

## Phenylacetaldehyde thiosemicarbazone을 ionophore로 이용한 납 이온 선택성 고체 접촉 전극

한원식 · 이정섭 · 김현승 · 이영훈 · 홍태기<sup>†</sup>

한서대학교 화학과

## Lead Ion Selective Solid Contact Electrode based on Phenylacetaldehyde Thiosemicarbazone ionophore

Won-Sik Han, Jung-Sub Lee, Hyun-Seung Kim, Young-Hoon Lee, and Tae-Kee Hong<sup>†</sup>

Department of Chemistry, Hanseo University, Seosan, 357-953, Korea

Received May 23, 2013/Revised June 14, 2013/Accepted June 21, 2013

Lead (II) ion selective poly(aniline) solid contact electrode based on Phenylacetaldehyde thiosemicarbazone ionophore as a sulfur containing sensing material is successfully developed. The electrode exhibits good linear response of  $-30.1$  mV / decade (at  $20 \pm 0.2^\circ\text{C}$ ,  $r^2=0.998$ ) within the concentration range of  $1 \times 10^{-1.0}$ ~ $1 \times 10^{-6.0}$  M Pb (II). The composition of this electrode was Ionophore : PVC : 2-nitrophenyloctylether : potassiumtetrakis(4-chlorophenyl)borate : Oleic acid = 5.0 : 20.0 : 25.0 : 4.0 : 5.0. When we consider the results of using different composition electrodes based on only one potassiumtetrakis(4-chlorophenyl)borate or Oleic acid lipophilic additive, poly(aniline) solid contact electrode based on Phenylacetaldehyde thiosemicarbazone ionophore with potassiumtetrakis(4-chlorophenyl)borate and Oleic acid lipophilic additive had the best result in response characteristics. The electrode shows good selectivity for lead (II) ion in comparison with alkali, alkaline earth, transition and heavy metal ions. This electrode is suitable for use with aqueous solutions of pH 5.0~8.0 and their standard deviation in the measured emf differences was  $\pm 2.84$  mV at Tris buffered lead sample solution of  $1.0 \times 10^{-2.0}$  M and  $\pm 2.82$  mV at Tris buffered lead sample solution of  $1.0 \times 10^{-3}$  M. Their stabilization time was less than 650 s. and response time was less than 12 s.

**Key-words:** Lead, ISEs, SCEs, Thiosemicarbazone, Lead sensor

### 1. 서 론

자연이 제공하는 많은 혜택을 누리며 살고 있는 인류는 산업을 발달시키면서 자연을 훼손시켜 왔다. 최근 환경오염 문제가 날로 심각해지고 있으며 이 중에서 산업 폐기물로 인한 수질오염은 가장 일반적인 형태로 나타나는 문제로, 중금속과 유기 금속 화합물을 포함하는 미량 원소, 방사성 핵종, 무기 오염 물질, 하수, 인간, 동물의 하수 폐기물 등이 인류의 생존까지 위협하고 있다. 특히 중금속에 대한 문제는 매우 심각한 것으로 나타나면서 이에 대한 제어는 인류의 심각한 문제로 나타나고

있다. 시료 중의 미량 또는 극미량 중금속 분석은 원자 흡수 분광법 (Atomic Absorption), 유도 결합 플라즈마 분광법 (Inductively Coupled Plasma Spectroscopy), 이온 크로마토그래피 (Ion Chromatography), X-선 형광 분광법 (X-ray Fluorescence Spectroscopy)과 같은 기기를 이용한 검출법들이 주로 이용되고 있다. 이런 검출 방법들은 대부분 낮은 검출 한계를 갖고, 비교적 정확하며 재현성도 높아 신뢰성이 있는 결과를 제시할 수 있는 것으로 알려져 있으나 이런 방법들을 이용하는 기기는 고가이고, 시료의 전처리 과정이 복잡하거나 시간이 걸리며, 분광학적인 간섭으로 인해 분석 조도가 곤란한 경우

