

시안 이온 선택성 Poly(aniline) 고체 접촉 전극

이영훈[†] · 이정섭 · 남진수

한서대학교 화학과

Cyanide Ion Selective Poly(aniline) Solid Contact Electrode

Young-Hoon Lee[†], Jung-Sub Lee, and Jin-Su Nam

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

Received November 21, 2012/Revised December 20, 2012/Accepted December 26, 2012

Cyanide ion selective poly(aniline) solid contact electrode based on quinine-Ni ionophore as a sensing material is successfully developed. The electrode exhibits good linear response of -50.2 mV/decade (at 20±0.2°C, $r^2=0.9993$) within the concentration range of $1 \times 10^{-1.00} \sim 1 \times 10^{-5.74}$ M of NaCN solution. The composition of this electrode was quinine-Ni ionophore 3.0 : polyvinylchloride 30.0 : dibutylphthalate 67.0. When we consider the results of using different plasticizers had the best result in response characteristics. The electrode shows good selectivity for cyanide ion in comparison with any other anions and is suitable for use with aqueous solutions of pH 5.3~7.8. Their standard deviation in the measured emf differences was ±1.60 mV at cyanide sample solution of 1.0×10^{-2} M and ±1.12 mV at cyanide sample solution of 1.0×10^{-3} M. Their stabilization time was less than 15 mins and response time was less than 52 sec.

Key words: Metal complexed ionophore, Cyanide, Anion sensor, ISE, SCE

1. 서 론

시안이온은 자연계에서 광범위하게 존재하면서도 인체에 치명적인 물질로서, 일부 자연적으로 발생되기도 하지만, 산업의 발달과 함께 발전해 온 도금 처리 공정, 가스 공정, 고분자 제조 공정 및 제철, 제련, 의약품 제조 산업 등의 부산물로 대기과 폐수 내에 시간이 지날수록 그 농도가 높아가고 있다^{1~8)}. 특히 철재 및 강재 표면 도금 공정에는 이 시안이온이 환원제로써 사용되는데, 인간의 금속을 이용하는 꾸준한 활동의 결과로 근래에 들어서면서 더 집중적으로 발생되고 있다. 시안이온은 세포가 살아가는데 필요한 호흡 과정을 방해하는 물질로서 치사량은 체중 kg 당 0.5~3.5 mg이며, 단시간 다량 복용할 시에는 무의식 상태에서 빠지게 되고 이내 사망하게 된다. 저 농도에 노출될 시에도 무기력, 두통, 메스꺼움, 경련, 구토 증세를 보이고 이

상태가 지속되면 곧 무의식 상태에서 사망에 이르게 된다. 이로 인해 미국, 영국, 일본 등지에서는 공기 중의 허용 농도를 10 ppm으로 규제하고 있을 정도로 매우 유해한 화합물로 분류하고 있다⁹⁾. 상수도 수질 관리 기준에 따르면 이러한 시안이온의 독성을 유해 물질인 납 (0.05 mg/L)이나 비소(0.05 mg/L)보다 엄격한 기준인 0.01 mg/L로 낮게 잡고 있는 것만을 보더라도 매우 낮은 농도에서도 독성을 나타내는 물질임을 알 수 있다¹⁰⁾. 또한 최근 발표 자료를 보면 국내 폐 광산 주변의 하천 및 토양에서 시안이온의 농도가 증가하고 있다는 보고를 보더라도 시안이온은 광산 및 도금과 같은 산업 공정 및 다양한 산업 폐기물 등에 다양한 경로와 형태로 포함될 수 있으므로 이에 대한 측정 system은 언제나 필요한 사항으로 볼 수 있다¹¹⁾.

