

Quinine-Cd 착물을 Ionophore로 이용한 Iodide 이온 선택성 고체 접촉 전극

한원식 · 이영훈 · 이명희 · 김현승 · 백남권 · 홍태기[†]

한서대학교 화학과

Iodide Ion Selective Solid Contact Electrode based on Quinine-Cd Ionophore

Won-Sik Han, Young-Hoon Lee, Myeong-Hui Lee, Hyun-Seung Kim,
Nam-Kwon Beak Tae-Kee Hong[†]

Dept. of Chemistry, Hanseo University, Seosan, Choong-nam, Korea

Received November 10, 2011/Accepted December 15, 2011

Iodide ion selective poly(aniline) solid contact electrode based on quinine-Cd ionophore as a sensing material has been successfully developed. The electrode exhibits good linear response of 51.6 mV/decade (at 20±0.2°C, $r^2=0.9996$) within the concentration range of $1 \times 10^{-5.11}$ - $1 \times 10^{-1.00}$ M KI. The composition of this electrode was quinine-Cd 3.0 : PVC 30.0 : bis(2-ethylhexyl)sebacate 67.0 (mass). This plasticizer provides the best response characteristics. The electrode shows good selectivity for iodide ion in comparison with any other anions and is suitable for use with aqueous solutions of pH 3.5 - 8.7. The standard deviations of the measured EMF difference were ± 1.52 and ± 1.73 mV for iodide sample solutions of 1.0×10^{-2} M and 1.0×10^{-4} M, respectively. The stabilization time was less than 400 s. and response time was less than 43 s.

Key words: ISE, SCE, Iodide, Quinine, ionophore, Cd complex

1. 서 론

요오드는 지구 대기 및 토양에서 상당한 안정성을 가진 물질로, 생체적으로 보면, 유아 성장에 기본이 되는 갑상선 호르몬의 구성 요소이면서, 성인에게 있어서도 신경 조절과 대사 조절 물질로 작용하는 필수 원소로 분류되고 있다. 하지만 요오드 자체만으로는 독성을 가지고 있어서, 대기 중에 부유되면 눈과 폐를 자극하게 되어 공기 중에서 1 mg/m^3 이상 존재하게 되면 위험한 물질로도 분류되고 있다.^{1,2)} 이와 같은 필요성에 의하여 Iodide은 다양한 의약품에 포함되거나, 환경 sample이나 음식 sample 내에 존재하고 있는데, 이에 대한 검출 방법 또한 다양하게 연구되어 왔다.^{3~9)} 이 중에서 이온교환체나 iodide 이온을 검출할 수 있는 침전

물을 ionophore로 사용한 이온 선택성 전극은 매우 오래 전부터 연구된바 있다.^{10,11)} 이들은 주로 Schiff bases¹²⁻¹⁴⁾, Vitamin B-12 유도체,¹⁵⁾ aza-substituted macrocyclic ligands⁵⁾ 등의 ionophore를 이용한 전극으로 iodide 이온과 ionophore 간의 anti-Hofmeister 거동으로 감응 특성을 설명하고 있다. 이 전극들의 유일한 단점이라면 같은 halogen 족을 포함한 음이온들에 상당한 방해 받는 것이라고 할 수 있는데 이들은 ionophore와 iodide 이온들 간의 착물 평형이 형성되는 만큼, 비슷한 정도의 착물의 평형 형성이 가능한 Chloride, Bromide와 같이 비슷한 크기와 성질의 음이온들이 존재하면, 쉬운 착물 형성으로 방해 현상이 나타나게 된다. 이것에 대한 연구가 많이 진행되었지만, 아직 구체적인 접근은 이루어지지 않은 것으로 보이

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: tkhong1@hanseo.ac.kr

며, 다른 전극들과 같이 가소제의 조절이나 변화만으로는 쉽게 해결할 수 있는 문제로도 보이지 않는다. 단지 금속을 이용한 ionophore와 iodide 이온 간의 착물의 형성과 평형 감응을 이용한 전극에서는 일부 가소제의 변화로 방해 이온들의 영향을 극소화시킨 결과들도 발표되었다.¹⁶⁻¹⁹⁾ 이에 방해 이온에 대한 문제 해결을 위하여, 본 실험실에서 그간 iodide 이온 선택성 전극의 방해 이온들에 대하여 연구하여 이미 그 결과들을 발표한바 있다.²⁰⁻²¹⁾ 이온 선택성 전극 이외에도 modify carbon paste와 glassy carbon 전극의 경우 역시 방해 이온에 대한 문제가 가장 심각하게 나타나고 있어서, 이 방해 이온 효과를 극소화시키는 문제가 가장 큰 연구 과제로 나타나고 있다²²⁾. 즉, 타 이온 선택성 전극과는 다르게 가소제의 변화만으로는 방해 이온에 대한 결과를 변화시킬 수 없는 것으로 보여, 구체적인 ionophore의 변화나 변형이 필요한 것으로 보인다.

