

Tribenzylamine ionophore를 이용한 수소 이온 선택성 poly(aniline) solid contact electrode의 감응 Mechanism

한원식* · 박면용* · 조동회* · 홍태기** · 정구춘*†

건국대학교 화학과, 한서대학교 화학과

Response Mechanism of Hydrogen Ion Selective Poly(Aniline) Solid Contact Electrode Based on Tribenzylamine Ionophore

Won-Sik Han*, Myon-yong Park*, Dong-Hoe Cho*,
Tae-Kee Hong** and Koo-Chun Chung*†

*Dept. of Chemistry, Konkuk University,
Seoul, 143-701, Korea

**Dept. of Chemistry, Hanseo University,
Seosan, 356-820, Korea

Hydrogen ion selective solid contact electrode based on tribenzylamine have shown the best nernstian slope, selectivity and the widest response range in Tris buffered pH sample solutions. Their linear dynamic range was pH 2.48-11.21 and Nernstian slope showed 55.1 mV/pH (at $20 \pm 0.2^\circ\text{C}$). When it was directly applied to the human whole blood(in pH range 6.0-8.5), we could get the same satisfying results. This electrode continuously contacted Tris 7.47 buffered solutions, human whole blood and hydrofluoric acid solutions for one month without any loss of performance. The 90% response time of this electrodes was less than 8 sec. And we supposed the mechanism of this electrode that electroconductive poly(aniline) layer on platinum surface employing the electrochemical method increases adhesion between metal and electroconductive polymer, enables electron transfer and also increases adhesion between electroconductive polymer layer and PVC layer containing ionophore, enables anion exchange at the interface. Thus this anion exchange at the interface motivated electron transfer with platinum.

Key words: Solid contact electrode, Tribenzylamine, Hydrogen ion sensor, ISE, Mechanism

1. 서 론

수소 이온 선택성 전극¹⁻¹⁴⁾에 대한 연구가 40년이 이상 진행되어 오면서도 ISE (Ion Selective Electrode)에 대한 많은 논문들은 전통적으로 유리관의 하부에 감응막을 부착하고, 그 내부에 액체 전해질을 첨가한 형태(conventional barrel configuration)에 대한 논문이 주종을 이루고 있지만, 약 10년 전부터 본격화되기 시작한 WTE (Wire Type Electrode)들이 조금씩 많은 연구의 범위를 넓혀 가고 있다. 이 WTE는 크게 CWE (Coated Wire Electrode)와 SCE (solid contact elec-

trode)로 구별되어지는데, 이 두 형태는 모두 전통적인 전극의 내부에 액체 전해질이 제거된 형태로서 간단한 디자인과 적은 양의 운반체의 사용으로 제작비용이 저렴하고, 기계적 안정성이 있으며 의약이나 약학, 생체 분야에 적용이 가능한 소형화 등의 장점들을 가지고 있다. 이중 CWE는 금속 기질 바로 위에, 이온 선택성 운반체와 기타 첨가제들을 포함하는 고분자 막을 휘발 건조시켜 제조하는 방법과 금속 기질 위에 전기 화학적인 방법을 통하여 고분자체를 직접 형성시키는 방법 등으로 제조되어진 전극들이다. 이러한 전극들의 가장 큰 장점은 제조 과정에서도 알 수 있듯이 전극 크기의

†To whom correspondences should be addressed.

소형화와 전극 구조의 단순화에 있다. 이 CWE는 수소 이온 이외에도 Ca^{2+} ^{15,16}, NO_3^{-} ⁷, K^+ ^{18,19}, Cl^- ²⁰, Li^+ ²¹, ClO_4^- ²² 등과 같은 다양한 다른 이온의 검출에 이미 많이 응용되어진바 있다. 이렇게 발표된 CWE의 결과들을 살펴보면 전통적으로 내부 용액을 포함하고 있는 형태의 전극들보다 훨씬 좋은 감응 범위와 선택성들을 나타내고 있는 경우도 많았다. 그러나 이러한 CWE들은 전극의 수명이 상당히 짧고, 전극 표준 전위가 불안정하며, 재현성이 저하되거나 동일 전극에서도 용액 내에 유지되는 시간에 따라서 표준 전위가 변화하는 등의 많은 문제점들을 또한 가지고 있다. 이런 원인을 Buck와 같은 선행 연구자들은 고분자 막의 이온 전도 층과 전자 전도의 금속 기질간의 전자 차폐 현상 때문으로 설명하고 있으며, 이로 인하여 이러한 구조를 가진 전극들을 재현성이 떨어지고 심지어는 폐쇄된 전극 구조로 보는 관점까지도 보고되고 있다.²³ 이러한 문제점을 해결하기 위하여 많은 연구자들은 도핑된 이온들을 포함하는 도전성 고분자 층을 만들어 전자 전도나 이온 전도 등의 완충 층을 제공함으로써 이를 이용하여 전자의 차폐 현상을 줄이고자 하였는데, 이 전극이 바로 solid contact electrode였다.²⁴ 즉, solid contact electrode는 금속의 기질 위에 도전성의 고분자 층을 전기 화학적인 방법으로 형성시켜서 금속과 전기 화학적으로 형성된 고분자 층간의 접촉성을 증가시키고 그 위에 이온 선택성 운반체를 포함하는 고분자 용액을 입힌 전극이다. 이미 많은 연구자들은 전해질 이온들이 포함된 도전층들을 이용한 solid contact electrode를 선택하여 Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} 등의 이온들에 대한 고체상의 이온 선택성 전극으로 이용한 바 있으며²⁵, 이로 인하여 CWE에서 나타나는 재현성의 문제나 전극 전위 drift 등과 같은 많은 문제들을 해결할 수 있게 되었다.^{26,27}

이 논문에서는 Ionophore로 Tribenzylamine을 이용하여 PVC층이 형성된 poly(aniline) solid contact electrode의 수소 이온에 대한 선택적인 감응성에 대하여 살펴봄, 이 전극이 수소 이온에 대한 감응성이 나타나게 되는 과정에 대하여서도 논하고자 한다.

