

Tetraoctylammonium Ion을 Ionophore로 이용한 Nitrate 이온 선택성 전극

한원식 · 심윤성 · 이지영 · 김미경* · 정구춘** · 홍태기†
한서대학교 화학과, *경인여자대학 환경보건과, **건국대학교 화학과

Nitrate Ion Selective Electrode Based on Tetraoctylammonium Ionophore

Won-sik Han, Yun-sung Shim, Ji-young Lee, Mi-kyoung Kim*,
Koo-chun Chung**, and Tae-kee Hong†

Department of Chemistry, Hanseo University, Seosan, Chung-nam 356-706, Korea

**School of Industrial & Environmental Engineering, Kyungin Women's College, Incheon 404-740, Korea*

***Department of Chemistry, Konkuk University, Seoul 143-701, Korea*

In this paper, the potentiometric sensors with the new neutral carriers were introduced. These electrodes were poly aniline solid contact electrodes with PVC matrix. The poly aniline layer was prepared by aniline electropolymerization on platinum substrate from Hydrochloric acid solution. The PVC layer was built with the PVC, the plasticizer and the neutral carriers, that were tetraoctylammonium bromide and tetraoctylammonium nitrate. The electrodes based on these neutral carriers that selective respond in soln. sample to nitrate ion. The electrode using tetraoctylammonim bromide as the neutral carrier showed the best response to nitrates at low concentrations and superior selectivity for the nitrate ion than those using other tetraoctylammonium nitrate neutral carrier. The best limit range of the electrodes was $\sim 5.13 \times 10^{-6}$ mol/L and its calibration curve slop was 58.34 mV/decade, when we used the NPOE plasticizer. The 90% response time was less than 32 sec. and the stabilization time was 38 sec. These electrode continuously contacted 10^{-5} mol/L soln. sample and the distilled water for six weeks without any loss of performance. Especially these electrodes have shown the best selectivity in the anion soln. sample and best stability of e.m.f..

Key words : ISE, SCE, Nitrate ion, sensor

1. 서 론

질산 이온은 유기물질 분해에 의해서 생긴 오염에 관한 정보들을 제공하는 인자로 작용하기 때문에 지표수나 토양 환경 중에서 질산 이온의 양은 매우 중요하다. 수용액 상에서 질산 이온의 농도를 결정하는 방법은 분광광도법이 가장 일반적인 방법으로 알려져 있지만¹⁾ 이 방법은 농축 system이나 착색 시험장치가 일반적으로 요구되는 불편한 점들을 갖고 있고 시료 자체가 착색되어 있을 경우에 오차 발생의 소지가 높으며 그

농도 결정을 위한 실험의 준비 과정이 복잡한 특성을 가지고 있다. 또 흔히 사용하는 Griess의 방법의 경우 질산 이온을 검출하는데 오랜 시간이 요구되며 직접 현장에서 실행하고자 할 때에 신속하게 처리해야하는 문제점들을 만나게 된다.²⁾ 기존의 전기화학적인 질산 이온 농도 결정법은 아주 작은 농도까지 감응하는 장점을 가지고 있지만 과량의 질산 이온이 존재하게 되면 그 오차가 심하게 되어, 일정 농도 이상에서는 재 실험을 해야 하는 번거로움도 있게 된다.³⁾ 이와 같은 문제점들은 일반적인 실험들에서 자주 접할 수 있는 것들로서

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: tkhong1@hanseo.ac.kr

특정 이온이나 이온 화학종을 감지하는데 있어서 큰 제약점으로 작용하거나 정량을 위한 시간이 많이 요구되는 원인으로 작용한다. 반면에 이온 선택성 전극⁴⁾은 이와 같은 적용 농도 범위나 시료의 착색도, 시간상의 제약점 등과 같은 여러 가지의 문제점들을 해결할 수 있는 전극이다. 이 전극법을 이용할 경우 미량의 이온이나 이온 화학종을 신속하고 정확하게 선택적으로 감지할 수 있고 시료의 색깔이나 탁도 등에 영향을 받지 않으므로 시료의 전처리 단계가 필요 없고 분석을 위한 비용이 적게 되는 장점을 가지고 있다. 특히 중성운반체 막을 이용한 이온 선택성 전극은 선택성과 사용 범위, 전극의 안정성 등에서 우수한 결과를 나타내고 있어 이 분야에 대한 연구가 특히 많이 진행되어 왔으며 지금도 그 결과들이 많은 분야에서 이용되어지고 있다.