시안이온에 대한 분석 연구는 매우 오랜 역사를 가지고 있다. 가장 일반적인 검출법은 고 분해능 GC/MS

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: chemtec@hanseo.ac.kr

를 이용한 선택 이온 검출법(Selected ion monitoring/SIM)이지만 이 검출법은 매우 효과적인 방법임에도 불구하고 고가의 장비가 필요하며 현장의 시료를 실시간으로 측정할 수 없는 큰 단점을 가지고 있다¹²⁻¹⁵. 하지만 이온 선택성 전극(Ion Selective Electrodes/ISEs) 특정 이온에 대한 활성 성분이 용액에 존재하는 이온 활동도에 따라 생성하는 전극의 전위를 이용하여 시료 용액의 농도를 측정하는 전극으로 매우 간단하고 빠른 분석 방법으로 알려져 있어 고도의 숙련된 기술이 필요치 않으며 작업자에 따른 오차도 배제할 수 있는 장점을 가지고 있다¹⁶⁻²⁰.

Quinine은 그간 요오드화 이온과 같은 할로젠 이온을 검출하는 등 비교적 일반적인 검출 ionophore로만 이용이 되었던 것이 사실이지만^{12,22} 이 quinine에 니켈과 같은 금속을 착물화시켜 이용할 경우 니켈의 금속 특성상 시안이온과의 상호 선택도에 의해 충분히 선택적 감응성을 나타낼 수 있을 것으로 사료된다. 이에 Quinine을 기본 골격으로 이용하여 금속 니켈을 착물화한 ionophore를 이용한 전극을 제조할 경우 시안이온에 대한 우수한 선택성을 나타낼 수 있을 것으로 사료되어 이에 대하여 연구하고자 하였다. potentiometric method 중에서 현재까지 가장 안정한 것으로 알려진 고체 접촉 전극(Solid Contact Electrodes/SCEs) 형태를 이용하였으며 이 Quinine-Ni 착물을 ionophore로 이용하고 다른 가소제를 사용하여 비교할 경우 다른 음이온에 대한 방해가 적은 매우 우수한 중심 센서로 사용할 수 있을 것으로 사료되어 이에 대하여 연구하고자 하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 기기

Quinine, aniline, nickel(II) acetate tetrahydrate, tris(ethylhexyl)phosphate(TEHP), dioctylphthalate(DOP), bis(2-ethylhexyl)sebacate(DOS), dibutylphthalate(DBP), tetrahydrofuran(THF)은 Aldrich사의 시약을 사용하였으며, Ethyl Alcohol, bis(2-ethylhexyl)adipate(DOA), 2-nitrophenyloctylether(o-NPOE)은 Fluka사의 시약을 사용하였다. PVC(n=1,100)는 junsei사의 시약을 사용하였으며 chloroform은 삼진화학사의 시약을 사용하였다. 이외의 모든 실험에 이용된 시약들은 분석급의 시약을 사용하였고, 실험에 사용된 용액은 Millipore Milli-Q water purification system을 이용하여 제조한

탈염수로 제조하였다. 전극 전위의 측정 및 pH 측정은 METTLER TOLEDO MA 235, METTLER TOLEDO MP 220, ORION pH meter 420A 등을 사용하여 측정하였고 칼로멜 전극을 전위 측정용 전극으로 사용하였으며 감응 시간 및 안정화 시간은 Gawin사에서 주문 제작한 4 PROBE pH/mV METER을 사용하여 측정하였다.

2.2. Ionophore의 합성

Quinine ionophore는 0.01 M nickel acetate 수용액을 에탄올로 제조된 0.01 M의 quinine 용액에 1시간 동안 한방울씩 적가한 후 45°C에서 4시간 동안 교반하면서 반응시켰다. 반응이 완료된 연녹색의 침전물은 차가운 에탄올에 첨가하였으며 필터링한 후 다시 차가운 에탄올로 세척하여 40°C에서 24시간 동안 진공 건조하였다. 이 생성물을 chloroform으로 재결정하였으며 이 최종 생성물을 IR, ICP와 원소분석을 통하여 확인하였다. 원소분석과 ICP를 통하여 분석된 결과는 이론치: Ni, 15.32%; C, 62.70%; H, 6.31%; N, 7.31%; O, 8.35%. 실험치: Ni, 14.98%; C, 62.42%; H, 6.11%; N; 7.33%; O, 9.16%이었다.

