

1,2-bis(*N,N'*-benzylthioureido)benzene을 ionophore로 이용한 수은 이온 선택성 고체 접촉 전극

한원식¹ · 오세림¹ · 이정란¹ · 안성민² · 홍태기¹

¹한서대학교 화학과, ²가천대학교 방사선학과

Mercury Ion Selective Solid Contact Electrode Based on 1,2-bis(*N,N'*-benzylthioureido)benzene Ionophore

Won-Sik Han¹, Se-Lim Oh¹, Jung-Ran Lee¹, Sung-Min Ahn², and Tae-Kee Hong¹

¹Dept. of Chemistry, Hanseo University, Seosan, Korea

²Dept. of Radiological Science, Gachon University, Incheon, Korea

Received February 15, 2013/Revised March 15, 2013/Accepted March 28, 2013

Mercury (II) ion selective poly(aniline) solid contact electrode based on 1,2-bis(*N,N'*-benzylthioureido)benzene ionophore as two sulfurs containing sensing material is successfully developed. The electrode exhibits good linear response of 29.8 mV / decade (at 20±0.2°C, $r^2=0.9954$) within the concentration range of $1 \times 10^{-2.0}$ ~ $1 \times 10^{-6.0}$ M Hg (II). The composition of this electrode was 2BTB 2.5 : polyvinylchloride 16.5 : 2-nitrophenyloctyl ether 30.5 : potassiumtetrakis(4-chlorophenyl)borate 2.0. The electrode shows good selectivity for mercury (II) ion in comparison with alkali, alkaline earth, transition and heavy metal ions. This electrode is suitable for use with aqueous solutions of pH 3.0~7.0 and their standard deviation in the measured emf differences was ±1.21 mV at mercury nitrate sample solution of 1.0×10^{-2} M and 1.0×10^{-3} M, respectively. Their stabilization time was less than 72 s. and response time was less than 50 s.

Key words: Hg, Hg electrode, Ion selective electrode (ISE)

1. 서 론

수은은 비교적 일찍부터 인류가 사용해 온 중금속의 하나로서 그 사용에 대해서는 BC 1500년경의 이집트 분묘로부터 시작하여 BC 1100년에는 중국의 진시황의 불로장생의 약품 중 진사(辰砂; HgS)로 사용되었다는 보고도 있다.¹⁾ BC 300년경 로마의 테로프라스투스에 의하여 처음으로 상세한 보고가 기록되었으며, 6세기 말에는 광석에서 금을 추출하는데 수은을 사용하기 시작하였다. 수은에 대한 사용처가 극대화되면서 건식 배터리, 램프, 배선/스위치 장치, 전자장비 뿐만이 아니라 염소와 가성소다 생산에도 널리 사용되어 왔고 화합물의 경우에는 열 전달기, 안료, 제련공정, 유탄제, 촉매에 많

이 사용되고 있으며 곰팡이 억제제를 위해 수성 라텍스 페인트에 사용되거나 페인트 저장성 향상을 위한 방부제로도 이용되고도 있다.²⁾ 이렇게 사회 전반에 사용되는 수은은 인간 생활에 편리하게 이용되고 있으나, 수은과 수은 화합물에 의한 피해도 점차 늘어나고 있다. 수은 중독은 신경계에 이상이 생겨 언어 장애, 운동 장애 등이 나타나고 심각하면 사지가 마비가 될 수도 있으며, 수은 증기를 장기간 흡입하면 식욕 부진, 두통, 전신 권태, 경미한 손 떨림, 불안, 기타 정신 이상을 일으키게 된다. 유기 수은에 폭로된 어머니에서 태어난 영아는 발육이 늦어지고, 실명, 경련을 동반하는 뇌성마비증후군을 보이기도 한다. 이에 따라 2001년 미국 식품의약품 안전청과 환경보호청에서는 임산부와 가임여성에게는 수

[†]To whom correspondence should be addressed.