이런 이유로 본 논문에서는 그간 연구되지 않았던 quinine-Cd 착물을 ionophore로 이용하여 ionophore의 구조와 가소제의 영향성을 함께 조절하면서 iodide에 대한 감응성과 방해 효과의 극소화를 위한 감응 특성을 알아보고자 하였다. 전극의 형태는 백금 기질을 포함하는 고체 접촉 전극(Solid Contact Electrode/SCE) 형태를 선택하였고 PVC 내의 ionophore의 성질과 mobility를 좌우하는 가소제는 DOA, DOP, DBP, TEHP, NPOE, DOS를 이용하였다. 이온-전자 전도 중간층으로는 poly(aniline)을, 지지체는 PVC를 고정하여 사용하였으며 이 최종 층인 PVC 층의 가소제와 지지체(matrix), 이온 선택성 물질(ionophore)의 비율을 변화시키면서, 함량별로 Iodide 이온 용액 내에서의 감응 특성과 방해 이온들의 효과를 줄이는 조성에 대하여 연구하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 Reagents

Aniline과 tetrahydrofuran (THF), PVC 막의 구성 요소인 poly(vinylchloride) (PVC, n=1,100)와 가소제인 2-nitrophenyloctylether (o-NPOE), tris(ethylhexyl) phosphate (TEHP), bis(2-ethylhexyl)adipate (DOA), dioctylphthalate (DOP), and bis(2-ethylhexyl)sebacate (DOS), dibutylphthalate (DBP) 등은 Aldich 사의 제품을 사용하였다. ionophore 합성에 이용한 cadmium nitrate를 비롯한 금속 nitrate와 quinine은 Fluka 사의

제품을 사용하였으며, 모든 실험을 통하여 분석급의 시약을 사용하였고 실험에 사용된 용액은 Millipore Milli-Q water purification system을 이용하여 제조한 탈염수를 이용하였다.

2.2 Quinine-Cd ionophore의 합성

Ethanol로 0.05 M Quinine, H₂O로 0.05 M Cd(NO₃)₂ 용액을 제조하였으며 제조된 Quinine 용액을 magnetic stirrer로 교반하면서 Cd(NO₃)₂ 용액을 실온에서 적가하였다. 이 때 생성된 침전을 0.45 μm filter paper를 이용하여 여과한 후 40°C 오븐에서 24시간 건조시켜 ionophore로 사용하였다. 이외의 모든 금속-Quinine ionophore 역시 같은 방법을 이용하여 제조하였다.

2.3 전도성 poly(aniline) 층의 제조²²⁾

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. Cyclic voltammograms은 potentiostat (EG & G 273A)를 이용하였으며 작업 전극은 탈이온수와 1 M HCl 용액에 각각 1시간 동안 담갔다 60°C oven에서 5시간 이상 건조하여 제조하였다.

2.4 PVC 혼합 용액 및 고체 접촉 전극의 제조

PVC를 지지체로 사용하여 가소제와 Quinine-Cd ionophore를 THF에 녹여 제조한 PVC 혼합 용액에 전도성 poly(aniline)이 흡착된 Pt/poly(aniline) 전극을 담가서 Pt-poly(aniline)-PVC의 세 층을 형성하도록 하고 THF를 휘발 건조시켜 제조하였다. 이 혼합 용액을 ionophore와 가소제, PVC의 조성별로 조정하였으며, 전체 전극의 두께를 2.5±0.1 mm가 되도록 조절하여 제조하였다. 혼합 용액의 조성은 ionophore 2.0~4.0% : PVC 30.0% : plasticizer 66.0~68.0%이었으며, THF에 용해된 이 PVC 혼합 용액의 용량은 총 4 mL였다.

