

4-*tert*-Butylbenzo-15-crown-5를 이용한 납 이온 선택성 고체 접촉 전극에 관한 연구

정구춘[†] · 이민아
건국대학교 화학과

Studies on Lead Ion Selective Solid Contact Electrodes based on 4-*tert*-butylbenzo-15-crown-5

Koo-Chun Chung[†] and Min-A Lee

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

The lead (II) ion selective solid contact electrode (SCE) was prepared using pyrrole or aniline as conducting polymer layer. 4-*tert*-Butylbenzo-15-crown-5 was used as an ionophore in PVC cocktail solutions. Solid contact electrode based on the conducting polymer of polypyrrole doped with LiCl exhibited linear Nernstian-response in the range of $1.0 \times 10^{-5} \sim 1.0 \times 10^{-1}$ M with a slope of 29.31 ± 0.20 per decade ($R=0.999$) and response time within 20s over the entire concentration range. The solid contact electrode based on the conducting polymer of polyaniline doped with HClO_4 exhibited linear Nernstian-response in the range of $1.0 \times 10^{-5} \sim 1.0 \times 10^{-1}$ M with a slope of 29.08 ± 0.20 per decade ($R=0.999$) and response time within 20s over the entire concentration range. The working pH range of the Pb^{2+} selective SCE was pH 3.5~8.0 and it showed good selectivity for Pb(II) ions over other metal cations such as Mg^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Ca^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ag^+ , Na^+ and K^+ . The lead (II) ion selective solid contact electrode (SCE) based on 4-*tert*-butylbenzo-15-crown-5 was successfully used as an indicator electrode in potentiometric titration of lead ions with K_2CrO_4 . This electrode showed shorter response time and better stability results than the coated wire electrode.

Key words: Solid contact electrode, Lead (II) ion selective electrode, Conducting polymer

1. 서 론

납은 체내에 축적되어 오랜 시간이 지난 후 그 독성이 나타나므로, 발병하였을 때에는 치명적이다. 납중독에 걸리면 뇌와 신경계통에 지장을 초래하여, 정신이상, 신체마비, 빈혈, 구토가 일어나는 증상을 보인다. 심한 경우에는 1-2일 이내에 사망한다. UN에서는 납 함유제품에 대한 수출입 제한을 추진하고 있으며 미국의 경우, 식품 캔에 납땀하는 것이 금지되어 식품 캔 제조업체들은 자발적으로 캔 재질에 납이 함유되지 않은 것을 사용하고 있다.

납과 같은 중금속의 농도를 제한하기 위해서는 정확하고 신속한 오염물질의 측정과 제어 시스템에 대한 기

술 개발이 절실히 요구되고 있다.

수용액 중에 존재하는 이온 종을 분석하는 방법으로는 원자 흡수 분광법 (Atomic Absorption Spectrometry), 이온 크로마토그래피, X-선 형광 분광법, 유도 결합 플라즈마 분광법 (Inductively Coupled Plasma) 등을 사용하는 것이 일반적이다.^{1,2)} 분광학적 기법들은 대부분 낮은 검출한계를 가지고 있고, 비교적 정확하며 재현성이 좋아 신뢰 있는 결과를 줄 수 있다. 그러나 이와 같은 방법들은 고가의 기기가 필요하고, 사용에 따른 비용도 많이 든다. 뿐만 아니라 실험 과정이 복잡하고 까다롭기 때문에 숙련된 기술이 필요하고, 장소와 시간이 제한된다. 이러한 기기에 비하여 전위차 법을 사용하여 여러 가지 이온 중 특정한 이온이나 이온 화

[†]To whom correspondence should be addressed.

학종을 비교적 편리하게 검출할 수 있는 전기 화학적 센서인 이온 선택성 전극 (Ion selective electrode, ISE)이 개발되어 활발히 연구되고 있다.^{3,4,5)}

이온선택성 전극은 조작성이 간단하고 신속할 뿐만 아니라 응용 면에 있어서도 다양하여 수용액과 비수용액,⁶⁾ 토양 및 식물조직 추출공정⁷⁾ 등에서도 이용이 가능하다. 이 외에도 전위차 적정, 가스분석, 공정의 자동화 폐수와 폐가스 처리공정,⁸⁾ 합성세제 공업 및 생화학과의 의학 등의 전기화학적 분석에서⁹⁾ 눈부시게 발전되어 왔다. 전통적인 고분자 막전극은 전위차 신호 값이 안정하고, 전극몸체에 PVC막을 단단히 고정시켜 막의 분리를 방지하므로 다루기가 좋지만, 내부 기준 용액 때문에 소형화하기가 어렵고, 내부 기준 용액이 시스템의 저항을 증가시키는 단점이 있다. 또한 수직으로 세워진 경우에만 측정이 가능하기 때문에 전극의 활용범위가 제한되며, 단가가 비싸 대량 생산이 어렵다.

따라서 이런 문제를 개선하기 위해 고체상 이온 선택성 전극인 Coated wire electrode (CWE)와 solid contact electrode (SCE)가 개발되고 있다. CWE와 SCE의 주된 특성은 수용액 상태의 내부 기준용액이 없이 전기활성 혼합 물질을 얇은 고분자 필름에 혼합하여 입힌 것이다. 전통적 전극에 비해 막의 제조가 간단하며 경제적이고 대량 생산에 용이하며, 소형화가 가능하여 환경 분석은 물론이고 의학, 생명 공학 등에서의 응용 범위가 넓어질 수 있다.

CWE는 $\text{Ca}^{2+10)}$, $\text{NO}_3^{-11)}$, $\text{K}^{+12)}$, $\text{Cl}^{-13)}$, $\text{Li}^{+14)}$, $\text{ClO}_4^{-15)}$ 등과 같은 다양한 이온 검출에 응용되어졌지만 불안정하고 재현성 없는 전위 변화를 나타내고 용해된 산소, 이산화탄소에 대한 큰 방해감응과 고체기질에 대한 막의 약한 접촉으로 제한된 수명을 나타내었다.

이러한 문제를 해결하기 위해 여러 방법들이 제안되었지만 이온 선택성 막의 고체 접촉 물질로서 금속이나 유리질 탄소 전극 위에 전도성 고분자의 전기화학적 침착은 전위 안정성을 높이고 용해된 기체 종에 대한 방해감응을 감소시키고 수명을 증가시킨다.^{16,17)} 전도성 고분자 중간층은 전기 전도성을 가지므로 층 내외로 전자 전도를 가능하게 하며, 제조할 때 도핑 되는 전해질의 이온들 역시 층 내외로 교환이 가능하여, 이온-전자 전도를 동시에 수행할 수 있는 역할을 한다. 그러므로 전도성 고분자 층을 고체상 이온 선택성 전극의 중간체로 이용하면 CWE에서 나타나는 재현성 문제나 표준 전위 문제들이 해결될 수 있다.

