

## (Bakelite-A)-(2,2'-Bipyridine)-Ni(II) 촉물의 질산이온 선택성 막전극

申斗淳\* · 鄭起源  
고려대학교 이과대학 화학과  
(1992. 1. 25 접수)

## Nitrate Ion-Selective Membrane Electrode Based on Complex of (Bakelite-A)-(2,2'-Bipyridine)-Ni(II) Nitrate

Doo-Soon Shin\* and Ki-Won Chung  
Department of Chemistry, Korea University, Seoul 132-701, Korea  
(Received January 25, 1992)

**요약.** (Bakelite-A)-(2,2'-bipyridine)-Nickel(II) Nitrate 촉물 막전극이 질산이온 선택성 막전극이 됨을 확인하였다. 이 막전극은 수소 이온이나 2가 및 3가 음이온에는 감응하지 아니하였고, 특히 이 막전극의 수명, 감응 농도 범위, 감응 시간 및 이온 선택성 등 전기 화학적 성질과 촉물 리간드의 유성도 크기 사이의 관계를 비교 고찰하였고, 또한 막의 최적 조건의 촉물조성 구조로부터 막의 이온교환 메카니즘을 고찰하였다.

**ABSTRACT.** (Bakelite-A)-(2,2'-bipyridine)-Nickel(II) Nitrate complexes were tested as ion exchanger for nitrate ion-selective electrode. The experimentally observed selectivity and electrode characteristics were relatively in good agreement with the exchanger lipophilicity in the membrane phase.

Based on chemical composition, mechanisms for exchange with nitrate ion and internal electrical conduction were postulated. Analytical application to the determination of nitrate were studied.

### 서 론

PVC를 자자체로 하고 가소제를 유기용매로, 그리고 금속 촉물을 이온 운반체로 하는 막전극에 관해 많은 연구 보고<sup>1~3</sup>가 있다. 특히 이들 막전극에 대해 음이온 선택성과 전기 화학적 성질 즉 막전위 감응도(response potential), 감응 농도 범위(response conc. range), 평형 전위에 도달하는데 걸리는 감응 시간(response time), 막전극의 수명(life time) 등을 향상시키기 위한 이론적 및 실험적 연구 결과 보고<sup>11~13,16</sup>도 많다. 저자도 암모니아 또는 아닐린을 촉매로하여 합성한 bakelite-A 수지를 써서 Ni(II) 촉물을 만들고, 이것을 질산이온 선택성 막전극으로 보고<sup>6~8</sup>한 바 있다. 특히 최근 Hulanicki 등<sup>11,16</sup>은 리간드의 친유성도(lipophilicity)와 막전극의 이온 선택성 및 전기 화학적 성질 사이에 중요한 상관관계가 있음을 보고하고 있다.

본 연구에서는 암모니아 또는 아닐린을 촉매로하

여 얻은 bakelite-A와 2,2'-bipyridine 등의 혼합 리간드-Ni(II) 촉물을 만들고, 이들 막전극에 대해 이온 선택성 및 전기 화학적 성질 등을 실험적으로 고찰하고, 이런 기초 실험을 통해 질산이온 선택성 막으로서의 장단점을 이미 보고<sup>4,5,8,17</sup>된 막들과 비교 검토하고 나아가서 분석화학에의 응용을 고찰해 보았다.

### 실 험

#### 시약, 기기 및 기구

**시약.** 중합체 막의 합성에서는 페놀(Junsei E.P.), 포름알데히드 37% 용액(Merck G.R.), 암모니아 수 28% 용액(Nakarai E.P.), 아닐린(Shinyo G.R.), 테트라히드로프란(THF) (Junsei E.P.),  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Merck E.G.), 폴리비닐클로라이드(PVC) (Junsei E.P.), 프탈산 이메틸(Junsei E.P.)을 사용하였으며, 리간드로 2,2'-bipyridine (Fluka A.G.)를 썼고, 완충

용액 제조에는 시트르산(Merck E.P.), 시트르산 나트륨(Hayasi E.P.)를 사용하였다.

전위차 측정에는 질산 칼륨, 과염소산 칼륨, 염화 칼륨, 브롬화 칼륨, 요오드화 칼륨, 황산 칼륨, 헥사 시아노철(II) 칼륨(Kanto E.P.), 질산, 수산화 나트륨(Hayashi E.P.) 등을 사용하였다.

**기기 및 기구.** 전위차는 Metrohm 605 pH meter로 측정하였으며, 기준 전극으로 Metrohm AG 910 Herisau 포화 칼로멜 전극을 사용하였다. 수소 이온 농도의 측정은 Chemtrix 60A를 이용하였으며, 저항 측정은 Keithley Instruments 610C Electrometer로 측정하였다.

#### 막전극 제조

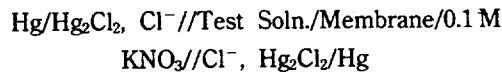
**Bakelite-A의 합성.** Bakelite-A 합성시 염기성 촉매로 암모니아 또는 아닐린을 사용하는 바, 이들의 합성은 이미 보고한 방법<sup>6,7</sup>에 따라 합성하였다. 여기서 편의상 암모니아 촉매로 합성한 수지를 bakelite-A(m), 아닐린 촉매로 합성한 수지를 bakelite-A(n)으로 표시하였다. 합성방법은 폐놀 15 g을 포름 알데히드(37% 용액) 15 g과 함께 100 ml 등근바닥 플라스크에 넣고 용해시킨 후, 암모니아 수(28% 용액) 4.0 ml(아닐린은 7.3 ml)를 가하고 65°C 하에서 반응시켜 노란색의 bakelite-A(m)과 bakelite-A(n)을 각각 얻었다. 한편 이들의 분자구조와 분자량에 대해서는 이미 밝힌 바<sup>6,7</sup> 있다.

