

## 제4급 인산염을 이용한 과염소산 이온선택성 PVC막 전극의 전극전위와 AC 임피던스 특성

김 경 민 · 안 형 환\* · 강 안 수

명지대학교 화학공학과, \*충주대학교 안전공학과  
(1999년 5월 15일 접수, 1999년 10월 26일 채택)

### Characteristics of Electrode Potential and AC Impedance of Perchlorate Ion-Selective Electrodes Based on Quaternary Phosphonium Salts in PVC Membranes

Kyung-Min Kim, Hyung-Hwan An\*, and An-Soo Kang

Dept. of Chemical Engineering, MyongJi University, Yongin 449-728, Korea  
\*Dept. of Safety Engineering, Chungju National University, Chungju 380-702, Korea  
(Received May 15, 1999, Accepted October 26, 1999)

**요 약 :** 운반체(감응물질)로 제4급 인산염을 사용하여 PVC를 지지체로 하여 과염소산 이온의 농도  $10^{-6}$  M까지 선형적인 이온선택성 전극을 제작하였다. 운반체의 화학적구조와 함량, 가소제의 종류 및 막 두께에 따른 전극의 기울기, 선형응답범위 및 한계측정농도 등 전극전위특성을 고려하여 최적의 과염소산 이온선택성 PVC막 전극을 제조한 다음 측정 가능한 pH 범위, 선택계수 및 전극의 교류임피던스 특성을 비교 검토하였다. 운반체로 tetraoctylphosphonium perchlorate(TOPP), tetraphenylphosphonium perchlorate(TPPP) 및 tetrabutylphosphonium perchlorate(TBPP) 등의 제4급 인산염의 과염소산 이온 치환체를 사용하였다. 알킬기의 탄소고리 수가 증가할수록 전극특성은  $TBPP < TPPP < TOPP$ 의 순서로 좋아졌고 가소제는 dioctylsebacate(DOS), 운반체의 함량은 11.76 wt% 및 막두께 0.19 mm인 경우 가장 좋은 전극특성을 나타내었다. 이 조건에서 전극의 기울기는  $56.58 \text{ mV}/p\text{ClO}_4$ , 선형응답범위  $10^{-1} \sim 1 \times 10^{-6}$  M 및 한계측정농도는  $9.66 \times 10^{-7}$  M이었으며 시판되고 있는 Orion 전극특성보다 좋은 결과를 나타내었다. 전극전위는 pH 3~11범위에서 pH의 영향을 받지 않았으며,  $\text{ClO}_4^-$ 에 대한 방해이온의 선택계수 서열은  $\text{SO}_4^{2-} < \text{F}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$ 이었다. 임피던스 측정결과 TOPP의 경우 등가회로는 용액저항, 이중층용량과 벌크저항의 병렬 및 Warburg 임피던스의 직렬이었다. 이 경우 용액저항은 거의 나타나지 않았고, 확산에 의한 Warburg 임피던스는 크게 나타났으며 Warburg 계수는  $1.32 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2/\text{s}^{1/2}$ 이었다.

**Abstract :** Perchlorate ion-selective electrodes in PVC membranes that respond linearly to concentration  $10^{-6}$  M were developed by incorporating the quaternary phosphonium salts as a carrier. The effects of the chemical structure, the contents of carrier, the kind of plasticizer and the membrane thickness on electrode characteristics such as the electrode slope, the linear response range and the detection limit were studied. With this results, the detectable pH range, selectivity coefficients and AC impedance characteristics were compared and investigated. The perchlorate ion substituents of the quaternary phosphonium salts like tetraoctylphosphonium perchlorate (TOPP), tetraphenylphosphonium perchlorate(TPPP), and tetrabutylphosphonium perchlorate(TBPP) as a carrier were used. The electrode characteristics were better in the ascending order of  $TBPP < TPPP < TOPP$ , with the increase of carbon chain length of the alkyl group. Dioctylsebacate(DOS) was best as a plasticizer, the carrier

contents were better with 11.76 wt% and the optimum membrane thickness was 0.19 mm. Under the above condition, the electrode slope was 56.58 mV/ $p\text{ClO}_4$ , the linear response range was  $10^{-1} \sim 1 \times 10^6$  M, the detection limit was  $9.66 \times 10^{-7}$  M. The performance of electrode was better than Orion electrode. The electrode potential was stable within the pH range from 3 to 11. The order of the selectivity coefficients for the perchlorate ion was  $\text{SO}_4^{2-} < \text{F}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$ . With the result of impedance spectrum, it was found that the equivalent circuit for the electrode could be expressed by a series combination of solution resistance, parallel circuit consisting of the double layer capacitance and bulk resistance and Warburg impedance. And solution resistance was almost not appeared and Warburg impedance was highly appeared by diffusion. Then Warburg coefficient was  $1.32 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2/\text{s}^{-1/2}$ .

## 1. 서 론

이온선택성 전극은 선형적으로 감응하는 범위가 넓고 미지 시료에 대한 비파괴성, 시료에 대한 비오염성, 짧은 감응시간 및 공장이나 임상실험에서의 연속적인 시료 측정 및 조절이 가능한 장점을 지니고 있다. 이온선택성 전극의 성능은 선택적으로 반응할 수 있는 이온선택성과 전극의 응답특성, 즉 선택도와 감응도의 개선, 넓은 응용범위, 그리고 정확한 메카니즘의 규명에 의해 전극의 응용범위가 확대되고, 전극응답특성을 향상시키기 위한 연구가 진행 중에 있다[1-3]. 최근에는 전기·전자공학에서 전기회로 분석에 사용되어 왔던 임피던스방법을 전기화학시스템에 도입하여 부식, 막, 고체이온(ionic solid), 고체전해질, 전도성고분자 및 액-액계면 등의 전기화학적 전극반응특성에 대한 연구가 진행되고 있으며, 이온선택성 전극의 전극응답특성에 관하여 이 방법을 이용한 연구도 활발히 진행 중에 있다[4].

