TBPDA) and tetrabenzylhexylenediamine(TBHDA) as neutral carriers. Their response potentials to carbon number between amino groups showed linear selectivities to hydrogen ion in the range of pH 1~pH 9, pH 2~pH 9, pH 3~pH 9 and pH 4~pH 9 and slopes were 48mV/pH, 52mV/pH, 64mV/pH, 59mV/pH respectively. The interferences effect on the cations were measured to alkali metal ions(Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>), alkaline earth metal ions (Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>), transition metals ions(Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>) and anions(I<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SCN<sup>-</sup>), and selectivity coefficients were measured by separate-solution method. The membrane electrode made of TBMDA among the electrodes showed the best selectivity in acidic solution.

**Key words** : Hydrogen ion-selective electrodes, Tetrabenzylalkylenediamine as neutral carriers

#### 1. 서론

어떤 특정한 이온에 선택적으로, 그리고 정량적으로 감응하는 이온 선택성 전극은 1950년 후반부터 1970년

대에 이르기까지 각종 이온 선택성 전극의 원리가 제안되어<sup>1</sup> 왔으며, 실용적인 전극도 많이 연구 개발되어 생화학<sup>2-4</sup>, 의학<sup>5,6</sup>, 환경분야 등<sup>7,8</sup>에 응용되고 있다. 특히 수소이온에 선택적으로 감응하는 전극은 1906년

Cremer<sup>9</sup>가 유리막 전극을 소개한 것이 시초가 되어 1909년 Harber<sup>10</sup>에 의해 연구되었고, 1930년대에 들어서 유리전극이 pH 측정에 직접 사용되어 왔다. 특히 이러한 유리전극은 플루오르화이온이 존재할 때나 진한 염기성과 산성 용액에서 많은 측정 오차가 발생하며 일정 시간 후에는 유리 전극막이 녹아 전극의 기능이 저하되는 단점이 있다. 그리고 저항이 크고 깨지기 쉬우며 가격이 비싸므로 이용하기에 불편이 많다. 이러한 단점을 보완하기 위해 최근에는 폴리염화비닐, 규소고무, 아세트산 셀룰로스 등과 같은 유기 고분자 물질을 전극막 지지체로 넣고 제조한 전극들이 개발되었다. 이것들은 용액 중에서 안정하므로 장시간 사용하는 경우에도 퇴화가 적으며 값싸게 제조할 수 있고, 전극 성능의 조절이 용이하다. 또한 넓은 농도범위에서 용액을 오염시키지 않으며 감응시간이 짧기 때문에 연속적으로 시료를 측정할 수 있다. 특히 tri-n-dodecylamine<sup>11</sup>의 중성 운반체를 이용한 수소이온 선택성 전극이 개발되어 의학용으로 사용되고 있고, 그 이외에 methyloctadecylamine<sup>12</sup>과 PVC-NH<sub>2</sub> 등<sup>13</sup>을 이용한 전극들이 연구되었으나 감응범위가 좁고, 센 산성에서는 사용할 수가 없다. 본 연구실에서는 중성 운반체로 질소-비공유전자쌍의 개수에 따른 수소이온 선택성 막전극<sup>14</sup>을 제조한 결과 감응범위는 넓으나 센 산성 용액에서는 사용할 수 없다는 단점이 있었다. 이 연구에서는 중성 운반체로서 N,N,N-tetrabenzyl-alkylenediamine(alkylene : methylene, ethylene, propylene, hexylene)을 각각 합성한 후 아미노기 간의 탄소수에 따른 수소 이온선택성 전극을 제조하였고, 각각의 수소이온 감응도, 감응농도 범위, 선택계수 등을 비교 연구하고자 하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 시약 및 기기

중성 운반체로 사용한 tetrabenzylmethylenediamine(TBMDA)은 Aldrich회사 제품을 사용하였고 tetrabenzylethylenediamine(TBEDA), tetrabenzylpropylenediamine(TBPDA), tetrabenzylhexylenediamine(TBHDA)은 각각 Aldrich회사 제품의 dibenzylethylenediamine, propanediamine, hexanediamine을 이용하여 각각 합성하였다. 가소제는(±) bis-(2-ethylhexyl)sebacate(BEHS)을 사용하였고, 고분자 지지체는 polyvinylchloride(n ≃ 1100)을 사용