2. 실험

2.1. 시약

aniline, potassiumtetrakis(4-chlorophenyl)borate (KTpCIPB), 2-nitrophenyloctylether (2-NPOE), tetrahydro-

uran (THF)는 Aldrich사의 시약을 사용하였으며 polyvinylchloride (PVC, n=1,100)는 Junsei chemical사의 시약을 사용하였다. Tribenzylamine (TBA)은 TCI사의 시약을 사용하였으며 tris[hydroxymethyl] aminomethane (Tris)는 sigma의 시약을 사용하였다. 이외에 실험에 사용된 시약들은 모두 분석급의 시약을 사용하였으며 전 실험을 통하여 탈이온수를 사용하여 실험하였다.

2.2. 전극의 제조

지름 1 mm, 길이 50 mm의 Pt 금속선을 작업 전극으로 사용하였다. 전극의 표면은 0.3 μm 의 산화알루미늄 분말을 이용하여 전극의 표면을 닦은 후에 초음파 세척기 안에서 탈이온수로 30분간 세척하였고 105 \pm 1°C의 오븐 내에서 건조시킨 후 바로 작업 전극으로 사용하였다. 기준 전극으로는 포화 칼로멜 전극을 [dongwoo co. ltd.] 사용하였으며 보조 전극으로는 지름 1 mm \times 길이 50 mm의 백금선을 사용하였다. poly(aniline)의 전기화학적 합성에 사용된 용액은 아닐린 0.03M에 대하여 염산을 0.045M에서 6가지의 비율 (1:1.5, 1:2.0, 1:2.5, 1:3.0, 1:4.0, 1:5.0)로 변화시키면서 제조하였다. 이 용액 내에서 백금 표면에 poly(aniline)층을 형성시키는 동안에는 질소 가스를 계속 주입하면서 실험하였다. 이 때 사용된 전위는 기준 전극에 대하여 0.0V 에서 1.0V까지의 범위를 이용하였으며 100 mV/s의 scan rate를 이용하였다. 시간에 따라서 흡착되는 양을 측정하였으며 직경 1 mm의 Pt 전극을 포함하여 1.5 mm가 흡착되도록 cycling 시켰으며 cycling 후에 1.0V에서 멈추었다. 이렇게 제조된 작업 전극은 탈염수 속에서 5시간 동안 담궈 놓았으며 60°C에서 10시간 건조시키다가 105°C까지 온도를 올려 1시간 건조시켰다. 이외에 염산을 황산, 과염소산, 질산으로 바꾸어서 제조하였으며 이 역시 농도를 아닐린에 대하여 6단계의 비율로 조정하며 제조하였다. aniline에 대하여 산의 종류와 비율이 최적화 된 후에 염산 전해질을 대신하여 0.015M의 염화리튬(LiCl), 염화소듐(NaCl), 염화칼륨(KCl), 염화칼슘(CaCl_2)을 각각 0.045M 염산과 함께 전해질로 사용하였으며 또, 0.03M의 염화리튬(LiCl), 염화나트륨(NaCl), 염화칼륨(KCl), 염화칼슘(CaCl_2)을 각각 0.03M 염산과 함께 전해질로 사용하였다.

2.3. PVC 혼합 용액의 제조²⁸⁻³⁰

혼합 용액은 Ionophore로 1wt%의 TBA, 친지방성 첨가제로 0.7 wt%의 KTpCIPB, 가소제로 67.2%의 2-

NPOE, 지지체로 31.1 wt%의 PVC를 섞어서 제조하였다. 이 네가지 성분의 혼합 총량은 0.1g이었으며 이것을 THF 5 ml에 용해시킨 후 THF가 자연 휘발되어 3 ml가 될 때까지 자석 젓개로 저어가며 제조하였다.

2.4. Solid Contact Electrode의 제조³¹⁾

도전성 poly(aniline)이 흡착된 Pt/poly(aniline)전극을 PVC 혼합 용액 속에 담구어서 전극 전체의 두께가 2.5 ± 0.1 mm가 되도록 하였다. 막이 형성된 전극은 $50 \pm 1^\circ\text{C}$ 의 오븐에서 24시간 건조시킨 후, 완전 건조가 이루어지면 감응부 3 mm를 제외한 나머지 부분을 열수축 튜브를 이용하여 110°C 에서 1분간 수축시켜서 제조하였다.

2.5. 완충 용액의 제조³²⁾

pH 완충 용액은 0.01M tris[hydroxymethyl] amino-methane과 0.01M NaOH를 150 ml의 탈염수에 녹여서 제조하였으며, 전위 측정 시에는 이 용액에 0.5M 염산을 적가하여 pH를 13.5에서 1.3까지 조정하면서 약 15단계의 각 pH에서의 전위값을 측정하였다.

2.6. pH 시료 용액에서의 전극 전위 측정^{33,34)}

전극이 pH 시료 용액 내에서 나타내는 전위값은 $20 \pm 0.2^\circ\text{C}$ 에서 Ion analyzer와 EDS 시스템을 이용하여 측정하였다. 시료 용액에 있어서의 pH 측정은 Mettler-Toledo Inrab412 유리 전극을 이용하여 측정하였으며 외부 기준 전극으로는 double-junction 칼로멜 전극 Orion 90-20-00을 이용하였다. 전위의 측정은 전극의 안정화 이후에 변화되는 전위가 0.1 mV 이하가 1분 이상 지속되어지면 해당 pH에서의 상용 전위로 간주하였다.