과염소산염은 화약이나 고체 추진제, 고체로켓 추진제의 산화제, capacitor에서 유기계 전해질 및 동물사료의 식품첨가제로 사용되고 있는 발화나 폭발성이 높은 강한 산화제로 정확한 순도의 측정은 필수적이라고 할 수 있다. 과염소산 이온의 농도를 할로겐화물이나 환원성물질 등 방해이온의 존재하에서 직접 측정할 수 있는 간단하고 편리한 측정방법중 하나인 이온선택성 PVC막 전극은 개선이 필요하며 이에 대한 많은 연구가 진행되고 있다[5]. 인산염을 이용한 이온선택성 전극에 관한 연구는 Qinghai[6]이 tetraphenylphosphonium 이온선택성 전극을 이용하여 자성철강이나 Nb-An, Nb-Si, Nb-Al-Ge과 같은 초전도체 등의 Nb의 전위를 적정하여 함유량을 구하였다. 또한 Liu 등[7]은 운반체로 cobaltphthalocyanine을 이용한 인산염 피복막 전극에 관한 연구에서 가소제의 종류(DOS, DOP 및 DBP)에 따른 전극의 기울기 45 mV/ $p\text{ClO}_4$ , 선형응답범위  $10^{-1} \sim 10^5$  M, 그리고 방해이온에 대한

선택계수는  $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^- > \text{F}^- > \text{SO}_4^{2-}$  순서로 작아졌다고 보고하였다.

현재까지의 연구개발 방향은 주로 운반체의 화학적 구조, 가소제의 영향에 따른 전극특성만을 단편적으로 보고하였고, 전극의 막두께와 밀접한 관계가 있는 막저항이 전극특성에 미치는 영향, 즉 임피던스 특성, 특히 인산염을 운반체로 사용한 과염소산 이온선택성 전극의 임피던스 특성에 관한 연구는 국내·외에 거의 없었다. 일반적으로 음이온선택성 PVC막 전극은 유기 화합물의 구조로서 염을 포함하고 있는 형태의 음이온으로 제4급 암모늄염을 많이 이용하여 왔다. 그러나 암모늄염에 페닐기와 같은 치환체가 도입될 경우 3급 아민에 의한 친핵체로서의 반응성이 작아져서 단량체에 이러한 염의 도입이 어렵다. 또한 소수성기를 도입하여 수분에 용출이 안 되는 분자량이 큰 단량체를 제조하고자 할 때, 탄소고리가 긴 알킬기와 반응시킬 경우, 탄소고리가 긴 알킬사슬의 소수성결합에 의하여 micelle을 형성하기 때문에 해리에 의한 이온전도도가 방해를 받게 된다[8]. 따라서 이러한 문제를 해결하기 위하여 암모늄염 이외에 음이온의 반응추출제로 이용되고[9] 상전이(phase transfer)촉매로서 공업적으로 사용되고 있으며, 또한 유기화합물의 합성에 있어서 안정한 중간체로 알려져 있는 제4급 인산염 운반체의 개발이 필요하다. 제4급 인산염은 질소보다 더 큰 최외각 전자궤도를 가지고 있어서 인의 비공유 전자쌍은 치환체의 입체장애에 대하여 크게 영향을 받지 않고 반응성이 커서 단량체에 도입이 매우 용이하다는 장점을 가지고 있다[8].

본 연구에서는 탄소사슬 수의 증가에 따라 용해도와 순도, 그리고 선형응답범위와 한계측정농도가 증가되기 때문에[10] 운반체로 이온교환능력이 좋고 분자량이 커서 반응추출이나 이온의 분석에 이용되는 제4급 인산염의 과염소산이온 치환체인 tetraoctylphosphonium perchlorate(TOPP), tetraphenylphosphonium perchlorate(TPPP) 및 tetrabutylphosphonium perchlorate

(TBPP)를 PVC에 분산시켜 운반체의 화학적 구조와 함량, 가스제의 종류 및 막 두께에 따른 전극의 기울기, 선행응답범위 및 한계측정농도 등 전극전위특성을 고려하여 최적의 과염소산 이온선택성 PVC막을 제조하고자 한다. 그리고 측정 가능한 pH범위와 여러 방해이온에 대한 선택계수를 비교 검토하고, 교류임피던스 분석방법을 사용하여 과염소산 이온선택성 PVC막 전극의 임피던스 특성을 밝혀내고자 한다.

## 2. 실험재료, 장치 및 방법

### 2.1. 실험재료

#### 2.1.1. 시 약

운반체로 제4급 인산염인 tetraoctylphosphonium bromide(TOPB, Fluka Co., 97%), tetraphenylphosphonium bromide(TPPB, Aldrich Co., 94%) 및 tetrabutylphosphonium bromide(TBPB, Aldrich Co., 98%)를 사용하였고, 표준 용액(감응이온)으로 sodium perchlorate( $\text{NaClO}_4$ , Junsei Co., 98%)를 사용하였다. 고분자 지지체(matrix)로 polyvinylchloride(PVC,  $n=1000$ , ISE grade, Junsei Co., 96%)를 사용하였고, 가스제로 dioctylsebacate(DOS, Tokyo Kasei Co., 96%), dibutylphthalate(DBP, Showa Ether Co., 99%) 및 dibutylsebacate(DBS, Tokyo Kasei Co., 96%)를 사용하였다. 또한 PVC의 blending에 사용된 용매는 tetrahydrofuran(THF, Junsei Co., 99%)이었고, 음이온 교환체의 치환에 사용된 용매는 1,2-dichloroethane(Junsei Co., 99%)이었다. 시약은 모두 특급시제품을 정제하여 사용하였고 표준용액으로 순도 99.9% 이상의  $\text{NaClO}_4$ 를 사용하였다. 증류수는 불순 이온과 pH가 실험변수에 미치는 영향을 고려하여 일반증류수를 초순수 여과기 Milli-Q(Millipore Co.)로 다시 여과하여 비저항  $18.3 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$  이상의 초순수를 사용하였다. 과염소산이온 표준용액은 진공여과기에서 건조한  $\text{NaClO}_4$ 를 정확히 칭량하여  $10^{-1} \text{ M}$   $\text{NaClO}_4$ 로 제조한 후  $10^{-8} \text{ M}$ 까지 증류수로 희석하였고, pH조절은 초산, 인산 및 각각 표준완충용액으로  $10^{-1} \text{ M}$   $\text{NaClO}_4$  수용액을 조제한 다음 완충용액으로  $10^{-5} \text{ M}$ 까지 희석하여 시료를 조제하였다.