그 동안 주로 전통적인 전극 형태를 가진 질산 이온 선택성 전극들이 연구되었으나⁵⁾ 전극의 안정성과 감응도 등에서 특히 더 우수한 결과 발표를 보이는 Solid Contact Electrodes를 선택하였다.^{6,9)} Solid Contact Electrodes는 전기화학적인 방법으로 poly(aniline)을 형성하여 내부 이온/전자 전도층으로 이용하였다.¹⁰⁾ 이 전극은 금속 기질과 완충층 사이에 강한 결합력을 생성하며, 이 다공성의 완충층 위에 액상 혼합 용액을 휘발 건조한 전도성 고분자 감응층으로 이루어진 전극으로 전극의 안정성과 선택성에 우수한 특징을 나타내고 있다. 본 논문에서는 Tetraoctylammonium계의 중성운반체를 이용하여 질산 이온에 대한 Solid Contact Electrodes의 감응 특성들을 연구하였다. 아울러 일반적으로 이온 선택성 전극에 사용되는 가소제의 종류에 따른 감응도와 4-(tert-Octyl)Phenol(TOP) 첨가에 대한 감응도의 영향,¹¹⁾ 또한 이렇게 제조된 전극들의 다양한 음이온들에 대한 방해 영향을 측정하여 감응도, 선택성, 안정성들을 알아보았다.

2. 실험

2.1. 시약 및 기기

Tetraoctylammonium bromide(TOA-Br)는 Fluka사의 시약을 사용하였으며 Tetraoctylammonium nitrate(TOA-NO₃)는 TOA-Br의 Br⁻ 이온을 NO₃⁻ 이온으로 교환하여 제조하였다. TOP는 Aldrich사의 시약을 사용하였고 가소제로 사용된 2-nitroPhenylacetylether (2-NPOE), dibutylphthalate (DBP), dioctylphthalate (DOP), bis 2-ethylhexylsebacate (DOS)는 Aldrich

사의 시약을 사용하였고 tris ethylhexylphosphate (TEHP), tributylphosphate (TBP)는 Fluka사의 시약을 사용하였으며 3-Nitro-o-xylene (NOX)는 TCI사의 시약을 사용하였다. 도전층 제조에 이용된 aniline, tetrahydrofuran (THF) 및 polyvinylchloride (PVC, n=1100)는 Junsei사의 시약을 사용하였다. 이 외에 실험에 사용된 모든 시약들은 분석급의 시약을 사용하였고 전 실험을 통하여 모두 탈이온수를 이용하였다.

순환 전압 전류법에 의한 polymerization은 potentiostat(EG&G model No. 273A)를 이용하였으며 전극 전위의 측정은 GPH-411-100 system(Gawin int. Inc)과 Ion analyzer(model 355, Mettler-Toledo Ltd. England)를 사용하여 측정하였다.

2.2. Ionophore 합성

TOA-Br은 시약 자체를 직접 사용하고 TOA-NO₃는 Chloroform 15 mL에 TOA-Br 0.5 g을 용해시키고 0.01 M Sodium nitrate 용액 60 mL를 이용하여 진탕 후 분액깔대기 내에서 분리하였으며 수용액 층에서 Br⁻이 발견되지 않을 때까지 계속 이온을 교환하여 제조하였다.