전기적 활동을 연계해 주고 산화·환원 과정을 제공

해 주는 전도성 고분자로 poly (1-pyreneamine), polypyrrole, poly(3-octylthiophene), poly(vinylferrocene), polyindole, polyaniline 그리고 poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) 등이 고체상 ISE의 중간층으로 도입되고 있다.¹⁸⁾

최근 연구결과에 의하면 calix [4] crown 화합물을 이용하여 납 이온 선택성 전극이 연구되어진 바도 있지만¹⁹⁾ 모두 conventional type이다. 일반적으로 crown ether 화합물의 동공의 크기와 금속이온의 크기는 선택성뿐만 아니라 감도에 있어서도 밀접한 관계가 있다. 동공이 1.1Å인 15-crown-5는 이온크기가 비슷한 납 이온을 선택적으로 감지 할 수 있는데 15-crown-5에 전자적인 효과를 가져 올 수 있는 bulky한 butyl benzyl group을 도입하면 선택성을 증가시킬 수 있을 것이라 생각된다. 또한 양이온과 상호 작용할 수 있는 산소원자를 많이 포함하고 있어서 금속을 유인하여 안정한 착물을 형성할 수 있고 리간드의 유연성으로 탈착과정이 빠르게 진행되리라 예상되므로 본 연구에서는 감응 ionophore로 4-tert-butyl benzo-15-crown-5를 이용해서 전도성 고분자 층을 가지는 고체 접촉 이온 선택성 전극(SCISE)을 제조하여 막의 조성에 따른 전기화학적 특성, pH에 대한 영향, 감응시간, 막의 안정성 및 방해이온 등에 대한 영향 등을 연구하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 시약 및 실험 기기

실험에 이용된 4-tert-butylbenzo-15-crown-5 ionophore는 Fluka 의 시약을 사용하였다. 가소제는 o-nitrophenyl octyl ether (o-NPOE)는 Aldrich, tris(2-ethyl hexyl)ester (TEHP)는 Tokyo Kogyo, dibutyl phthalate (DBP)는 Fluka, dioctyl phthalate (DOP)는 Aldrich사 제품을 사용하였다. 친지방성 첨가제로는 potassium tetrakis(4-chlorophenyl) borate (KTPCIPB)와 용매로 tetrahydrofuran (THF)은 Aldrich사 제품이 사용되었다.

전도성 고분자의 제조에 사용된 pyrrole (99%)과 Aniline (98%)은 낮은 온도에서 빛으로부터 차단된 곳에서 보관된 것으로 Aldrich사와 Acros 사의 제품을 사용하였다. poly pyrrole 전도성 고분자 제조를 위한 전해질로서 potassium perchlorate (KClO_4), sodium perchlorate (NaClO_4), lithium perchlorate (LiClO_4), potassium chloride (KCl), sodium chloride (NaCl),

lithium chloride (LiCl), potassium hexacyanoferrate (II) trihydrate ($K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$)의 분석급 시약을 사용하였다.

polyaniline 전도성 고분자 제조를 위한 전해질로는 hydrochloric acid, sulfuric acid, perchloric acid ($HClO_4$, 70 wt%), nitric acid를 사용하였다. 이온 강도를 조절하기 위하여 tris (hydroxymethyl) aminomethane (tris-buffer)는 Aldrich사의 제품을 사용하였다. 납 이온 시료 제조를 위한 lead nitrate와 방해 이온을 측정하기 위해 사용한 모든 염들은 분석급의 시약을 사용하였으며, 실험 중 사용한 모든 수용액은 영린 aquaMAX311 이온교환기의 탈 이온수를 사용하여 제조하였다.

순환 전압전류법을 이용하여 전도성 고분자 층을 만들기 위하여 네델란드 ECO CHEMI사의 potentiostat, Autolab PGSTAT 30을 사용하였다. 전극 전위의 측정은 Ion analyzer (model 350, Mettler-Toledo Ltd. England)를 사용하여 측정하였으며, pH측정을 위해 Mettler-Toledo Inrab 413 유리전극을 사용하고 double-junction 전극 Orion 900200 (Orion Research, U.S.A)을 전위 측정용 기준 전극으로, 지시 전극으로는 실험에서 제조한 solid contact electrode를 사용하였다. Metrohm사의 798 MPT titrino를 사용하여 감응 시간과 전위차 적정 응용실험을 실행하였다.

2.2. 전도성 고분자층 제조와 고체 접촉 전극의 제조

순환 전압전류법을 이용한 전도성 고분자 층을 제조에는 지름 1 mm, 길이 15 mm의 백금 선을 작업 전극으로 사용하였다. 상대 전극으로는 지름 2 mm인 백금 선을 사용하였고 기준 전극은 Ag/AgCl 전극이 이용되었다. 전극의 표면은 0.1, 0.05 μm Al_2O_3 분말을 이용하여 표면을 닦은 후에 초음파 세척기 안에서 3분 동안 세척한 후 사용되었다.

전기화학적 고분자 층 합성에 사용된 polyprrole은 doping anion의 종류 $KClO_4$, $NaClO_4$, $LiClO_4$, KCl, NaCl, LiCl, ($K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$)를 변화시켜서 제조하였다. 이때 사용된 전위는 기준전극에 대하여 -0.2 V에서 1.2 V까지 범위였고, 주사속도는 0.1 V/s, 주사 횟수는 20회였다.

Polyaniline의 경우 doping anion는 HCl, H_2SO_4 , $HClO_4$, HNO_3 를 사용하였다. 전위는 0.0 V에서 1.0 V까지 범위였고, 주사 속도는 0.1 V/s, 주사 횟수는 25회였다.

시간에 따라 형성되는 양을 측정하였고 직경 1 mm Pt전극을 포함하여 1.5 mm가 형성되도록 순환시키었다. 이렇게 제조한 작업 전극은 탈 이온수에 1시간 동안 유지 시킨 후 실온에서 24시간 건조하였고 건조 후에 이 전극에 PVC혼합 용액을 입혔다.

PVC 혼합 용액은 지지체, 친지방성 첨가제, 가소제, ionophore를 용매 THF에 녹여 제조하였다. 4-tert-Butylbenzo-15-crown-5를 ionophore로 사용하고 지지체로는 PVC를 친지방성 첨가제는 KTpClPB를 사용하였다. 가소제는 o-NPOE, TEHP, DOP, DBP를 사용하여 비교하여 보았다. PVC 혼합 용액 성분의 비율은 ionophore 3.0 wt%, 가소제 64.2 wt%, 지지체 32.1 wt%, 친지방성 첨가제 0.7 wt%로 총량을 300 mg으로 하였다. 이것을 THF 5.0 mL에 용해한 후 자석 젓개로 저어가며 THF를 적정 농도가 되도록 자연 휘발시켰다.