2.7. 선택 계수의 측정^{35,36)}

방해 이온에 대한 선택 계수는 fixed interference method를 이용하여 측정하였다. 측정 용액은 0.01M의 tris[hydroxymethyl]aminomethane과 0.01M의 NaOH의 Tris 용액 150 ml에 0.130M과 0.013M의 NaCl, KCl, LiCl을 각각 첨가하여 제조하였다. 이 용액에 0.5 M 염산을 첨가하여서 pH를 13.5에서 3.5까지 변화시켰으며 각 변화하는 약 13단계의 pH에서의 전위값을 측정하여 방해 양이온에 대한 선택 계수를 계산하였다. 또 방해 음이온에 대한 선택 계수는 상기의 Tris 용액 150 ml에 0.130M과 0.013M의 NaCl, NaNO_3 , NaI, NaBr, NaSCN를 각각 첨가하였으며 역시 0.5M 염산을

첨가하면서 pH 10.5에서 pH 1.3까지 변화시켰으며 각 변화된 약 11단계의 각 pH에서의 전위값을 측정하여 선택 계수를 계산하였다.

2.8. 전극 표면에서의 redox coupling^{37,38)}

시료 용액은 Tris 완충용액을 이용하여 1mM의 Fe(II) 용액과 5mM의 Fe(III) 용액을 제조하였다. 100 ml의 1 mM Fe(II) 용액에 100 ml의 5mM Fe(III) 용액을 적가하면서 Fe(III) 양에 대한 변화 전위를 측정하였다. 전극들은 표면이 코팅되지 않은 백금 전극, poly(aniline)이 코팅된 백금 전극 그리고 그 위에 PVC 층이 입혀진 solid contact electrode의 세가지 종류였으며 동시에 측정되었다.

2.9. 임피던스의 비교 측정³⁹⁻⁴¹⁾

임피던스 측정 시에 기준 전극으로는 포화 칼로멜 전극(dongwoo co. ltd.)을 사용하였다. 지시 전극으로는 백금선(직경 1 mm, 길이 50 mm) 사용하였으며, 수축 튜브를 이용하여 감응부 10 mm를 제외한 나머지 부분을 110°C 건조 오븐에서 5분 동안 수축시켜 밀폐시켰다. 작업 전극은 제조된 solid contact electrode를 사용하였으며 기준 전극, 지시 전극, 작업 전극간의 거리는 정확히 15 mm를 유지하도록 하였다. 측정 용액은 pH 4.0과 pH 9.0의 Tris 완충용액에 각각 0.1 mM NaCl을 혼합하여 첨가하고 또 각각의 완충용액에 0.001 mM의 NaCl을 혼합하여 제조된 4가지 용액 내에서의 이 solid contact electrode의 임피던스 변화를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

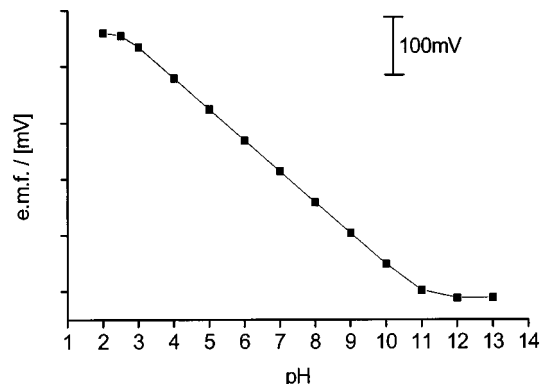
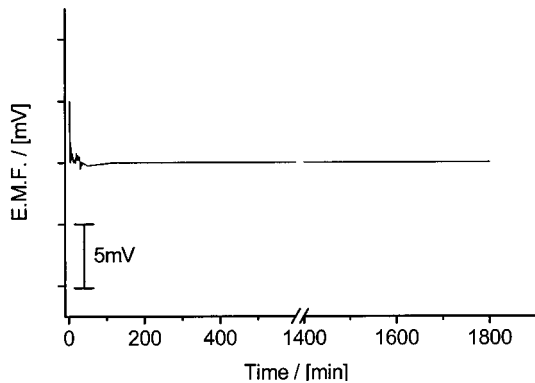


Fig. 1. pH response characteristics of solid contact electrodes based on TBA ionophore in Tris pH buffered solution.

Table 1. The potential response characteristics of solid contact electrode based on TBA in the Tris buffered pH solution with interference ion species at 20 ± 0.2 .

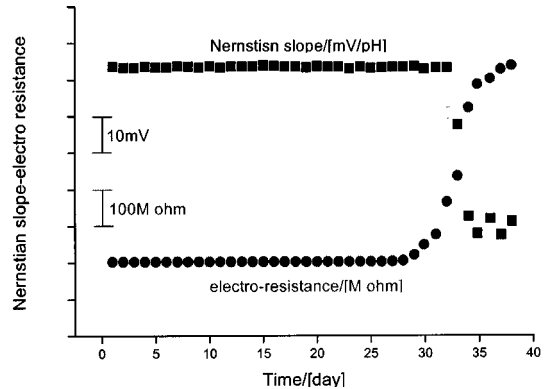
mole of interference ions	K_{HM}^{pot}			K_{HX}^{pot}				
	M=Na ⁺	M=K ⁺	M=Li ⁺	X=Cl ⁻	X=Br ⁻	X=NO ₃ ⁻	X=SCN ⁻	X=I ⁻
0.13 M	-10.01	-8.72	-10.62	-2.54	-2.60	-2.69	-3.97	-3.85
0.013 M	-10.49	-8.73	-11.14	-2.49	-2.53	-2.60	-3.67	-3.28

**Fig. 2.** The potential drift of solid contact electrode based on TBA ionophore in pH 7.47 Tris buffer solution.

Tribenzyl diamine ionophore가 포함되어진 poly(aniline) solid contact electrodes를 제조하였다. 이 전극들이 나타내는 pH에 대한 감응 특성들은 Fig. 1과 같다. 이 solid contact electrode가 나타내는 pH에 대한 감응 dynamic range는 $20 \pm 0.2^\circ\text{C}$ 에서 pH 2.48-pH 11.21이었으며 그 범위에서의 Nernstian slope는 55.1mV/pH이었다.

