

## 1,4,7,10-Tetrathiacyclododecane Ionophore를 이용한 카드뮴 이온 선택성 Poly(aniline) 고체 접촉 전극

한원식 · 이영훈\* · 홍태기\*<sup>†</sup>

한서대학교 문화재보존과학연구소, \*한서대학교 화학과

## Poly(aniline) Solid Contact Cadmium Ion Selective Electrode Based on 1,4,7,10-Tetrathiacyclododecane Ionophore

Won-Sik Han, Young-Hoon Lee\*, and Tae-Kee Hong\*<sup>†</sup>

*The Research Center of Conservation Science for Cultural Heritage, Hanseo University, Coongnam, Korea*

*\*Dept. of Chemistry, Hanseo University, Coongnam, Korea*

*Received October 30, 2009/Accepted December 15, 2009*

A new polyvinylchloride membrane sensor for Cd<sup>2+</sup> ions based on 1,4,7,10-tetrathiacyclododecane as an ionophore was prepared. The sensor exhibits a Nernstian response for Cd<sup>2+</sup> ions over a wide concentration range (to ~10<sup>-5.75</sup> M) with a slope of 25.6 mV decade. It has a fast response time of 9 s and a stabilization time of 30 s. The electrode can be used in the pH range from 6.7 to 11.0. The proposed sensor shows fairly good discrimination ability towards Cd<sup>2+</sup> ion in comparison with some alkali, alkaline earth, transition and heavy metal ions. It was successfully applied for the direct determination of Cd<sup>2+</sup> in solution or artificial serum solution and, as an indicator electrode, in potentiometric titration of cadmium ions.

**Key words:** Cadmium, ISE, SCE, 1,4,7,10-tetrathiacyclododecane, selectivity.

### 1. 서 론

환경에 대한 문제와 그에 대한 분석에 대한 관심이 증가하면서부터, 수용액 중의 중금속 이온의 선택적인 검출에 대한 관심이 증가되고 있다. 특히, 카드뮴 이온은 매우 유해한 금속으로 인체에 노출될 경우, 가벼운 고혈압의 증후에서 부터 시작하여, 신장 기능 문제, 적혈구의 파괴, 메스꺼움, 구토, 설사, 근육 이완, 경련, 충추 지각 장애, 간장 파괴, 골격 이상에까지 문제를 일으키게 되며, 오염된 당 세대뿐만이 아니라 후세에까지 영향을 미치게 된다.<sup>1)</sup> 미국 환경청(US EPA)은 성인 남자를 기준으로 한 음용수의 최대 허용 한계치로 10 µg/L 이하로 규정하고 있으며, 그 한계치를 더욱 낮추고자 하고 있다.<sup>2)</sup> 하지만 금속 합금의 소성 과정에서 소성점을 낮추기 위해서 사용되는 카드뮴은 그 사

용량이 증가하고 있고, 석탄이 관련된 산업, 제련업, 페인트 산업 공장 폐수에 카드뮴이 다량 포함되어 있어서, 이에 따른 오염 문제가 크게 대두되고 있다. 특히, 근래에 들어서면서 음식으로부터 흡수되는 카드뮴의 양이 증가하고 있는데, 그에 따른 체내 축적량 또한 증가되고 있는 실정이다. 예를 들어 동물의 근육질이나 간, 버섯류, 갑각류, 코코아 파우더, 말린 해초들을 통한 인체 내로 흡수되는 카드뮴의 양은, 산업의 폐수량의 증가와 함께 증가되고 있고 있어 일반적인 정확하고 신속한 카드뮴 농도 분석이 상당히 필요한 상태에 있다.

이 카드뮴 이온의 일반적인 분석 방법으로는 atomic absorption spectrometry(AAS), electrothermal atomic absorption spectrometry(ETAAS), inductively coupled plasma mass spectrometry(ICP-MS)과 atomic fluorescence spectrometry(AFS)들이 있으며, 이들의 정확