이렇게 제조된 혼합 용액을 전도성 고분자 층이 입혀진 백금 선에 1분 간격으로 약 10회 dipping하여 막 두께가 1 mm 정도가 되도록 bead를 생성하고, 제조한 고체상 접촉 전극을 실온에서 24시간 동안 자연 건조시킨 후, 완전히 건조되면 bead 부분을 약 2.5 mm 정도만 남기고 테플론 테이프로 감아 주었다. 제조된 전극을 1.0×10^{-2} M $Pb(NO_3)_2$ 용액에 24시간 동안 담가 전 처리 한 후 측정에 사용하였다.

2.3. 수소 이온의 영향 및 납이온 용액의 농도 변화에 따른 전위 측정

Ionophore로 4-tert-butylbenzo-15 crown-5를 이용하여 제조한 납 이온 선택성 고체상 접촉 전극의 수소 이온농도에 대한 영향을 실험하였다.

0.01 M tris-(hydroxymethyl) aminomethane (Tris-buffer)에 0.01 M HCl과 0.1 M NaOH을 적가 해 pH를 조절하여 만든 완충용액을 이용하여 pH 2.0에서 11.0까지의 전위를 측정하였다. 납 이온 용액은 pH 5.0 (0.1 M Tris-buffer)의 완충용액에 $Pb(NO_3)_2$ 용액을 첨가하여 제조하였으며, 방해 양이온의 용액도 동일한 방법으로 제조하였다.

전극의 전위 측정은 25 ± 0.2 에서 Model 350 Ion analyzer를 이용하여 실험하였고, 외부 기준 전극으로 double-junction 전극 Orion 900200을 사용하였다. 전극은 제조 뒤, 24시간 동안 1.0×10^{-2} M $Pb(NO_3)_2$ 용액에 담가 conditioning 시킨 후 사용되었다. 1.0×10^{-1} - 1.0×10^{-7} M $Pb(NO_3)_2$ 용액을 이용하여 묽은 농도에

서 진한 농도로 납 이온에 대한 전극의 전위를 측정하였다.

2.4. 선택 계수의 측정²⁰⁾

방해 이온에 대한 선택성을 실험한 연구에서는 분리 용액 법(separate solution method; SSM)을 이용하여 선택계수를 측정하였으며 측정 이온과 방해 이온의 농도가 같은 용액의 전위를 각각 측정하여 아래의 식을 이용하여 선택계수를 구하였다.

$$\log K_{ij}^{\text{pot}} = (E_j - E_i)Z_i \frac{F}{2.303RT} + \log a_i - \frac{Z_i}{Z_j} \log a_j$$

E_i 와 E_j 는 방해 화학종과 측정하고자 하는 화학종의 전위 값이고 Z_i 와 Z_j 는 방해 화학종과 측정하고자 하는 화학종의 전하수이다. R 은 기체상수로 8.314 J/mol 이고 T 는 절대온도이다. F 는 Faraday 상수이다.

2.5. 안정화 시간의 측정²¹⁾과 전극의 감응 시간 측정²²⁾

제조된 전극은 1.0×10^{-3} M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 용액에서 전처리 시켜서 실제 안정한 측정이 가능한 시간을 알아보았다. 급격한 전위 변화가 멈추고 전위가 0.1mV 이하로 되는 시간이 1분 이상 지속되었을 때의 시간을 안정화 시간으로 측정하였다.

제조된 납 이온 선택성 전극으로 1.0×10^{-6} M의 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 용액 50 mL에 0.5 mL씩 1.0×10^{-3} M, 1.0×10^{-2} M, 1.0×10^{-1} M, 1.0 M, 10.0 M을 연속적으로 주입하면서 전위 변화를 측정하였다.

감응시간은 전위값이 0.1 mV 이하의 변화를 나타내는 시간의 90%에 해당되는 시점을 감응 시간으로 정의하였으며 Metrohm사의 798 MPT titrino를 사용하여 전위 변화를 측정하였다.

2.6. 전위차법 적용²⁴⁾

Metrohm사의 798 MPT titrino를 사용하여 납 이온 선택성 고체상 접촉 전극의 전위차법 지시 전극으로서의 응용을 실험하였다. 기준 전극으로 double junction 전극 Orion 900200를 지시전극으로 본 실험에서 만든 납 이온 선택성 고체상 접촉 전극을 사용하였다. 60 mL의 0.001 M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 에 0.01 M의 K_2CrO_4 를 전압차가 별로 없는 구간에서는 적정액을 많이 분주하고 전압차가 생기는 부분에서는 적정액을 조금씩 분

주하는 DET(Dynamic Endpoint Titration) 모드로 적정하였다.

또한 납 이온 선택성 고체상 접촉 전극을 다른 형태의 전극과 비교 실험하였다.

전도성 고분자 층인 poly(pyrrole)과 poly(aniline)의 존재 유무에 따른 결과를 비교해 보기 위하여 제조된 coated wire electrode (CWE)는 고체 접촉 전극의 제조 과정 중 전도성 고분자 제조 과정만을 제외하고는 모두 동일 조건에서 제조하였다. 깨끗이 세척한 백금 기질에 PVC 혼합용액을 직접 입혀 고체 접촉 전극의 제조 시와 동일하게 건조 시킨 후, 테플론 테입으로 감아주고, 전극을 1.0×10^{-2} M의 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 에 24시간 동안 담가 전 처리시킨 후 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 수소 이온의 영향

납 이온 선택성 고체상 접촉 전극의 수소 이온에 대한 영향을 알아보기 위하여 Tris-buffer pH 2.0-11.0의 수소 이온 농도용액을 제조하고 전극에 대한 감응을 실험하였으며 그 결과는 Fig. 1에 나타내었다. polypyrrole 전극의 경우 pH 3.8-7.0까지는 일정한 전위를 유지하였고, polyaniline 전극의 경우 pH 3.8-8.3까지의 일정한 전위를 나타내었다. pH 3.7 이하의 산성용액에서 수소 이온의 방해로 받는 것은, 4-tert-butylbenzo-15-crown-5에 양성자가 첨가되는 protonation으로 인해 수소 이온에 감응하기 때문에 납 이온에 대한 착물 형성 능력이 저하된다. pH 8.0 이상에서의 염기성 용액에서는 납 이온이 OH와 반응하여 수산화물 침전을 형성하기 때문에 실험을 할 수 없었다. 그러므로 4-tert-butylbenzo-15-crown-5에 대한 납 이온 전위차 감응 실험은 pH 4.0-7.0에서 실행되었다.