은이 함유될 수 있는 가망성이 있는 참치 등의 일부 대형 어종의 섭취 제한을 권고한 바 있다. 세계보건기구의 유기 수은 섭취량은 1주일 몸무게 60 kg당 0.2 mg으로, 성인 1일 수은 섭취량은 약 18.8 $\mu\text{g/day}$ 에 해당한다. 이러한 수은 제제는 수질 토양 등의 환경 오염을 비롯하여 각종 식품, 대기에도 심각한 수준으로 나타나고 있다. 특히, 대기 중에서의 수은은 증기 상으로 1년 이상 장시간 체류하여 장거리 이동되는 특성이 있어 국지적인 오염 제어 측면이 아닌 범지구적 환경 오염의 측면에서 관리해야 할 것으로 보인다.³⁻¹¹⁾

이렇게 노출된 수은의 분석방법은 다양한데, 그 예로 디티존법, 원자흡광법, NIOSH법 Microwave 장치를 이용한 분석법, Nixon법, Trepka법, ICP-MAS 분석법, 불꽃 없는 원자 흡광 광도법에 의한 총 수은 측정(과망간산염-과산화이중황산염으로 분해 후의 방법), 저온증기, 백금/금 합금상에서 아말감법에 의한 수은 샘플링, ECD 등이 있다. 이러한 분석방법은 모두 고가의 장비를 필요로 하거나 분석 과정에 오랜 시간을 필요로 한다. 하지만 이온 선택성 전극은(Ion Selective Electrodes; ISEs)¹²⁻¹⁶⁾ 특정 이온에 대한 활성 성분이 용액에 존재하는 이온 활동도에 따라 생성하는 전극의 전위를 이용하여 시료 용액의 농도를 측정하는 전극으로 매우 간단하고 빠른 분석 방법으로 수은 이온에 대하여 매우 안정한 측정 방법으로 이미 알려져 있다.

따라서 본 연구에서는 산성 수용액 상에서 전기 화학적으로 손쉽게 전도성의 고분자의 제조가 가능하고, 금속기질과 결합력이 강하며 완충 중간층으로 작용하여 이온과 전자를 함께 다른 층으로 이동시키기 충분하기에 poly(aniline)을 선택하여 Pt 기질과 중성운반체가 포함된 고분자층 사이의 완충층으로 사용하여 고체 접촉 전극(Solid Contact Electrodes/SCEs)을 제조하여 수용액 내의 수은 농도를 측정하고자 하였다. 수은에 대한 선택성 고체 접촉 전극 이온 선택성 ionophore로는 1,2-bis(*N,N'*-benzylthioureido)benzene (2-BTB)을 합성하여 사용하였다. 전극에 사용된 가소제는 DOA, DOP, DBP, TEHP, DOS, NPOE를 사용하였으며, 사용된 가소제 변화에 의한 감응 시간의 결과 및 조성 최적화, 다양한 방해 이온들 중에서의 감응성, pH 용액 내에서의 안정성, 조성별 감응 시간 및 안정화 시간에 따른 결과를 연구하였으며, 직접 현장에서 용액 내 수은 이온 농도를 측정할 수 있도록 제작하여 이에 대한 실용 가능성을 높이고자 하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 기기

Aniline($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, 99.5%)은 SPC사의 시약을 사용하였으며 bis(2-ethylhexyl) adipate (DOA 99%), bis(2-ethylhexyl) sebacate (DOS 90%), dioctyl phthalate (DOP), Potassium tetrakis(4-chlorophenyl) borate (KTpClPB, 98%), Oleic acid (OA 99%) 2-nitrophenyloctyl ether (NPOE 99%), tris(2-ethylhexyl) phosphate (TEHP 97%), Dibutyl phthalate (DBP 99%), Tris[hydroxymethyl] aminomethane (Tris 99%)은 Aldrich사의 시약을 사용하였다. Mercury Nitrate Monohydrate (98%)는 DAEJUNG사의 시약을 사용하였으며 polyvinylchloride (PVC, $n = 1100$)와 1,2-diaminobenzene (95%)은 junsei사의 시약을 사용하였다. Ammonium thiocyanate (99.5%)는 DSP사의 시약을 사용하였으며 Benzoyl chloride (98%)는 JIN Chemical사의 시약을 사용하였다. 이외에 실험에 사용된 시약들은 모두 분석급의 시약을 사용하였고 전 실험을 통하여 탈이온수를 사용하여 실험하였다. 전극 전위의 측정은 GPH-411-100 시스템 (Gawon Int. Inc.)과 Ion analyzer (Thermo Scientific Orion 3-Star Plus pH Meter, Orion Ltd. U.S.A.)를 사용하여 측정하였다.