**(Bakelite-A)-(2,2'-bipyridine)-Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 막전극 제조.** 최적 조건의 막 조성을 실험에 의해 얻고(Table 1 중 <sup>b</sup>표), 그 조성방법에 따라 다음과 같이 막전극을 만들었다. 즉 Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O 0.45 g에 리간드로

bakelite-A(m) 1.13 g(bakelite-A(n)은 0.73 g)과 2,2'-bipyridine 0.193 g, 지지체로 PVC 1.0 g, 가소제겸 막내부의 용제로 프탈산 아메틸 1.0 ml를 THF 25.0 ml에 용해시켜 페트리 접시(직경-10 cm)에 붓고, 25°C에서 덮개를 하여 24시간 성형시킨 후, 덮개를 제거하여 48시간 방치한 다음 공기 중에서 3일간 건조시켰다.

이렇게 얻은 막의 두께는 대략 0.15~0.18 cm 정도 이었으며, 이것을 반경 1 cm의 등근 원판으로 잘라 내어 반경 0.6 cm 크기의 구멍이 뚫어진 길이 7 cm, 반경 1 cm의 유리판에 에폭시 접착제(Bison Combi, Holland)로 부착시킨 다음 0.1 M KNO<sub>3</sub> 기준용액을 넣고 포화 칼로멜 전극을 꽂아 지시 전극으로 사용하였다.

**전위차 측정.** 전위차 측정을 위한 전지 연결은 다음과 같다.



막전극의 전위차 측정은 묽은 농도에서 진한 농도의 순으로 측정했고, 매 측정시마다 증류수로 세척하여 막 표면의 흡착물을 제거하였다. 전위차 측정은 안정된 전위를 0.1 mV까지 측정하였다.

#### 결과 및 고찰

**(Bakelite-A)-(2,2'-bipyridine)-Ni(II)막의 최적 조건.** NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 이온 선택성 막전극에 관해 많은 연구 보고<sup>1~3</sup>가 있지만 그러나 아직도 혼합 친화제를 쓴 막전극에 관한 연구 보고는 드물다.

Table 1. The composition of (bakelite-A(m))-(2,2'-bipyridine)-Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> and (bakelite-A(n))-(2,2'-bipyridine)-Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> membrane

No.	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O (g)	Bakelite-A(m) (g)	2,2'-Bipyridine (g)	PVC (g)	DMP <sup>a</sup> (ml)	Bakelite-A(n) (g)
1	0.45	0.80	0.193	1.0	1.0	0.49
2	0.45 <sup>b</sup>	1.13 <sup>b</sup>	0.193 <sup>b</sup>	1.0 <sup>b</sup>	1.0 <sup>b</sup>	0.73 <sup>b</sup>
3	0.45	1.58	0.193	1.0	1.0	1.08
4	0.45	1.80	0.193	1.0	1.0	1.22
5	0.45	1.13	0.097	1.0	1.0	0.73
6	0.45	1.13	0.120	1.0	1.0	0.73
7	0.45	1.13	0.241	1.0	1.0	0.73

<sup>a</sup>Dimethyl phthalate. <sup>b</sup>Optimum compositions of membranes.

본 연구에서는(bakelite-A(m))-Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 및 (bakelite-A(n))-Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 등에 2,2'-bipyridine과 같은 퀼레이트제를 더 반응시켜 이온 운반체(ion carrier)로 하고, 여기에 가소제를 용매로 하여 PVC와 함께 성형시킨 막을 만들어 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 이온에 감응하는 영향을 PVC 양의 효과, 가소제의 무게 효과, 두 종류의 bakelite-A와 2,2'-bi-pyridine과의 혼합 치화제에 따른 리간드 효과 및 그들 무게 효과 등을 조사하여 막을 만드는 최적 조건을 다음과 같이 얻었다.

**PVC 무게 효과.** PVC를 지지체로 하는 막전극에서 PVC의 양과 가소제의 양 및 그 종류에 따라 막의 유연성, 막전극의 감응성, 이온 선택성, 막전극의 수명 및 평형 전위에 걸리는 시간 등 전극의 전기 화학적 성질에 큰 영향을<sup>3,4</sup> 미친다.

PVC 양의 최적 조건을 찾기 위해 Table 1 중 최적 조건의(<sup>b</sup>표) 성분무게를 THF 25.0 mL에 용해시킨 후, PVC의 양에 따라 막을 성형시켜 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 이온에 대한 감응도를 두 막전극에 대해 측정해 보았다.

여기서 PVC의 양을 0.5, 1.0 g 및 1.5 g 등으로 변화시키면서 막을 만들어 조사한 결과 0.5 g 및 1.5 g을 사용한 막은 감응도가 Nernst 기울기에 못 미쳤고, 특히 0.5 g인 경우 막이 불균일하고 불투명하였다. 1.0 g을 사용했을 때의 막이 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 이온에 대해 감응도가 Nernst 기울기에 거의 일치하여 PVC 1.0 g을 최적 조건의 무게로 정하였다.

**가소제양의 효과** 전극 전위의 안정성과 이온 선택성의 크기 및 막의 유연성을 증가시키기 위해 비수용성의 가소제를 사용하였다.

여기서도 Table 1 중 최적 조건의 성분 무게(<sup>b</sup>표)를 THF 25.0 mL에 용해시킨 후 가소제의 종류에 따라 그리고 무게에 따라 막을 성형시켜 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 이온에 대한 감응도와 막의 형상을 조사했다. 실험에 사용한 가소제로는 프탈산 이메틸(DMP), 프탈산 이에틸(DEP), 인산 트리스-(2-에틸헥실)(TEHP), 이페닐 에텔(DPE) 및 o-니트로페닐옥틸 에텔(o-NPOE) 등을 써서 비교 고찰하였다. 그 결과 DPE와 o-NPOE에서는 치물이 녹지 않은 채 엉김현상을 일으켰고 불투명한 막이 형성되어 부적당한 용매임을 알았으며, DMP, DEP 및 TEHP 가소제에서는 연록색에서 황록색의 원하는 치물이 형성됨을 볼 수 있었으며, 이들 중 DMP가 가장 좋은 감응도를 나타냈다.