2.3. 전도성 poly(aniline) 층의 제조

지름 1 mm, 길이 50 mm의 Pt 금속선을 작업 전극으로 사용하였으며, 전도성 poly(aniline) polymer 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 순환시켜 전압 전류법으로 제조하였다. Cyclic voltammograms은 CHI-1230A를 사용하였으며, 제조된 전도성 poly(aniline) 전극은 탈이온수와 1 M HCl 용액에 각각 1시간 동안 유지하였다가 60°C oven에서 12시간 이상 건조하여 제조하였다.

2.4. PVC 혼합 용액 및 고체 접촉 전극의 제조

PVC를 지지체로 사용하여 6 종류의 가소제, 합성된 ionophore들을 THF에 용해시켜 제조한 PVC 혼합 용액을 이용하여 전도성 poly(aniline)이 흡착된 Pt/poly(aniline) 전극 표면에 bead를 형성하여 Pt-poly(aniline)-PVC의 세 층을 형성하고 여기에 포함되었던 THF를 모두 휘발 건조시켜 제조하였다. 이 혼합 용액을 ionophore와 가소제, PVC의 조성별로 조정하였으며, 전체 전극의 두께를 2.5±0.1 mm가 되도록 조절하여 제조

하였다. 혼합 용액의 조성은 ionophore 1.0~5.0% : PVC 30.0% : plasticizer 65.0~69.0%이었으며, THF가 포함된 혼합 용액의 용량은 총 4 mL였다.

2.5. 감응 전위의 측정

전극의 감응 전위는 20±0.2°C에서 Ion-analyzer를 이용하여 측정하였다. pH의 측정은 Mettler-Toledo InLab 412 glass electrode를 이용하였으며, 외부 기준 전극은 double-junction calomel electrode Orion 90-20-00(Orion Research, U.S.A.)을 이용하였다. 측정치의 변화가 0.1 mV가 5초 이상 유지될 때, 감응 전위로 간주하였으며, 사용 전에 모든 전극들은 최소 1시간 이상 1.0×10⁻³ M의 NaCN 용액 혹은 증류수에 유지시켜 안정화하여 사용하였다.

2.6. 시안 이온 표준 용액과 방해 이온 용액의 제조

1.0×10⁻¹ M NaCN 용액은 0.1 M Tris 용액을 이용하여 pH 5.5로 조정된 용액을 모 용액으로 이용하여 제조하였다. 이 용액을 다시 모 용액으로 하여 1.0×10⁻² M에서 1.0×10⁻⁷ M까지 제조된 pH 5.5의 0.1 M Tris 완충 용액을 이용하여 희석하여 표준 용액으로 이용하였다. 방해 이온 역시, 이 모 용액으로 측정하고자 하는 음이온이 포함된 1.0×10⁻³ M 용액으로 제조하여 이용하였다. 방해 이온 측정 방법은 separate solution method (SSM)를 이용하여 측정하였으며 선택계수

$K_{CN,X}^{pot}$ 는 Nicolsky 방정식 $\log K_{CN,X}^{pot} = (E_1 - E_2)/S + (1 + z_1/z_2) \times \log a$, (E_1 은 1.0×10⁻³ M NaCN 용액에서 측정된 전위, E_2 는 방해 화학종 1.0×10⁻³ M 용액에서 측정된 전위, z_1 와 z_2 는 시안이온과 방해 화학종의 전하, S는 검정 곡선의 기울기)을 이용하여 계산하였다.

2.7. 안정화 시간 및 감응 시간

전극의 안정화 시간은 1.0×10⁻³ M의 pH 5.5 Tris buffer 시안이온 용액 내에서 2시간 동안 측정하였다. 안정화가 이루어지면 이 용액에 pH 5.5 Tris buffer 용액을 모 용액으로 제조한 10.00 mL의 1.0×10⁻² M NaCN 용액을 교반 상태에서 첨가하여 변화하는 전위 값을 1초 단위로 측정하였으며 다시 감응 전위가 안정되는 전위 중의 90%를 감응 시간(T_{90})으로 측정하였다. 최종 안정 전위도 역시 감응 변화가 0.1 mV 이하로 2초 이상 유지될 때로 간주하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Table 1에 Quinine-Ni을 ionophore(Fig. 1)로 이용하고 감응 최외각 층인 PVC 막 내의 가소제들을 조성별로 제조된 전극이 NaCN 용액 내에서 나타내는 감응 특성에 대하여 나타내었다. 다른 가소제들을 사용한 전극에서는 1.0×10⁻¹ M의 용액에서도 감응성이 유지되고 있었으나 NPOE 가소제를 사용한 전극에서는 1.0×10⁻¹

Table 1. The response characteristics of SCEs based on quinine-Ni ionophore with various plasticizers and composition.