2.2. 1,2-bis(*N,N'*-benzylthioureido)benzene (2-BTB)의 제조

25 mmol (1.903 g) Ammonium thiocyanate를 25 mL acetone에 용해한 용액을 refluxing시키면서 25 mmol (3.514 g) Benzoyl chloride를 13 mL acetone에 용해한 용액을 한 방울씩 적가하였다. 완전 적가를 끝내고 2시간 동안 더 가열하였으며 상온으로 냉각시켰다. 상온에서 이 용액에 12.5 mmol (1.351 g) 1,2-diaminobenzene을 5 mL Acetone에 용해시킨 용액을 상온에서 한 방울씩 적가하면서 2시간 동안 교반하였다. 반응이 완결되면 차가운 증류수 600 mL에 강하게 교반시키면서 첨가하여 반응물을 침전시켰다. 이 침전은 50 mL 차가운 탈이온수로 3회 세척한 후 filtering하였으며

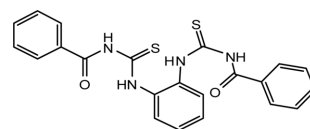


Fig. 1. Scheme of 1,2bis(*N,N'*-benzylthioureodo)benzene.

Methanol : Chloroform (1 : 1) 용액을 이용하여 재결정시킨 후 다시 3회 세척하였다. 세척물은 24시간 동안 vacuum dry oven에 건조시켜 합성을 완료하였다.

2.3. 전도성 poly(aniline)층의 제조

지름 1 mm, 길이 50 mm의 Pt 금속선을 보조 전극과 작업 전극으로 사용하였고 기준 전극은 포화 칼로멜전극을 Orion 90-20-00 (Orion Research, U.S.A.) 사용하였다. poly(aniline)의 전기 화학적 합성에 사용한 용액은 aniline 0.03 M과 0.06 M HCl을 이용하였다. Polymerization은 EG & G Potentiostat 273 A를 이용하였으며 사용한 전위는 기준 전극에 대하여 0.0 V에서 1.0 V까지 범위를 이용하였고 100 mV/s의 주사 속도를 이용하였다. 시간에 따라 흡착되는 양을 측정하였고 직경 1 mm Pt 전극을 포함하여 1.5 mm 두께로 흡착되도록 10분간 순환 전류법으로 흡착 후에 1.0 V에서 멈추었다. 이렇게 제조한 작업 전극은 2 M HCl 용액에서 2시간 이상 유지한 후, 탈이온수에 5시간 동안 유지하여 제조하였다.

2.4. PVC 혼합 용액의 제조

PVC 혼합 용액은 지지체, 친지방성 첨가제, 가소제, 중성운반체를 THF 용액에 용해 제조하였다. 지지체는 PVC를 사용하였으며 친지방성 첨가제는 KTpCIPB, OA를 사용하였다. 가소제는 DOA, DOP, DBP, DOS, TEHP, NPOE를 사용하였다. PVC 혼합 용액은 Table 1에 나타난 각 비율로 조정하였으며 ionophore 2.5 : PVC 16.5 : plasticizer 30.5 : KTpCIPB 1.5~2.0 or OA 0~0.5 비율로 조정하였고 이것을 THF 5 mL에 용해한 후 자석 젓개로 저어가며 3 mL THF를 자연 휘발시켰다.

2.5. SCEs의 제조

SCEs는 같은 조건 하에서 3개를 제조하였다. 도전성 poly(aniline)이 흡착된 3개 Pt/poly(aniline)전극을 PVC 혼합 용액 속에 담구어 Pt-poly(aniline)-PVC의 세 층을 형성하도록 제조하였으며, 전극 전체의 두께를 2.5±0.1 mm 되도록 조절하였다.

2.6. 표준 용액 및 방해 이온 용액의 제조

수은 표준 용액은 탈이온수와 Tris 0.01 M와 Hydrochloric acid를 이용하여 제조한 pH 5.5를 모용액을 사용하였다. 10⁻² M에서 10⁻⁷ M까지 제조하였으며 방해

이온 역시 수은 표준 용액과 같은 모용액을 이용하여 Zn(NO₃)₂, Cd(NO₃)₂, Co(NO₃)₂, Ca(NO₃)₂, Fe(NO₃)₃, NaNO₃, Mg(NO₃)₂, Ba(NO₃)₂, KNO₃, NH₄NO₃ 등의 용액을 10⁻¹~10⁻⁶ M까지 제조하였으며 선택 계수는 separated interference method를 이용하여 측정하였다. 이 SSM의 계산은 $\log K^{pot}_{Hgl,M} = (E_1 - E_2)/S + (1 + z_1/z_2) \times \log a$ 로 변형된 Nicosky 방정식을 이용하였다.

where, E₁ is the potential measured in 1.0 × 10⁻³ M mercury, E₂ the potential measured in 1.0 × 10⁻³ M of the interfering compound, z₁ and z₂ are the charges of the mercury and interfering species, S is slope of the electrode calibration plot.