#### 2.1.2. 제4급 인산염에 과염소산이온의 치환

제조하고 싶은 막의 구성에 따라 운반체가 TOPB인 경우  $10^{-1} \text{ M}$ 이 되도록 50 mL의 1,2-dichloroethane에 완전히 용해시킨 후  $10^{-1} \text{ M}$   $\text{NaClO}_4$  용액 100 mL를 비이커에 넣고 자석교반기로 교반한다. 이 용액을 뷰렛을 이용하여 정치시켜 밑부분의 유기상으로 치환된

물질과 윗부분의 수용액상으로 층분리를 한 다음 수용액은 버린다. 이와 같은 방법으로 7, 8회 반복하여 과염소산이온을 치환시킨 후 초순수로 세척한 다음 4500 rpm에서 원심분리기로 불과 남아 있는 브롬 이온을 제거하였다. 위의 조작을 7, 8회 반복한 다음 25 °C의 진공건조기에서 24시간 동안 건조시켜 과염소산 이온치환체(운반체)를 얻었다. 이와 같은 방법으로 TPPB, TBPB의 과염소산 이온의 치환방법도  $10^{-1} \text{ M}$   $\text{NaClO}_4$ 를 사용하여 같은 방법으로 치환하였다. 과염소산이온 치환체의 명명은 TOPB는 TOPP, TPPB는 TPPP 및 TBPB는 TBPBP로 각각 명명하였다.

#### 2.1.3. 과염소산 이온선택성 PVC막 전극의 제조

막의 조성, 막의 두께에 따라 THF 20 mL를 비이커에 넣고 서서히 교반하면서 PVC입자 1.0 g을 조금씩 넣어 완전히 용해시킨 후 가스제의 양에 따라 과염소산 이온 치환체 0.1~0.5 g을 차례로 넣어 자석교반기로 교반하여 거의 투명한 색을 띄는 용액을 얻는다. 이 용액을 깨끗이 씻어 건조한 유리판 위의 유리링(내경 30 mm, 높이 30 mm)에 막의 두께를 고려하여 부은 다음 여과지를 덮은 후 유리판으로 눌러 놓는다. 이렇게 2, 3일 동안 서서히 실온에서 건조한 막을 디지탈 캘리퍼스(Mitutoyo Co., Model : CD-15CP)를 이용해 열십자 방향으로 막의 두께를 측정하여 평균 막 두께를 얻었다.

전극통에 PVC막을 PVC관의 끝부분에 접착제(15% PVC-THF용액)로 고정시켜 용액이 새지 않도록 하였다. 제조한 과염소산 이온선택성 PVC막 전극의 면적은 0.56 mm<sup>2</sup>이었다. 1, 2일 정도 실온에서 건조한 PVC 전극통에 내부수용액을 채운 다음 본 실험에서 제조한 Ag/AgCl 전극을 삽입 고정시켜 완성된 과염소산 이온선택성 전극을 측정 전처리 공정으로  $10^{-1} \text{ M}$   $\text{NaClO}_4$  수용액에 1~2시간 침적한다.

### 2.2. 실험 장치

시료용액의 활동도와 전위차의 관계를 측정하기 위한 장치를 Fig. 1에 나타내었다. 기준전극으로 single junction saturated calomel electrode(S.C.E., Cole-Parmer Co., 60648)를 사용하였다. 그리고 시료용액의 온도를 일정하게 유지하기 위하여 항온조(Eyela Co., SB-9, max. 70°C)에서  $25 \pm 1^\circ \text{C}$ 를 유지시켰다. 전위차는 전위차계(Hung Chang Co., Digital Multimeter 8902A) 및 비교용으로 Scanner 1200(data recording and programming DE 10-70, NEC. Ltd.)를 이용하여 측정전극(working electrode)인 Ag/AgCl 전극을 양극에, 기준전극인 calomel 전극을 음극에 연결하여 측정

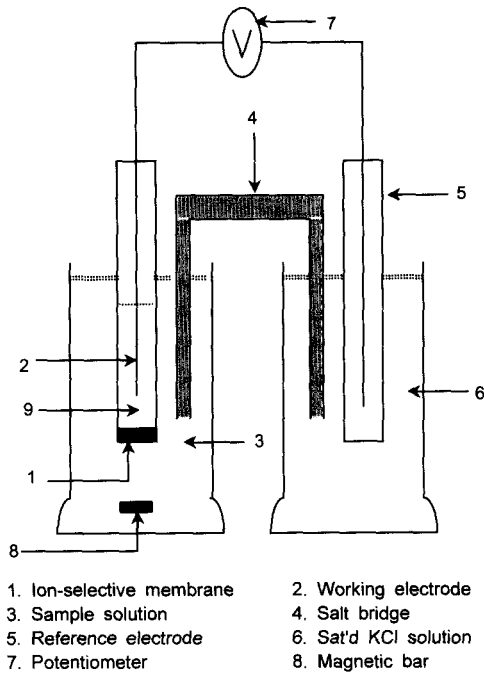


Fig. 1. Schematic diagram of a membrane electrode measuring circuit and cell assembly.

하였다.

PVC막 이온선택성 3전극의 임피던스 측정용 전해 셀 장치를 Fig. 2에 나타내었다. 모든 전기화학 실험은 3-전극시스템으로 기준전극은 calomel전극, 측정전극은 본 연구실에서 제작한 Ag/AgCl전극을 사용하였으며, 상대전극(counter electrode)으로 백금망(100 mesh, 25×25 mm)을 연결하여 사용하였다. 이 때 기준전극은 Luggin 모세관과 연결하였다. 이온선택성 PVC막 전극과 임피던스 측정기 및 Potentiostat/Galvanostat(EG&G Co., Princeton Applied Research, model 273A)을 연결한 전기화학 실험장치를 사용하였다. 임피던스의 측정은 Potentiostat/Galvanostat에 S/W로 Windows용 impedance data acquisition card와 computer interface로 AT-GPIB interface card(National Ins., IEEE-488.2)를 사용하여 연결된 Frequency Response Analyzer(Solatron Inst. Co., solatron 1260A, 10  $\mu$ Hz~32 MHz, frequency resolution 0.015 ppm, accuracy 0.1%, 0.1°)을 사용하였다.