하였고, 친지방성 첨가제는 sodium tetraphenylborate<sup>-</sup>(NaTPB)를 사용하였다. 전위측정 기기는 Model 220 Corning pH-meter를 사용하였고, 합성 물질은 가스 크로마토그래피(Hewlett Packard 5890), 핵자기공명분광기(NMR, Hitachi R-24B, 60MHz), 원소분석기(elemental analyzer, Fisons Co, EA 1108)를 이용하여 확인하였다.

### 2.2. 중성 운반체(TBEDA, TBPDA, TBHDA)의 합성

TBEDA는 dibenzylethylenediamine을 이용하여 합성하였고<sup>15</sup> TBPDA와 TBHDA는 1,3-propanediamine(0.01mol, 0.74g), 1,6-hexanediamine(0.01mol, 1.16g) 각각을 benzylchloride(0.045mol, 5.70g), NaHCO<sub>3</sub>(0.045mol, 3.75g), dimethylformamide 10mL 혼합물을 150℃에서 환류냉각기와 분액깔때기가 장치된 기구에서 5시간 동안 반응시켰다. 반응 혼합물은 ethyl ether로 3회 추출하고 물로 2회 세척한 후 MgSO<sub>4</sub>로 건조 여과하여 감압농축하고 관 크로마토그래피법으로 정제하였다. 합성한 중성 운반체는 Fig. 1과 같다.

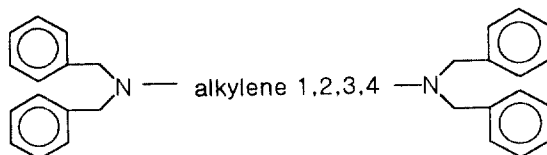


Fig. 1. Chemical structures of neutral carriers

alkylene 1 : methylene alkylene 2 : ethylene  
alkylene 3 : propylene alkylene 4 : hexylene

### 2.3. 전극막의 제조 및 전위 측정

중성 운반체 TBMDA, TBEDA, TBPDA, TBHDA(1%)를 THF에 녹이고 교반기로 교반하면서 PVC(31.1%), NaTPB(0.7%), BEHS(67.2%)를 용해시켰다. 혼합 용액을 충분히 균일하게 교반하여 내경 2.0cm인 유리관에 부었다. 2시간 가량 실온에서 건조시킨 후 50℃에서 24시간 숙성시켜 Table 1에 나타난 조성비에 따라 고분자막을 제조하였다. 제조된 고분자막은 직경 1.0cm, 외경 1.5cm, 내경 0.6cm의 구멍이 뚫린 유리관에 에폭시 접착제를 사용하여 부착하였다. 24시간 실온에서 건조시킨 후 유리관 내에 일정량의 증류수를 넣어 누수 여부를 관찰하였다. 0.1M KCl 용액을 내부 용액으로 사용하고 여기에 은-염화은 전극

Table 1. Compositions of hydrogen ion-selective membrane electrodes based on TBMDA, TBEDA, TBPDA and TBHDA

Electrode No	TBMDA No	TBEDA (g)	TBPDA (g)	TBHDA (g)	PVC (g)	BEHS (g)	NaTPB (g)	THF (ml)
1	0.020				0.620	1.340	0.014	10
2		0.020			0.620	1.340	0.014	10
3			0.020		0.620	1.340	0.014	10
4				0.020	0.620	1.340	0.014	10

TBMDA : tetrabenzylmethylenediamine

TBEDA : tetrabenzylethylenediamine

TBPDA : tetrabenzylpropylenediamine

TBHDA : tetrabenzylhexylenediamine

PVC : polyvinylchloride

BEHS : ( $\pm$ )bis-(2-ethylhexyl)sebacate

NaTPB : sodiumtetraphenylborate

을 내부 기준전극으로 이용하여 전극을 제조하였다. 막전극의 안정성을 위하여 24시간 증류수에 담근 후 전위를 측정하였다. 전위측정은 다음과 같은 전극계를 사용하였다.