한편 DMP 양을 0.5 mL, 1.0 mL 및 1.5 mL로 한 막을 만들어 조사한 결과 0.5 mL와 1.5 mL를 사용한 막은 감응도가 떨어졌고, 전극 전위도 불안정하였고, 막의 수명도 좋지 않았다. 실험에서는 가소제로 DMP를 쓰고 1.0 mL를 최적 조건으로 하였다.

**리간드의 무게 효과.** Ni(II)과 결합하는 퀼레이트제로 bakelite-A(m)이나 bakelite-A(n)에다 2,2'-bipyridine을 함께 반응시켜 혼합 치물을 얻고, 이것을 이온 운반체로 하는 이온 선택성 막전극을 시도하였다.

Table 1의 최적 성분 중(<sup>b</sup>표) Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, DMP 및 PVC 등의 조성은 일정하게 하고, bakelite-A(m)의 양(0.80, 1.13, 1.58 g 및 1.80 g)(bakelite-A(n)인 경우 0.49, 0.73, 1.08 g 및 1.22 g)과 2,2'-bipyridine의 양(0.097, 0.120, 0.193 g 및 0.241 g)을 변화시키면서 총 14개의 막을 제조한 후, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 이온에 대한 감응도를 조사하였다.

그 결과 Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 0.45 g에 대해 2,2'-bipyridine 0.193 g 및 bakelite-A(m) 1.13 g(bakelite-A(n)인 경우는 0.73 g)이었을 때 Nernst 기울기에 가장 접근하는 감응도(58 mV/decade)를 나타냈으며, 따라서 이들 조성비를 막의 최적 조건으로 결정하였다. 여기서 최적 조건이 아닌 다른 리간드 조성 막인 경우 대체적으로 감응도가 Nernst 기울기에 못 미쳤고, 막의 유연성 및 막의 수명도 좋지 않았으며, 평형 전위에 도달하는 시간도 10분 이상 걸리는 등 부적합한 막임을 알았다.

한편 2,2'-bipyridine 대신 이 계통의 다른 리간드로 2,2'-biquinoline, 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine 등을 써서 리간드 효과를 시도하였으나 감응도 등 전기 화학적 성질이 2,2'-bipyridine을 쓴 막에 못 미쳤다. 따라서 이후 실험에서는 최적 조건의 조성(Table 1 중 <sup>b</sup>표)을 THF 25 mL에 녹여 실온에서 성형시킨 막을 사용하였다.

**막의 전기 화학적 성질.** 막전극의 전기 화학적 성질 즉 1) 막 전위의 감응도(response potential) 2) 감응 농도 범위(response conc. range) 3) 막의 감응 시간(response time) 4) 막의 수명(life time) 5) 이온 선택성(ion selectivity) 등에 미치는 요인에 관해 이론적 및 실험적 연구<sup>3,11~13,16</sup>가 있으며, 특히 이들 연구 중 Sandblom<sup>12</sup>과 Hulanicki<sup>11,16</sup> 등의 공

통적인 연구 결과는 리간드의 친유성도(lipophilicity)가 막의 전기 화학적 성질에 큰 영향을 미치는 요인 중의 하나가 된다는 것이다.

Maj-Zurawska와 Hulanicki 등<sup>11,16</sup>은 막전극의 전기 화학적 성질이 막 표면의 촉물 농도와 이를 촉물의 확산 속도(이동도) 크기에 영향이 있음을 이론적으로 얻고, 더 나아가서 Leo 및 Elkins 등<sup>15</sup>이 보고한 관계식을 인용, 리간드의 친유성도가 막 표면의 촉물 분배계수가 커지고, 따라서 막 표면의 촉물 농도를 증가시켜 줄 수 있으므로 막의 수명, 막 전위의 감응 농도 범위 및 이온 선택성 등을 향상시킬 수 있다고 보고하고 있다.

이온 선택성 효과에 관해 Sandblom<sup>12</sup>은 두 음이온의 이온 선택성 비가 음이온 효과에 따른 이온 선택성 비( $P_{1,2}$ )와 촉이온쌍(리간드-Ni-X) 효과에 의한 이온 선택성 비( $Q_{1,2}$ ) 두 값의 가중 평균 값(weighed average)과 잘 일치함을 보고하고, 전체 이온 선택성 비,  $T_{1,2}$ 를 다음 (1)식과 같이 나타내었다.

$$(T_{1,2}) = (1 - a)(P_{1,2}) + a(Q_{1,2}) \quad (1)$$

$$\text{이 식에서 } (P_{1,2}) = (u_2 + u_{2s})k_2 / (u_1 + u_{1s})k_1$$

$$(Q_{1,2}) = (u_{2s} k_2 K_{1s}) / (u_{1s} k_1 K_{2s}).$$

$a$ 는 촉물 이온쌍의 회합능력이 클수록 큰 값을 갖는다. 여기서  $u_1, u_{1s}$  등은 음이온 및 촉물 이온쌍의 이동도,  $k_1$ 과  $k_2$ 는 각 음이온의 분배계수(물과 가소제 사이)이고,  $K_{1s}$ 와  $K_{2s}$ 는 각 촉물 이온쌍(리간드-Ni-X)의 해리 상수이며,  $(k_2 K_{1s} / k_1 K_{2s})$  비는 이온 교환 평형 상수로 이 값은 촉물 리간드의 친유성도(lipophilicity)의 영향을 받으며, 이 영향은 촉 이온의 가리움 효과(screening effect)와 관계가 있음을 보고하고 있다.

이것에 대해 Hwang 등<sup>5</sup>도 친유성도의 크기가 막전극의 이온 선택성은 물론 막전극의 감응 시간 및 감응 농도 범위에 영향이 있음을 보고하고 있다.