## 2.3. 실험 방법

### 2.3.1. 전극전위의 측정

제작된 전극은 측정하기 전에 적어도 한 시간 정도

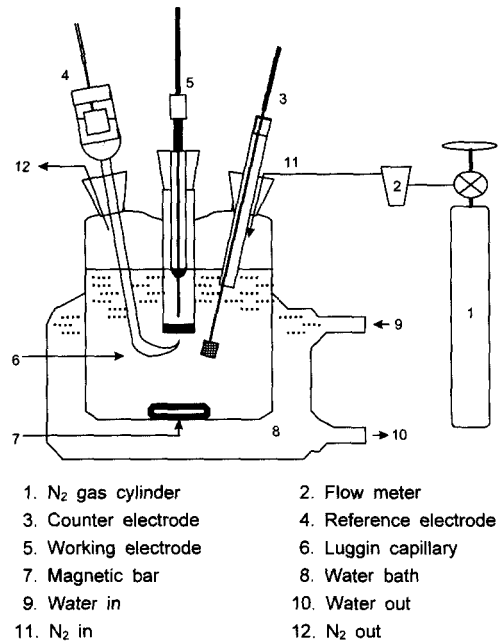


Fig. 2. Impedance cell for measuring electrode system.

$10^{-1}$  M NaClO<sub>4</sub> 용액에 침적하여 두었다가, 측정 직전에 약 30분 정도 증류수에 담근 다음 전극통의 일부에 남아 있는 용액을 닦아낸 후, 항온조에서  $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 로 일정한 온도로 유지된 과염소산이온 표준용액( $10^{-1} \sim 10^{-7}$  M NaClO<sub>4</sub> 수용액)에 포화 calomel전극을 기준전극으로 낮은 농도부터 교반하면서 전위차를 측정하였다. 전극전위를 측정시 표준용액 50 mL에 액간전위(liquid junction potential)를 일정하게 유지하기 위하여 시료용액의 농도에 따라 이온강도 조절제(ionic strength adjustor)로 2 M(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액을 0.01~0.6 mL 첨가한 다음 전위차를 측정하였고, 표준용액을 바꾸어 측정할 때에는 증류수로 3, 4회 씻어내었다.

### 2.3.2. 선택계수의 측정

선택계수의 측정은 측정하기에 관련한 분리용액법과 이온상호간의 작용을 고려한 혼합용액법(고정 방해이온 농도법)이 있으며 본 연구에서는 혼합용액법으로 측정하였다[11]. 혼합용액 방법은  $10^{-2}$  M의 고정된 방해이온 용액과  $10^{-1} \sim 10^{-7}$  M까지 표준용액을 제조하여 방해이온의 농도( $a_0 = 10^{-2}$  M)를 일정하게 유지한 다음 표준용액의 농도를 변화시켜 전극전위를 측정한 다음 방해이온의 곡선에서 외삽한 값을  $a_0$ 로 정하여 계산하였다.

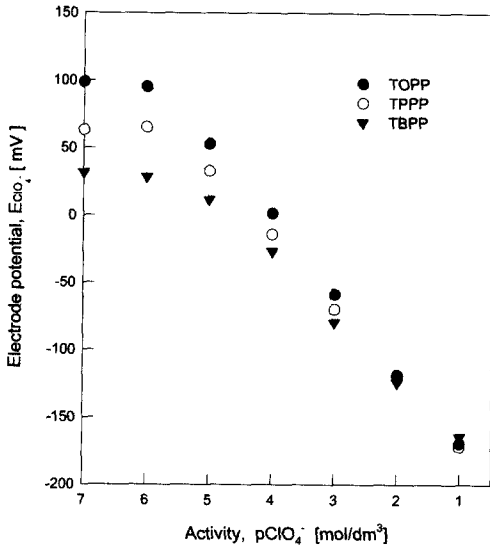


Fig. 3. Effect of a various quaternary phosphonium salts on ion-selective electrodes potential : carrier = 11.76 wt%.

2.3.3. 임피던스의 측정

전해셀을 항온조에서 25±1°C로 일정하게 유지된 아크릴 통에 전해셀을 설치하고 전해셀에 10<sup>-1</sup>~10<sup>-5</sup> M 표준용액을 넣어 3-전극 시스템을 연결하여 적용 전압 10~100 mV로 변화하였으나, 작은 전압에서는 전극반응이 일어나지 않아서 50 mV의 적용전압을 걸어주며 주파수(AC signal 0.01 Hz~100 kHz)를 변화시키면서 측정하였다. 또한 산화반응을 방지하기 위해 질소가스를 50 mL/min로 주입하였고 용액의 농도를 일정하게 유지하기 위해 교반하면서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 제4급 인산염의 화학적 구조의 영향

제4급 인산염의 화학적 구조(종류)를 매개변수로 하여 시료이온의 활동도의 변화에 따른 전극전위를 Fig. 3에 나타내었다. 이 때의 최적 막조성은 운반체 11.76 wt%, PVC 29.42 wt% 및 가소제 DOS 58.82 wt% 이었고, 막두께는 0.19 mm이었다. 전극의 기울기, 한계 측정농도 및 선형응답범위 등 전극특성을 비교할 때 TBPP < TPPP < TOPP의 순서로 운반체의 분자량이 커질수록 전극특성이 우수하였다. 즉, 탄소사슬 수가 증가하면 측정가능한 농도범위, 즉 선형응답범위는 커지고 한계측정농도가 작아지므로 방해이온에 대한 선택성이 좋아진다[12]. 이것은 탄소사슬 수의 증가에 따

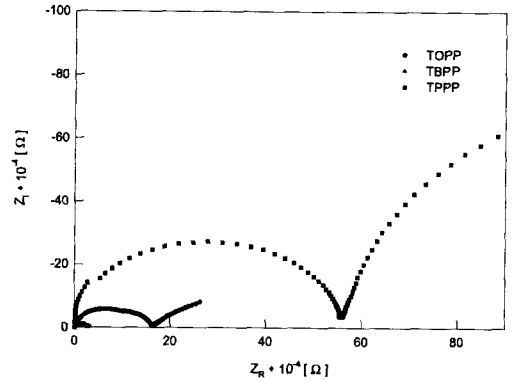


Fig. 4. Nyquist plots of various quaternary phosphonium salts on ion-selective electrodes : carrier = 11.76 wt%, d = 0.19 mm.

라 친유성이 커지기 때문에, 막상에서는 용해도가 증가하고 수용액상에서는 용해도가 감소하기 때문에 막상과 수용액상의 용해도의 비, 즉 분배계수가 증가하여 선택계수 ( $K_{ij}^{pot}$ )는 작아진다[13].