3. 결과 및 고찰

합성된 1,2-bis(*N,N'*-benzylthioureido)benzene을 ionophore (2-BTB)로 이용한 고체 접촉 전극은 가소제와 친지방성별로 조성을 변화시켜 제조하였다. 실행된 PVC cocktail 용액의 조성 and 감응 기울기, 감응 범위는 Table 1과 같다.

Fig. 2에 제조된 전극 중에서 수은 이온에 대하여 가장 우수한 감응 기울기와 감응 특성을 나타내는 조성의 고체 접촉 전극의 감응 기울기와 감응 범위를 나타내었다. 이 감응층의 조성은 2BTB : PVC : o-NPOE : KTPCIPB의 비율이 2.5 : 16.5 : 30.5 : 2.0이었을 때 가장 우수한 감응 기울기와 감응 범위를 나타내었으며 가소제는 o-NPOE에서 특히 우수한 결과를 나타내었다. 감응 범위는 1.0 × 10^{-2.0}~1.0 × 10^{-6.0} M의 범위에서 감응하였으며 이때의 감응 기울기는 29.8 mV/decade였다. 이들이 나타내는 감응 직선에서의 상관계수는 0.9954로 나타났으며 다른 가소제를 사용했을 때보다 수은 이온

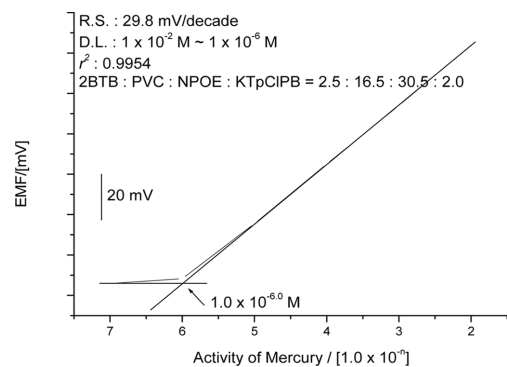


Fig. 2. The response characteristics of SCE based on 2BTB ionophore in Tris buffered mercury solution.

Table 1. The composition of PVC cocktail solution

	2BTB	PVC	DBP	DOP	TEHP	NPOE	DOA	DOS	KTpCIPB	OA	THF	R.S. (mV/decade)	D.R. (1.0×10^{-n} M)
1	2.5	16.5	30.5						2		5	19.9	2.0~4.8
2	2.5	16.5		30.5					2		5	16.5	2.0~3.0
3	2.5	16.5			30.5				2		5	18.4	2.0~5.5
4	2.5	16.5				30.5			2		5	29.8	2.0~6.0
5	2.5	16.5					30.5		2		5	25.3	2.0~4.8
6	2.5	16.5						30.5	2		5	24.2	2.0~4.2
7	2.5	16.5	30.5						1.5	0.5	5	28.9	2.0~4.5
8	2.5	16.5		30.5					1.5	0.5	5	23.9	2.0~3.8
9	2.5	16.5			30.5				1.5	0.5	5	29.4	2.0~5.0
10	2.5	16.5				30.5			1.5	0.5	5	19.9	2.0~4.8
11	2.5	16.5					30.5		1.5	0.5	5	28.9	2.0~4.8
12	2.5	16.5						30.5	1.5	0.5	5	14.8	2.0~4.0

의 감응에서 제일 우수한 결과를 나타내었다.