알칼리 금속 이온과 음이온에 대한 선택 계수를 Table 1에 나타내었다. 이 선택 계수들은 다른 benzylamine계나 benzyldiamine계의 ionophore가 나타내는 선택 계수들과 비교하여 볼 때,⁴²⁾ 음이온 중에 I⁻, SCN⁻에 대하여 다른 전극들에 비하여 특히 적은 방해도를 나타내고 있다. 양이온의 경우에는 K⁺에 대한 방해가 다른 알칼리 금속 이온보다 심하게 나타나는 것은 PVC막 층에 첨가된 친지방성 첨가제의 음이온 (TpCIPB⁻)이 K⁺이온과 난용성의 착물을 형성하기 때문으로 보고 있다.⁴³⁾

전극의 안정화 시간은 pH 7.47 Tris 완충 용액 내에서 측정하였다. 처음 용액에 전극이 접촉된 후 30분 동안에 전극은 빠르고 불규칙하게 감응 전위가 변화하였으며 그 후 30분 동안은 전극의 전위 변화는 1mV 이하로 안정화되어졌다. 그래서 이 실험에서는 실험 용액 내에 전극을 2시간 이상 유지시켜 안정화시킨 후 측정하였다.(Fig. 2) 전극의 재현성은 pH 6.5와 pH 8.5의

**Fig. 3.** Variation of Nernstian slope and electric resistance of solid contact electrodes based on TBA ionophore.

Tris pH 완충 용액에서 측정하였다. 각 pH에서 10분씩 안정화한 후 측정하였으며 각 용액에서 10번씩을 측정하여 표준 편차를 구하였다. 측정된 값들에서의 표준 편차는 pH 6.5의 Tris pH buffer solution에서 1.0 mV이고 pH 8.5의 Tris pH solution에서 0.5 mV이었다. 전극의 감응 속도는(t_{90}) 전극이 pH 7.47 Tris 완충 용액 내에 0.1M 염산 용액을 적가한 후 전위가 안정되는 시간을 측정하여 구하였으며 약 8초 이하에서 모두 감응이 완료되어 안정된 전위가 나타났다. 또 매일 pH가 측정된 전극을 약 60°C oven에서 건조시켰다가 약 pH 4, pH 7, pH10의 세 Tris 완충 용액에서 나타내는 전위를 간이로 측정하여 감응 slope를 찾았을 때, 6개월 이상 감응 slope의 변화가 나타나지 않았다. 하지만 증류수 내에 계속 유지되어진 전극의 경우에는, 30일까지는 안정한 감응 slope가 나타나지만 30일이 지나면 감응할 때마다 표준 전위가 변하고, 감응 slope가 떨어지기 시작해서 38일 이후에는 pH의 변화에 감응을 하지 않았다. 이것은 전기 저항의 결과와도 관계가 있어서 28일이 지날 때까지는 전극의 저항이 변하지를 않다가 30일 이후에 조금씩 전기 저항이 증가하여서 급격한 증가를 나타내고 있다.(Fig. 3) 하지만 38일 이상 시료 용액에 담구어져서 감응 slope이 15 mV/pH로

낮추어졌던 전극들도 60°C의 oven에서 24시간 이상 건조하여 다시 측정하게 되면 감응 slope가 45 mV/pH 이상으로 slope이 다시 회복되어졌다. 이러한 결과들로 볼 때, PVC층의 구성 물질들이 담구어진 시료에 녹아서 감응 특성이 없어지는 것이 아니라, PVC의 부풀음 현상에 의해 PVC와 Pt/poly(aniline)간의 접촉력이 감소하는 것으로 보인다. 또 이 전극이 나타내는 전기 저항은 $1.3 \pm 0.2 M\Omega$ 으로 pH 측정용 유리 전극보다 낮은 저항을 나타내고 있다.

방해 이온 측정에서도 예상되어진 결과이지만 인간의 혈액에 포함되어진 정도의 방해 이온에는 특별한 방해를 받지 않고 감응할 수 있을 것으로 보인다. 특히, 생리학적으로 밀접하게 관련되고 있는 pH 6.0에서 pH 8.5의 범위에서 이 전극은 Tris 완충 용액 하에서 측정된 기울기와 거의 정확히 일치하고 있다. Fig. 4에서 보여지는바와 같이 Tris 완충 용액, 전형적으로 인간 혈액에 포함되어진 것으로 알려진 24 mM의 bicarbonate ion이 첨가되어진 Tris 완충 용액, 인간의 혈액 등의 세가지 용액에서 pH 감응에 대한 전위의 변화 기울기가 비교되었다. 기울기는 세 용액에서 각각 55.1 mV/pH, 55.0 mV/pH, 54.9 mV/pH ($20 \pm 0.2^\circ C$)를 나타내고 있다. 24 mM의 bicarbonate ion의 존재 하에서의 Tris 완충용액의 결과와 혈액에서 측정된 결과에서 알 수 있듯이, 이 정도의 작은 농도의 농도로는 이 PVC 막을 가로질러 나타날 수 있는 CO_2 의 확산에 무관하게 일정한 값을 나타내는 것으로 보인다. human whole blood에서 전위가 7일 이상 측정된 후에, 이 전극을 이용하여 다시 Tris 완충 용액 하에서 수소 이온 감응에 대한 기울기와 감응 범위를 측정하였는데 그 결과는 변화가 없이 $20 \pm 0.2^\circ C$ 에서 55.1 mV/pH의 기울기와 pH 2.48에서 pH 11.21의 dynamic range를 나타내고 있다.