Nernst의 이론식에 의한 기울기는 59.16 mV/pClO<sub>4</sub> 이나 본 실험범위의 최적 막조성에서 과염소산 이온 선택성 전극의 기울기는 56.58 mV/pClO<sub>4</sub>, 선형응답범위는 10<sup>-1</sup>~10<sup>-6</sup> M, 한계측정농도는 9.66×10<sup>-7</sup> M이었다. 시판되는 Orion 과염소산 전극[14]은 전극 기울기 56 mV/pClO<sub>4</sub>, 선형응답범위 1~7×10<sup>-6</sup> M으로 나타나 본 전극이 더 우수하였다. 응답시간은 낮은 농도 즉, 한계측정농도 이하에서는 다소 길어져 2분 정도에서 안정한 전위값을 나타내었고 시료 용액의 농도가 커질수록 짧아져서 선형응답범위 내에서는 2~20초이었다.

제4급 인산염의 종류에 따라서 Fig. 3과 같은 조건에서 임피던스를 측정된 것을 Nyquist plot을 Fig. 4에 나타내었다. 여기에서 Z<sub>i</sub>는 허수부 임피던스, Z<sub>R</sub>은 실수부 임피던스를 나타낸다. TPPP와 TOPP의 경우 용액저항 R<sub>s</sub>는 아주 작았으나 벌크막저항 R<sub>b</sub>는 10<sup>5</sup> Ω·cm<sup>2</sup>으로 일반 이온선택성 전극의 10<sup>5</sup>~10<sup>7</sup> Ω·cm<sup>2</sup>와 일치하였으나 저주파수 범위에서 Warburg 임피던스의 현상이 크게 나타났다. 그러나 TBPP의 경우 막계면에서의 벌크막저항이 10<sup>4</sup> Ω·cm<sup>2</sup>으로 10<sup>5</sup>이하인 경우 오히려 전극전위특성이 나빠졌고 Warburg 임피던스는 나타나지 않았다. 이 Warburg 임피던스는 막의 계면과 전기가이중층(경계층)에서 전하이동(charge transfer) 저항보다는 전하를 가지고 있는 과염소산이온의 이동도(mobility)가 느리기 때문에 생기는 현상이다. 즉, 이온의 이동(확산)속도가 전극반응속도에 비하여 느리기 때문에 확산속도를 율속단계로 볼 수 있다[3,15,

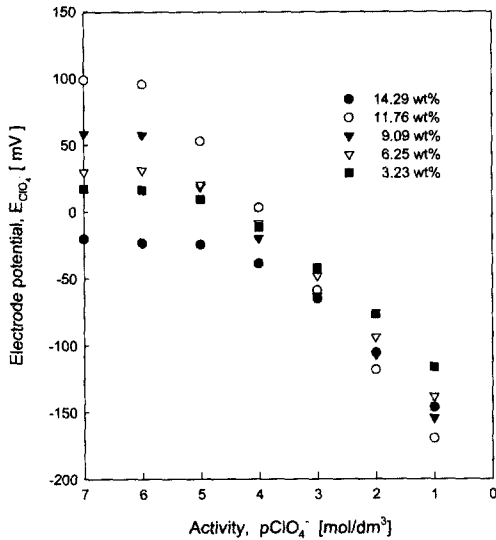


Fig. 5. Effect of the TOPP concentration on ion-selective electrode potential : d = 0.19 mm.

16). 이상의 결과를 비교할 때 벌크막저항이  $10^5 \sim 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 의 범위 내에 들어야 전극특성이 우수하다는 것을 확인할 수 있었다. 이온선택성 전극은 일종의 반도체로서 운반체의 화학적 구조가 다른 경우, 임피던스 특성인 벌크막저항만으로 판단할 수 없고 전극전위특성을 함께 고려해야 한다고 생각된다.

### 3.2. 제4급 인산염 함량의 영향

과염소산 이온선택성 PVC막 전극에서 제4급 인산염의 함량이 전극전위에 미치는 영향을 Fig. 5에 나타내었다. 운반체로 TOPP를 3.2~14.29 wt%로 변화시키고 막두께를 0.19 mm로 하였을 때 TOPP가 11.76 wt%인 경우 전극 전위차가 넓은 용액의 농도범위에서 선형적으로 나타나 가장 좋은 전극특성을 나타내었다. 최적함량 이하에서는 운반체의 함량이 증가함에 따라 선형응답범위가 넓어지고 한계측정농도가 낮아지는 등 전극특성이 좋아졌고 14.29 wt%인 경우 전극특성은 나빠졌다. PVC막 전극에서 운반체의 최적함량은 1~27 wt%로 전극에 따라 운반체의 최적함량이 다르다[10]. 일반적으로 최적 함량은 운반체, 매체 및 가소제 등 막의 구성물질에 따라 변하므로 이론적으로 구하기는 어려우며 실험적으로 구하는 방법이 가장 적절하다.

Fig. 6은 TOPP 11.76 wt%인 이온선택성전극의 벌크막저항과 Warburg 임피던스와의 직렬로, 벌크막저항 및 Warburg 임피던스와 이중층용량과는 병렬로

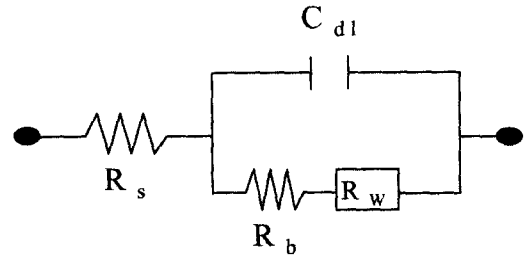


Fig. 6. The Randles equivalent circuit on TOPP ion-selective electrode : carrier = 11.76 wt%, d = 0.19 mm.

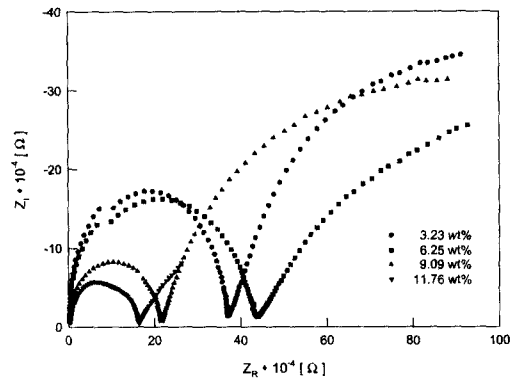


Fig. 7. Nyquist plots of TOPP concentration on ion-selective electrode : d = 0.19 mm.

연결된 상태에서 용액저항과 직렬로 연결된 등가회로를 나타낸 것이다. 이 때의 용액저항은 거의 나타나지 않았으며 확산에 의한 Warburg 임피던스는 크게 나타났다.