Fig. 3에 이 전극이 나타내는 전극의 방해 이온 효과에 대하여 나타내었다. 이들의 결과를 보면 Pb^{2+} 이온에서 약한 방해를 받고 있는 것으로 보인다. 하지만 이들은 수은 이온의 존재 하에서 10배 이상의 농도가 존재할 때 방해를 이룰 수 있는 정도였으며 나머지 이온들에서는 큰 방해가 보이지 않고 있었다. Ba^{2+} 이온의 경우 수은 이온보다 약 100배 이상이 용액 내에 존재할 때 비슷한 감응도를 나타내며, sodium 이온, ammonium 이온, cadmium 이온들은 약 1000배 이상이 존재할 때 나머지 이온들은 수은보다 약 10,000배 이상의 농도가 용액 내에 존재할 때 수은 이온과 비슷한 감응도를 나타내어서 비교적 적은 방해 받는 것으로 볼 수 있었다.

pH에 대한 안정성은 Fig. 4에 나타내었듯이 pH 3.0~7.0 사이에서 pH의 변화에 무관한 일정한 감응 특성을 나타내어 이 범위에서는 pH가 변화하더라도 수은 이온의 농도를 안정하게 측정할 수 있을 것으로 보인다.

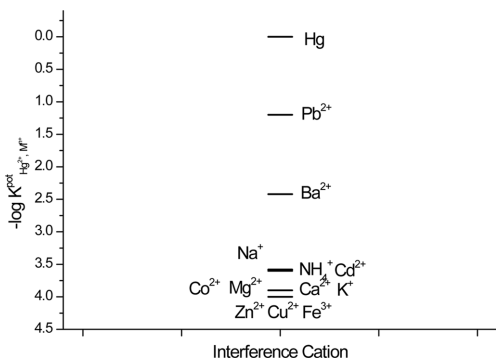


Fig. 3. Selectivity coefficient of SCE in various cation solution.

pH 3.0~7.0 사이의 10번 측정된 전위값의 평균 표준 편차는 0.87 mV로 나타났으며 이 결과는 이 전극이 나타내는 감응 기울기와 범위로 볼 때 매우 작은 변화치로 보여 이 범위에서는 매우 안정한 pH 감응성을 보이는 것을 알 수 있었으며 산성에서 안정한 측정 결과를 예상할 수 있어 이 전극의 또 다른 큰 장점으로 사료된다.

이 전극은 수은 샘플 용액에 처음 침적되었을 때, 매우 심한 감응 전위의 변화를 나타낸다. Fig. 5에 보이듯이 처음에는 감응 전위가 크게 증가하였으며 30초 이후부터는 감응 전위가 서서히 감소하여 72초 이후에 안정한 전위를 나타내었다. 사용 중 감응 시간은 전극이 안정화된 후의 감응 시간은 약 50초 정도였으며, 이들이 나타내는 재현성은 1.0×10^{-2} M과 1.0×10^{-3} M 용액에서 모두 ± 1.21 mV를 나타내었다.

Fig. 6에 0.01 M EDTA 용액을 이용한 25.0 mL의 질산 수은 용액에서의 Titration 변화 곡선을 나타내었다. 사용되어 계산된 부피는 25.15 mL로 9.94×10^{-3} M

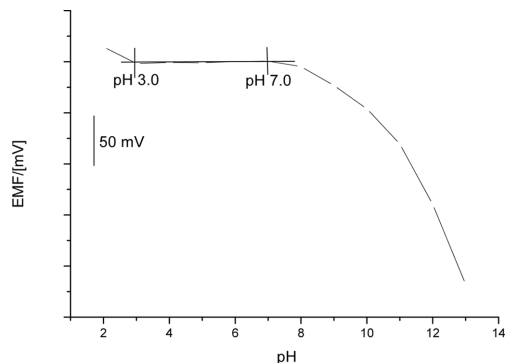


Fig. 4. pH stabilization range of SCE in tris buffered sample solution.

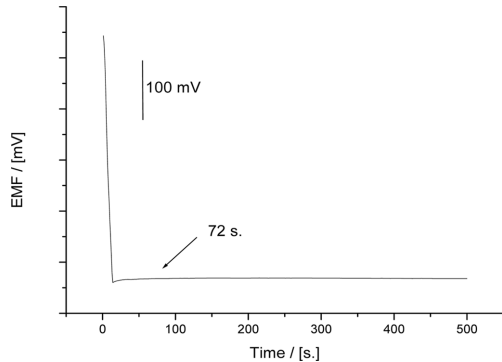


Fig. 5. Stabilization time of SCE in mercury ion solution.