이상의 여러 전기 화학적 성질의 효과들에 관해 그 원인을 살펴보려면 먼저 친유성도 크기를 알아야 한다. 여기서 친유성도 크기의 산출 방법은 최적 조성의 촉물 중 Ni(II) 1몰당 리간드 몰비를 얻고, 그 전체 리간드 무게를 친유성도 크기 순으로 하였다. 실제로 친유성도의 크기는 Leo와 Elkins<sup>15</sup>의

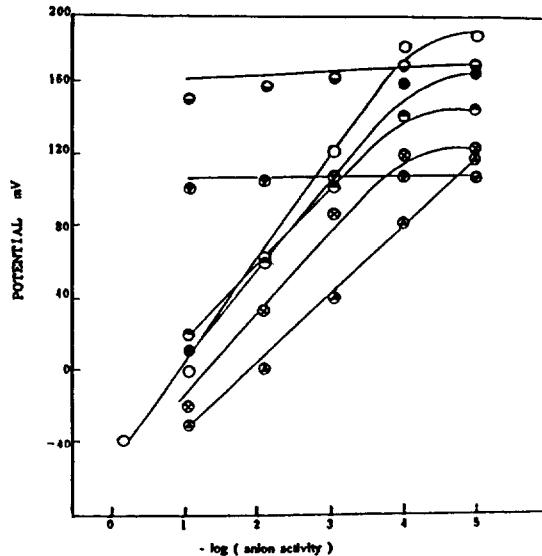


Fig. 1. The potential of (bakelite-A(m))-(2,2'-bipyridine)-Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-PVC membrane. ○: KNO<sub>3</sub>, ⊙: KClO<sub>4</sub>, □: KCl, ◻: K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ●: KBr, ⊖: K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>, ⊕: KI.

방법에 따라 분배계수를 실험적으로 얻어 결정하여야 되지만, Hulanicki<sup>11</sup>나 Sandblom<sup>12</sup>에 따라 친유성도가 일반적으로 분자량에 비례함을 보고 하고 있으므로 이를 방법을 택하여 얻었다.

음이온에 대한 전위 감응도와 감응 농도 범위. 여러 음이온의 농도변화에 따른 막 전위 감응도(potential response)와 감응 농도 범위(response conc. range)를 조사하기 위해 질산 칼륨, 염화 칼륨, 브롬화 칼륨, 요오드화 칼륨, 과염소산 칼륨, 황산 칼륨 및 혼사시아노철(III) 칼륨 등의 1M 용액을 10<sup>-5</sup> M까지 연속적으로 묽혀 각 농도에 따른 전위 감응도를 얻었으며, 그 결과는 Fig. 1 및 Table 2와 같다. 이 실험에서 각 이온의 농도는 Debye-Hückel 식을 써서 활동도(activity)로 환산한 값이다.

이 실험 결과에서 먼저 막전극의 감응도를 살펴 보면, 두 막전극 모두 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 음이온에 대히 58 mV/decade로 거의 Nernst 기울기(59.16 mV/decade)에 잘 일치하고 있으며, 1가 음이온들의 감응 기울기의 경향성은 이온 크기에 따라 감소함을 보이고 있으나 Br<sup>-</sup> 이온에서 약간 증가하는 경향을 보여주고 있고, 2가 및 3가 음이온과 4종의 1가 음이온(Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>)들에서는 두 막전극 모두 비슷한 값을 가지면서 Nernst 기울기에 못 미치고 있다.

Table 2. Potential response (mV/decade) and response conc. range(M) of each membrane electrode for various anions and radius of monovalent anions

Anions	Electrode (Bakelite-C)- Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> membrane 17 <sup>a</sup>	(Bakelite-A(m)) Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> membrane 8 <sup>a</sup>	Bakelite-A(m)-(2,2'- bipyridine)-Ni(II) membrane	Bakelite-A(n)-(2,2'- bipyridine)-Ni(II) membrane	Radius (Å) 14 <sup>a</sup>
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	59 1~10 <sup>-5</sup> M	61 1~10 <sup>-5</sup> M	58 1~10 <sup>-4</sup> M	58 1~10 <sup>-4</sup> M	1.5
Cl <sup>-</sup>	58 1~10 <sup>-4</sup> M	49 1~10 <sup>-4</sup> M	40 1~10 <sup>-4</sup> M	42 1~10 <sup>-4</sup> M	1.81
Br <sup>-</sup>	58 1~10 <sup>-4</sup> M	53 1~10 <sup>-4</sup> M	50 1~10 <sup>-4</sup> M	52 1~10 <sup>-4</sup> M	1.95
I <sup>-</sup>	— —	56 1~10 <sup>-4</sup> M	47 1~10 <sup>-4</sup> M	44 1~10 <sup>-4</sup> M	2.16
ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	59 1~10 <sup>-4</sup> M	56 1~10 <sup>-4</sup> M	37 1~10 <sup>-4</sup> M	40 1~10 <sup>-4</sup> M	2.5
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-0 —	17 1~10 <sup>-3</sup> M	-0 —	34 1~10 <sup>-3</sup> M	—
Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup>	-0 —	-0 —	-0 —	-0 —	—

<sup>a</sup>Reference.

한편 감응 농도 범위는(Table 2, 3 참조) 두 막전극 모두 1가 음이온에 대해 1~10<sup>-4</sup> M 값으로 비교적 좋은 실험값이 얻어졌다.

이런 결과 등에 관해서는 음이온의 크기<sup>4,12</sup>와 리간드의 친유성도(lipophilicity) 효과<sup>11,16</sup>로 설명할 수 있다. Thomas<sup>4</sup>와 Sandblom<sup>12</sup> 등에 의하면 막의 전위차 형성에서 음이온 크기가 클수록 감응 전위를 크게 미칠 수 없으므로 감응 기울기는 음이온 크기 순으로 감소(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>>Cl<sup>-</sup>>Br<sup>-</sup>>I<sup>-</sup>>ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>)하여야 한다. 그러므로 이들 1가 음이온들은 Nernst 기울기에 못 미치는 결과가 얻어졌으며, 따라서 본 실험에 사용한 막전극 모두 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 이온에 감응하는 막임을 짐작할 수 있었다.