2.3. 전도성 poly aniline 층의 제조

지름 1 mm, 길이 50 mm의 Pt 금속선을 작업 전극으로 사용하였으며 합성에 사용한 용액은 0.03 M의 aniline 용액과 0.06 M의 HCl 용액을 이용하였다. 사용한 전위는 기준 전극에 대하여 0.0 V에서 1.0 V까지 범위를 100 mV/s의 주사 속도로 30회 순환 전압 전류법으로 poly(aniline)층을 제조하였다. 이 작업 전극을 탈이온수와 1 M HCl에 각각 1시간 동안 담구었다가 60°C oven에서 5시간 동안 건조하여 제조하였다.

2.4. PVC 혼합 용액 및 고체 접촉 전극의 제조

PVC를 지지체로 사용하여 지지체, 가소제, TOP, 중성운반체를 THF에 녹여 제조한 PVC 혼합 용액에 전도성 poly(aniline)이 흡착된 Pt/poly(aniline) 전극을 담구어 Pt-poly(aniline)-PVC의 세 층을 형성하도록 하고 THF를 휘발 건조시켜 제조하였으며 또한 이 혼합 용액을 조성별로 조정하였으며 전체 전극의 두께를 2.5 ± 0.1 mm가 되도록 조절하였다.

2.5. 표준 용액 제조 및 전위 측정

시료 용액은 10⁻² M K₂SO₄와 탈이온수를 모용액으

로 이용하여 Nitrate ion 시료 용액을 10^{-1} M~ 10^{-7} M까지 묽혀서 제조하였다. 방해 음이온 시료들은 10^{-4} M NO_3^- 이온 용액을 모용액으로 이용하여 10^{-2} M 용액으로 제조하였다. 이 때 시료 용액에 사용된 시약들은 양이온을 모두 Sodium으로 고정하였다. 제조된 고체 접촉 전극을 작업 전극으로, 칼로멜전극 Orion 90-20-00(Orion Research, U.S.A.)을 전위 측정용 기준 전극으로 사용하여 제조된 표준 시료 용액으로 전극의 감응 전위를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

TOA-Br 및 TOA- NO_3 Ionophore를 이용한 poly

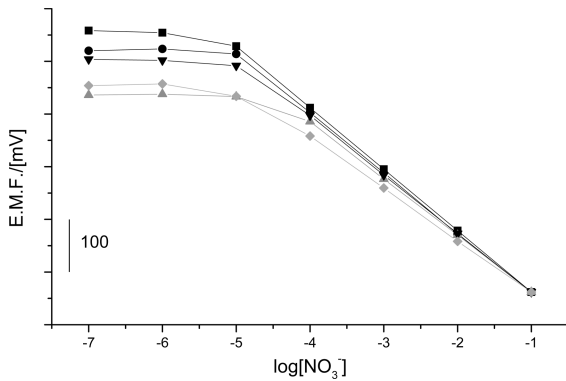


Fig. 1. Nitrate ion response characteristics of SCEs based on tetraoctylammonium bromide ionophore with various plasticizers in nitrate sample solution, -■- NPOE, -●- TEHP, -▲- DBP, -▼- DOP, -◆- DOS.

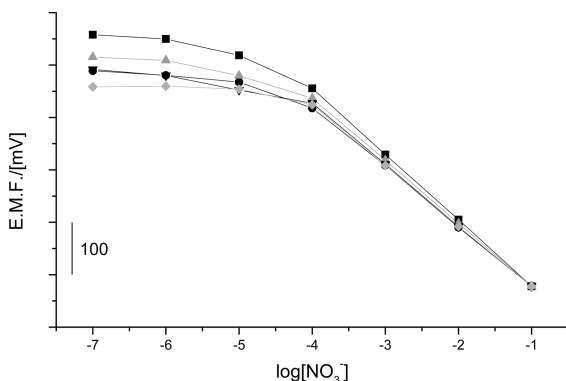


Fig. 2. Nitrate ion response characteristics of SCEs based on tetraoctylammonium nitrate ionophore with various plasticizers in nitrate sample solution, -■- NPOE, -●- TEHP, -▲- DBP, -▼- DOS.