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

E-mail: tkhong1@hanseo.ac.kr

성과 재현성도 역시 매우 우수하여서, 이에 대한 신뢰도 역시 인정되고 있는 상태이다.<sup>3-10)</sup> 하지만 이들의 방법들은 모두 고가의 기기가 필요하며, 과정이 매우 복잡하고, 분석에 앞서서 상당한 시간이 요구되는 전처리 과정이 필요하다는 단점이 있다. 이에 반해서, 카드뮴 이온의 농도 결정을 potentiometry를 이용하는 경우에는 신속성, 정확성, 재현성의 문제를 해결할 수 있기 때문에, 이에 대한 수요가 증가하고 있는 실정이다. 이와 같이 금속 이온에 대한 선택성 전극(Ion Selective Electrode/ISE)에 대한 연구는 과거 십여 년 동안 큰 발전을 이루어왔다. 특히 이를 위한 다양한 ionophore에 대한 연구가 진행되었는데, 알칼리 금속과 알칼리 토류 금속들에 대하여는 친지방성 crown ether를 적용함으로써 급속히 발전하였다. 하지만 crown ether 중 thiocrown의 경우에는 내부 황의 영향으로 인하여  $Ag^+$  이온의 방해라든가, 비슷한 성질의 중금속의 방해가 심한 관계로 그리 많은 연구가 진행되지 못하였고, 발표된 논문들 역시도 선택성에서는 좋은 결과를 가지지 못하였다는 것이 대부분이었다. 당연히, thiocrown을 이용한 카드뮴 이온에 대한 연구 역시도 선택성의 문제로 큰 진전이 되지 못한 것이 사실이었으며, 이런 이론적인 한계뿐만이 아니라 전극의 형태나 ionophore의 형태들의 문제로 보이는 문제들이 대두되었는데 그 결과들은 선택성 부족 외에도, 안정성이 없으며 감응 범위가 매우 좁고, 안정한 pH 범위가 매우 좁은 내용으로 나타나고 있다.<sup>11)</sup>

이런 문제들을 보완하기 위하여 본 논문은 그간에 다른 이온들의 센서로 사용하면서도 선택성이 높았던 thiocrown ionophore들을 이용하여, 카드뮴에 대한 감응성을 높이고 선택성을 증진시키며 안정성이 있는 전극에 대하여 연구하고자 하였다. 특히 1,4,7,10-tetrathiacyclododecane(TTCdD)는 매우 훌륭한 중성 운반체로 알려져 있어 이를 이용하고자 하였으며, 이를 poly(aniline) 고체 접촉 전극으로 제조함으로써 안정성을 높이고 내부의 유전율을 다르게 조정함으로써 카드뮴 이온에 대한 선택성을 증진시킨 전극을 개발하고 이를 적용하고자 하였다. 이 전극들이 나타내는 감응 특성을 연구하였으며,  $Ag^+$  이온에 대한 방해와 비슷한 전이 금속들의 방해를 극소화시키는 조성을 찾고자 하였고, 이 조성 내에서 pH 안정 범위를 증진시키고 감응 시간과 안정화 시간을 극소화시키는 목표를 가지고 이를 연구하고자 하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 시약 및 기기

1,4,7,10-tetrathiacyclododecane(TTCdD), 2-nitro-Phenyl-octylether(2-NPOE), dibutylphthalate(DBP), dioctylphthalate(DOP), bis 2-ethylhexylsebacate(DOS)는 aldrich사의 시약을 사용하였고 tris ethylhexyl-phosphate(TEHP)는 Fluka사의 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 측정에는 GPH-411-100 system(Gawin int. Inc)과 Ion analyzer(model 355, Mettler-Toledo Ltd. England)를 사용하여 측정하였다.

### 2.2. 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.

### 2.3. PVC 혼합 용액 및 고체 접촉 전극의 제조

PVC를 지지체로 사용하여 지지체, 가소제, TTCdD, KTpCIPB를 THF에 용해시켜 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  $2.5 \pm 0.1$  mm가 되도록 조절하였다.

### 2.4. 표준 용액 제조 및 전위 측정

시료 용액은  $1 \times 10^{-1}$  M  $Cd(NO_3)_2$ 를 pH 7.0 Tris 완충 용액을 모용액으로 이용하여  $5 \times 10^{-2}$  M~ $10^{-7}$  M까지 묽혀서 14단계로 제조하였다. 방해 양이온 시료들은  $10^{-4}$  M  $Cd^{2+}$  이온 용액을 모용액으로 이용하여

10<sup>-2</sup> M 용액으로 제조하였다. 이 때 시료 용액에 사용된 시약들은 음이온을 모두 nitrate로 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.

**2.5. 안정화시간 및 감응시간, 재현성 측정**

안정화시간은 1 × 10<sup>-3</sup> M Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>에서 측정하였다. 전극을 침적하면서부터 측정을 시작하였으며 매 1초마다 변화하는 전위를 측정하였으며 전위의 변화가 0.1 mV로 5초 이상 유지되면 안정화 시간을 간주하였다. 감응시간은 안정화가 측정된 바로 후에 1 × 10<sup>-2</sup> M Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 표준용액을 5~10 mL 순간적으로 적가하여 다시 전위의 변화가 0.1 mV로 5초 이상 유지되면 이 전극이 나타내는 감응 시간으로 간주하였다. 재현성은 1 × 10<sup>-4</sup> M Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>과 1 × 10<sup>-2</sup> M Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>에서 번갈아가며 10번씩 감응 전위를 측정하여 이의 평균과 표준편차를 이용하여 구하였다.