3.2. 전도성 고분자층의 전해질에 따른 감응특성

전도성 고분자는 전기 화학적으로 중합될 때, 금속 기질과 강한 결합력이 생기고 이 중간층에 전기활성 감응 혼합용액을 입히면 고분자 중간층 역시 다공성의 형태를 띠고 있어 물리적으로 안정한 접촉을 하게 된다.

전도성 고분자 층은 사용한 monomer 종류에 따라 전도도가 다르며, 전해질 물질의 종류에 따라서도 그 전도성에 많은 영향을 받게 된다. 전해질의 음이온들은 전도성 고분자 사슬 사이사이에 도핑 되어 있다가 PVC 감응 막 층에 분석하고자 하는 양이온이 ionophore와

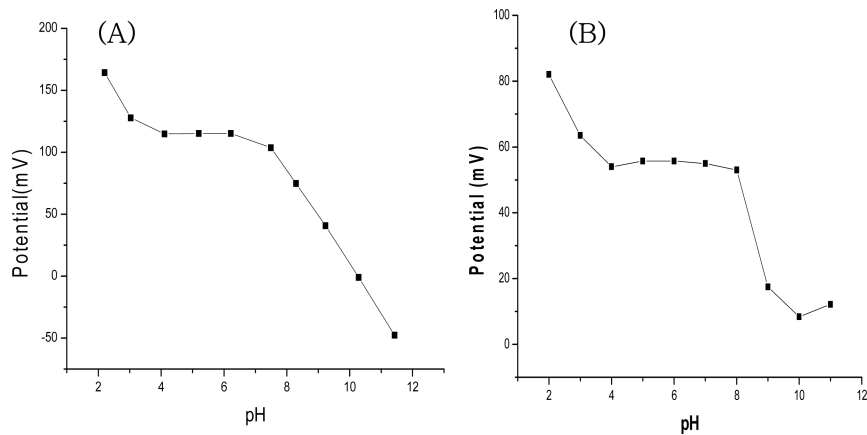


Fig. 1. pH dependence of Pb^{2+} ion selective solid contact electrode based on 4-tert-butylbenzo-crown-5 [(A); conducting polymer: pyrrole-LiCl, plasticizer: DOP, lipophilic additive : KTpClPB] [(B): conducting polymer: aniline- $HClO_4$, plasticizer: o-NPOE, lipophilic additive : KTpClPB].

착물을 형성하게 되어 결합한 양이온 수만큼 PVC층이 플러스로 하전 되면, 내부의 전도성 고분자 층의 접촉 계면에서 하전 된 플러스만큼 고분자 층으로부터 PVC 층으로 이동하여, 고분자 층의 음이온이 빠져 나간 만큼 백금으로부터 전자가 이동할 수 있게 해주는 중요한 역할을 한다고 알려져 있다.²⁵⁾

Pyrrole의 경우 monomer의 농도를 0.46 M 도핑 전해질의 종류는 0.50 M의 $K_4Fe(CN)_6$, KCl, LiCl, NaCl, $KClO_4$, $LiClO_4$, $NaClO_4$ 를 사용하였는데, 음이온으로 Cl-를 사용한 경우가 ClO_4^- 를 사용한 경우에 비해 납 이온에 대하여 좋은 Nernstian 감응을 나타내었다.

Aniline의 경우에는 산성 용액 하에서는 용해도가 증가되어서 산성 수용액의 제조가 용이하기 때문에 HCl, H_2SO_4 , $HClO_4$, HNO_3 를 사용하였다. poly(aniline) 고분자 층은 표면이 약하고 무르기 때문에 굽힘과 충격으로 쉽게 손상되었고, 전해질로 H_2SO_4 를 사용한 경우 건조 과정에서 갈라지는 현상이 자주 나타나 불안정한 표면을 형성하였다. Table 1에 나타낸 바와 같이 전해질로 LiCl를 이용하고 가소제로 DOP를 사용한 poly(pyrrole)전극은 $1.0 \times 10^{-1} \sim 1.0 \times 10^{-5}$ M의 납 농도에서 29.31 ± 0.20 mV/decade의 가장 좋은 감응을 나타내었다.

3.3. PVC막의 가소제에 따른 감응특성

Solid contact electrode (SCE)의 감응성은 PVC 감응막 성분 중 가소제에 의해 특히 영향을 많이 받는다. PVC 감응막 상에서의 신호 변환은 전자 이동이 아니라 이온 이동에 의해 일어난다. 그러므로 가소성이 높은 PVC막은 막 상에서의 이온 이동성을 충분히 높여

Table 1. Response characteristics of poly(pyrrole) solid contact electrode based on 4-tert-butylbenzo-15-crown-5 with different electrolyte.

No. plasticizer	Doping Anion	slope (mV/decade)	D. L.	R	
1	$K_4Fe(CN)_6$	25.85 ± 0.2	$10^{-6} \sim 10^{-2}$	0.999	
2	KCl	32.18 ± 0.2	$10^{-5} \sim 10^{-1}$	0.999	
3	LiCl	29.0 ± 0.2	$10^{-5} \sim 10^{-1}$	0.982	
4	o-NPOE	NaCl	19.51 ± 0.2	$10^{-5} \sim 10^{-1}$	0.995
5		$KClO_4$	23.49 ± 0.2	$10^{-5} \sim 10^{-1}$	0.996
6	$LiClO_4$	20.2 ± 0.2	$10^{-5} \sim 10^{-1}$	0.997	
7	$NaClO_4$	25.87 ± 0.2	$10^{-5} \sim 10^{-1}$	0.996	
8	$K_4Fe(CN)_6$	27.59 ± 0.2	$10^{-5} \sim 10^{-1}$	0.996	
9	KCl	30.1 ± 0.2	$10^{-4} \sim 10^{-1}$	0.990	
10	LiCl	28.98 ± 0.2	$10^{-5} \sim 10^{-1}$	0.994	
11	TEHP	NaCl	30.07 ± 0.2	$10^{-4} \sim 10^{-1}$	0.988
12		$KClO_4$	27.64 ± 0.2	$10^{-5} \sim 10^{-1}$	0.995
13		$LiClO_4$	24.69 ± 0.2	$10^{-5} \sim 10^{-1}$	0.997
14		$NaClO_4$	30.19 ± 0.2	$10^{-5} \sim 10^{-1}$	0.994
15	$K_4Fe(CN)_6$	26.12 ± 0.2	$10^{-5} \sim 10^{-1}$	0.999	
16	KCl	27.3 ± 0.2	$10^{-5} \sim 10^{-1}$	0.999	
17	LiCl	29.31 ± 0.2	$10^{-5} \sim 10^{-1}$	0.999	
18	DOP	NaCl	26.09 ± 0.2	$10^{-5} \sim 10^{-1}$	0.999
19		$KClO_4$	26.3 ± 0.2	$10^{-5} \sim 10^{-1}$	0.994
20		$LiClO_4$	25.99 ± 0.2	$10^{-5} \sim 10^{-1}$	0.999
21	$NaClO_4$	26.05 ± 0.2	$10^{-5} \sim 10^{-1}$	0.993	
22	$K_4Fe(CN)_6$	26.63 ± 0.2	$10^{-5} \sim 10^{-1}$	0.999	
23	KCl	27.75 ± 0.2	$10^{-6} \sim 10^{-1}$	0.999	
24	LiCl	30.12 ± 0.2	$10^{-5} \sim 10^{-1}$	0.999	
25	DBP	NaCl	28.72 ± 0.2	$10^{-5} \sim 10^{-1}$	0.999
26		$KClO_4$	27.92 ± 0.2	$10^{-6} \sim 10^{-1}$	0.999
27		$LiClO_4$	26.06 ± 0.2	$10^{-5} \sim 10^{-1}$	0.999
28		$NaClO_4$	28.05 ± 0.2	$10^{-5} \sim 10^{-1}$	0.999