aniline Solid Contact Electrodes가 NO_3^- 용액 내에서 나타내는 감응 전위를 각각 Fig. 1과 Fig. 2에 나타내었다. TOA-Br를 Ionophore로 이용하여 제작한 Solid Contact Electrodes들이 나타내는 감응 기울기와 감응 범위를 비교하여 보면 NPOE를 가소제로 사용한 전극의 경우가 가장 큰 감응 기울기와 넓은 감응 범위를 나타내고 있으며 $\sim 5.13 \times 10^{-6}$ M의 최고 Dynamic range와 58.34 mV/decade의 감응 기울기를 나타내고 있으며 이때의 조성은 Ionophore : Plasticizer : PVC = 0.015 : 0.192 : 0.093이었다. TOA- NO_3 를 Ionophore로 사용하여 제작한 SCEs들이 나타내는 감응 기울기와 감응 범위를 비교하면 가소제 NPOE를 가소제로 사용한 전극의 경우가 가장 큰 감응 기울기와 넓은 감응 범위를 나타내고 있으며 $\sim 3.631 \times 10^{-5}$ M의 최고 Dynamic range와 59.21 mV/decade의 감응 기울기를 나타내고 있다.

TOA-Br와 TOA- NO_3 Ionophore가 모두 NO_3^- 이온에 감응하였으나 Br^- 이온과 NO_3^- 이온의 이온 교환의 결과로 인하여 감응막에 TOA- NO_3 를 Ionophore로 사용하는 SCEs보다 TOA-Br를 Ionophore로 사용하는 SCEs가 더 낮은 농도에서도 NO_3^- 이온에 더 잘 감응하였던 결과로 보인다.

이 두 전극이 나타내는 pH 변화에 따른 안정성에 대한 비교를 Fig. 3에 나타내었다. TOA-Br 전극의 경우 pH 3~8, TOA- NO_3 전극의 경우 pH 4~8의 범위에서 pH의 영향과 무관하게 나타내고 있어서 이 범위 내에서 pH와 무관하게 NO_3^- 이온의 농도결정이 가능할 것으로 보인다.

Fig. 4와 Fig. 5에 TOA-Br 전극이 나타내는 안정화

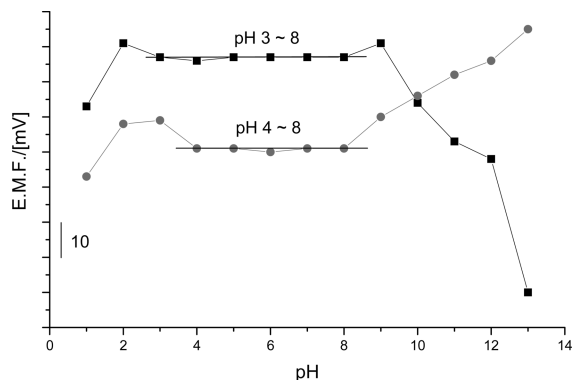


Fig. 3. The pH range for signal stabilization of TOA-Br SCEs -■-, and TOA- NO_3 SCEs -●- at pH buffered sample solution.

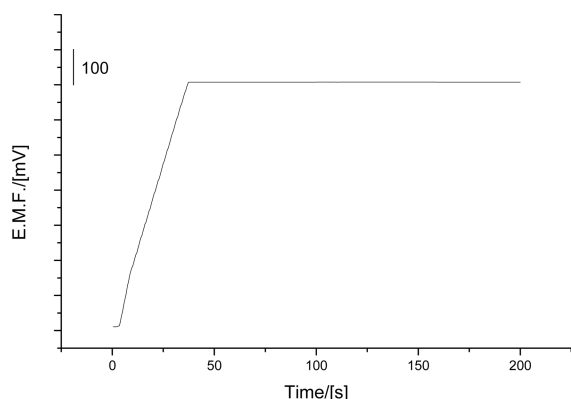


Fig. 4. The potential drift of Solid Contact Electrode based on TOA-Br neutral carrier in sodium nitrate sample solution