TBA가 수소 이온 운반체로 사용된 solid contact electrode를 HF용액의 농도 결정에 사용하였다. 0.0584M의 NaOH를 이용하여 제조된 약 0.04M의 HF용액 50 ml의 농도를 결정하였는데 표면의 부식이 없이 일정한 전위를 얻을 수가 있었다. 측정 결과 HF 용액의 농도는 0.0438M로서 세 번을 측정한 결과의 표준편차는 0.001이었다. HF 용액에서의 end-point 결정 후에, 이 전극을 이용하여 다시 Tris 완충 용액 하에서 수소 이온에 대한 감응 기울기와 감응 범위를 측정하였는데, 그 결과는 변화가 없이 $20 \pm 0.2^\circ C$ 에서 55.1 mV/pH의 감응 기울기와 pH 2.48에서 pH 11.21의 dynamic

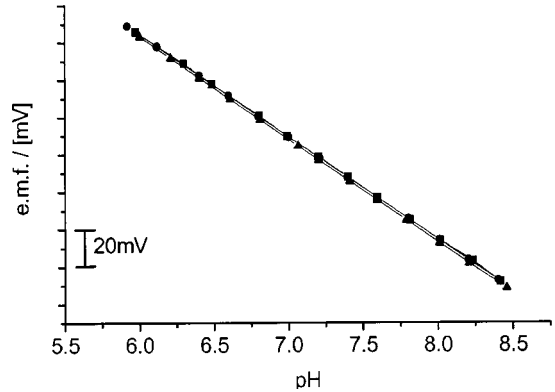


Fig. 4. pH responses for the solid contact electrode containing TBA ionophore in Tris-buffer solution, \blacksquare -; Tris buffer solution with 24 mM $NaHCO_3$, \bullet -; human whole blood, \blacktriangle - (at $20 \pm 0.2^\circ C$)

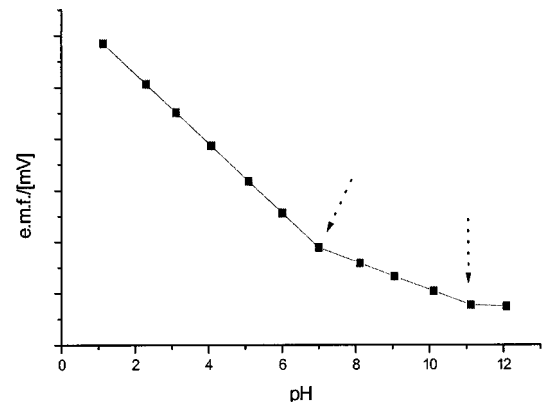


Fig. 5. pH response characteristics of poly(aniline) coated Pt electrode in Tris buffer solution.

range를 나타내고 있다.

Pt에 aniline과 HCl의 전해질 용액을 이용하여 제조한 Pt/poly(aniline) 코팅 전극의 pH 감응 특성에 대하여 Fig. 5에 나타내었다. 이 전해질 용액은 aniline과 HCl의 비율이 1:2의 용액으로 제조되었을 때, Fig. 1에 나타난 것과 같이, pH 1.1-7.0의 범위에서 67.2 mV/pH의 super Nernstian 기울기를 나타내고 있고 pH 7.0-11.1의 범위에서 27.2 mV/pH의 Nernstian 기울기를 나타내고 있다. 이 Pt/poly(aniline) 전극의 경우에 전해질 용액의 농도를 조절하여 주면 pH에 대한 감응성의 차이를 나타내게 된다. pH에 대한 감응 직선은 거의 대부분의 경우에 두 직선 혹은 세 직선의 연결형으로 나타나고 이것은 전해질 용액의 농도가 높아질수록 산 영역에서의 기울기가 증가하지만 그 감응에 대한 범위가 좁아지고 농도가 낮아질수록 산 영역에서는 물론 약

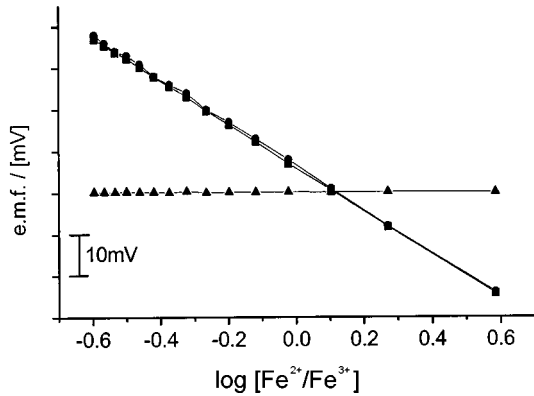


Fig. 6. Effect of concentration ratio, Fe(II)/Fe(III) on electrode potential measured vs saturated calomel electrode; bare Pt electrode, -■-; poly(Aniline)/Pt electrode, -●-; solid contact electrode based on TBA, -▲-

한 알칼리 영역에까지 넓은 직선의 기울기를 나타내는 범위가 넓어지지만 감응 기울기가 줄어들었다.