줄 수 있다.²⁴⁾

따라서 유전율이 다른 4가지 가소제를 사용하여 가소제의 종류에 따른 납이온 선택성 고체상 접촉 전극의 감응 특성을 연구해 보았다.

전도성 고분자 층을 형성시킬 때 poly(pyrrole)은 0.46 M의 pyrrole과 0.50 M LiCl을 사용하고, poly(aniline)은 0.030 mol의 aniline과 0.045 mol의 HClO₄를 사용하였다. 감응결과는 Table 2와 Table 3, Fig. 2와 Fig. 3에 나타내었다. Poly(pyrrole)의 경우 가소제로 DOP를 사용한 전극이 $1.0 \times 10^{-5} \sim 1.0 \times 10^{-1}$ M의 납농도에서 29.31 ± 0.20 mV/decade(n=5)의 Nernstian 감응을 나타내었다. poly(aniline)의 경우 가소제로 NPOE를 사용한 전극이 $1.0 \times 10^{-5} \sim 1.0 \times 10^{-1}$ M의 납농도에서 29.08 ± 0.20 mV/decade (n=5)의 Nernstian 감응을 나타내었다.

Poly(pyrrole)의 경우는 도핑 전해질의 음이온 크기에 대한 영향으로 LiCl을 사용한 경우 가소제의 유전율에 상관없이 비슷하게 좋은 감응 slope을 보였다. 하지만 poly(aniline)의 경우 이온의 크기보다 전해질 음이온의 이동도의 영향을 더 크게 받았듯이 유전율이 더 큰 o-NPOE (e=24)가 가장 좋은 감응을 보였다.

또한 DOP와 DBP를 사용한 경우 좋은 상관계수를 얻을 수 있었다. 유전율은 크지 않지만 전자를 줄 수 있는 산소 원자를 포함하여 착물의 안정화를 더 크게 하는 것으로 사료된다.

Table 2. Response characteristics of poly(pyrrole) solid contact electrode based on 4-tert-butylbenzo-15-crown-5 with different plasticizer type

plasticizer	slope (mV/decade)	Detection Range(M)	Relation coefficient
o-NPOE	29.00 ± 0.2	$10^{-5} \sim 10^{-1}$	0.982
TEHP	28.98 ± 0.2	$10^{-5} \sim 10^{-1}$	0.994
DOP	29.31 ± 0.2	$10^{-5} \sim 10^{-1}$	0.999
DBP	30.12 ± 0.2	$10^{-5} \sim 10^{-1}$	0.999

Table 3. Response characteristics of poly(aniline) solid contact electrode based on 4-tert-butylbenzo-15-crown-5 with different plasticizer type

plasticizer	slope (mV/decade)	Detection Range(M)	Relation coefficient
o-NPOE	29.08 ± 0.20	$10^{-5} \sim 10^{-1}$	0.999
TEHP	23.18 ± 0.20	$10^{-5} \sim 10^{-1}$	0.996
DOP	16.70 ± 0.20	$10^{-5} \sim 10^{-1}$	0.998
DBP	16.62 ± 0.20	$10^{-5} \sim 10^{-1}$	0.998

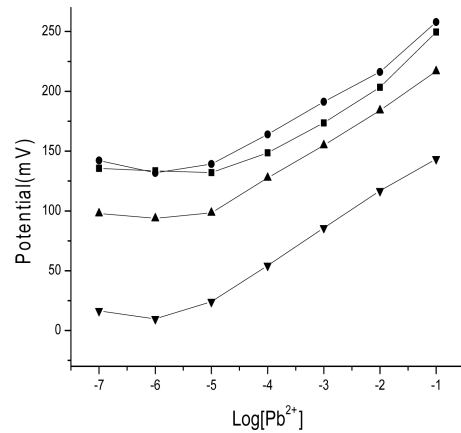


Fig. 2. Response characteristics of poly(pyrrole) solid contact electrode based on 4-tert-butylbenzo-15-crown-5 with different plasticizer [conducting polymer: polypyrrole, electrolyte: LiCl, lipophilic additive: KTpCIPB]. -■- o-NPOE, -●- TEHP, -▲- DOP, -▼-DBP.

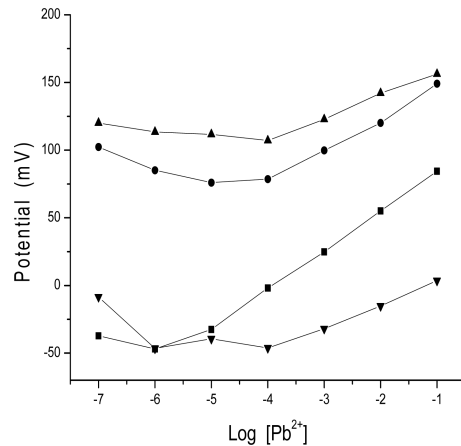


Fig. 3. Response characteristics of poly(aniline) solid contact electrode based on 4-tert-butylbenzo-15-crown-5 with different plasticizer [conducting polymer: polyaniline, electrolyte: HClO₄, lipophilic additive: KTpCIPB]. -■- o-NPOE, -●- TEHP, -▲- DOP, -▼-DBP.

3.4. 중성 운반체의 양에 따른 감응효과

특정 금속 이온에 대한 전극의 감응은 전극의 구성 요소의 양과 성질에 달려있다. 그러므로 가장 좋은 감응을 나타낸 가소제와 전도성 고분자의 전해질을 가지고 최적의 PVC 감응 막의 조성을 실험하였다.