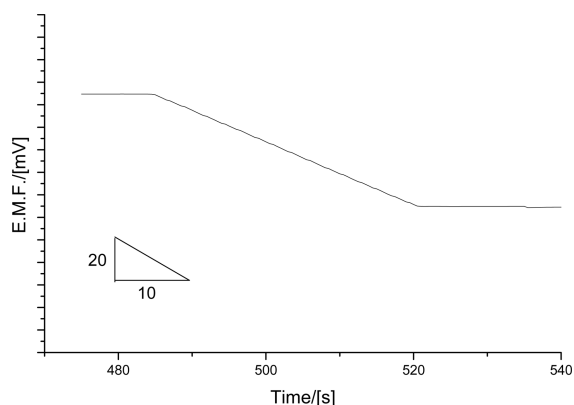


Fig. 5. Response time of SCEs based on TOA-Br neutral carrier when 5 mL of 10^{-2} M Nitrate ion solution was injected into 10^{-3} M Nitrate ion solution.

시간과 감응시간에 대하여 나타내었다. 전극을 10^{-3} M의 NO_3^- 이온 용액에 접촉시킨 후 빠른 속도로 불규칙하게 전극 전위가 변화였고 38초 후에 전극 전위 변화는 ± 0.5 mV 이내로 안정화되었다. 그리고 10^{-3} M NO_3^- 이온 용액에 전극이 담긴 상태에서 10^{-2} M NO_3^- 이온 용액을 5 mL 첨가하여 ± 0.5 mV 이내로 안정화된 시간을 측정하여 감응시간으로 하였으며 32초 이내로 감응이 완료되어 안정화되었다. 이와 비교하여 TOA- NO_3 전극의 안정화 시간과 감응 시간은 각각 81초와 53초로 측정되었다.

TOA-Br와 TOA- NO_3 Ionophore를 이용하여 제조한 두 전극이 Mixed solution method에 의해 4.2×10^{-4} M NO_3^- 이온 용액을 모 용액으로 하여 각각의 음이온들을 1.7×10^{-2} M 용액으로 제조하였으며 이 용액에서 전극이 나타내는 다른 음이온들에 대한 방해 효과를 Table 1에 나타내었다. 두 전극 모두 SCN^- 이온과 할로젠 이온들에 대하여 약간의 방해를 받고 있지만, 이외의 다른 음이온들에 대해서는 거의 방해를 받고 있지 않으며 기존의 음이온 전극들이 타 음이온들에 방해를 많이 받았던 사례와 비교할 때 매우 큰 장점으로 보인다.

TOA-Br Ionophore와 TOP를 첨가한 poly aniline Solid Contact Electrodes가 NO_3^- 이온 용액 내에서 나타내는 감응 전위를 Fig. 6에 나타내었다. 다섯 가지의 가소제를 이용한 전극의 조성은 Ionophore : TOP : Plasticizer : PVC = 0.015 : 0.019 : 0.192 : 0.093이었다. 이 전극들이 나타내는 감응 기울기와 감응 범위를 비

Table 1. Ion response characteristics of SCEs with TOA-Br and TOA- NO_3 neutral carrier to different anion backgrounds (-logK)

	Cl^-	Br^-	I^-	ClO_3^-	BrO_3^-	IO_3^-	H_2PO_4^-	HPO_4^{2-}	HCO_3^-
TOA-Br	2.0	1.9	1.6	1.7	1.9	1.9	2.2	3.4	2.3
TOA- NO_3	2.0	1.7	1.6	1.6	1.6	1.7	1.7	2.6	1.7
	CO_3^{2-}	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	SCN^-	OH^-	NO_2^-	CH_3COO^-	SO_4^{2-}	$\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$	CrO_4^{2-}
TOA-Br	3.4	3.5	1.6	2.2	2.6	2.1	4.0	2.6	2.6
TOA- NO_3	2.6	3.0	1.6	1.7	1.9	2.0	2.6	2.8	2.5

Table 2. Ion response characteristics of SCEs with TOA-Br/TOP neutral carrier to different anion backgrounds (-logK)