Hg, Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, : KCl(satd.) | Test solution || Membrane || 0.1M KCl : AgCl, Ag

제조한 고분자 막전극을 지지전극으로 사용하여 전위값을 0.1mV까지 측정하였다.

#### 2.4. 시험용액 및 선택계수

시험용액으로 사용한 완충용액은 KCl, HCl, HOOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COOK, NaOH, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, NaHCO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 염류를 이용하여 pH 1~pH 13 범위까지 만들었으며, 수소이온에 대한 방해이온의 선택계수는 Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> 이온에 대하여 자기 질산염을 사용하였고, 음이온의 방해효과를 측정하기 위해 사용한 Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SCN<sup>-</sup>에 대하여 자기 KBr, KI, KNO<sub>3</sub>, KSCN을 이용하였다. 선택계수를 구하는 방법은 분리용액법을<sup>16</sup> 이용하였고, 각 중성 운반체 TBMDA, TBEDA, TBPDA, TBHDA의 변화에 따라 수소이온 감응범위를 선택하여 각각의 수소이온 농도(10<sup>-1</sup>M, 10<sup>-2</sup>M, 10<sup>-3</sup>M, 10<sup>-4</sup>M)에 대하여 방해이온으로 알칼리금속 및 알칼리토금속, 전이금속이온에 대

하여 선택계수를 구하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 아미노기간의 탄소수에 따른 수소이온 감응도

유기 수소이온 고분자막은 중성 운반체, 친지방성 첨가제 및 가소제에 따른 수소이온 감응도에 대한 연구가 보고되었다.<sup>17,18</sup> 본 연구에서는 중성 운반체의 아미노기 사이의(N-alkylene-N) 탄소수 증가, 즉 TBMDA, TBEDA, TBPDA, TBHDA를 이용한 수소이온 선택성 막전극을 제조하여 각각의 pH 1~pH 13 범위의 완충용액에서 수소이온감응도를 측정된 비교 결과는 Fig. 2와 같다.

Fig. 2.에 나타난 것과 같이 TBMDA의 감응범위는 pH 1~pH 9이고, TBEDA는 pH 2~pH 9, TBPDA는 pH 3~pH 9, TBHDA는 pH 4~pH 9 범위에서 선형적이었고 기울기는 각각 48mV/pH, 52mV/pH, 64mV/pH, 59mV/pH를 나타내었다. 중성 운반체의 종류에 따라 서로 다른 선형적인 범위와 기울기를 나타내는 것은 염기도 차이 때문이며<sup>19</sup>, 이러한 염기도는 전자를 당기거나 밀어 주는 치환기의 성질에 따른 유발효과와 치환기의 배열에 따른 입체적 효과에 의해 영향을 받는다. 즉 동일 계열 치환기와 결합하여 비슷한 유발효과를 나타내는 반면 두 질소간의 탄소수가