1, 3, 5%의 각각 다른 양의 ionophore를 가지는 납이온선택 전극을 만들어 실험 하여 Fig. 4에 나타내었다. 결과는 ionophore의 양이 증가한다고 해서 전극의

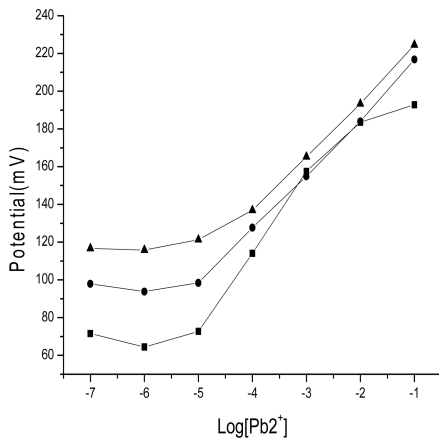


Fig. 4. Response characteristics of poly(pyrrole) solid contact electrode based on 4-tert-butylbenzo-15-crown-5 with different composition of cocktail solution [conducting polymer: polypyrrole, electrolyte: LiCl, plasticizer: DOP, lipophilic additive: KTpCIPB] -■- 1%, -●- 3%, -▲- 5%.

감응이 개선되지 않는다는 것을 나타낸다. 낮은 농도의 ionophore에서는 선형 감응 범위가 줄어들었고 상관계수도 감소하였다. 높은 농도의 ionophore에서 전극의 감응이 Nernstian 감응에서 벗어난 것은 선택성의 감소와 전극 경계 막과 실험용액에서 음이온의 방해가 커지기 때문으로 보인다.

3.5. 방해 이온에 대한 납 이온 선택성 고체상 접촉 전극의 선택성

ISE는 용액에서 분석 이온의 존재에 따라서 전기화학적 감응을 보이는 전위차 센서이다. 그러나 용액 중에 다른 방해 이온이 존재할 경우 막 전위에 영향을 줄 수 있다. 그러므로 납 이온 선택성 전극의 다른 금속 양이온들에 대한 선택성을 알아보았다. 전극 구성 성분으로 가장 좋은 감응을 나타낸 pyrrole-LiCl 전도성 고분자 층의 가소제로 DOP, 친지방성 첨가제로 KTpCIPB를 사용한 전극과 aniline-HClO₄의 전도성 고분자 층에 가소제로 o-NPOE, 친지방성 첨가제로 KTpCIPB를 이용한 두 가지 전극에 대하여 비교하여 보았다.

선택성의 측정에는 separate solution method(SSM)의 선택 계수 측정법으로 수행하였다. Fig. 5에서 볼 수 있듯이 다른 중금속 이온들에 대하여 poly(pyrrole)을 이용한 전극이 비교적 납 이온에 대한 선택성이 좋은 것으로 나타났다.

두 가지 전극 모두 납 이온(1.21Å)과 크기가 비슷한

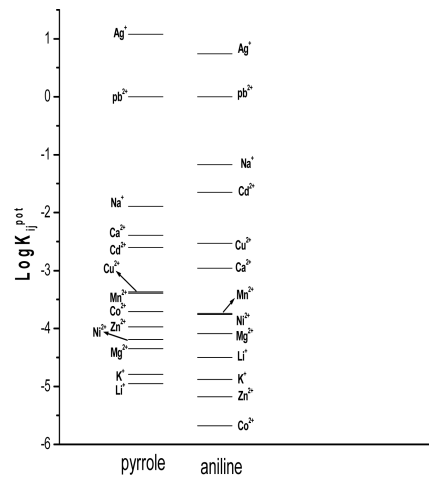


Fig. 5. Selectivity coefficients of lead ion SCEs based on 4-tert-butylbenzo-15-crown-5[conducting polymer: polypyrrole, electrolyte: LiCl, plasticizer: DOP, lipophilic additive: KTpCIPB], [conducting polymer: polyaniline, electrolyte: HClO₄, plasticizer:o-NPOE, lipophilic additive: KTpCIPB].

Na⁺ 이온(1.21Å)과 Ag⁺(1.26Å) 이온에 대한 방해를 나타내었다. Na⁺ 이온과 Ag⁺ 이온의 방해는 이미 연구된 납 이온 선택성 전극들의 연구 결과에서도 항상 해결해야 할 과제로 보고되고 있다. 그러나 다른 중금속 이온들에 대해서는 비교적 좋은 선택성을 나타내었다.

3.6. 납 이온 고체상 접촉 전극의 안정성

전극의 안정성을 측정하기 위해 1.0×10⁻³M Pb(NO₃)₂ 용액 내에서 전극 안정화에 필요한 시간을 측정해 보았다. 20시간 동안 변화하는 전위를 측정하여 보았는데 급격한 변화를 멈추고 분당 변화가 ±0.10 mV가 되는 시간을 안정화 시간으로 정하였다. 전위 측정에 사용된 전극은 전도성 고분자 층으로 poly(pyrrole)을, PVC 감응 막은 가소제로 DOP를 사용하여 제조하였다.

실험 결과 Fig. 6에 나타난 바와 같이 전극을 용액에 담근 후 6시간 정도까지는 전위가 불규칙하게 움직이다가 6시간 30분 정도가 지나면 ±0.1 mV 이하의 전위 변화를 보이는 것을 알 수 있었다. 그러므로 모든 납 이온 고체상 접촉 전극을 사용할 때는 측정하고자 하는 용액에 6시간 30분 이상 안정화 한 다음 측정하였다.

3.7. 감응시간의 측정

제조된 납 이온 선택성 전극으로 1×10⁻⁶M의

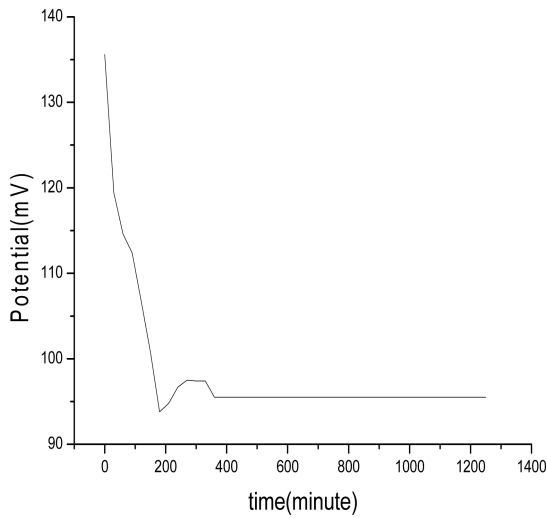


Fig. 6. The stability of a lead ion selective solid contact electrode based on 4-tert-butylbenzo-15-crown-5 [conducting polymer: polypyrrole, electrolyte: LiCl, plasticizer: DOP, lipophilic additive: KTpCIPB].