	Cl^-	Br^-	I^-	ClO_3^-	BrO_3^-	IO_3^-	H_2PO_4^-	HPO_4^{2-}	HCO_3^-
TOA-Br/TOP	1.4	1.8	1.6	1.6	1.7	1.6	1.9	2.6	1.7
	CO_3^{2-}	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	SCN^-	OH^-	NO_2^-	CH_3COO^-	SO_4^{2-}	$\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$	CrO_4^{2-}
TOA-Br/TOP	2.8	1.4	1.6	2.1	1.9	2.3	3.4	2.8	2.5

교하여 보면 NPOE를 가소제로 사용한 전극의 경우가 가장 큰 감응 기울기와 넓은 감응 범위를 나타내고 있으며 $\sim 1.514 \times 10^{-5}$ M의 최고 Dynamic range와 62.85 mV/decade의 감응 기울기를 나타내고 있다. 감응 기울기와 감응 범위가 가장 우수한 전극인 NPOE를 가소제로 사용한 전극을 TOP 첨가의 유무에 따른 결과를 비교하면 TOP가 첨가된 전극의 경우 감응 기울기가 증가하는 것을 확인할 수 있으나 감응 범위는 다소 감소하였다. 이는 TOP의 높은 극성으로 인하여 고농도에서의 감응성이 증가되고 이에 따라 감응 graph의 기울기가 커짐으로 상대적으로 감응 범위가 줄어드는 현상으로 보인다. 따라서 TOA-NO₃ 전극과 같이 $\sim 10^4$ M 이하의 감응 범위를 갖는 전극들은 TOP를 첨가 시에는 저농도에서 사용이 힘들어 보인다. 그러나 넓은 감응 범위를 갖는 전극의 경우 TOP를 첨가하여

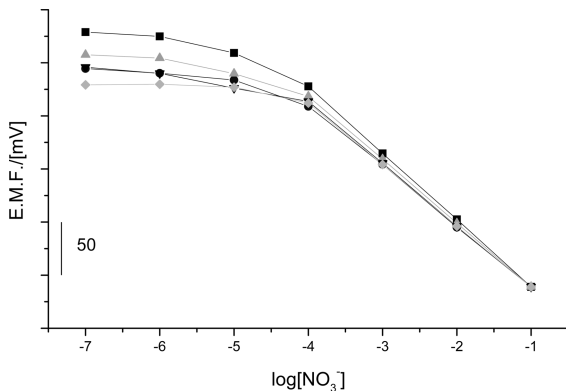


Fig. 6. Nitrate ion response characteristics of SCEs based on tetraoctylammonium bromide ionophore with various plasticizers and TOP in nitrate sample solution, -■- NPOE, -●- TEHP, -▲- DBP, -▼- DOP, -◆- DOS.

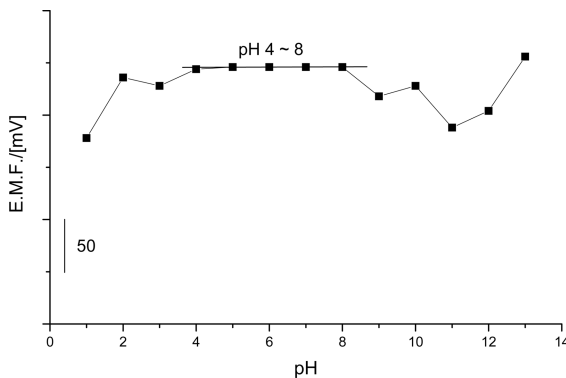


Fig. 7. The pH range for signal stabilization of TOA-Br/TOP SCEs at pH buffered sample solution.

SCEs를 제작하면 보다 감응 범위가 감소하지만 감응 범위 내에서의 정확도가 더 나아질 것으로 사료된다.

TOA-Br/TOP 전극이 나타내는 pH 변화에 따른 안정성에 대한 비교를 Fig. 7에 나타내었으며 pH 4~8의 범위에서 pH의 영향과 무관하게 나타내고 있어서 이 범위 내에서 측정이 가능할 것으로 보인다. 전극의 안정화 시간과 감응 시간은 각각 50초와 44초로 측정되었으며 매우 빠르게 안정화와 감응을 하고 있다. SCN⁻ 이온과 할로젠 이온들 외에도 몇몇의 음이온들에 대하여 약간의 방해 효과를 받는 것을 확인할 수 있으나 크게 영향을 받지 않는다.