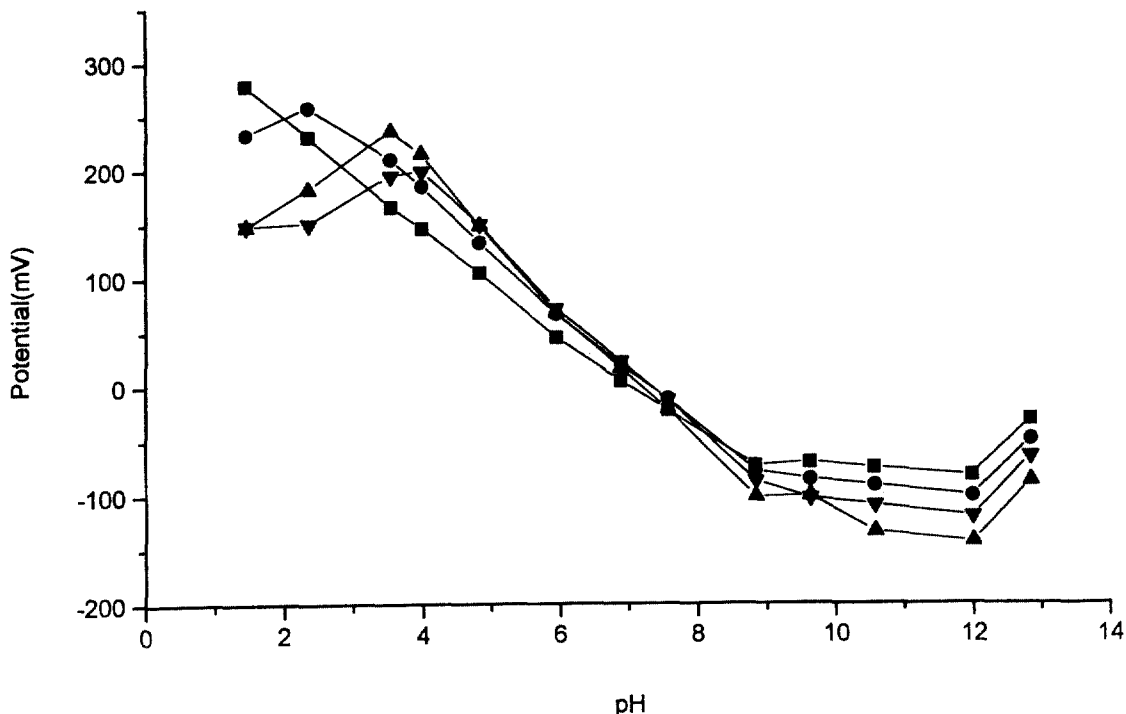


Fig. 2. Respose potentials of hydrogen ion-selective membrane electrodes based on neutral carriers  
 ■ TBMDA ● TBEDA ▲ TBPDA ▼ TBHDA

많아짐에 따라 금속이온에 의한 방해효과로 염기도가 감소하여 선형적 범위가 좁아진다. 중성 운반체 TBMDA를 이용하였을 때는 금속과 결합이 약하므로 금속이온에 대하여 영향을 적게 받았고 또한 센 산성

용액에서 수소이온에 대하여 선택적이고 선형적인 결과를 나타내었다. 고리수가 증가함에 따라 TBEDA, TBPDA, TBHDA들은 금속과 잘 결합하므로 금속이온에 대하여 방해를 많이 받고 수소이온 감응범위도

Table 2. Selectivity coefficients of hydrogen ion-selective membrane electrodes based on TBMDA, TBEDA, TBPDA, TBHDA for hydrogen concentrations  $10^{-1}M$ ,  $10^{-2}M$ ,  $10^{-3}M$ ,  $10^{-4}M$  respectively (Electrode No 1 - 4 in Table 1)

Metal ions	$\log K_{HM}^{pot}$			
	TBMDA	TBEDA	TBPDA	TBHDA
Li <sup>+</sup>	-4.34	-3.54	-3.75	-2.62
Na <sup>+</sup>	-4.16	-3.70	-2.86	-2.02
K <sup>+</sup>	-4.12	-3.62	-2.75	-2.77
Mg <sup>2+</sup>	-3.54	-3.45	-2.68	-2.18
Ca <sup>2+</sup>	-3.96	-3.43	-2.12	-2.46
Sr <sup>2+</sup>	-4.02	-3.87	-2.96	-1.96
Ba <sup>2+</sup>	-3.93	-3.75	-2.84	-1.32
Cu <sup>2+</sup>	-2.16	-2.32	-1.48	-1.32
Ni <sup>2+</sup>	-3.43	-3.43	-2.89	-1.91
Co <sup>2+</sup>	-3.61	-3.37	-2.70	-1.62

좁게 나타났다.