Fig. 7은 Fig. 5와 같은 조건으로 제4급 운반체 TOPP의 함량 변화에 따른 임피던스 특성을 측정된 것이다. 전극전위 측정시 우수한 전극특성을 나타낸 11.76 wt%인 경우 용액저항  $1.31 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ , 벌크막저항  $94.68 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ , 이온교환전류밀도  $4.11 \times 10^7 \text{ A/cm}^2$  및 전하이동저항  $42.18 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$  및 Warburg 계수  $1.32 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2/\text{s}^{1/2}$ 로 임피던스 특성이 가장 좋았으며 운반체의 함량이 작을수록 Warburg 임피던스가 크게 나타났다. 3.23 wt%인 경우 벌크막저항은 작았으나 Warburg 임피던스가 가장 크게 나타났다. 14.29 wt%인 경우에는 50 mV에서 Warburg 임피던스 특성이 나타나지 않았다. 즉 적절한 인산염의 함량은 6.25~11.76 wt%인 것을 확인하였다. 그러나 운반체로 cobalt phthalocyanine을 이용한 PVC막 전극에 관해 연구한 Liu 등[17]의 Warburg 계수  $9.8 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2/\text{s}^{1/2}$ 로

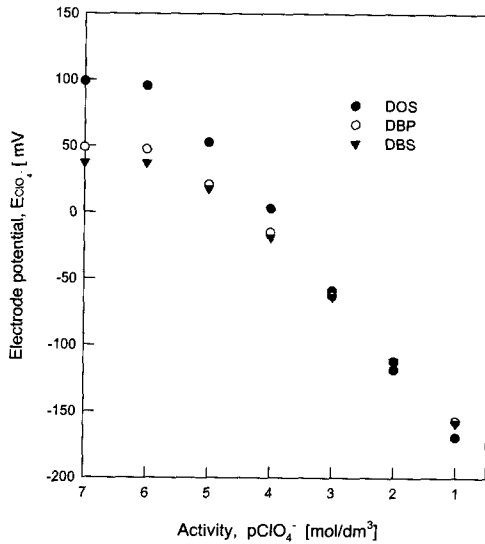


Fig. 8. Effect of plasticizers on TOPP ion-selective electrode : carrier = 11.76 wt%, d = 0.19 mm.

다는 우수하였다.

### 3.3. 가소제의 영향

PVC막 전극에서 가소제는 전하를 운반하는 매체 (mediator)를 겸해야 하기 때문에 사용에 제한을 받고 있다. 이것은 가소제, 운반체 및 PVC의 용해도인자 (solubility parameter) 즉, 상용성으로 설명할 수 있다 [18]. 가소제로서 DOS, DBP 및 DBS를 사용하여 전극 전위특성을 Fig. 8에 나타내었다. 가소제에 대한 전극 특성은 가소제 함량이 58.82 wt%일 때 DBS < DBP < DOS순으로 우수하게 나타났다. 가소제 함량의 영향은 함량이 작으면 막이 경화되어 막 내의 운반체의 용해도가 적어지고 전하의 이동량이 작아지기 때문에 전극으로 사용할 수 없었다. 또한 최적 함량이상인 경우 막 내의 운반체의 용해도는 증가하나 수용액으로 용출이 커지고 막이 파괴되어 사용할 수 없었다[19].

### 3.4. 막 두께의 영향

막두께가 커지면 막 저항이 증가하고 전극전위가 감소하며, 막두께가 너무 얇은 경우에는 운반체가 수용액으로 용출이 커지고, 막의 강도가 떨어지며 막 저항이 작아져서 다른 방해이온이 작용하기 쉽기 때문에 최적 막두께를 구하는 것은 중요하다. 그러나 PVC를 이용한 고분자 막의 두께에 대한 영향을 피복막 전극(coated wire electrode, CWE)과 비교하면 피복막 전극의 경우에 막 두께는 전극전위에 큰 영향을 미치

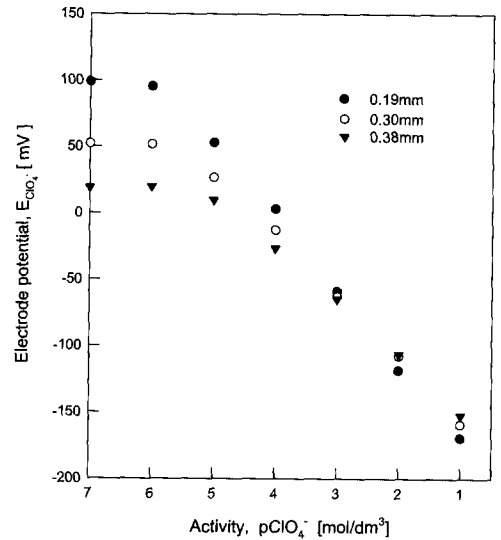


Fig. 9. Effect of the membrane thickness on TOPP ion-selective electrode potential : carrier = 11.76 wt%.

게 되어 민감하게 전극반응이 일어나지만 본 실험에서와 같은 고분자막의 경우 민감하지 않다. 운반체로 TOPP를 사용하고 운반체의 최적 함량 11.76 wt%인 경우 막두께에 대한 전극전위를 Fig. 9에 나타낸 것으로서 막두께가 0.19 mm인 경우 가장 좋은 전극전위를 나타내었다. 일반적으로 막두께가 얇아질수록 전극전위가 커지기 때문에 막저항이 감소되어 전극의 기울기, 선형응답범위 등 전극특성은 좋은 결과를 나타내었다.

### 3.5. pH의 영향

pH가 전극전위 응답특성에 미치는 영향은 OH 이온이나 H<sup>+</sup>이온이 방해이온으로 작용하기 때문이다. 과염소산이온에 대한 최적 pH 범위를 구하기 위하여 10<sup>-1</sup> ~ 10<sup>-5</sup> M 과염소산 표준용액의 농도에 대하여 완충용액을 사용하여 pH를 변화시키면서 전위를 측정할 결과를 Fig. 10에 나타내었다. 과염소산이온의 농도 10<sup>-1</sup> ~ 10<sup>-3</sup> M의 경우에 pH 3~12에서, 10<sup>-4</sup> ~ 10<sup>-5</sup> M인 경우 pH 3~11에서 거의 영향을 받지 않았다. 제조한 과염소산 이온선택성 전극의 사용범위는 pH 3~11이었다. 이것은 암모늄을 이용한 과염소산 이온선택성 전극에 대해 연구한 Gao 등[12]의 pH 4~12, Moody 등[20]의 pH 1.5~12.5 및 Orion 전극[14]의 pH 2.5~11과 거의 비슷한 결과를 보였다.