한편 Hulanicki<sup>11,16</sup>에 따르면 친유성도 크기도 감응 기울기와 감응 농도 범위에 영향을 미치는 바, 친유성도가 클수록 촉물의 분배계수<sup>11</sup>와 해리도<sup>13</sup>가 커지고, 이 두 크기는 10<sup>-5</sup> M과 같이 묶은 농도일 수록 더 큰 영향을<sup>16</sup> 미친다는 것이다. 따라서 감응 기울기나 감응 농도 범위 크기 등의 경향성이 막전위의 친유성도 순위와 일치할 것이 예상된다. Ta-

ble 2를 보면 감응 기울기와 친유성도 크기 순서와의 관계는 본 실험에서 개발한 두 막전극을 제외하고는 친유성도 크기 순서인 (bakelite-C)-Ni>(bakelite-A(m))-Ni>(bakelite-A(m))-(2,2'-bipyridine)-Ni과 잘 일치하고 있으며, 감응 농도 범위는 (Table 3 참조) 본 실험에서 개발한 두 막전극의 그 범위가 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 이온에 대해 모두 1~10<sup>-4</sup> M로 똑같은 범위로 얻어졌지만, 친유성도가 큰 bakelite-A(m) 만의 리간드를 쓴 막<sup>8</sup> (1~10<sup>-5</sup> M)보다는 뒤떨어졌고, 친유성도가 작은 2,2'-bipyridine 만을 쓴 막<sup>5</sup> (10<sup>-1</sup>~10<sup>-3</sup> M)에 비해서는 좋은 결과를 얻었다. 다만 본 실험에서 쓴 두 막전극은 감응도와 감응 농도 범위가 친유성도 크기에 따를지 않고 비슷한 값으로 얻어졌는 바, 이것은 아마도 똑같은 음이온 크기 효과를 받으면서 친유성도 효과는 작게 미친 결과 이들 크기 차가 실험 오차 범위내에 있을 정도로 작기 때문에 서로 비슷한 값을 갖게 되지 않았는가 생각되며, 기타 실험에서 온 오차등이 그 원인이 아닌가 사료된다. 이것을 뒷받침할 수 있는 실험적 사실로(Table 2 참조) 본 실험에 쓴 막들은 Br<sup>-</sup> 이온에서 감응

Table 3. Specifications of various nitrate ion selective electrode

Electrode	Orion-92-07 -PVC	2,2'-bipyridine -Ni(II) complex membrane	(Bakelite-A(m)) -Ni(II) complex membrane	(Bakelite-A(m)) -(2,2'-bipyridine) -Ni(II) membrane	(Bakelite-A(n)) -(2,2'-bipyridine) -Ni(II) membrane
Specifications	4 <sup>a</sup>	5 <sup>a</sup>	8 <sup>a</sup>		
Response NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> conc range (M)	10 <sup>-1</sup> ~10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-1</sup> ~10 <sup>-3</sup>	1~0 <sup>-5</sup>	1~10 <sup>-4</sup>	1~10 <sup>-4</sup>
Potential response (mV/decade)	57	59.9	61	58	58
Resistance (Ohm/cm <sup>2</sup> )	10 <sup>7</sup>	—	1.2×10 <sup>5</sup>	1.0×10 <sup>6</sup>	3.3×10 <sup>6</sup>
Response time (min) at 1~10 <sup>-4</sup> M	5~10	3~5	0.5~5	0.5~3	0.3~3
Operational life time	30 days	—	6 month	6 month	6 month—
Effective pH range	2.5~8	2~8.2	3.0~9.0	2.5~9.0	2.0~9.0
Principal interference ion	I <sup>-</sup> , ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	I <sup>-</sup>	—	—	I <sup>-</sup>

<sup>a</sup>Reference.

기울기가 증가한 후 다시 감소하고 있으나, 이보다 친유성도가 큰 (bakelite-A(m))-Ni(II) 막<sup>8</sup>은 Br<sup>-</sup>에서 ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> 이온까지 반대로 증가하는 경향을 보여주고 있으며, 친유성도가 더 큰 (bakelite-C)-Ni(II) 막<sup>17</sup>에서는 모든 1가 음이온의 감응도가 질산이온과 거의 같은 값으로 얻어진 결과 등이다. 이것은 이온 크기 효과와 친유성도 효과가 경쟁적으로 작용하고 있음을 뜻하며, 따라서 본 실험에서 쓴 막은 친유성도 효과가 감응도에 작게 미치고 있기 때문에 Br<sup>-</sup>에서는 친유성도 효과를 받지만, I<sup>-</sup> 및 ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> 등에서는 이 효과보다 이온효과가 커져서 감응도가 감소한 것으로 생각할 수 있다.

다음에 친유성도와 감응 농도 범위에 관해서는 두 막전극 모두 1~10<sup>-4</sup> M로 모든 음이온에 대해 같게 얻어졌는데, 질산을 제외한 다른 음이온들은 Nernst 기울기에 따르지 않은 값임으로 논의 대상에서 제외하였다.

막의 감응 시간(response time). 막전극에 대해 감응 시간을 조사하였으며, 막의 저항값이 감응 시간에 영향을 줄 것이라 생각되어 이를 값을 측정, 비교하였다(Table 3 참고). 여기서 감응 시간이란 일정한 전위값이 얻어질 때까지의 시간과 그 후 전위의 안정성을 뜻한다.

감응 시간을 살펴보면 본 연구에서 사용한 두 막전극 모두 1M의 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 농도에서 약 30초, 10<sup>-3</sup> M에서 1.5분 10<sup>-4</sup> M에서 약 3분 정도로 비교적 짧은 시간에 평형 전위에 도달하는 이상적인 막임을 알았다.