Quinine-Ni	PVC	plasticizers	response slope	Dynamic range (M)
2.0	30.0	DOA 68.0	40.5 mV/decade	1.0×10 ^{-1.00} ~1.0×10 ^{-3.23}
3.0	30.0	DOA 67.0	49.8 mV/decade	1.0×10 ^{-1.00} ~1.0×10 ^{-4.89}
4.0	30.0	DOA 66.0	50.1 mV/decade	1.0×10 ^{-1.00} ~1.0×10 ^{-5.50}
2.0	30.0	DBP 68.0	48.8 mV/decade	1.0×10 ^{-1.00} ~1.0×10 ^{-5.72}
3.0	30.0	DBP 67.0	50.2 mV/decade	1.0×10 ^{-1.00} ~1.0×10 ^{-5.74}
4.0	30.0	DBP 66.0	52.3 mV/decade	1.0×10 ^{-1.00} ~1.0×10 ^{-5.65}
2.0	30.0	NPOE 68.0	54.3 mV/decade	1.0×10 ^{-1.54} ~1.0×10 ^{-5.30}
3.0	30.0	NPOE 67.0	55.2 mV/decade	1.0×10 ^{-1.75} ~1.0×10 ^{-5.29}
4.0	30.0	NPOE 66.0	58.3 mV/decade	1.0×10 ^{-2.12} ~1.0×10 ^{-5.13}
2.0	30.0	DOP 68.0	24.7 mV/decade	1.0×10 ^{-1.00} ~1.0×10 ^{-5.00}
3.0	30.0	DOP 67.0	30.2 mV/decade	1.0×10 ^{-1.00} ~1.0×10 ^{-4.88}
4.0	30.0	DOP 66.0	30.2 mV/decade	1.0×10 ^{-1.00} ~1.0×10 ^{-4.72}
2.0	30.0	DOS 68.0	25.4 mV/decade	1.0×10 ^{-1.00} ~1.0×10 ^{-4.87}
3.0	30.0	DOS 67.0	30.9 mV/decade	1.0×10 ^{-1.00} ~1.0×10 ^{-4.70}
4.0	30.0	DOS 66.0	33.8 mV/decade	1.0×10 ^{-1.00} ~1.0×10 ^{-4.57}
2.0	30.0	TEHP 68.0	29.8 mV/decade	1.0×10 ^{-1.00} ~1.0×10 ^{-3.00}
3.0	30.0	TEHP 67.0	27.2 mV/decade	1.0×10 ^{-1.00} ~1.0×10 ^{-3.55}
4.0	30.0	TEHP 66.0	24.3 mV/decade	1.0×10 ^{-1.00} ~1.0×10 ^{-3.76}

M 정도의 고농도에서는 감응성이 떨어지는 결과를 나타내고 있었다. 여섯 가지 가소제들 중에서 DBP와 DOA 가소제를 사용한 전극의 감응 특성이 가장 우수하였으며 이 두 가소제를 이용한 전극의 PVC 막 내에 ionophore의 함량이 늘어날수록 감응 기울기가 증가하는 결과를 나타내고 있었다. DOA 가소제의 경우, ionophore의 함량이 증가함에 따라서 감응하는 범위도 증가하는 결과를 나타내어 Quinine-Ni 4.0 : PVC 30.0 : DOA 66.0의 조성을 가진 전극이 50.1 mV/decade의 감응 기울기($r^2=0.9987$)와 $1 \times 10^{-1.00} \sim 1 \times 10^{-5.50}$ M까지 감응 범위를 나타내고 있었다. DBP 가소제를 사용한 전극에서는 Quinine-Ni의 함량이 4.0%를 넘어가면 감응 범위가 오히려 줄어드는 결과를 보이고 있었다. Table 1과 Fig. 2에서도 알 수 있듯이 전체의 전극들