3.2. 양이온 방해

중성 운반체 TBMDA, TBEDA, TBPDA, TBHDA를 이용하여 만든 전극에 대한 알칼리금속, 알칼리토금속 및 전이금속이온에 대한 선택계수를 구한 결과 Table 2에 나타냈다. Table 2에 나타낸 것과 같이 질소-질소간의 탄소수가 증가함에 따라 금속이온에 방해를 많이 받는다. 이것은 킬레이트효과에 따라 킬레이트고리수가 증가하면 착물의 안정도상수가 증가하므로 금속이온의 방해를 많이 받기 때문이다. 금속과 함께 생성되는 착물의 안정도는 Irving-Williams의 효과<sup>19</sup>에 의해 설명할 수 있다. 즉, 중성 운반체로 사용된 TBMDA, TBEDA, TBPDA, TBHDA의 경우는 Cu<sup>2+</sup>에 대하여 가장 많이 방해를 받는 것을 알 수 있다. 킬레이트 효과에 의하면 아민 착물의 생성은 고리수가 5일 때 가장 안정한 착물을 생성하고 그 이상이 되면 착이온 안정도상수값이 감소한다. 그리고 아미노기 사이의 질소와 질소간의 알킬기가 증가함에 따라 알칼리금속 및 알칼리토금속이온에 대한 방해를 많이 받았다.

3.3. 음이온 방해

음이온의 방해는 유기고분자막과 유기용매 상호작용에 의해 영향을 받게 되고 중성 운반체의 비공유 전

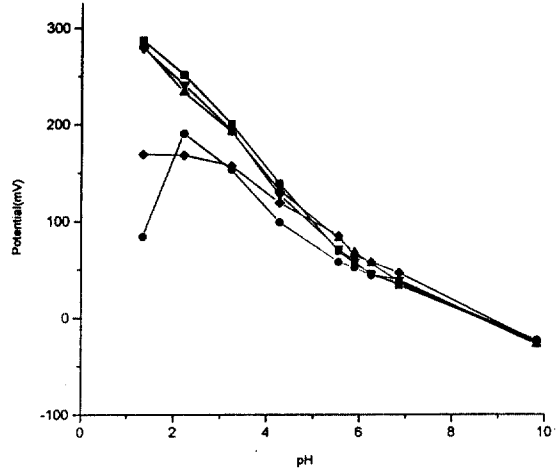


Fig. 3. Effect of nature of the anions on the TBMDA-based H<sup>+</sup>-ISE response in universal buffer solution

■ No background electrolyte ● 0.1M KI ▲ 0.1M KBr ▼ 0.1M KNO<sub>3</sub> ◆ 0.1M KSCN