Maj-Zurawska와 Hulanicki 등<sup>11,16</sup>에 의하면 동일 가소제와 동일 질산 농도인 경우 감응 시간에의 영향은 착물의 친유성도 효과에 따른 분배 계수 크기가 가장 큰 영향이 있음을 지적하고 있다. 따라서 친유성도가 큰 (bakelite-A(m))-(2,2'-bipyridine)-Ni(II) 막에서 더 빠른 감응 시간이 얻어질

것이 예상되었으나 본 실험에서 쓴 두 막 모두 비슷한 감응 시간이 얻어졌으며, 친유성도에 따르는 경향성은 볼 수 없었다. 이러한 원인은 본 실험에 쓴 막의 친유성도 효과가 감응 시간에도 작게 미친 결과로 생각된다. 그러나 친유성도가 작은 (2,2'-bipyridine)-Ni(II)<sup>8</sup> 및 Orion-92-07<sup>4</sup> 막에서 평형 전위에 걸리는 시간이  $10^{-1} \sim 10^{-4} M$  농도에서 5~10분 정도인 것으로 미루어 보아 친유성도가 감응 시간에 영향이 있음을 보여주고 있다.

한편 막의 저항값이 감응 시간에 영향이 있을 것으로 예상하고 저항을 측정비교하였다(Table 3 참조). 그 결과 친유성도와 저항사이에 반비례함을 보여주고 있다. 이것은 촉물 리간드의 친유성도 및 저항 크기와 상관관계가 있으나 그 크기에는 어떤 한계가 있음을 알았고, 이것에 대해서는 더 깊은 연구가 필요하다.

**막전극의 수명(life time).** 막전극의 수명을 조사한 결과 bakelite-A를 쓴 막들은 모두 6개월 정도 쓸 수 있음을 알았다(Table 3 참조). 여기서 막전극의 수명은 Moody와 Thomas<sup>4</sup>의 방법에 따라 1주일마다  $NO_3^-$  이온에 대해 전위를 측정하여 표준 전위와 비교하고, 농도가 가장 작은 영역에서 오차 범위를 넘는 전위 변화가 있을 때를 수명의 시기로 정하였다. 이들 막 전위의 안정성은 대부분 평형 전위에 도달한 후 10시간 이상 일정 전위를 오차 범위내에서 보여 주었으며, 그 오차범위는  $\pm 0.8 mV$  정도로 상당히 안정하였다.

막전극의 수명 크기는 얼마나 오래동안 유기용매(가소제)내에서 촉물 농도를 일정하게 유지하느냐에 달려 있다. 이 크기는 결과적으로 촉물의 분배계수<sup>11</sup>와 관계되고, 따라서 촉물의 분배계수가 크면 유기용매로부터 수용액으로 용해되어 나오는 촉물양이 적기 때문에 친유성도의 영향을 받는다.

본 연구의 막들에 대해 6개월 이상 조사하지 아니하였으므로 확실한 상관관계를 찾아볼 수 없었지만, Table 3에서 보면 친유성도가 작은 2,2'-bipyridine 리간드를 쓴 막의 수명 크기 30일 보다는 훨씬 더 좋은 막임을 알았으며, 따라서 막의 수명을 증가시키려면 친유성도가 큰 촉물 막을 쓰는 것이 유리함을 알 수 있었다.

**이온 선택성(ion-selectivity).** 방해 이온의 농도를

$10^{-1}$ ,  $10^{-2}$  및  $10^{-3} M$ 로 고정시키고, 여기에  $NO_3^-$  이온의 농도변화에 따른 전위차를 얻어 이들 방해 이온의 선택계수( $K_{NO_3:X^-}$ :  $X^- = Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $ClO_4^-$  및  $SO_4^{2-}$ )를 얻었으며, 측정 방법은 Srinivasan과 Rechnitz<sup>10</sup>의 방법(II)을 사용하였다(Table 4 참조). 일반적으로 선택계수가 1보다 크면 방해 이온으로 규정하고, 이온 선택성이 나쁘다고 한다.

Table 4를 살펴보면 대체적으로 방해 이온의 순서는 두 막전극 모두  $SO_4^{2-} < Cl^- < Br^- < I^- < ClO_4^-$  순으로 커지고 있으며, 기타 다른 막에서도 똑같이 이런 경향성을 나타내고 있다. 그러나 막전극의 종류에 따른 실험값을 살펴보면,  $Cl^-$ 과  $Br^-$  등 음이온 크기가 작은 경우에는 어떤 뚜렷한 경향성을 찾아볼 수 없었으나,  $I^-$  및  $ClO_4^-$  등에서는 질산이온 선택성이 친유성도 크기 순서(bakelite-A(m))-(2,2'-bipyridine)-Ni(II)>(bakelite-A(n))-(2,2'-bipyridine)-Ni(II)와 일치하였으며, 기타 다른 막에서도 친유성도와 이온 선택성 사이에 이와 비슷한 상관관계가 있음을 보여주고 있다.

이것에 관해 Sandblom<sup>12</sup>의 (1)식에 따르면,  $NO_3^-$  이온에 대한 선택계수의 크기 순서  $SO_4^{2-} < Cl^- < Br^- < I^- < ClO_4^-$ 는 주로 음이온 크기에 의한 효과로 볼 수 있다. 이 순서는 일반적인 경향성으로, Thomson<sup>4</sup> 및 Hwang 등<sup>5</sup>도 이와 똑같은 순서임을 보고하고 있다.

한편 막 종류에 따른 질산이온 선택계수를 살펴보면,  $Cl^-$ 과  $Br^-$  쪽에서는 음이온의 크기 효과 이외에 친유성도의 효과가 경쟁적으로 영향을 준 원인이 아니가 사료되며, 그 이외에도 실험 오차등 때문에 어떤 뚜렷한 경향성을 볼 수 없었던 것으로 생각된다. 그러나  $I^-$  및  $ClO_4^-$  등 음이온 크기가 큰 쪽에서는 촉물의 친유성도 증가에 따라 촉이온 쌍의 해리 상수 증가<sup>13</sup>가 있게 되고, 이 증가는 음이온 크기가 클수록 더욱 더 커진다. 따라서 이온 교환 평형( $k_2K_{2s}/k_1K_{2s}$ ) 값은 감소하게 되고, 이로 인해 방해 이온의 이온교환 능력을 저하시켜  $NO_3^-$  이온의 선택계수( $K_{NO_3:X^-}$ )를 크게 해주었다고 생각된다. 그러므로  $I^-$  및  $ClO_4^-$  등에서는 이온 선택성 크기가 친유성도 크기 순서인 (bakelite-A(m))-Ni>(bakelite-A(m))-(2,2'-bipyridine)-Ni>(bakelite-A(n))-(2,2'-bipyridine)-Ni>(o-phenanthrene)-Ni>(2,