2.5 전극 전위의 측정

전극의 감응 전위는 20±0.2°C에서 Ion-analyzer (Mettler-Toledo Ltd., England)를 이용하여 측정하였다. pH의 측정은 Mettler-Toledo InLab 412 유리 전극을 이용하였으며, 외부 기준 전극은 double-junction

calomel electrode Orion 90-20-00 (Orion Research, U.S.A.)을 이용하였다. 측정치의 변화가 0.1 mV가 5 초 이상 유지될 때, 감응 전위로 간주하였으며, 사용 전에 모든 전극들은 최소 30 분 이상 1×10^{-3} M KI 용액이나 탈이온수 내에 유지시켜 안정화하여 사용하였다.

2.6 안정화 시간 및 감응 시간

전극의 안정화 시간은 1.0×10^{-3} M의 Tris pH 7.0이 완충된 iodide 표준 용액 내에서 1시간 동안 측정하였다. 안정화가 이루어지면 이 용액에 10.00 mL의 1.0×10^{-2} M KI-pH 7.0 Tris 완충 용액을 교반되고 있는 용액에 첨가하여 변화하는 전위값을 1초 단위로 측정하여 다시 안정되는 전위를 측정하였다. 최종 안정 전위도 감응 변화가 0.1 mV 이하로 5초 이상 유지될 때로 간주하였다.

2.7 Iodide 표준 용액과 방해 이온 용액의 제조

1.0×10^{-1} M KI 용액은 0.1 M Tris 용액을 이용하여 pH 7.0로 조정된 용액을 이용하여 제조하였다. 이 용액을 다시 pH 7.0의 Tris 용액을 이용하여 1.0×10^{-1} M에서 1.0×10^{-7} M까지 제조하여 표준 용액으로 이용하였다. 방해 이온은 역시 pH 7.0으로 조정된 Tris 용액을 다양한 음이온이 포함된 1×10^{-3} M 용액으로 제조하였다. selectivity coefficients K^{pot}_{IX} 는 separate solution method (SSM)를 이용하여 Nicolsky 방정식 $\log K^{pot}_{IX} = (E_1 - E_2)/S + (1 + z_1/z_2) \times \log a$, (E_1 은 1.0×10^{-3} M KI 용액에서 측정된 전위값, E_2 는 1.0×10^{-3} M의 방해 이온 용액들이 나타내는 측정 전위값, z_1 and z_2 는 iodide와 방해 이온들의 전하값, S는 전극이 나타내는 감응 기울기)를 이용하여 계산하였다.

2.8 pH 시료 용액에서 전극의 감응 시간 측정

Tris(hydroxymethyl)aminomethane을 이용하여 Tris Buffer 용액을 pH 2에서 pH 13까지 제조하였으며 orion pH meter 420A 시스템을 이용하여 각각의 pH 용액 내에서의 pH 변화에 따른 전위 변화를 측정하였고 단위 pH 변화에 대하여 전위 변화가 0.1 mV 이하가 되는 시간을 감응 전위로 결정하였다.

2.9 Silver nitrate 용액을 이용한 적정

탈이온수를 모 용액으로 하여 20 mL의 KI 1.0×10^{-3} M 용액과 2.00×10^{-2} M $AgNO_3$ 용액을 제조하였으며 KI 용액을 자석 젓개로 저으면서 2.00×10^{-2} M $AgNO_3$

용액을 0.2 mL씩 적가하면서 변화하는 감응 전위를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1에 합성된 Quinine-Cd ionophore의 구조를 나타내었다. 이 ionophore는 구조상 연결된 두 개의 방향족 고리의 위쪽에 존재하는 질소와 산소에 Cd 금속이 위치하는 구조를 가지고 있었으며 이 카드뮴의 선택적인 감응으로 iodide 이온과 착물 평형을 이루는 것으로 보인다. 이외에 합성된 Zn, Co, Mn, Ni, Hg 금속들도 역시 같은 위치에서 착물이 형성되는 것으로 보이며 이 금속들 역시 용액 내에 음이온들과 착물 평형을 이루는 것으로 보인다.

이것은 Fig. 2에 KI 용액과 ionophore 용액 그리고 두 용액의 혼합 용액에서의 UV 변화를 보더라도 알 수 있었는데 KI와 Quinine-Cd ionophore가 혼합된 용액에서는 최대 흡광도가 289 nm에서 293 nm로 변하는

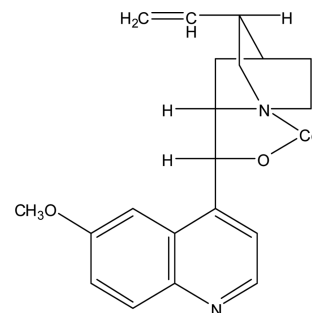


Fig. 1. Structure of synthesis Quinine-Cd ionophore.