**2.6. EDTA 적정 및 인공 혈청 실험.**

EDTA 적정은 30 mL의 0.01 M Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>가 포함된 pH 7.0 Tris 완충용액을 0.01 M EDTA용액을 적가하며 측정하였다. 인공 혈청은 8 mM NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, 1.5 mM Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, 2.0 mM CaCl<sub>2</sub>, 0.8 mM MgCl<sub>2</sub>, 4.5 mM KCl, 0.05 mM NH<sub>4</sub>Cl, 4.7 mM glucose, 2.5 mM Urea의 혼합 용액을 모용액으로 하여 Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>를 1 × 10<sup>-1</sup> M에서부터 1 × 10<sup>-7</sup> M까지 14단계로 제조하여 이용하였다.

**3. 결과 및 고찰**

TTCdD ionophore를 이용한 poly(aniline) solid contact electrode가 나타내는 Cd<sup>2+</sup> 이온 용액에서의 감응 특성을 Fig. 1에 나타내었다. 이 전극은 ~10<sup>-5.75</sup> M의 최고 Dynamic range와 25.6 mV/decade의 감응 기울기를 나타내고 있다. 여러 가지의 가소제 중에서 NPOE 가소제를 사용하였을 때 가장 넓은 감응 범위와 감응 기울기를 나타내고 있었으며 이 전극의 조성은 TTCdD Ionophore : NPOE : PVC : KTpCIPB = 0.0097 : 0.0836 : 0.2052 : 0.0015이었다.

Fig. 2에 안정화 시간의 결과와 감응 시간의 결과를 나타내었다. 이 전극의 경우, 10<sup>-3</sup> M 용액에 처음 침적

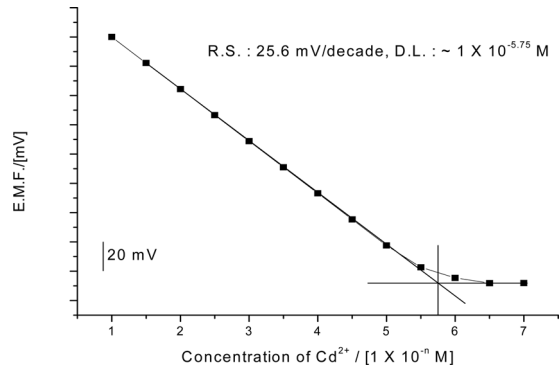


Fig. 1. The response characteristics of poly(aniline) SCEs based on TTCdD ionophore.

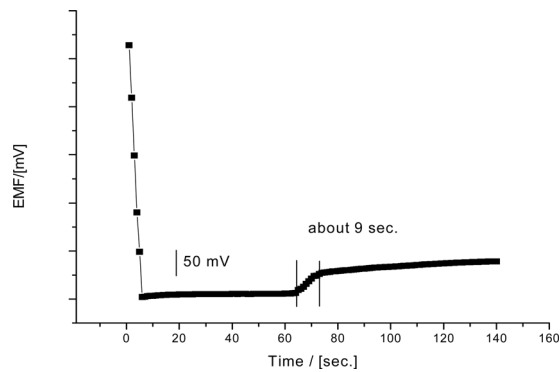


Fig. 2. The stabilization time and response time of SCEs based on TTCdD ionophore

되어 안정화되는데 걸리는 시간은 약 30초로 처음 10초간은 매우 불안정하게 급히 감소하였으며 10초 이후에는 서서히 전위가 증가하여 약 25초 이후에는 증가율이 0.1 mV 이하로 5초 이상 지속되어 이를 안정화 시간으로 결정하였었다. 이 용액에 10<sup>-2</sup> M 5 mL의 Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>가 첨가된 후 다시 감응 전위가 안정화되는 감응 시간은 9초 이내였으며, 이후의 전위 역시 변화 없이 안정되어졌다. 이 전극들의 재현성은 각각 10<sup>-2</sup> M에서 ± 1.7 mV, 10<sup>-3</sup> M에서 ± 1.8 mV를 나타내고 있어, 농도 변화에 따른 감응 전위의 재현성은 비교적 안정하게 나타나고 있는 것으로 보인다.