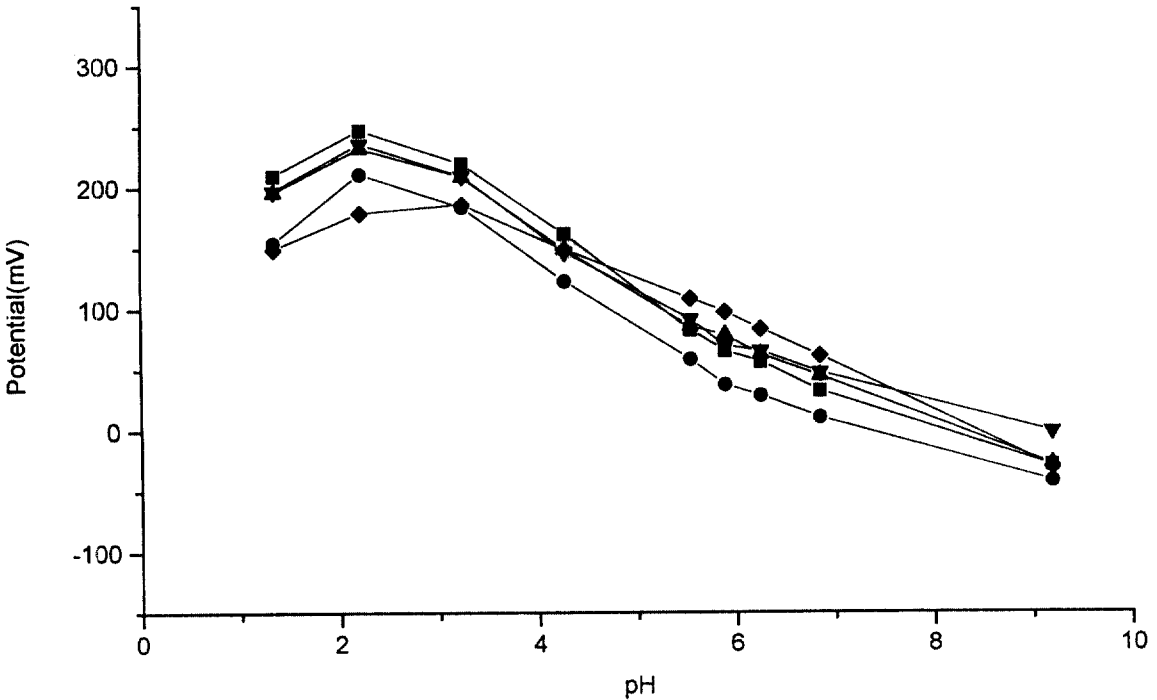


Fig. 4. Effect of nature of the anions on the TBEDA-based H<sup>+</sup>-ISE response in universal buffer solution

■ No background electrolyte ● 0.1M KI ▲ 0.1M KBr ▼ 0.1M KNO<sub>3</sub> ◆ 0.1M KSCN

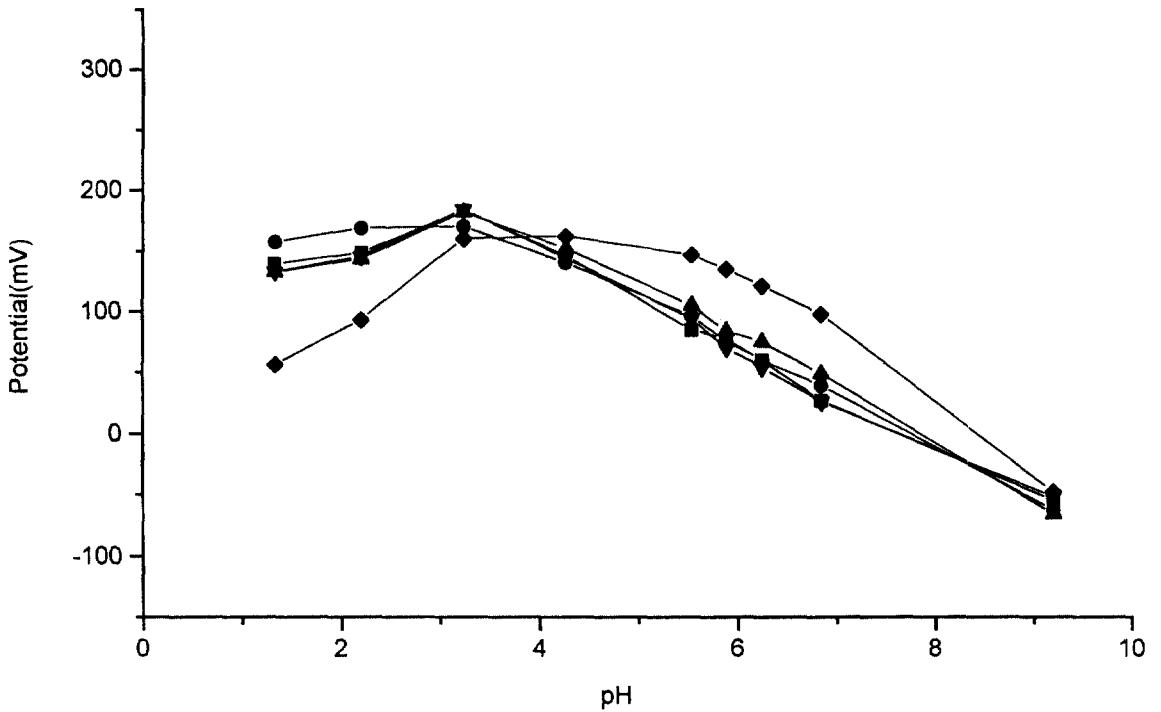


Fig. 5. Effect of nature of the anions on the TBPDA-based H<sup>+</sup>-ISE response in universal buffer solution  
 ■ No background electrolyte    ● 0.1M KI    ▲ 0.1M KBr    ▼ 0.1M KNO<sub>3</sub>    ◆ 0.1M KSCN