$Pb(NO_3)_2$ 용액 50 mL에 0.5 mL씩 $1.0 \times 10^{-3} M$, $1.0 \times 10^{-2} M$, $1.0 \times 10^{-1} M$, $1.0 M$, $10.0 M$ 을 연속적으로 주입하면서 전위 변화를 측정하였다. 초기 농도는 $1.0 \times 10^{-6} M$ 이었고 $1.09 \times 10^{-5} M$, $0.93 \times 10^{-4} M$, $0.92 \times 10^{-3} M$, $0.91 \times 10^{-2} M$, $0.90 \times 10^{-1} M$ 로 변화 되었다. 전위 값이 0.1 mV 이하의 변화를 나타내는 시간의 90%에 해당되는 시점을 감응 시간으로 정의하였으며 Metrohm사의 798 MPT titrino를 사용하여 전위 변화를 측정하였다. Fig. 7에 나타낸 바와 같이 감응시간은 20초 이내로 빠르게 나타났다.

3.8. 전극의 전위차법 적정에서의 응용

Metrohm사의 798 MPT titrino를 사용하여 납 이온 선택성 고체상 접촉 전극의 전위차법 지시 전극으로서의 응용을 실험하였다. 기준 전극으로는 double junction 전극 Orion 900200을, 지시전극으로는 본 실험에서 제조한 납 이온 선택성 고체상 접촉 전극을 사용하였다. $0.001 M Pb(NO_3)_2$, 60 mL에 $0.01 M$ 의 K_2CrO_4 를 전압차가 별로 없는 구간에서는 적정액을 많이 분주하고 전압차가 생기는 부분에서는 적정액을 조금씩 분주하는 DET모드로 적정하였다.

Fig. 8에서 보는 바와 같이 Pb^{2+} 과 CrO_4^{2-} 이 1:1의 착물을 형성하며 화학량론적으로 반응하는 것을 알 수 있다. 따라서 제조한 납 이온 선택성 고체상 전극이 전

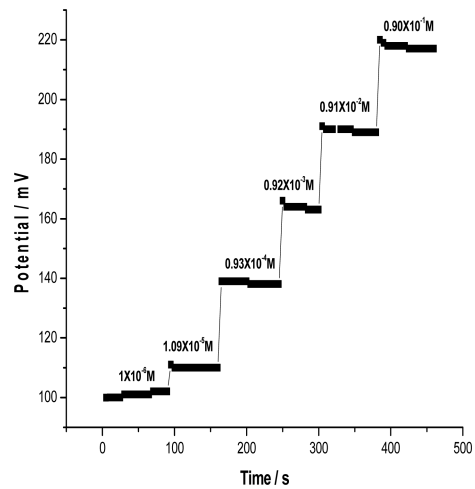


Fig. 7. Response time of a lead ion selective solid contact electrode based on 4-tert-Butylbenzo-15-crown-5 [conducting polymer: pyrrole, electrolyte: LiCl, plasticizer: DOP, lipophilic additive : KTpCIPB].

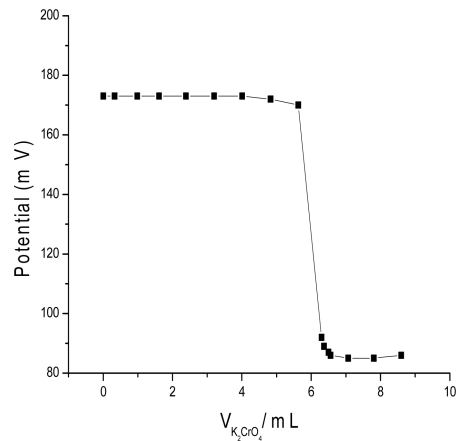


Fig. 8. Titration curve of 60 mL $0.001 M Pb(NO_3)_2$ by $0.01 M K_2CrO_4$ at a lead ion selective solid contact electrode [conducting polymer: polypyrrole, electrolyte: LiCl, plasticizer: DOP, lipophilic additive: KTpCIPB].

위차법 적정으로 응용이 가능한 지시전극으로 실제 분석에 활용할 수 있을 것으로 기대된다.

3.9. 전극 형태에 따른 감응 효과

내부 기준 용액이 있는 전통적인 이온선택성 전극과 CWE의 단점을 보완 할 수 있는 전도성 고분자 층을 가지는 고체상 접촉 전극을 실험하여 보았다. 전극의 감응 막은 ionophore 3.0 wt%, 가소제 64.2 wt%, 지지체 32.1 wt%, 친지방성 첨가제 0.7 wt%로 총량을

Table 4. Comparing between characteristics of lead coated wire ion selective electrode and lead solid contact electrode

Electrode type	plasticizer	Slope (mV/decade)	D. L.	R
CWE	o-NPOE	19.44	$10^{-5} \sim 10^{-1}$	0.998
ppy-LiCl		29.00	$10^{-5} \sim 10^{-1}$	0.982
CWE	TEHP	25.29	$10^{-5} \sim 10^{-1}$	0.998
ppy-LiCl		28.98	$10^{-5} \sim 10^{-1}$	0.994
CWE	DOP	27.95	$10^{-5} \sim 10^{-1}$	0.986
ppy-LiCl		29.31	$10^{-5} \sim 10^{-1}$	0.999
CWE	DBP	20.50	$10^{-5} \sim 10^{-1}$	0.999
ppy-LiCl		30.12	$10^{-5} \sim 10^{-1}$	0.999

300 mg으로 하였다. CWE는 백금 기질 위에 PVC 감응혼합 용액을 직접 입힌 것이다. 전극의 형태에 대한 연구 결과 Table 4에서 보는 바와 같이 감응 기울기에 있어서 차이가 나는 것을 볼 수 있었다.

물론 CWE가 일시적으로 Nernstian 감응 기울기를 보이기도 했지만 재현성이 없고 짧은 수명을 나타내었으며 동일 전극에서도 용액 내에 유지하는 시간에 따라 표준 전위가 계속 변화하였다. 이것은 CWE의 형태상 백금 금속 기질과 PVC 감응 막 사이의 전자/이온 전환 과정이 불안정하기 때문에 쉽게 PVC막과 금속이 분리되기 때문으로 사료된다. 전도성 고분자 층을 가지는 고체상 접촉 전극의 경우는 보다 안정한 표준전위와 좋은 재현성을 가졌으며 긴 수명을 나타내었다.