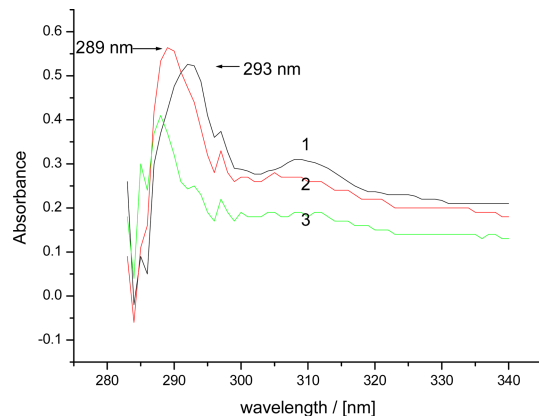


Fig. 2. Variation of absorbance in Acetonitrile solution of Quinine-Cd ionophore + KI, Quinine ionophore, KI.

Table 1. The dynamic range and response slope of SCE based on Quinine-metal complexed ionophore

Ionophore	Plasticizer	Dynamic range (mV/decade)	Response Slope (M)	Correlation coefficient (r^2)
Quinine-Zn	DBP	23.7	$10^{-1.00} \sim 10^{-2.19}$	0.9681
	DOP	23.6	$10^{-1.00} \sim 10^{-3.88}$	0.9969
	TEHP	53.8	$10^{-2.00} \sim 10^{-4.08}$	0.9983
	NPOE	44.7	$10^{-1.70} \sim 10^{-4.21}$	0.9457
	DOA	48.3	$10^{-1.00} \sim 10^{-4.39}$	0.9645
	DOS	40.9	$10^{-1.00} \sim 10^{-4.83}$	0.9976
Quinine-Co	DBP	44.4	$10^{-1.00} \sim 10^{-3.98}$	0.9980
	DOP	49.5	$10^{-1.00} \sim 10^{-3.59}$	0.9905
	TEHP	39.5	$10^{-1.80} \sim 10^{-3.66}$	0.9939
	NPOE	48.4	$10^{-2.00} \sim 10^{-4.10}$	0.9990
	DOA	45.5	$10^{-1.00} \sim 10^{-4.20}$	0.9991
	DOS	40.0	$10^{-1.00} \sim 10^{-3.48}$	0.9775
Quinine-Hg	DBP	51.9	$10^{-1.00} \sim 10^{-3.08}$	0.9899
	DOP	29.9	$10^{-1.00} \sim 10^{-2.99}$	0.9988
	TEHP	38.4	$10^{-1.50} \sim 10^{-4.76}$	0.9823
	NPOE	40.9	$10^{-1.00} \sim 10^{-4.23}$	0.9799
	DOA	51.1	$10^{-1.00} \sim 10^{-4.93}$	0.9912
	DOS	59.3	$10^{-1.00} \sim 10^{-3.92}$	0.9943
Quinine-Mn	DBP	50.9	$10^{-1.00} \sim 10^{-4.66}$	0.9933
	DOP	50.2	$10^{-1.50} \sim 10^{-4.33}$	0.9923
	TEHP	42.3	$10^{-1.70} \sim 10^{-5.01}$	0.9983
	NPOE	42.3	$10^{-1.75} \sim 10^{-4.88}$	0.9991
	DOA	50.3	$10^{-1.00} \sim 10^{-4.21}$	0.9994
	DOS	52.1	$10^{-1.00} \sim 10^{-3.06}$	0.9635
Quinine-Nii	DBP	44.5	$10^{-1.00} \sim 10^{-4.03}$	0.9924
	DOP	53.7	$10^{-1.00} \sim 10^{-3.72}$	0.9987
	TEHP	51.0	$10^{-1.00} \sim 10^{-4.06}$	0.9648
	NPOE	49.0	$10^{-1.00} \sim 10^{-4.55}$	0.9423
	DOA	50.4	$10^{-1.00} \sim 10^{-3.83}$	0.9645
	DOS	48.3	$10^{-1.00} \sim 10^{-4.67}$	0.9874
Quinine-Cd	DBP	42.7	$10^{-1.00} \sim 10^{-4.30}$	0.9822
	DOP	50.4	$10^{-1.00} \sim 10^{-4.67}$	0.9972
	TEHP	50.0	$10^{-1.00} \sim 10^{-5.01}$	0.9984
	NPOE	48.8	$10^{-1.00} \sim 10^{-4.96}$	0.9867
	DOA	42.1	$10^{-1.00} \sim 10^{-4.80}$	0.9994
	DOS	51.6	$10^{-1.00} \sim 10^{-5.11}$	0.9996

것을 알 수 있어서 용액 내의 iodide 이온이 Quinine-Cd ionophore 내의 금속 Cd과 착물을 형성하는 결과를 알 수 있었다.