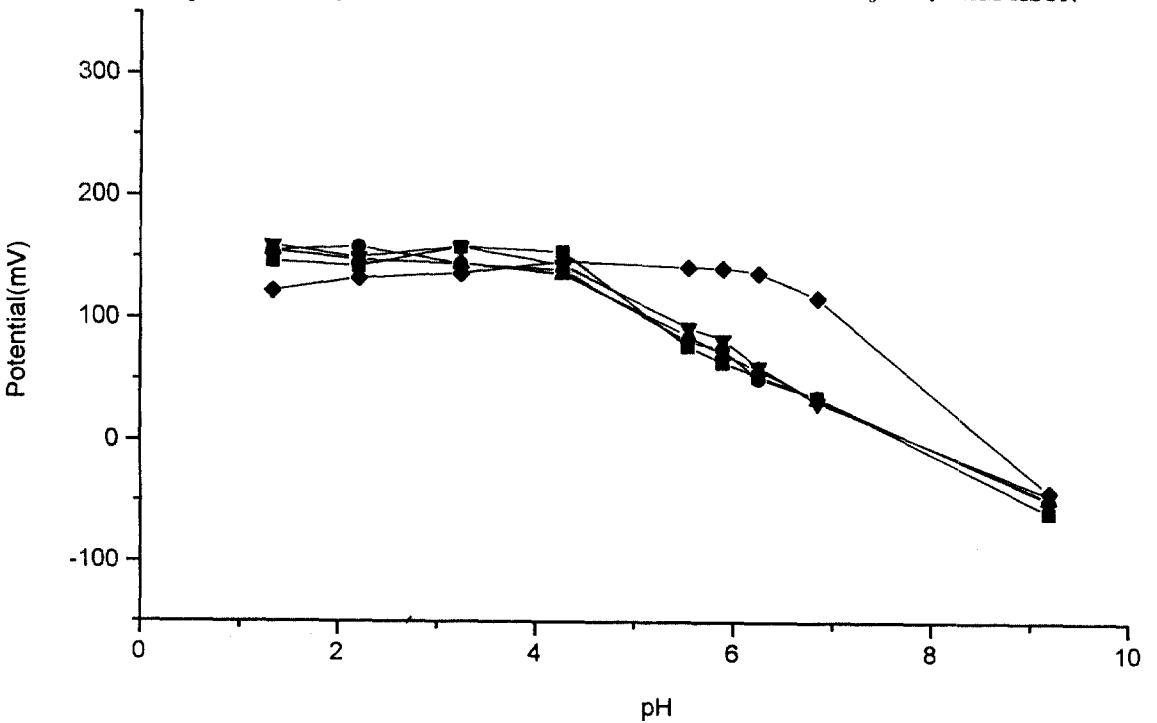


Fig. 6. Effect of nature of the anions on the TBHDA-based H<sup>+</sup>-ISE response in universal buffer solution  
 ■ No background electrolyte    ● 0.1M KI    ▲ 0.1M KBr    ▼ 0.1M KNO<sub>3</sub>    ◆ 0.1M KSCN

자수가 증가함에 따라 음이온에 대하여 많은 방해받게 된다.<sup>20</sup> 또한 친지방성 첨가제의 양이 증가하면 그 자체의 음이온에 대한 영향을 받게 되어 감응범위 및 기울기가 작아진다. 중성 운반체의 아미노기간의 거리에 따라 0.1M 음이온( $I^-$ ,  $Br^-$ ,  $SCN^-$ ,  $NO_3^-$ )에 대한 방해 정도를 측정하였다. 측정 결과는 Fig. 3, 4, 5, 6에 각각 나타내었다. 중성 운반체 TBMDA는 음이온에 방해 크기는  $I^- > SCN^- > Br^-$ ,  $NO_3^-$  순으로 방해<sup>21</sup>를 받았고, TBEDA, TBPDA, TBHDA에 대하여 할로겐화 음이온  $I^-$ ,  $Br^-$ 과  $NO_3^-$ 에 대하여 크게 영향을 받지 않았으나,  $SCN^-$ 에 대하여는 많은 방해를 받았다. 이것은 강산성 용액에서 중성 운반체가 음이온과 더 안정한 착물을 형성하기 때문에 감응범위가 좁아진다.