중에 Quinine-Ni 3.0 : PVC 30.0 : DBP 67.0의 조성을 가진 전극의 감응 기울기와 감응 범위에서 제일 우수하여 50.2 mV/decade($r^2=0.9993$)의 감응 기울기와 $1.0 \times 10^{-1.00} \sim 1.0 \times 10^{-5.74}$ M의 감응 범위를 나타내고 있었다. 이 가소제를 이용한 전극에서는 Quinine-Ni의 함량이 증가하게 되어 4.0%를 넘어가게 되면 저 농도에서 감응 범위가 줄어드는 문제뿐만이 아니라 방해 이온에서도 Quinine-Ni 3.0 : PVC 30.0 : DBP 67.0의 조성을 가진 전극보다 약 10배 정도 방해를 더 받는 결과를 나타내어 DBP 가소제를 사용한 전극에서 최적화된 ionophore의 함량은 3.0%인 것으로 알 수 있었다.

DOA 가소제와 DBP 가소제를 사용한 전극이 나타내는 방해 이온 효과에 대하여 Fig. 3에 나타내었다. 전체적으로 보았을 때, DOA 가소제보다는 DBP 가소제를 사용한 전극에서 초산이온과 치오시안 이온을 제외하고 모든 이온에서 방해를 적게 받고 있었다. 특히 이 DBP 가소제를 사용한 전극에서는 크로메이트 이온, 치오설파이트 이온, 설파이트 이온들에서는 조금의 방해를 받고 있었으나 질소 계열이나 할로겐 계열의 이온들에서는 큰 방해를 받지 않는 것으로 나타났다. 이들은 측정 용액 내에 시안이온보다 100배에서 1,000배 이상 존재할 때 같은 감응도를 나타내는 정도였으며, 나머지 이온들에서도 큰 방해가 없는 결과를 나타내고 있었다.

Fig. 4에 이 전극이 나타내는 안정화 시간과 감응 시간에 대하여 나타내었다. 이 전극은 처음 용액에 침적 되면서 처음 1분 동안은 급격한 감응 전위의 감소가

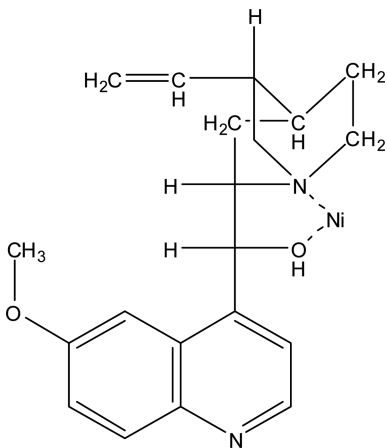


Fig. 1. Structure of Quinine-Ni.

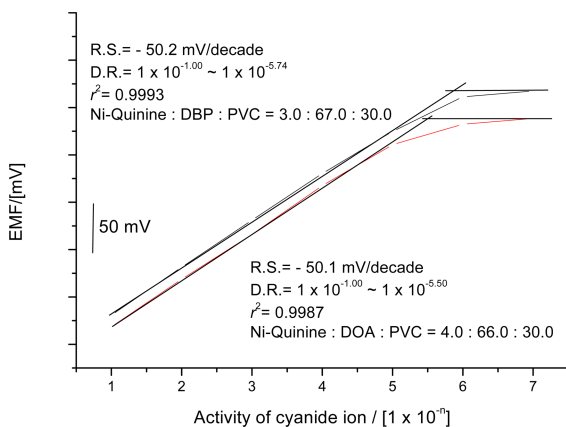


Fig. 2. The response characteristics of the poly(aniline) solid contact electrode based on quinine-Ni ionophore with DBP and DOA plasticizer.