Fig. 3에 이 전극이 나타내는 pH 변화에 따른 안정성에 대하여 나타내었다. 이 전극은 pH 6.7~pH 11.0의 범위에서 pH의 영향과 무관하게 일정한 전위값을 나타내고 있어서 이 범위 내에서의 측정이 가능할 것으로 보이며, 그간의 thiocrown계의 ionophore가 나타내는 좁은 pH 범위의 문제는 해결되어진 것으로 보인다.

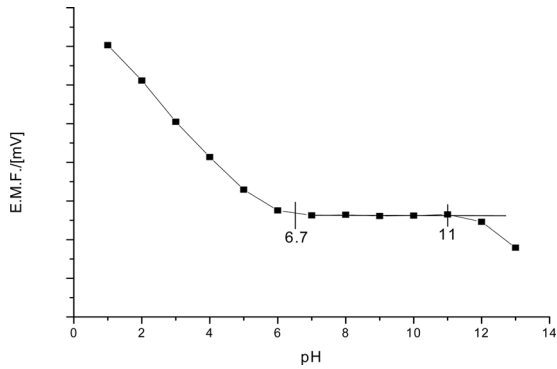


Fig. 3. The pH stabilization range of SCE based on TTCdD ionophore.

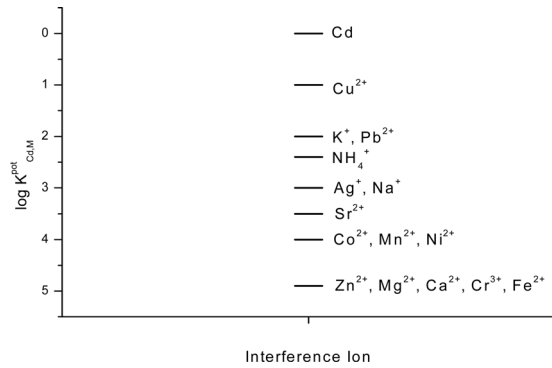


Fig. 4. Interference effect in various cation solution.

Fig. 4에 이 전극이 나타내는 방해 이온 효과에 대하여 나타내었다. 이 전극은  $Cu^{2+}$ 와  $Pb^{2+}$ 외에의 다른 2개의 양이온들에는 거의 방해를 받지 않고 있다. 1개의 양이온들도 포타슘 이온과 암모니아 이온을 제외하고는 방해를 하지 않는 것으로 나타났으며, 특히, 그간에 thiocrown 계의 ionophore의 문제점이던  $Ag^+$  이온의 문제는 이 전극에서는 나타나지 않고 있다. 이 전극의  $Ag^+$  이온에 대한 방해는  $Na^+$  이온에 대한 방해와 같이, 거의 방해를 하지 않고 있으며,  $Cd^{2+}$  이온들에 비하여 1000 배 정도 존재할 경우에만, 같은 전위를 나타낼 정도로 매우 적은 정도를 나타내고 있어, 이 전극이  $Ag^+$  이온에 대하여 매우 안정된 것이 큰 장점인 것으로 보인다. 또 2 개의 Co, Mn, Ni, Zn, Mg, Ca, Fe 이온과 3개의 Cr은 거의 방해를 하지 못하는 것으로 보여 같은 전이 금속으로 인한 방해가 거의 없는 결과를 나타내는 점도 역시 이 전극이 나타내는 매우 큰 장점으로 보여 이의 실적용에 큰 문제가 발생치 않을 것으로 보인다. 이를 토대로 하여 인공적으로 제작한 serum에서의 감응 특성을 Fig. 5에 나타내었으며,

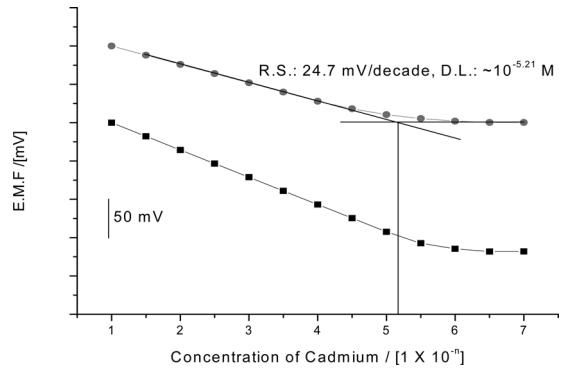


Fig. 5. The response characteristics of Udenafil SCE in artificial serum:  $\bullet$ -, in Tris buffer solution:  $\blacksquare$ -.