4. 결 론

TOA-Br와 TOA-NO₃ ionophore를 이용한 poly aniline Solid Contact Electrodes는 TOA-Br ionophore를 이용한 전극의 감응 범위와 감응 기울기가 더 우수한 것으로 보이며 그 감응 범위와 감응 기울기는 각각 $\sim 5.129 \times 10^{-6}$ M의 최고 Dynamic range와 58.34 mV/decade의 감응 기울기를 나타내고 있다. 이 전극들의 조성은 Ionophore : Plasticizer : PVC = 0.015 : 0.192 : 0.093이었으며 pH 3~8의 범위 내에서 pH의 영향과 무관하게 일정한 전위 값을 나타내고 있었다. 방해 이온 효과에서는 SCN⁻ 이온과 할로젠 이온에 약간의 방해를 받고 있지만 이외의 다른 음이온들에 대해서는 거의 방해를 받지 않고 있었으며, 전극의 안정화 및 감응 시간은 38초와 32초로 매우 빠르게 감응하였다.

TOA-Br ionophore를 이용한 전극의 PVC 혼합 용액에 가소제의 10%에 해당되는 양의 TOP를 첨가하여 TOA-Br/TOP 전극을 제작하였고 조성은 Ionophore : TOP : NPOE : PVC = 0.015 : 0.019 : 0.192 : 0.093이었으며 감응 범위와 감응 기울기는 각각 $\sim 1.514 \times 10^{-5}$ M과 62.85 mV/decade이었다. pH 4~8의 범위에서 pH의 영향과 무관하게 전극 전위를 나타내고 있었으며 전극의 안정화 시간과 감응 시간은 각각 50초와 44초로 빠르게 안정화와 감응을 하고 있다. SCN⁻ 이온과 할로젠 이온들 외에 다른 음이온들에 대하여 약간의 방해 효과를 받는 것을 확인할 수 있으나 크게 영향을 받지 않았다.

전극의 ionophore 지지체에 TOP를 첨가하여 Solid Contact Electrodes를 제작할 경우 감응 기울기가 증가하는 것을 확인할 수 있으나 감응 범위는 다소 감소하

였다. 따라서 TOA-Br ionophore를 이용한 Solid Contact Electrodes와 같이 매우 저농도까지 감응하는 전극의 경우에 TOP를 첨가한 지지체를 사용할 경우 감응 기울기가 증가하여 감도가 향상되는 효과를 얻을 수 있을 것으로 사료된다.

감사의 글

본 논문은 “2008학년도 한서대학교 대학원생 교내 연구과제 지원사업”에 의해 이루어졌음에 감사합니다.

참고문헌

1. R.W. Nims, J.C. Cook, M.C. Krishna, Methods in Enzymology, Academic Press, New York, 1996, pp. 93-105.
2. J.P. Griess, Ber. Deutch. Chem. Ges, 1879, 12, 426.
3. D. Midgley, K. Torrens, Potentiometric Water Analysis, New York, 1978, pp. 342.
4. R.B. Fisher, *J. Chem. Edu.*, **1974**, 51(6), 347.
5. R. Olmos, A. Rios, *Talanta*, **2001**, 53, 741.
6. W. Simon, "Ion-Selective Sensor", *Pure Appl. Chem.* **1971**, 28, 811.
7. A. K. Covington, "Ion-Selective Electrode Methodology", 1-2, CRC Press, Boca raton, Florida, 1980.
8. E. Bakker, P. Buhlmann, E. Pretsch, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 3083.
9. P. Buhlmann, E. Pretsch, E. Bakker, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 1593.
10. M. lecleerc, J. Guay, and L.H. Dao, *Macromolecules*, **1998**, 22, 649.
11. M. de los A. Arada Perez. *et al./Sensors and Actuators B* 89 (2003) 262-268