#### 4. 결론

중성 운반체 TEMDA, TBEDA, TBPDA, TBHDA의 아미노기간의 탄소수 변화에 따른 수소이온 감응도 및 방해이온 등을 조사하였다. TBMDA을 이용하여 전극을 제조하였을 때 선행적인 수소이온 감응범위가 pH 1~pH 9이고 센 산성 용액에서 수소이온에 대하여 선택적이고 선형적인 결과를 나타내었고, 기울기는 48mV/pH로 나타났다. 아미노기간의 탄소수가 증가(ethylene, propylene, hexylene)함에 따라 수소이온에 대한 직선 감응범위가 각각 pH 2~pH 9, pH 3~pH 9, pH 4~pH 9로 좁아지고, 기울기는 52mV/pH, 64mV/pH, 59mV/pH로 높게 나타났으나 양이온에 대한 방해를 많이 받았다. 산성 용액에서도 수소이온에 대하여 선택적이고 양이온 및 음이온에 방해를 적게 받는 TBMDA가 가장 좋은 결과를 나타내었다.

#### 감사의 글

본 연구는 1996년도 교육부 학술연구조성비(BSRI-96-3444)와 건국대 학술진흥연구비에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

#### 참고문헌

1. E. Pungor and K. Toth, *Anal. Chim. Acta*, **47**,

- 791(1969).
2. P. W. Alexandor and G. A. Rechnitz, *Anal. Chem.*, **46**, 250(1974).
3. N. Yamamoto and S. Tonomura, *Surface Science*, **92**, 400(1980).
4. K. Shiba and Y. Umerawa, *Anal. Chim. Acta*, **52**, 1610(1980).
5. I. Karube and S. Suzuki, *Anal. Chim. Acta*, **127**, 245(1981).
6. M. Hikuma and S. Suzuki, *Anal. Chem.*, **52**, 1020(1980).
7. E. H. Hansen and J. Ruzika, *Analyst*, **102**, 717(1977).
8. A. H. Truesdell, *Science*, **142**, 1292(1963).
9. M. Cremer, *Z. Biol.*, **47**, 562(1906).
10. F. Harbor and Z. Klemensiewicz, *Z. Physick. Chem.*, **67**, 385(1909).
11. P. Schulthess, Y. Shijo, H. V. Pham, E. Pretsch, D. Ammann and W. Simon, *Anal. Chim. Acta*, **131**, 111(1981).
12. Hai-Long W and Ru-Qin Yu, *Talanta*, **34**, 577(1987).
13. V. V. Cosofret, E. Lindner, R. P. Buck, R. P. Kusy and J. Q. Whiteley, *J. Electroanal. Chem.*, **345**, 169(1993).
14. S. S. Jeong, D. H. Cho, J. W. Kim, K. C. Chung, M. Y. Park, *Anal. Sci. & Tech.*, **9**(1), 78(1996).
15. S. S. Jeong, M. Y. Park, K. C. Chung, D. H. Cho, K. J. Lee J. W. Kim, *Anal. Sci. & Tech.*, **8**(2), 187(1995).
16. E. Pungor, K. Toth and A. Hrabecypall, *Pure & Appl. Chem.*, **51**, 1913(1979).
17. V. V. Cosofret, M. Erd sy and R. P. Burk, *Analyst*, **119**, 2283(1994).
18. E. Lindner, V. V. Cosofret, R. P. Kusy and R. P. Buck, *Talanta*, **40**(7), 957(1993).
19. H. Irving and R. J. P. Williams, *Nature*, **162**, 146(1948).
20. U. V. Egorov and Y. F. Lushchik, *Talanta*, **37**(5), 461(1990).