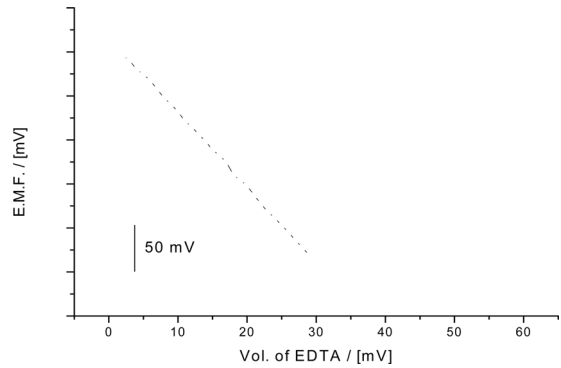


Fig. 6. The plot of potentiometric titration between 30 mL of  $1.0 \times 10^{-1}$  M EDTA solution and 30 mL  $Cd(NO_3)_2$  solution.

EDTA 적정 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 이 전극은 인공 serum에서 24.7 mV/decade의 감응 기울기와  $\sim 10^{5.21}$  M의 감응 범위를 보이고 있다. 이는 방해 이온 효과에서 나타난 것과 같은 결과로 다른 양이온들의 방해가 없는 결과와도 잘 일치하는 것으로 보이며 음이온들의 방해 역시도 매우 적은 결과로 보여 이 전극을 이용한 혈청의 직접적인 적용 실험이 가능할 것으로 보인다. 30 mL의 Cd 용액을 이용하여 EDTA 적정한 결과는 매우 안정되고 재현성이 있는 결과를 나타내었으며 이 전극을 이용하여 결정된 Cd의 농도는  $1.03 (\pm 0.014) \times 10^{-2}$  M이었다.

#### 4. 결 론

TTCdD ionophore를 이용한 poly(aniline) solid contact electrode가 나타내는  $Cd^{2+}$  이온 용액 내에서의 감응 특성을 연구하였다. TTCdD Ionophore : NPOE : PVC : KTpCIPB = 0.0097 : 0.0836 : 0.2052 : 0.0015의

조성을 갖고 있을 때, 최대의 감응 기울기인 25.6 mV/decade를 나타내고 최고 Dynamic range는  $\sim 10^{-5.75}$  M로 나타내고 있었다. 전극이 안정화되는데 걸리는 시간은 약 30 초였으며, 안정화 후, 농도 변화에 따른 감응 시간은 9 초 이내였다. 이 전극들은 각각  $10^{-2}$  M에서  $\pm 1.7$  mV,  $10^{-3}$  M에서  $\pm 1.8$  mV의 재현성을 나타내고 있었으며, pH 6.7~pH 11.0의 넓은 범위에서 pH의 영향과 무관하게 넓은 범위에서 일정한 전위값을 나타내고 있었다. 이 전극은  $\text{Cu}^{2+}$ 와  $\text{Pb}^{2+}$  외의 다른 양이온들에서는 거의 방해받지 않고 있었으며, 인공 serum이나 EDTA 적정실험의 결과로도 매우 안정하고 선택성이 있는 결과를 나타내어 실 적용에서도 매우 재현성 있는 결과로 나타날 것으로 보인다.

### 감사의 글

본 연구는 2009년도 한서대학교 교내 학술연구비 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

### 참고문헌

1. www.epa.gov/safewater/dwh/t-ioc/cadmium.html.
2. Environmental protection Agency, EPA, US Federal Resister, 440(c) 5-80-019, 1980
3. Y. Li, Y. Jiang, X.P. Yan, W.J. Peng, Y.Y. Wu, Anal. Chem. 74 (2002) 1075-1080.
4. Q. Ye, Y. Li, Y. Jiang, X. Yan, J. Agric. Food Chem. 51 (2003) 2111-2114.
5. M. Yaman, Anal. Biochem. 339 (2005) 1-8.
6. Z.R. Xu, H.Y. Pan, S.K. Xu, Z.L. Fang, Spectrochim. Acta B 55 (2000) 213-219.
7. D.L. Tsalev, L. Lampugnani, R. Georgieva, K.K. Chakarova, I.I. Petrov, Talanta 58 (2002) 331-340.
8. S.P. Dolan, D.A. Nortrup, P.M. Bolger, S.G. Caper, J. Agric. Food Chem. 51 (2003) 1307-1312.
9. L.F. Dias, G.R. Miranda, T.D. Saint Pierre, S.M. Maia, V.L.A. Frescura, A.J. Curtius, Spectrochim. Acta B 60 (2005) 117-124.
10. Y.K. Lu, H.W. Sun, C.G. Yuan, X.P. Yan, Anal. Chem. 74 (2002) 1525-1529.
11. Mohammad Mazloum, Mohammad K. Amini, Iraj Mohammadpoor-Baltork, Sensors and Actuators B 632000.80-85.