Table 4. Selectivity coefficients ( $K_{NO_3:x^-}$ ) for the various nitrate ion-selective electrode

Anions	Conc. (M)	Orion-92-07	2,2'-bipyridine -Ni(II) complex membrane	(Bakelite-A(m)) -Ni(II) complex membrane	(Bakelite-A(m)) -(2,2'-bipyridine) -Ni(II) membrane	(Bakelite-A(n)) -(2,2'-bipyridine) -Ni(II) membrane
		10 <sup>a</sup>	5 <sup>a</sup>	8 <sup>a</sup>	—	—
Cl <sup>-</sup>	10 <sup>-1</sup>	—	—	0.19	0.16	0.20
	10 <sup>-1</sup>	0.006	0.22	0.20	0.18	0.20
	10 <sup>-3</sup>	0.004	—	0.21	0.32	0.22
Br <sup>-</sup>	10 <sup>-1</sup>	—	—	0.26	0.20	0.24
	10 <sup>-2</sup>	0.17	0.28	0.26	0.32	0.33
	10 <sup>-3</sup>	0.20	—	0.26	0.45	0.47
I <sup>-</sup>	10 <sup>-1</sup>	—	—	0.59	0.16	1.2
	10 <sup>-2</sup>	22.2	19	0.60	0.50	1.6
	10 <sup>-3</sup>	16.9	—	0.62	0.52	2.1
ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	10 <sup>-1</sup>	—	—	0.52	0.18	6.0
	10 <sup>-1</sup>	10 <sup>3</sup>	—	0.60	0.55	6.0
	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>3</sup>	—	0.62	0.63	6.5
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	10 <sup>-1</sup>	—	—	0.04	0.001	0.006
	10 <sup>-2</sup>	3×10 <sup>-4</sup>	0.17	0.21	0.01	0.01
	10 <sup>-3</sup>	6×10 <sup>-5</sup>	—	0.67	0.18	0.013

<sup>a</sup>Reference.

2'-bipyridine)-Ni 순과 일치하였다고 사료된다. 즉 위 순서대로 이온 선택계수( $K_{NO_3:x^-}$ ) 값은 증가하고 있다. 이 실험결과에서 보면 친유성도의 경향성에서 약간 벗어나는 경우도 있지만 실험오차로 간주할 수 있으며, 대체적으로 이 경향에 잘 따르고 있다.

결론적으로 bakelite-A와 같이 친유성도가 큰 리간드 카탈을 막전극에 이용하는 경우, 음이온 중 항상 방해 이온의 문제점을 안고 있는 I<sup>-</sup>나 ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> 등의 이온 선택성을 향상시킬 수 있음을 알았으며, 본 실험에서 개발한 막전극 중 친유성도가 큰 (bakelite-A(m))-(2,2'-bipyridine)-Ni 카탈 막전극만이 질산이온 선택성 막전극으로 적합하였고, 친유성도가 거의 o-phenanthrene에 가까운 (bakelite-A(n))-(2,2'-bipyridine)-Ni(II) 막전극은 음이온 중 I<sup>-</sup>와 ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> 이온에 대한 방해 이온의 문제점을 해결하지 못하였다.

**pH의 영향.** 막전극의 pH 의존성을 조사하기 위해 질산 0.1M와 0.01M에 0.1M NaOH 용액을 연속적으로 소량씩 가하면서 pH 변화에 따른 전위차를 측정하였다. 여기서 일정 pH는 시트르산 완

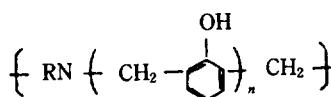
충용액을 사용하였다. 이 방법은 보통 많이 사용하는 방법<sup>5,9</sup>이며, 본 연구에서 만든 두 막전극에 대해 얻은 결과 모두 pH 2~9 영역에서 전위차의 변화가 거의 없었다. 그러나 pH 1~2 범위에서는 전위차가 증가하였고, pH 9 이상에서는 전위차가 급격히 감소하였다. 이런 현상은 이미 보고<sup>8,9</sup>된 것처럼 pH가 낮은 쪽에서의 증가현상은 첨가한 NaOH 용액의 증가로 인한 원인이고, pH가 높은 쪽에서의 감소현상은 CO<sub>2</sub>의 흡수로 인한 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 이온 농도의 증가 때문이라고 설명할 수 있다.

이상의 결과로부터 본 연구에서 얻은 (bakelite-A(m))-(2,2'-bipyridine)-Ni 카탈 막전극은 H<sup>+</sup> 이온에 감응하지 않는 막으로서 시판되고 있는 다른 막처럼 수용액 중에서 실험이 가능한 막전극임을 알 수 있었다.

**막의 전도 메카니즘.** 막전극에서 카탈은 이온 운반체 역할을 하고 있기 때문에 카탈구조로부터 안정한 막 전위 생성과 전도 메카니즘을 살펴볼 수 있다.

본 연구에서 카탈구조는 막 제조시 최적 조건의

막 조성으로부터(Table 1 참조) Ni(II) 1원자당 bakelite-A 리간드 중의 N 원자수 및 2,2'-bipyridine의 N 원자수 비를 얻어 촉물의 분자구조로 하였다. 여기서 암모니아를 촉매로하여 합성한 bakelite-A(m)과 아닐린을 촉매로 합성한 bakelite-A(n) 등의 리간드구조에 대해서는 이미 보고된<sup>6,7</sup> 바 있으며, 모두 다음과 같은 비슷한 구조를 가지나 bakelite-A(m)<sup>7</sup>은  $n=4$ 인 폐놀기마다 1개의 아민기를 가진



R : (bakelite-A(m))인 경우 H이고, bakelite-A(n)인 경우 폐닐 기)

구조로 그 분자량은 약 453이며, bakelite-A(n)<sup>6</sup>은  $n=2$ 인 폐놀기마다 1개의 아민기를 가진 이합체(dimer) 형태로 약 623의 분자량을 갖지만 실제 배위 결합하는 N 1원자당의 분자량은 약 312로 알려져 있다.