4. 결 론

전도성 고분자 층의 특성을 알아보기 위해 monomer와 도핑 전해질의 종류를 변화시켜 그 감응 특성에 대하여 연구하였다. Monomer의 종류로는 pyrrole과 aniline을 사용하였다. 두 전도성 고분자 층의 납에 대한 감응성을 연구해 본 결과, $1.0 \times 10^{-1} \sim 1.0 \times 10^{-5}$ M의 Pb^{2+} 에 대하여 pyrrole은 29.31 ± 0.20 , aniline은 29.08 ± 0.20 mV/decade의 Nernstian 감응을 나타내었다. Pyrrole은 중성 수용액 상태에서 용해도가 높아 산성 조건을 맞춰주어야 하는 aniline에 비해 도핑 전해질의 종류를 다양화시킬 수 있었으며, 완성된 poly(aniline) 층은 표면이 약해 약한 굽힘과 충격으로도 쉽게 손상되는 반면에 poly(pyrrole)은 단단한 전도성 고분자 층을 형성시켜 전극의 내구력을 증가시켰다.

전도성 고분자와 PVC 감응 막에 대한 여러 가지 연구 결과를 종합해 본 결과 monomer로 0.46 M pyrrole을 사용하고 도핑 전해질로 0.5 M LiCl을 사용하여 polypyrrole 층을 형성시킨 후, 3% 4-tert-butylbenzo-15-crown-5, 64.2% DOP, 32.1% PVC, 0.7% KTpCIPB 성분의 용액을 사용하여 감응막을 입힌 전극이 $1.0 \times 10^{-1} \sim 1.0 \times 10^{-5}$ M의 납 이온 농도에서 가장 좋은 Nernstian 감응을 나타내었다.

기존의 CWE는 내부 전해질 용액을 포함하는 전통적 이온 선택성 전극에 비해 소형화가 가능하여 여러 가지 응용 면에서 우수한 장점들이 있지만, 이온이 전도되는 고분자막 층과 전자가 전도되는 금속 기질간의 이온/전자 차폐 현상 때문에 전극 수명이 짧고, 전극 전위가 불안정하며, 재현성이 저하되거나 동일 전극에서도 용액 내에 유지되는 시간에 따라서 표준 전위가 변하는 등의 많은 문제점들을 나타내었다. 따라서 본 연구에서는 이러한 문제점들을 해결하기 위해 이온교환과 전자 전도를 동시에 수행할 수 있는 전도성 고분자 층을 도입한 납 이온고체상 접촉 전극을 연구하였는데, 전도성 고분자 층이 금속과 PVC 감응 막 사이의 접촉력을 증가시켜 계면간의 박리로 나타날 수 있는 현상들을 감소시키고, 이온/전자 전도를 동시에 수행할 수 있어 전극의 표준 전위가 안정해지고, 감응 시간이 빨라졌으며, 재현성이 좋아지고, 감응 기울기가 매우 개선된 것을 확인할 수 있었다.

또한, 본 실험에서 연구한 전극과 기존의 납 이온 선택성 전극과의 감응 특성을 비교해 본 결과 4-tert-Butylbenzo-15-crown-5를 사용한 고체 접촉 이온 선택성 전극은 기존의 납 선택성 전극과 비슷한 감응 기울기를 나타냈지만 Ag^+ 에 대한 방해를 제외하고는 다른 금속이온들에 대한 선택성은 더 우수하게 나타났다.

감사의 글

“이 논문은 2005학년도 건국대학교의 지원에 의하여 연구되었음”.

참고문헌

1. R. L. Dalquist and J. W. Knoll, *Appl. Spectrosc.*, **1978**, 32, 1.
2. G. J. Hejtin, W.E Linden and G. D. Beef, *Anal. Chim. Acta*, **1977**, 89, 287-296.

3. E. Pungor and K. Toth, *Analyst*, **1970**, 95, 625.
4. W. Simon, "Ion-selective Sensor", *Pure Appl. Chem*, **1971**, 28, 811.
5. W. E. Mort, **1981**, *The Principles of Ion Selective Electrodes and of Membrane Transport*, 2nd ed., 102-110, Elsevier Sci., New York.
6. R. W. Cattrall and P. Chin-Poh, *Anal. Chem.*, **1975**, 47, 93.
7. A. S. Baker and R. Smith, *J. Agr. Food Chem*, **1969**, 17, 1284.
8. S. K. A. G. Hassan, G. J. Moody, and J. D. R. Thomas, *Analyst*, **1980**, 105, 147.
9. T. Shinbo, N. Kamo, K. Kurihara and Y. Kobatake, *Arch Biochem. Biophysics*, **1978**, 187, 414.
10. A. Hulannicki, R. Lewandowski and M. MAj, *Anal. Chem.*, **1982**, 54, 1224.
11. A. Tamura, K. Kimure and T. Shono, *Anal. Chem.*, **1982**, 54, 1224.
12. H. James, G. Carmack and H. Freiser, *Anal. Chem.*, **1972**, 44, 856.
13. R.Y. Xie and D.D. Christian, *Anal. Chem.*, **1980**, 58, 1806.
14. S. Alegret and A. Florido, *Analyst*, **1991**, 116, 473.
15. R.W. Cattrall, D.W. Drew, I.C. Hamilton, *Anal. Chim. Acta*, **1975**, 76, 177-182.
16. A. Hulanicki, A. Michalska, *Electroanalysis*. **1995**, 7, 692.
17. J. Bobacka, M. McCarrick, A. Lewenstam, A. Ivaska, *Analyst*. **1994**, 119, 1985.
18. Eun Ok Kim, Soo Beom Park, Sung Joo Lee, *Journal of the korea Chemical Society*, **2001**, 45, 156-161.
19. Miok Namgung Hyejae ihm, Youngia Yun, *Journal of the korea Chemical Society*, **2000**, 44, 115-118.
20. T.S. Ma, S.S.M. Hassan, **1982**, *Organic Analysis using Ion Selective Electrodes*, Vol. I, 152-157, Academic Press, London.
21. P. Schulthess, Y. Shijo, H.V. Pham, E. Pretsch, D. Ammann and W. Simon, *Anal. Chim. Acta*, **1987**, 131, 111-116.
22. M.F. Mousavi, S. Sahari, N. Alizardeh, M. Shamsipur, *Anal. Chim. Acta*, **2000**, 414, 189-194.
23. M. Shamsipur, M.R. Ganjali, A. Rouhollahi, *Anal. Sci*. **2001**, 17, 935-938.
24. N. Tavakkoli, M. Shamsipur, *Anal. Lett*. **1996**, 29, 2269.
25. J. Bobacka, *Electroanalysis*, **2006**, 18, 7-17.