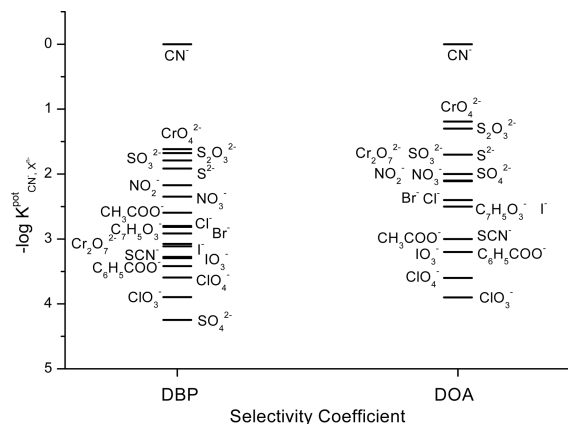


Fig. 3. Selectivity coefficients of the poly(aniline) solid contact electrode based on quinine-Ni ionophore with DBP and DOA plasticizers in solution of various anions.

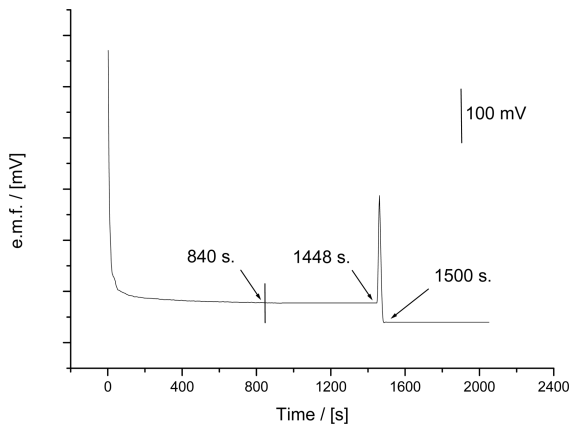


Fig. 4. The stabilization and response time of the poly(aniline) solid contact electrode based on quinine-Ni ionophore with DBP plasticizer.

나타났으며 이후 감응 전위의 감소폭이 작아지다가 840 초 이후에는 감응 전위의 변화가 0.1 mV 이하로 나타났다. 이런 이유로 실험에 이용했던 전극들은 모두 15 분 이상 1×10^{-3} M 시안이온 용액 혹은 증류수에 침적하여 사용하였으며, 급격한 농도 변화에 따른 감응 시간은 52 s 정도로 나타났다. 1×10^{-2} M 용액과 1×10^{-3} M 용액에서 번갈아 측정된 전극의 전위 변화는 각각 ± 1.60 mV와 ± 1.12 mV로 나타나서 재현성에도 큰 문제가 없는 결과를 나타내고 있었다.

Fig. 5에 이 전극들이 나타내는 pH 용액 내에서의 안정성에 대하여 나타내었다. 초기 pH의 증가와 함께 감응 전위는 감응 전위의 변화가 나타났지만 pH 5.3에서 pH 7.8의 범위에서는 pH 변화에 무관한 감응 전위

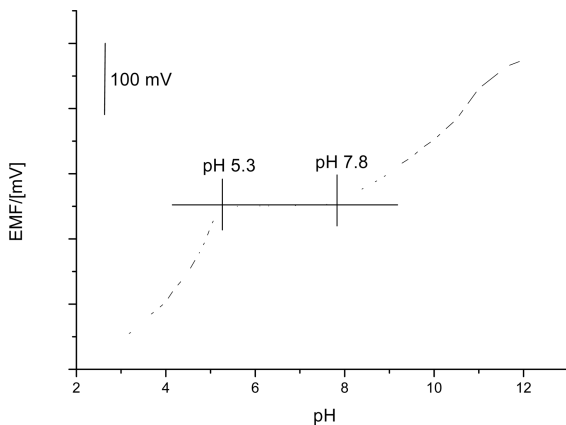


Fig. 5. pH stabilization range of the poly(aniline) solid contact electrode based on quinine-Ni ionophore with DBP plasticizer.

를 나타내고 있어서 이 범위에서 시안이온의 감응도를 측정할 경우 pH의 변화에 무관하게 시안이온의 활동도 측정이 가능할 것으로 보인다.