본 연구에서 (bakelite-A(m))-(2,2'-bipyridine)-Ni(II) 막의 경우 최적 조건의 막 조성 무게비(Table 1 참조)인  $(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{M.W. } 290.7) / 0.45\text{ g}) : (\text{bakelite-A(m)(M.W. } 453) / 1.13\text{ g}) : (2,2'\text{-bipyridine(M.W. } 156.2) / 0.193\text{ g})$ 를 물비로 나타내면 1:1.6:0.8의 비를 가지며, 이것을 다시 Ni 1원자당 N의 물비로 나타내면 1:1.6:1.6으로 결국 1:3.2의 비로 결합한 촉물로 간주할 수 있다. 한편 (bakelite-A(n)(M.W. 312) 0.73 g)에서도 거의 똑같은 1:1.5:0.8의 물비를 가지며, Ni 1원자당 배위 결합한 물비가 1:3.1이 되므로 대략 1:3의 촉물이라고 간주할 수 있다. 따라서 Ni(II)의 배위수를 6이라면 3개는 이들 리간드와 결합하게 되며 나머지 배위 자리에는 2개의  $\text{NO}_3^-$  이온과 1개의  $\text{H}_2\text{O}$ 가 차지하는 분자구조임을 짐작할 수 있다.

이상의 결과로부터 최적 조성의 촉물구조에는 치환되지 않은 배위자리( $\text{H}_2\text{O}$ 와 결합한)가 있으며, 이것이 이온 운반체 역할을 할 수 있는 이온자리(sites)를 제공하여 중으로써 용액간의 이온교환 성질을 용이하게 하여 중으로써 일정한 Donnan 전위를 유지시킬 수 있기 때문에 막전극의 전위 생성과 전도현상에 기여할 수 있을 것이라는 가정은 어느

정도 타당하다고 생각된다.

따라서 촉물 막전극의 이온 선택성과 전기 화학적 성질을 향상시키려면 촉물 리간드의 친유성도(lipophilicity)도 중요하지만 촉물구조에서 배위수를 완전히 채운 촉물보다 빈 배위자리를 갖는 구조 형태도 중요함을 알았다.

$\text{NO}_3^-$  이온 정량 분석.  $\text{NO}_3^-$  이온 농도를 정량하기 위하여 질산  $\text{KNO}_3$   $6.40 \times 10^{-4}\text{ M}$ 과  $8.00 \times 10^{-3}\text{ M}$  용액을 각각 평량에 의해 만들고, 회수율을 얻은 결과 각각 100.3%( $(6.46 \pm 0.08) \times 10^{-4}\text{ M}$ ) 및 94.3%( $(7.54 \pm 0.06) \times 10^{-3}\text{ M}$ ) 이었다. 한편  $\text{Cl}^-$  이온을 방해 이온으로하고 그 회수율을 얻기 위해  $\text{KNO}_3$   $3.20 \times 10^{-4}\text{ M}$ 과  $4.00 \times 10^{-3}\text{ M}$  용액에  $\text{KCl}$   $1.02 \times 10^{-3}\text{ M}$  되게 하여 실험한 결과 회수율은 각각 99.1%( $(3.07 \pm 0.09) \times 10^{-4}\text{ M}$ ) 및 96.8%( $(3.85 \pm 0.08) \times 10^{-3}\text{ M}$ )로 비교적 좋은 결과를 얻었다. 여기서 회수율을 얻기 위해 사용한 막은 (Bakelite-A(m))-(2,2'-bipyridine)-Ni(II) 막이었으며,  $\text{NO}_3^-$  이온 농도 측정은  $\text{NO}_3^-$  용액의 전위를 직접 측정한 후, 표준으로 Fig. 1을 써서 얻었다. 모든 실험결과는 3회 실험치의 평균값이다.

## 인용 문헌

1. J. Korita, "Ion Selective Electrode" Camb. Univ. Press (1975).
2. W. E. Morf, "The Principle of Ion-selective Electrodes and Membrane Transport" Elsvier (1981).
3. R. Q. Yu, *Ion-selective Electrode Rev.*, **8**, 153 (1986).
4. J. E. W. Davis, G. J. Moody, and J. D. R. Thomas, *Analyst*, **97**, 87 (1972).
5. T. L. Hwang and H. S. Cheng, *Anal. Chim. Acta*, **106**, 341 (1979).
6. 박봉근, 신두순, 대한화학회지, **32**(5), 409 (1988).
7. 차근식, 신두순, 한국 폴리머, **10**(7), 714 (1986).
8. 김환기, 신두순, 대한화학회지, **31**(3), 271 (1987).
9. J. Senkyr and K. Kouril, *J. Electroanal. Chem.*, **180**, 383 (1984).
10. K. Srinivasan and G. A. Rechnitz, *Anal. Chem.*, **41**, 1203 (1969).
11. M. Maj-Zurawska and A. Hulanicki, *Mikrochim. Acta*, **1**, 209 (1990).
12. J. Sandbloom, G. Eisenman, and J. L. Walker, Jr.,

- J. Phys. Chem.*, **71**, 3862 (1967).
13. Y. Yamamoto, E. Sumimura, K. Miyoshi, and T. Tominaga, *Anal. Chim. Acta*, **64**, 225 (1973).
14. R. A. Robinson and R. H. Stocks, "Electrolytic Solutions" Butterworths Ltd., London p. 492 (1968).
15. A. Leo, V. Hansch and D. Elkins, *Chem. Rev.*, **71** (6), 525 (1971).
16. M. Maj-Zurawska, T. Sokalski, and A. Hulanicki, *Talanta*, **35**(4), 281 (1988).
17. T. N. Doppelstein and H. Diehl, *Talanta*, **16**, 1341 (1969).