Fig. 6에 Tris 완충 용액 하에서 Fe(II)/Fe(III)의 농도 변화에 따른 redox coupling에 대한 전위 변화에 대하여 비교하였다. Pt만으로 이루어진 전극과 Pt에 poly(aniline)이 입혀진 전극과 Pt/poly(aniline)/PVC의 solid contact electrode의 세가지를 비교하였는데 bared Pt 전극과 Pt/poly(aniline)전극은 Fe(III)의 증가에 따라서 전극 전위가 변하여서 24.0 mV/decade에서 28.5 mV/decade까지의 기울기를 나타내고 있다. 이 두 전극의 경우에 나타나는 전위의 변화는 전극 표면에서 전자의 전도에 의한 일어나는 감응의 결과로 판단된다. 하지만 Pt/poly(aniline)에 PVC가 코팅된 solid contact electrode들의 경우에는 Fe(II)/Fe(III)의 농도 변화에 따라서 전위의 변화가 나타나지 않았다. 이것은 시료 용액에서부터 poly(aniline)으로 PVC층을 통과하는 전자 전도는 일어나지 않는 결과로 생각되어지며 또, 이 PVC층이 산화와 환원 과정이 민감한 bared Pt 전극층의 표면이나 Pt/poly(aniline) 전극의 표면층을 보호하는 역할을 하고 있다.

Fig. 7에 각각 다른 수소 이온 농도 혹은 다른 이온들이 혼입된 용액 하에서 이 solid contact electrode가 나타내는 impedance를 나타내었다. 측정되어진 전체 저항과 각각의 주파수에서 나타나는 impedance의 plots는 Fig.들에서도 알 수 있듯이 pH의 값의 변화에 따라서 변화하게 되지만, 첨가된 NaCl의 농도 변화에 따라서는 무시할 만한 변화가 일어나지 않는 것을 알 수 있다.

이 결과로 인하여 본 solid contact electrode들의

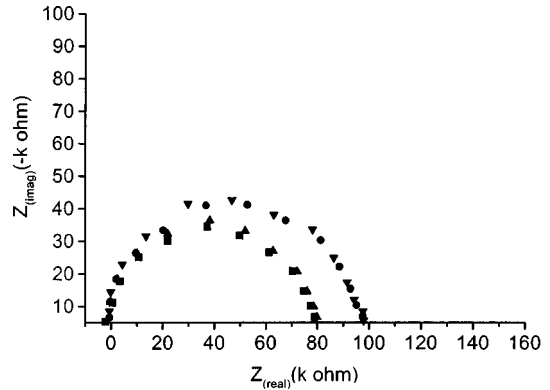


Fig. 7. Impedance plots of the solid contact electrode based on TBA ionophore bathed in hydrochloric acid/Tris buffer-NaCl solutions. pH 4 solution containing 10^{-4} M Na⁺ ion, -■-; pH 9 solution containing 10^{-4} M Na⁺ ion, -●-; pH 4 solution containing 10^{-6} M Na⁺ ion, -▲-; pH 9 solution containing 10^{-6} M Na⁺ ion, -▼-

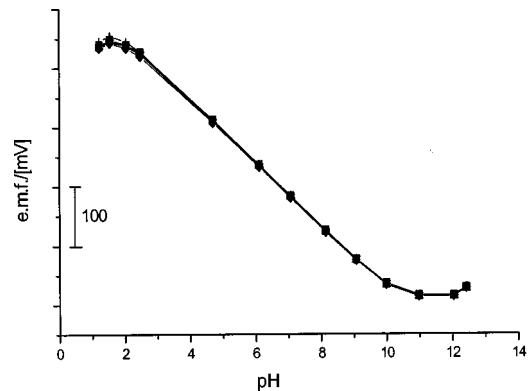


Fig. 8. The pH response of the solid contact electrodes based on TBA ionophore with poly(aniline) doped with different cation; -■-, HCl=0.06M; HCl:NaCl=3.0:1.0; HCl:NaCl=1.0:1.0; HCl:LiCl=3.0:1.0; HCl:LiCl=1.0:1.0; -●-, HCl:CaCl₂=3.0:1.0; -▲-, HCl:CaCl₂=1.0:1.0

PVC의 층에 사용되어진 수소 이온 운반체인 3차 아민의 질소와 수소 이온들 사이에 상호 작용과 관계되는 것으로 보이며 다른 이온들(Na⁺)과의 PVC의 구성체들과 착물 형성과 같은 상호 연관되는 관계들이 일어나지 않는 것으로 보인다.

이와같이 안정화 시간 및 redox coupling 등의 실험 결과들과 종합하여 볼 때, 전자의 이동이 아니라 수소 이온이 운반체와 착물을 형성하여 PVC의 막의 내외부를 가로질러 이동되어지는 것으로 보인다.

poly(aniline)의 제조시, 전해질을 HCl만으로 제조한 경우와 HCl에 대하여 LiCl, NaCl, CaCl₂의 농도를 각

각 3:1, 1:1 조정한 전해질을 이용하여 제조한 poly(aniline)을 제조하였다. 그 표면에 PVC cocktail solution을 이용하여 solid contact electrode 제조한 후 Tris 완충 용액 내에서의 감응 전위를 비교하였다.(Fig. 8)

도전층에 도핑되는 양이온의 종류와 비율을 조정하면서 제조된 poly(aniline)을 이용한 solid contact electrode 사이에는 감응 기울기와 감응 범위 등에서 괄목할 만한 차이를 보이지 않고 있다. 또 감응 시간 역시 양이온이 교환된 전극 간의 감응 시간의 변화는 없는 것으로 보인다.

Fig. 9에 전해질을 HCl에서 HClO₄, HNO₃, H₂SO₄로 변화시켜서 poly(aniline)을 제조하였을 때의 solid contact electrode의 Tris 완충 용액 내에서의 감응 전위를 비교하였다. 비교된 결과들을 보면 여러 가지의 산들을 전해질 용액으로 제작된 solid contact electrode의 경우 감응 기울기와 감응 범위를 비교하여 볼 때, HCl을 전해질로 사용한 전극의 경우가 가장 좋은 기울기와 감응 범위를 나타내고 있지만 눈에 띄는 큰 차이를 보이지는 않았다. 하지만 pH 7.47의 Tris 완충 용액에 0.1M HCl의 산 용액 5 ml를 첨가하여 pH 5.98로 바뀔 때의 solid contact electrode의 poly(aniline)층에 포함되어진 전해질의 음이온의 차이에 따른 감응 속도의 차이를 Fig. 10과 Table 2에 나타내었다.