4. 결 론

시안이온 선택성 고체 접촉 전극을 Quinine과 Ni의 착물을 이용한 ionophore와 6가지 가소제들을 변화시키며 제조하고 이들의 감응 특성에 대하여 측정하였다. 이 전극들 중에 DBP 가소제가 가장 우수한 방해 이온 효과와 감응 기울기, 감응 범위를 나타내어 50.2 mV/decade의 감응 기울기와 $1.0 \times 10^{-1.00}$ M~ $1.0 \times 10^{-5.74}$ M의 감응 범위를 나타내고 있었다. 다른 가소제를 이용한 전극의 경우에 비슷한 감응 범위와 감응 기울기를 나타내더라도 방해 이온에 문제를 나타내거나 고농도에서 감응 특성이 떨어지는 문제를 나타내어서 이 Quinine-Ni ionophore를 이용한 시안이온 선택성 전극의 최적 조성은 quinine-Ni 3.0:PVC 30.0:DBP 67.0인 것으로 보인다. 이 전극의 안정화 시간은 약 15 분 정도였으며 감응 시간은 52초 정도, pH 안정화 범위는 pH 5.3~7.8을 나타내었고 1.0×10^{-2} M과 1.0×10^{-3} M에서 번갈아 가면서 측정된 각 농도에서의 변화치는 각각 ± 1.60 mV와 ± 1.12 mV로 재현성에서도 우수한 전극으로 나타났다.

감사의 글

이 논문은 2012년도 한서대학교 교비 학술 연구 지원 사업에 의하여 연구되었으며, 이 지원에 깊은 감사를 표함.

참고문헌

1. R. R. Dasha, A. Gaur, C. Balomajumder, *J. Hazardous Materials*, **2009**, 163, 1.
2. X. Dai, A. Simons, P. Breuer, *Minerals Engineering*, **2012**, 25, 1.
3. F. Gurbuz, H. Ciftci, A. Akcil, *Journal of Hazardous Materials*, **2009**, 162, 74.
4. Y. B. Patil, K. M. Paknikar, *Process Biochemistry*, **2000**, 35, 1139.
5. M. I. Ezzi, J. M. Lynch, *Enzyme and Microbial Technology*, **2002**, 31, 1042.
6. M. A. Barakat, Y. T. Chen, C. P. Huang, *Applied Catal-*

- ysis B: *Environmental*, **2004**, 53, 13.
7. A. R. Yeddou, B. Nadjemi, F. Halet, A. Ould-Dris, R. Capart, *Minerals Engineering*, **2010**, 23, 32.
 8. M. Ebel, M. W. H. Evangelou, A. Schaeffer, *Chemosphere*, **2007**, 66, 816.
 9. 이서래, 신호선, 최신식품화학, *신광출판사*, **1998**, 93 & 332.
 10. 유해물질연구회편저 “유해화학물질편람”, *동화기술*, **1991**.
 11. 박선구, 이인선, 류재근, *한국환경분석학회지*, **1999**, 2(1), 1.
 12. D. Shan, C. Mousty, S. Cosnier, *Anal. Chem.*, **2004**, 20(12), 390.
 13. A. E. Lindsay, D. O'Hare, *Anal. Chim. Acta*, **2006**, 558(1-2), 158.
 14. Z. Li, X. Lou, H. Yu, Z. Li, J. Qin, *Macromolecules*, **2008**, 41(20), 7433.
 15. F. Garcia, J. M. Garcia, B. Garcia-Acosta, R. Martinez-Mañez, F. Sancenon, J. Soto, *Chemón. Commun.*, **2005**, 22, 2790.
 16. R. B. Fisher, *J. Chem. Edu.*, **1974**, 51(6), 347.
 17. E. Pungor and K. Toth, *Analyst*, **1970**, 95, 625.
 18. G. J. Heijin, W. E. Linden and G. D. Beef, *Anal. Chim. Acta*, **1977**, 89, 287.
 19. A. K. Covington, “Ion-Selective Electrode Methodology”, 1-2, *CRC Press*, Boca Raton, Florida, **1980**.
 20. W. Simon, “Ion-Selective Sensor”, *Pure Appl. Chem.*, **1971**, 28, 811.
 21. W.S. Han, Y.H. Lee, S.N. Lee, and T.K. Hong, *J. Anal. Chem.*, **2011**, 66(9), 854.
 22. 한원식, 이영훈, 이명희, 김현승, 백남권, 홍태기, *한국환경분석학회*, **2011**, 14(4), 185.