Table 1에 quinine과 6가지 금속을 합성하여 제조한 iodide 이온 선택성 ionophore와 6가지의 가소제가 나타내는 감응 기울기와 감응 범위 중에서 우수한 결과를 나타내는 조성의 고체 접촉 전극의 결과들을 나타내었다. 이들 중에서 Quinine-Cd ionophore를 이용한

전극이 주로 우수한 결과를 나타내었으며, 이중에서도 DOS 가소제를 사용한 전극의 결과가 가장 우수한 것으로 나타났다.

가소제 별로 보자면 이 가소제들의 나타내는 유전율과는 관계가 없는 결과를 나타내었지만 DOS 가소제를 사용한 Quinine-Cd 전극의 경우 iodide 용액에서 Quinine-Cd : DOS : PVC = 2.0 : 68.0 : 30.0의 조성의 경우, 49.4 mV/decade의 감응 기울기와 $1 \times 10^{-1.00} \sim 1 \times$

$10^{-5.02}$ 의 감응 범위, 직선의 상관 계수 0.9996의 결과를 나타내고 있었고, Quinine-Cd:DOS:PVC = 3.0:67.0:30.0의 조성의 경우, 51.6 mV/decade의 감응 기울기와 $1 \times 10^{-1.00} \sim 1 \times 10^{-5.11}$ 의 감응 범위, 직선의 상관 계수 0.9996의 결과를 나타내고 있었다(Fig. 3). 또 Quinine-Cd:DOS:PVC = 4.0:66.0:30.0의 조성의 경우, 50.9 mV/decade의 감응 기울기와 $1 \times 10^{-1.00} \sim 1 \times 10^{-5.09}$ 의 감응 범위, 직선의 상관 계수 0.9995의 결과를 나타내고 있어 조성별로 보자면 Quinine-Cd:DOS:PVC = 3.0:67.0:30.0의 조성의 전극이 가장 우수한 결과를 나타내는 것을 알 수 있었다.

이 결과들을 최근에 연구된 금속 착물을 ionophore로 이용한 경우의 iodide 이온 선택성 전극의 경우들과 비교하여 볼 때, 감응 기울기와 감응 범위에서 비슷한 결과들을 나타내고 있었다. 이들은 모두 PVC를 지지체로 이용한 전통적인 형태의 전극이었으며 이들의 결과들을 Table 2에 나타내었다. 다른 금속 착물을 iodide 이온 선택 전극의 ionophore로 사용한 전극과 본 고체 접촉 전극의 감응 특성 결과를 비교하면, 본 전극이 감응 시간에서는 다소 늦는 경향이 있었지만, 방해 이온 효과에서는 매우 우수한 결과를 나타내어 ionophore

간에 장단점이 있는 것을 알 수 있어 종합적으로는 비슷한 결과들을 나타내고 있는 것으로 보인다.

이 전극의 경우, 방해 이온에서도 매우 우수한 결과를 나타내었는데 Fig. 4에서도 알 수 있듯이 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 이온과 CrO_4^{2-} 이온들은 용액 내에 iodide 이온들 보다 10배에서 거의 100배까지 존재할 때 iodide와 같은 정도의 감응도를 나타내어 약간의 방해를 하는 것으로 보이지만, 나머지 이온들에서는 비교적 약한 방해를 나타내는 것을 알 수 있었다. Cl^- 이온, S^{2-} 이온, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 이온, IO_3^- 이온, Br^- 이온, ClO_4^- 이온들에서는 측정 용액 중에 iodide 이온에 대하여 약 100배에서 1,000 배의 농도가 존재할 때 iodide와 비슷한 정도의 감응도를 나타내는 것으로 나타났으며, 나머지 이온들에서는 1,000 배 이상의 농도에서 iodide 이온과 같은 정도의 감응도를 나타낼 것으로 보인다. 이들은 용액 내에 존재하는 iodide 이온이 다른 이온들보다 ionophore 내의 금속 Cd에 더 접근이 쉽거나 친화도가 높은 결과들로 볼 수 있었다.