### 3.6. 방해 이온의 영향

과염소산이온과 방해이온(I, Br, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, F)의 존재

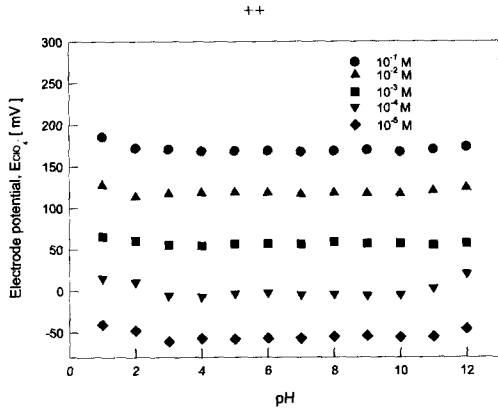


Fig. 10. Effect of pH on TOPP ion-selective electrode.

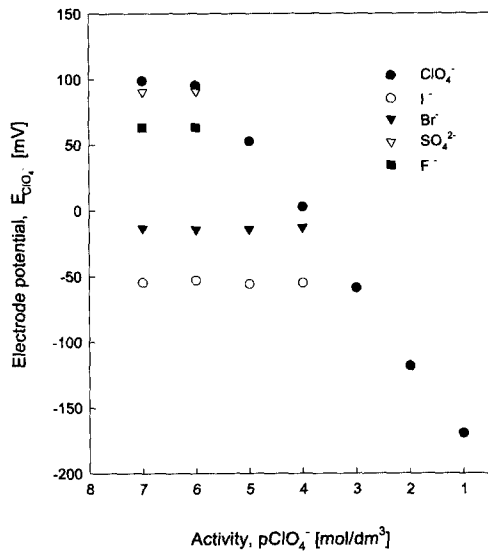


Fig. 11. Potential response of perchlorate ion-selective electrode in background interfering ion solutions.

하에서 전극특성을 조사하기 위하여, 방해이온의 농도를  $10^{-2}$  M로 일정하게 유지하면서 표준용액의 농도를  $10^{-1} \sim 10^{-7}$  M로 변화시켜 전극전위를 측정하여 Fig. 11에 나타내었다. 본 실험과 같이 양이온과 음이온이 각각 하나씩 해리되는 1:1 전해질에서 시료 중 방해이온 j의 존재하에서 선택계수는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$K_{ij}^{pot} = \frac{a_i}{a_j}$$

Table 1. Selectivity coefficients  $K_{ClO_4, i}^{pot}$  of perchlorate ion-selective electrode using mixed solution method

Interfering ions	$K_{ClO_4, i}^{pot}$			
	Exp.	Jain[20]	Hassan[21]	Gao[11]
I <sup>-</sup>	$8.05 \times 10^{-2}$	$1.70 \times 10^{-2}$	$8.30 \times 10^{-2}$	$1.30 \times 10^{-2}$
Br <sup>-</sup>	$1.10 \times 10^{-2}$	$2.20 \times 10^{-3}$	$2.70 \times 10^{-3}$	$3.00 \times 10^{-4}$
F <sup>-</sup>	$6.04 \times 10^{-4}$	$1.40 \times 10^{-2}$	$4.10 \times 10^{-3}$	$7.80 \times 10^{-5}$
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	$2.42 \times 10^{-5}$	$3.50 \times 10^{-3}$	$3.80 \times 10^{-3}$	$8.00 \times 10^{-6}$

원자기가 다른 전해질인 경우 다음과 같다.

$$K_{ij}^{pot} = \frac{a_i}{(a_j)^{\frac{z_i}{z_j}}}$$

이온 상호간의 작용을 고려한 혼합용액법에 의한 선택계수를 다른 연구자들이 측정한 선택계수와 비교하여 Table 1에 나타내었다. 본 실험에서의 선택계수 계열의 값은 Umezawa 등[23]의 일반선택계수 계열과 일치하였고, Gao 등[12]의 결과 이외에는 다른 연구자들의 값과 비슷하거나 좋은 결과를 나타내었다. 본 실험의 과염소산 이온선택성 전극을 이용하여 측정한 선택계수 계열은  $SO_4^{2-} < F^- < Br^- < I^-$ 의 계열이었고 Table 1의 여러 연구자들의 선택계수와 비교할 때 적절한 값으로 판명되었다.

### 3.7. 표준용액의 농도변화에 따른 임피던스 특성

본 연구의 최적 막조성, 즉 운반체로 TOPP 11.76 wt%, PVC 29.42 wt% 및 가소제 DOS 58.82 wt% 그리고 막두께 0.19 mm인 경우 과염소산 이온선택성 전극에서 표준용액  $10^{-1} \sim 10^{-5}$  M NaClO<sub>4</sub> 수용액의 농도를 변화시켜 가면서 측정한 임피던스의 특성을 Fig. 12에 나타내었다. 표준용액의 농도가 감소함에 따라 임피던스 복소수 평면의 반경이 크게 되어 벌크막 저항이 커짐을 알 수 있었고 Warburg 임피던스의 경향이 크게 나타났으며, 이온교환 전류밀도는 감소하였다. 이상의 결과를 종합할 때 최적막 조건에서 임피던스 측정 결과 등가회로는 벌크막저항과 Warburg 임피던스와는 직렬로, 벌크막저항 및 Warburg 임피던스와 이중층용량과는 병렬로 연결된 상태에서 용액저항과 직렬이었고, 용액저항은 거의 나타나지 않았으며 확산



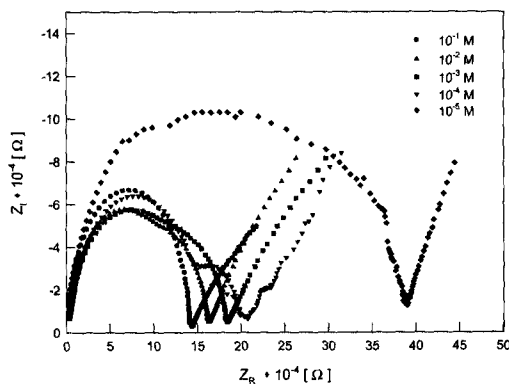


Fig. 12. Nyquist plots of perchlorate ion concentrations on TOPP ion-selective electrode : carrier = 11.76 wt%, d = 0.19 mm.