위의 결과로 세가지 결과로 볼 때, 음이온이나 양이온이 교환되어서 만들어진 전극의 감응 기울기나 감응 범위에는 차이를 보이지 않았지만 음이온이 교환되어진 전극에서는 양이온이 교환되어진 전극과는 다르게 감응 속도의 차이가 나타나는 것이 보여진다. 이것은 Table 2에 나타난 최대 감응 속도를 비교하여 볼 때, 감응 속도의 순은 고체 내에서의 음이온의 유동성에 따른 서열의 순으로 나타나지는 것으로 보인다.¹¹³⁾ 이것은 poly(aniline)층과 PVC층간의 음이온 교환의 결과로 사료되며, 음이온이 교환되어지는 속도의 결과가 감응 속도로 생각되어진다. 만약에 PVC/poly(aniline) 계면에서 수소 이온의 이동이 있다면 상술한 CWE(aniline:HCl=1:2 전해질 사용)의 결과에서 볼 수 있듯이 감응 기울기가 pH 7에서 변하게 되지만 이 전극의 경우 pH 7에서 변화가 없는 것으로 보아 수소 이온의 이동

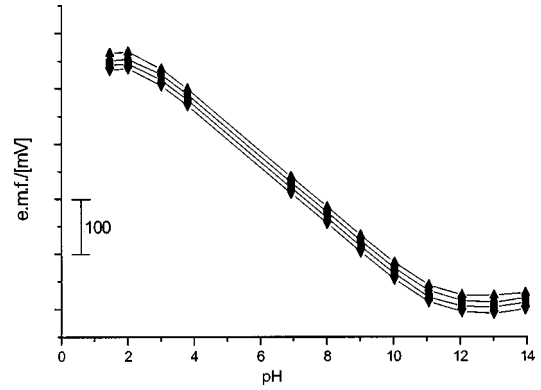


Fig. 9. The pH response of the solid contact electrode based on TBA ionophore with poly(aniline) doped with different anion. -■-, H₂SO₄; -●-, HNO₃; -▲-, HClO₄; -▼-, HCl

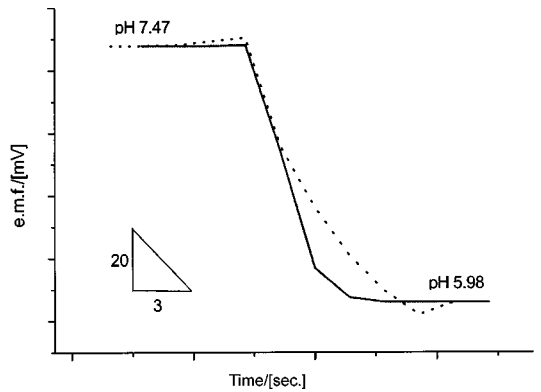


Fig. 10. Response time of solid contact electrodes based on TBA ionophore when 0.1M HCl solution injection into pH 7.47 Tris buffer solution. —, HCl; ---, HClO₄

은 아닌 것으로 보인다. 또, 만약에 PVC/poly(aniline) 계면에서 음이온이 아닌 전자 교환이 일어나 감응 전위가 나타난다면, 전해질의 농도나 전해질의 종류에 따라서 감응 시간의 큰 차이를 나타내지 않을 것으로 보인다.

지금까지의 결과를 종합하여 볼 때, solid contact electrode의 수소 이온에 대한 감응은 Fig. 11에 보여지는 것처럼, ①의 pH 시료 용액 중에 H⁺ 이온이 membrane의 외부 계면 ②에서 ionophore의 nitrogen 전자

Table 2. Response time of solid contact electrodes with poly(aniline) doped different electrolyte when 0.1 M HCl solution injection into Tris buffer solution.

electrolyte	H ₂ SO ₄	HCl	HNO ₃	HClO ₄
TBA	≤6.4 ± 1.1sec.	≤7.4 ± 0.9sec.	≤8.7 ± 0.6sec.	≤9.2 ± 1.1sec.

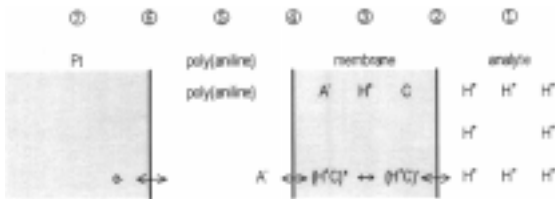


Fig. 11. Hydrogen ion response mechanism in poly (aniline) solid contact electrodes based on TBA ionophore.

쌍에서 착물을 형성한다. 다음에 membrane 계면 ②에서 수소 이온 착물이 membrane ③을 가로질러 membrane 내부 ④까지 이동한다. 이동된 착물은 ④의 계면에서 carrier C와 H^+ 이온 분리되고 ⑤에서 ④의 계면을 통하여 음이온 교환된다. ⑤에서 전자 이동이 이동되고 ⑥에서도 역시 전자 이동되어 ⑦ 금속 내부로 전자 이동되어지는 감응 mechanism을 가지게 되는 것으로 사료된다