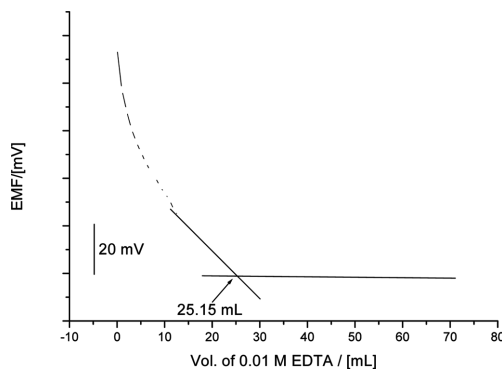


Fig. 6. Potentiometric titration curve 25.0 mL of 0.01 M $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ solution with 0.01 M EDTA solution using proposed sensor as an indicator electrode.

용액으로 보이며 용액 내에 사라지는 수은에 정확히 감응하는 결과로 볼 수 있었다.

4. 결 론

수은 선택성 ionophore로 1,2-bis(*N,N'*-benzylthioureido)benzene (2-BTB)을 합성하였으며 이를 이용하여 가소제와 친지방성 첨가제의 조성을 변화시키면서 수은 이온에 대한 감응 특성을 연구하였다. 제조된 전극 중에서 수은 이온에 대하여 가장 우수한 감응 기울기와 감응 특성을 나타내는 조성은 2BTB : PVC : *o*-NPOE : KTpCIPB의 비율이 2.5 : 16.5 : 30.5 : 2.0 이었을 때 가장 우수한 감응 기울기와 감응 범위를 나타내었으며 감응 범위는 $1.0 \times 10^{-2.0} \sim 1.0 \times 10^{-6.0}$ M의 범위, 감응 기울기는 29.8 mV/decade였다. 전극의 방해 이온 효과는 Pb^{2+} 이온에서 약한 방해를 받고 있는 것으

로 보이지만 나머지 이온들에서는 비교적 적은 방해를 받는 것으로 볼 수 있었다. pH 2.0~7.0 사이에서 pH의 변화에 무관한 일정한 감응 특성을 나타내었고 안정화시간은 72초 감응시간은 약 50초 정도였으며, 이들이 나타내는 재현성은 1.0×10^{-2} M과 1.0×10^{-3} M 용액에서 ± 1.21 mV를 나타내었다. 0.01 M EDTA 용액을 이용하여 25.0 mL의 질산 수은 용액을 titration 변화곡선을 보았을 때 용액 내에 사라지는 수은에 정확히 감응하는 결과로 볼 수 있어서 수은 이온에 대하여 매우 안정한 감응 특성을 가진 전극으로 볼 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 2012년 한서대학교 교비 학술연구 지원 사업에 의하여 지원되었으며 이에 감사를 표합니다.

참고문헌

1. 수은 백서. 고려대학교, 환경의학연구소 (2003).
2. 김용선, 정규철, Mercury Contents in Normal Blood of Koreans, *Koren J. of Preventive Medicine*, 15 (1), (1982) 75.
3. 황인담, 기노석, 정인호, 이정상, 이재형, 수은 중독에 관한 실험적 연구, *한국환경보건학회지* 14(1) (1988) 103.
4. 문진옥, *한국독성학회* (1998) 1-58.
5. Breviere, Ph.D degree paper, Emily, Elsevier (2007).
6. W. S. Choi, S. J. Kim, J. S. Kim, *Laboratory Animal Research*, 27(3), (2011) 219.
7. M. A. Yagolnitser, V. M. Sokolov, A. D. Rabtsev, *Nato ASI series 2 environment*, 21, (1995) 429.
8. S. E. Lindberg, *Nato ASI series 2 environment*, 21, 359.
9. N. A. Ozerova, *Nato ASI series 2 environment*, 21, 463.
10. 이용미, 이승목, 허종배, 홍지형, 이석조, 유철, *한국환경과학회지*, 19(8) (2010) 971.
11. 정종수, 심상규, 국내수은 연구 동향 및 관리현황, *J. Kor. Soc. Atmos. Environ.*, 25(2) (2009) 99.
12. M. Javanbakht, *Electroanalysis*, 11(2), (1999) 81.
13. L. Perez-Marin, *The Analyst*, 125(10) (2000) 1787.
14. A. V. Padaruskas, *J. Anal. Chem.*, 50(2), (1995) 202.
15. R. K. Mahajan, I. Kaur, T.S.Lobana, *Talanta*, 59(1) (2002) 101.
16. J. Lu, X. Tong, X. He, *J. Electroanal. Chem.* 540 (2003) 111.