Table 2. Impedance parameters of perchlorate ion concentration on TOPP ion-selective electrode

$\text{ClO}_4$ solution [mol/dm <sup>3</sup> ]	$R_b$ [k $\Omega$ · cm <sup>2</sup> ]	$i_0$ [A/cm <sup>2</sup> ]	$R_{ct}$ [k $\Omega$ · cm <sup>2</sup> ]
10 <sup>-1</sup>	78.48	7.06 × 10 <sup>-7</sup>	36.39
10 <sup>-2</sup>	94.68	4.11 × 10 <sup>-7</sup>	42.18
10 <sup>-3</sup>	100.12	6.09 × 10 <sup>-7</sup>	62.50
10 <sup>-4</sup>	105.40	3.20 × 10 <sup>-7</sup>	80.20
10 <sup>-5</sup>	216.35	1.75 × 10 <sup>-7</sup>	146.80

의 농도가 작아질수록 벌크막저항  $R_b$ 와 계면에서 전하이동저항  $R_{ct}$ 는 커졌으며, 이온교환전류밀도  $i_0$ 는 작아졌다[17].

#### 4. 결 론

본 연구에서는 운반체로 제4급 인산염을 이용하여 과염소산이온 선택성 PVC막 전극에 대한 전기화학적 특성을 측정된 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 운반체의 화학적구조가 전극전위와 임피던스 특성에 미치는 영향은 알킬그룹의 탄소사슬 수가 많을수록 TBBP < TPPP < TOPP의 순서로 향상되었다.
- (2) 운반체의 함량이 증가할수록 전극특성이 우수하였으며, 최적 막조성은 TOPP의 경우 운반체 11.76 wt%, PVC 29.42 wt% 및 가스제 DOS 58.82 wt%일 때, 전극의 기울기 56.58 mV/pClO<sub>4</sub> 한계측정농도 10<sup>-1</sup>~10<sup>-6</sup> M 및 선형응답

범위 9.66 × 10<sup>-7</sup> M이었으며 임피던스 측정 결과 와도 일치하였다.

- (3) 가스제의 종류에 대한 영향은 DBS, DBP 및 DOS의 순으로 전극특성이 좋아졌고, 상용성이 좋은 DOS가 가장 적절한 가스제이었다.
- (4) 최적 막두께 이하에서는 막두께가 얇아질수록 막저항이 감소하여 전극특성이 우수하였으며 TOPP의 경우 최적 막두께는 0.19 mm 부근이었다.
- (5) TOPP-PVC막 전극에서 선택계수 서열은 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> < F<sup>-</sup> < Br<sup>-</sup> < I<sup>-</sup> 이었고, 전극전위가 pH에 영향을 받지 않는 범위는 TOPP의 경우 pH 3~11이었다.
- (6) 최적막 조건에서 임피던스 측정 결과 벌크막저항과 Warburg 임피던스와는 직렬로, 벌크막저항 및 Warburg 임피던스와 이중층용량과는 병렬로 연결된 상태에서 용액저항과 직렬로 연결된 등가회로를 나타내었다. 이 때의 용액저항은 거의 나타나지 않았으며 확산에 의한 Warburg 임피던스는 크게 나타났다.

#### 참고 문헌

1. R. P. Buck, *Anal. Chem.*, **48**, 23R (1976).
2. E. A. Materova, T. Y. Bart, E. V. Soboleva, V. S. Karavan, and L. O. Ishtutkina, *ElectroKhimiya*, **17**, 499 (1981).
3. J. R. Macdonald, "Impedance Spectroscopy-Emphasizing Solid Materials and Systems", John Wiley and Sons, New York (1987).
4. M. Borchardt, C. Dumschant, K. Carmmann and K. Knoll, *Sensor and Actuators.*, **24**, 721 (1995).
5. J. Koryta and K. Stulik, "Ion-Selective Electrode", 2nd/ed., Cambridge Univ. Press., London (1983).
6. W. Qinghai, H. Frank, W. Guanghua, *Analytical Chemistry*, **12**, 665 (1983).
7. J., Liu, Y. Masuda and E. Sekido, *J. Electroanal. Chem.*, **291**, 67 (1990).
8. 공명선, "Phosphonium염을 포함하는 새로운 전해질 고분자를 이용한 고습 김지 센서를 제조", 학술진흥재단 연구보고서 (1997).
9. C. M. Ritcey and A. W. Ashbrook, "Solvent Extraction Principles and Application to process Metallurgy", part 1, Elsevier, Amsterdam (1984).
10. D. Feng, *Ion-Sele. Elec. Rev.*, **9**, 95 (1987).

11. International Union of Pure and Applied Chemistry, Analytical Chemistry Division, : "Recommendations for Nomenclature of Ion-Selective Electrodes", *Pure Appl. Chem.*, **48**, 127 (1976).
12. Z. Gao, Z. Qun Yuan, J. Luo, and H. Yu Shen, *Acta Chim. Sinica*, **41**, 139 (1983).
13. W. E. Morf, "The Principles of Ion-Selective Electrodes and of Membrane transport", Elsevier Sci. Pub. Co., Amsterdam (1981).
14. 영인과학, "Orion 이온선택성 전극", 제품 catalogue (1995).
15. A. Fuzimura, M. Aizawa, and T. Inoue, "The Method of Electrochemical Measurement", Kihotou (1985).
16. R. P. Buck, *Ion-Sel. Elec. Rev.*, **4**, 3 (1982).
17. J. H. Liu, Y. Masuda, and E. Sekido, *Chem. Soc. of Japan*, **6**, 932 (1989).
18. A. F. M. Barton, "CRC Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameter", CRC Press. Inc. (1985).
19. 안형환, 김용렬, 강현춘, 이한섭, 이병철, 강안수, 멤브레인, **3**, 126 (1993).
20. G. J. Moody, M. A. F. Elmosalamy, and J. D. R. Thomas, *Anal. Lett.*, **20**, 1541 (1987).
21. A. Jain, M. Jahan, and V. Tyagi, *Anal. Chim. Acta*, **231**, 69 (1990).
22. S. Hassan, M. Elsaied, *Talanta*, **33**, 679 (1986).
23. Y. Umezawa, "CRC Handbook of Ion-Selective Electrode: Selectivity Coefficients", CRC Press, Boca Raton (1990).