이 전극의 안정화 시간 및 감응 시간을 Fig. 5에 나타내었다. 이 전극이 Tris pH 7.0으로 완충된 1×10^{-3} M KI 용액에 침적되어진 후, 약 4-5초 동안은 매우

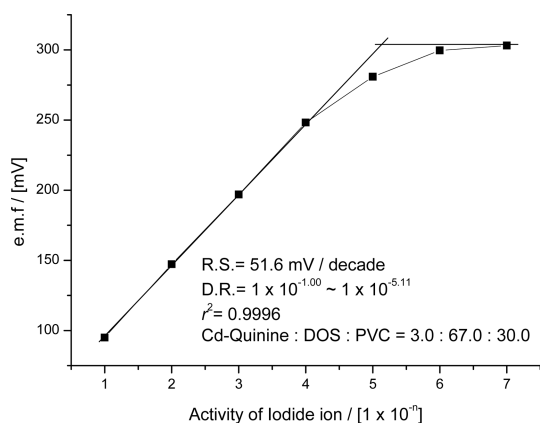


Fig. 3. The response characteristics of SCE with Quinine-Cd ionophore and DOS plasticizer in Tris buffered KI standard solution..

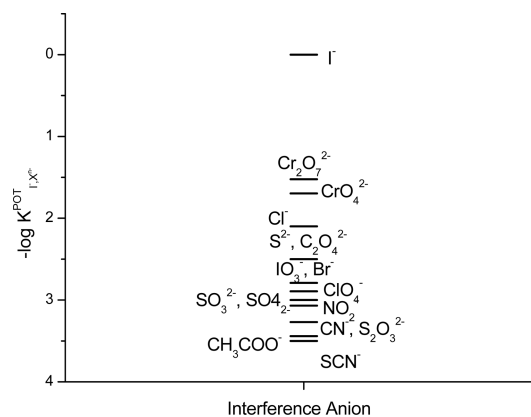


Fig. 4. Selectivity coefficients of the solid contact electrode based on Quinine-Cd ionophore in the various anion solution.

Table 2. The response characteristics of iodide ion selective electrode based on various ionophore

Ionophore	Dynamic range	Response slope	Response time	Reference
Mn-PPIX-PSP4	$\sim 1 \times 10^{-5.0}$ M	58.0 mV/decade	-	23
Co(L ¹)	$\sim 1 \times 10^{-5.4}$ M	53.0 mV/decade	3 s	24
Ni(L1)	$\sim 1 \times 10^{-4.8}$ M	58.6 mV/decade	3 s	24
metalloporphyrins	$\sim 1 \times 10^{-5.0}$ M	58.0 mV/decade	-	25
Quinine-Cd	$\sim 1 \times 10^{-5.1}$ M	51.6 mV/decade	43 s	This work

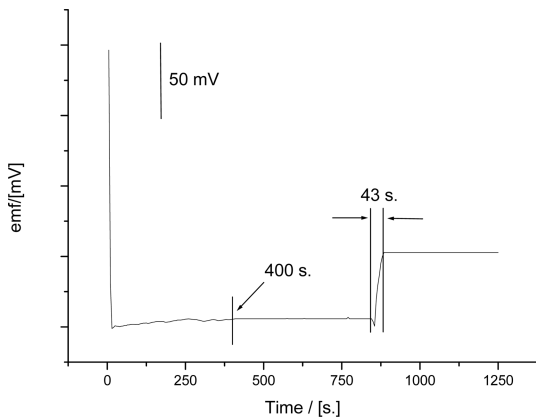


Fig. 5. The stabilization time and response time of SCE based on Quinine-Cd : PVC : DOS = 3.0 : 30.0 : 67.0.

심한 감응 전위의 감소가 나타났으며 이후 천천히 증가와 감소가 반복되다가 약 400초 이후에는 전극의 전위가 안정되는 것을 알 수 있었다. 이 용액에 다시 1×10^{-2} M 용액 10 mL를 첨가한 경우에는 바로 감응 전위의 변화가 나타났으며 다시 43초 후에는 안정한 감응 전위를 유지하는 것으로 보아, 이 전극의 안정화 시간 400초, 감응 시간 43초인 것을 알 수 있었다. 이 전극이 나타내는 재현성은 1×10^{-2} M KI 용액과 1×10^{-4} M KI 용액에 번갈아가면서 10회 측정된 결과의 경우 감응된 전위의 표준 편차가 ± 1.52 mV와 ± 1.73 mV로 비교적 적은 정도의 감응 전위 변화를 나타내고 있었다.