참고문헌

- 1) D. Erne, D. Ammann and W. Simon, *Chimica*, **1979**, 33, 88.
- 2) P. schulthess, Y. Shijo, H. V. Pham, E. Pretsch, D. Ammann and W. Simon, *Anal. Chim. Acta*, **1981**, 131, 111.
- 3) D. Erne, K. V. Schenker, D. Ammann, E. Pretsch and W. Simon, *Chimica*, **1981**, 35, 178.
- 4) P. Anker, D. Ammann and W. Simon, *Mickrochim. Acta*, **1983**, I, 237.
- 5) U. Oesch, Z. Brzozka, A. Xu, B. Rusterholz, G. Suter, H.V. Pham, D.H. Welti, D. Ammann, E. Pretsch and W. Simon, *Anal. Chem.*, **1986**, 58, 2285.
- 6) U. Oesch, Z. Brzozka, A. Xu and W. Simon, *Med. Biol. Eng. Comput.*, **1987**, 25, 414.
- 7) P. Chao, D. Ammann, U. Oesch, W. Simon and F. Lang, *Pflugers Arch.*, **1988**, 411, 216.
- 8) H. L. Wu and R. Q. YU, *Talanta*, **1987**, 34, 577.
- 9) S. M. Cobbe and P. A. Poole-Wilson, *J. Physiol.*, **1979**, 289, 3.
- 10) S. C. Ma, N. A. Chaniotakis and M. E. Meyerhoff, *Anal. Chem.*, **1988**, 60, 2293.
- 11) V. V. Cosofret, E. Linder, R. P. Buck, R. P. Kusy and J. Q. Whitley, *J. Electroanal. Chem.*, **1993**, 345, 169.
- 12) V. V. Cosofret, T. M. Nahir, E. Linder and R.P. Buck, *J. Electroanal. Chem.*, **1992**, 327, 137.
- 13) E. Linder, V.V. Cosofret and R.P. Buck, *Talanta*, **1993**, 40, 957.
- 14) J. Chojnacki and J.F. Biernat, *J. Electroanal. Chem.*, **1990**, 277, 159.
- 15) R.W. Cattrall, D.M. Drew and I.C. Hamilton, *Anal. Chim. Acta*, **1975**, 76, 269.
- 16) R.W. Cattrall and D.M. Drew, *Anal. Chim. Acta*, **1975**, 77, 9.
- 17) A. Hulannicki and R. Lewandowski, M. MAj, *Anal. Chem.*, **1982**, 54, 1224.
- 18) A. Tamura, K. Kimura and T. Shono, *Anal. Chem.*, **1982**, 54, 1224.
- 19) M. Trojanowics, Z. Augustowska, W. Matuszewski, G. Moraczewska and A. Hulannicki, *Talanta*, **1982**, 29, 113.
- 20) H. James, G. Carmack and H. Freiser, *Anal. Chem.*, **1972**, 44, 856.
- 21) R.Y. Xie and D. D. Christian, *Anal. Chem.*, **1980**, 58, 1806.
- 22) S. Alegret and A. Florido, *Analyst*, **1991**, 116, 473.
- 23) R.P. Buck, *Ion Selective Electrodes in Analytical Chemistry*; Freisher, H., Ed.; Plenum: New York, **1980**, 1, 58.
- 24) R. Saraswathi, S. Kuwabata and H. Yoneyama, *J. Electroanal. Chem.*, **1992**, 335, 223.
- 25) N. Oyama, T. Ohsaka, F. Yoshimura, M. Mizunuma, S. Yamaguchi, N. Ushizawa and T. Shimimura, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **1988**, 25, 1463.
- 26) P.C. Hauser, D. W. L. Chiang and G. A. Wright, *Anal. Chim. Acta*, **1995**, 302, 204.
- 27) A. Michulska, A. Hulanicki and A. Lewenstam, *Analyst*, **1994**, 119, 2417.
- 28) V. V. Cosofret, E. Lindner and R. P. Buck, *J. Electroanal. chem.*, **1993**, 345, 169.
- 29) P. Z. hao and W. J. Cai, *Analytica Chimica Acta*, **1999**, 395, 285.
- 30) J. S. Kim, A. Ohki, R. Ueki, T. Ishizuka, T. Shimotashiro and S. Maeda, *Talanta*, **1999**, 48, 705.
- 31) A. Michalska, A. Hulanicki and A. Lewenstam, *Microchemical journal*, **1997**, 57, 59.
- 32) E. Lindner, V. V. Cosofret, R. P. Kusy and R. P. Buck, *Talanta*, **1993**, (40)7, 957.
- 33) D. H. Cho, K. C. Chung and M. Y. Park, *Talanta*, **1998**, 47, 815.
- 34) D. S. Sakong, J. M. kim and G. S. Cha, *J. Korean Chemical Society*, **1997**, 41(12), 653.
- 35) R. C. Faria and L. O. S. Bulhoes, *Anal. chim. Acta*, **1998**, 377, 21.
- 36) R. Yuan, Y. Q. Chai, G. L. Shen and R. Q. Yu, *Talanta*, **1993**, 40(8) 1255.
- 37) A. Cadogan, Z. Gao, A. Lewenstam and A. Ivaska, *Anal. chem.*, **1992**, 64, 2496.
- 38) R. Yuan, Y. Q. Chai, G. L. Shen and R. Q. Yu, *Talanta*,

- 1993**, 40(8), 1255.
- 39) M. Ying, R. Yuan, X. M. Zhang, Y. Q. Song, Z. Q. Li, G. L. Shen and R. Q. Yu, *Analyst*, October, **1997**, 122, 1143.
- 40) A. Cadogan, Z. Gao, A. Lewenstam and A. Ivaska, *Anal. chem.*, **1992**, 64, 2496.
- 41) R. Yuan, Y. Q. Chai, G. L. Shen and R. Q. Yu, *Talanta*, **1993**, 40(8), 1255.
- 42) W. S. Han, M. Y. Park, K. C. Chung, D. H. Cho and T. K. Hong, *Anal. Sci.*, **2000**, 16, 1145.
- 43) A. Rouhollahi, M. R. Ganjali and M. Shamsipur, *Talanta*, **1998**, 46, 1341.