이 전극이 나타내는 pH 용액 내에서의 감응 안정성에 대하여 Fig. 6에 나타내었다. 이 조성의 전극들의

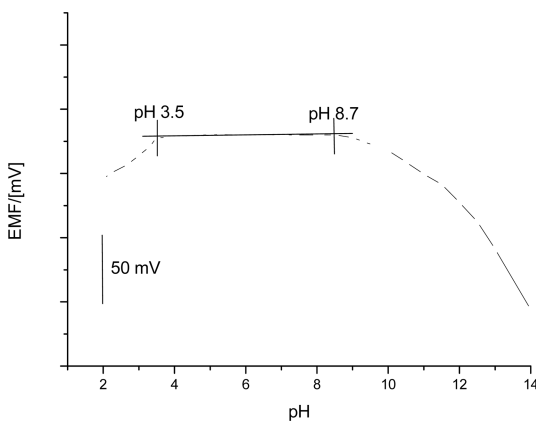


Fig. 6. The pH stabilization range of SCE based on Quinine-Cd : PVC : DOS = 3.0 : 30.0 : 67.0.

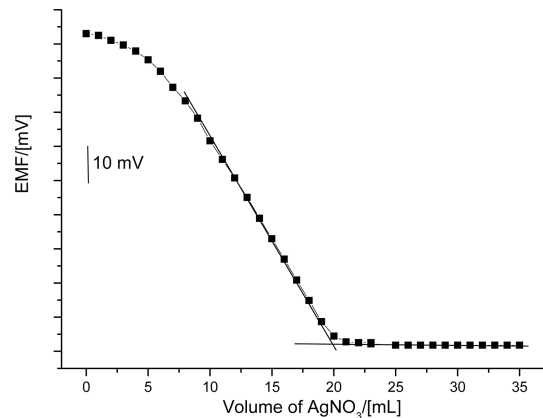


Fig. 7. Potentiometric titration curve of KI solution with AgNO_3 , using the SCE based on Quinine-Cd ionophore and DOS plasticizer as an indicator electrode.

안정화 범위는 매우 넓은 범위를 나타내고 있었는데 이 범위에서는 산 농도나 알칼리의 농도가 변하더라도 iodide의 감응 전위에 영향을 주지 않는 것으로 보여 이 전극의 사용은 pH 3.5~8.7의 범위에서 이루어져야 할 것으로 보인다.

Fig. 7에 20.0 mL의 약 1.0×10^{-3} M KI 용액에 2.00×10^{-3} M AgNO_3 용액을 적가하여 변화하는 감응 전위를 Quinine-Cd : DOS : PVC = 3.0 : 67.0 : 30.0의 조성을 가진 전극으로 측정된 결과를 나타내었다. 측정된 용액의 농도는 9.89×10^{-4} M이었으며, 변화하는 iodide의 농도에 순간적으로 감응하여 나타내는 전위를 정확히 감응함을 알 수 있었다. 이 전극들은 모두 증류수 내에 유지된 후에도 28일 동안 감응 전위의 이상을 나타내지 않았으며, KI 용액에 전극 전위가 측정된 후에 건조, 측정을 반복하였을 경우에도 6개월 이상 전극 전위 감응에 문제를 나타내지 않았다.

4. 결 론

Quinine에 금속을 착물화한 ionophore들이 나타내는 iodide 용액 내에서의 감응 특성에 대하여 나타내었다. Quinine은 금속들 중에서 Cd를 착물화한 ionophore를 이용하고 가소제로 DOS를 사용하였을 때의 고체 접촉 전극의 감응 전위가 특히 우수하여 51.6 mV/decade의 감응 기울기와 $1 \times 10^{-1.00}$ - $1 \times 10^{-5.11}$ M의 넓은 감응 범위를 나타내고 있었다. 이 때의 PVC 층의 조성은 Quinine-Cd ionophore : PVC : DOS가 각각 3.0 : 30.0

: 67.0이였으며 이들이 감응하는 방해 이온들에 대한 결과들도 매우 우수한 결과를 나타내고 있어서 다른 음이온들의 존재 하에서도 iodide 이온에 대하여 우수한 감응 특성을 나타낼 수 있을 것으로 보인다. 이들은 400 초의 빠른 안정화 시간과 43 초의 빠른 감응 시간을 나타내고 있었으며 pH 3.5~8.7의 범위에서 pH의 변화에 무관한 감응 전위의 결과를 나타내고 있었다. 감응 전위의 표준 편차는 1×10^{-2} M에서 ± 1.52 mV, 1×10^{-4} M에서 ± 1.73 mV를 나타내고 있어서 감응 재현성에서도 우수한 결과를 나타내고 있었다.

참고문헌

1. N. N. Greenwood, A. Earnslaw, Chem. Elem. (1984) 933.
2. R. M. Calligaris: G. Wilkinson, R. D. Gillard (Eds.), Comprehensive Coordination Chemistry, Oxford, 1987.10.
3. Y. Yabu, K. Miyai, S. Hayashizaki, Y. Endo, N. Hata, Y. Tijima, R. Fushimi, Endocrinol. Jpn. 33 (1986) 905.
4. A. S. Buinovskii, S. A. Bezrukova, N. A. Kolpakova, A. I. Maslyuk, Diagnostika Materialov 70 (2004) 3.
5. M. Ying, R. Yuan, X. M. Zhang, Y. Q. Song, Z. Q. Li, G. L. Shen, R. Q. Yu, Analyst 122 (1997) 1143.
6. F. El Aamrani, J. Garcia Raurich, A. Sastre, L. Beyer, A. Florido, Anal. Chim. Acta 402 (1999) 129.
7. F. El Aamrani, J. Garcia-Raurich, A. Sastre, L. Beyer, A. Florido, Anal. Chim. Acta 329 (1996) 247.
8. S. Changqing, Z. Jinghong, X. Hongding, S. Yipeng, Z. Xi, S. Jiacong, Talanta 46 (1998) 15.
9. Z. Li, R. Yuan, M. Ying, Y. Song, G. Shen, R. Yu, Anal. Lett. 30 (1997) 1455.
10. C. J. Coetzee, H. Freser, Anal. Chem., 41, (1969) 1128.
11. Y. Umezawa, CRC Handbook of Ion Selective Electrodes: Selectivity Coefficients, CRC Press, Boca Raton, FL, 1990.
12. V. J. Worting, D.M. Johnson, L. G. Bachas, Anal. Chem. 62 (1990) 1506.
13. R. Yuan, Y. Q. Chai, D. Liu, D. Gao, J. Z. Li, R. Q. Yu, Anal. Chem. 65 (1993) 2572.
14. M. Shamsipur, S. Sadeghi, H. Naeimi, H. Sharghi, Polish J. Chem. 74 (2000) 231.
15. S. Daunert, L. Q. Bachas, Anal. Chem. 61 (1989) 499.
16. V. J. Worting, D. M. Johnson, L. G. Bachas, Anal. Chem. 62 (1990) 1506.
17. R. Yuan, Y.-Q. Chai, D. Liu, D. Gao, J.-Z. Li, R.-Q. Yu, Anal. Chem. 65 (1993) 2572.
18. M. Shamsipur, S. Sadeghi, H. Naeimi, H. Sharghi, Polish J. Chem. 74 (2000) 231.
19. Jeong-Sik Yeom, Mi-Sook Won, Yoon-Bo Shim, Journal of Electroanalytical Chemistry 463 (1999) 16
20. Won-Sik Han, Young-Hoon Lee, Soon-Nyeo Lee, Tae-Kee Hong, journal of Analytical chemistry, 66(9), (2011) 854-858
21. 홍태기, 이해림, 박운석, 이영훈, 한원식, 한국환경분석학회, 13(3), (2010) 166-172
22. M. Shamsipur, A. Soleymanpour, M. Akhondb, H. Sharghi, M. A. Naseri, Anal. Chimica Acta, 450 (2001) 37
23. S. Daunert, L. G. Bachas, Anal. Chem., 61 (1989) 503
24. L. S. Josefa, M. M. Ramon, F. Sancenon, M. S. Segui, J. Soto, Anal. Chim. Acta, 459 (2002) 229
25. K. C. Oh, K. A. Kim, I. R. Paeng, D. J. Baek, K. J. Paeng, J. Electroanal. Chem., 468 (1999) 98