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

가 대부분이다. 이러한 고가의 기기를 이용한 분석법에 비하여 전위차 법을 이용한 방법들은 전처리의 과정이 필요 없는 경우가 대부분이며 시료의 혼탁도에 영향을 받지 않으면서도 신뢰성이 있는 결과를 도출할 수 있는 방법으로 알려져 있다. 특히 여러 가지 이온 중 특정한 이온을 검출할 수 있는 전기 화학적 센서인 이온 선택성 전극은 (Ion Selective Electrodes/ ISEs)<sup>1-3)</sup> 그 유용성면에서 매우 우수한 검출법으로 소개되고 있다. 또한, 근래에 들어오면서 특정한 이온들에 대하여 뛰어난 선택성과 빠른 감응 속도를 가지고 있으며, 전극의 제조와 소형화가 용이하고, 재현성에서 큰 장점을 나타내는 고체 접촉 전극 (Solid Contact Electrodes/SCEs)에 대한 연구와 개발이 활발히 이루어지면서 그 유용성이 증대되고 있는 상황이다<sup>4)</sup>. 이런 연구들 중에는 중금속을 검출하기 위하여 많은 ionophore들이 연구되고 개발되었으며, 대표적으로 이용되고 있는 ionophore로는 crown ether 계열의 ionophore와<sup>5-7)</sup> polyamine<sup>8)</sup>, calixarene 계열의 ionophore<sup>9)</sup>, metalloporphyrine<sup>10)</sup>, metallocene<sup>11)</sup> 뿐만이 아니라 RNA<sup>12)</sup>를 이용하는 등에 이르기까지 다양하게 이용되어 그 우수성을 이미 입증된바 있다. 납 이온 선택성 ionophore로는 dioxamide<sup>13)</sup>, 3,6-dioxaoctanedithioamide<sup>14)</sup>, p-tert-butyl calixarene 유도체<sup>15,16)</sup>, calixarene phosphine oxide 유도체<sup>17)</sup>, piroxicam<sup>18)</sup>, crown ether 계열<sup>19-21)</sup>, pyrophosphate 계열<sup>22)</sup>과 심지어는 지방산<sup>23)</sup>에 이르기까지 다양하게 이용되고 있어서 이들의 경우도 역시 우수한 선택성과 저농도까지의 측정, 전극의 안정성 등에서 장점으로 나타내기도 하였다. 하지만 이들의 경우 방해 이온에서 문제가 있거나, life-time에서 문제를 나타내고 있어 이에 대한 해결이 필요한 상태에 있다.

이런 이유로 본 논문에서는 Phenylacetaldehyde thiosemicarbazone (PATSC)을 ionophore로 선택하여 고체 접촉 전극을 제조함으로써 용액 내에  $Pb^{2+}$ 에서 나타내는 감응 기율기와 감응 범위, 방해 이온 효과, 안정화 시간과 감응 시간, 재현성, pH에서의 안정성과 같은 감응 특성들을 검토하였으며 이의 실용화전까지를 연구 범위로 하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 시약 및 기기

Phenylacetaldehyde thiosemicarbazone (PATSC), (bis(2-ethylhexyl)adipate (DOA), bis(2-ethylhexyl) sebacate (DOS), 2-nitrophenyloctyl ether (NPOE), tris

(2-ethylhexyl) phosphate (TEHP), dibutyl phthalate (DBP), dioctyl phthalate (DOP), potassiumtetrakis(4-chlorophenyl) borate (KTpCIPB), oleic acid (OA), lead nitrate, tris(hydroxymethyl)aminomethane (Tris) 등은 Adrich사의 시약을 사용하였다. 이외에 실험에 사용된 시약들은 모두 분석급의 시약을 사용하였고, 전 실험을 통하여 탈이온수를 사용하였다. 전극 전위의 측정은 GPH-411-100 시스템 (Gawin Int. Inc.)과 Ion analyzer (Thermo Scientific Orion 3-Star Plus pH Meter, Orion Ltd. U.S.A.)를 사용하여 측정하였다.

### 2.2. 전도성 poly(aniline) 층의 제조

지름 1 mm, 길이 50 mm의 백금 금속선을 작업 전극으로 사용하였으며, poly(aniline)의 전기 화학적 합성에 사용한 용액은 aniline 0.03 M 용액과 0.06 M HCl 용액을 이용하였다. 사용한 전위는 기준 전극에 대하여 0.0 V에서 1.0 V까지 범위를 100 mV/s의 주사 속도로 50회 순환 전류법으로 poly(aniline)층을 백금 기질 위에 제조하였다. 이렇게 제조한 작업 전극을 2 M HCl 용액에 각각 1시간 담갔다가 40°C 오븐에서 4시간 동안 건조하였다.

### 2.3. PVC 혼합 용액의 제조

PVC 혼합 용액은 ionophore, 지지체, 가소제, 친지방성 첨가제를 THF 용액에 녹여 제조하였다. 지지체는 PVC를 사용하였으며 가소제는 DOA, DOP, DBP, DOS, TEHP, NPOE를 사용하였다. 친지방성 첨가제는 KTpCIPB와 OA를 사용하였으며 모든 성분들을 THF 5 mL에 용해하여 제조하였다.

### 2.4. 고체 접촉 전극의 제조

전도성 poly(aniline)이 흡착된 3개 Pt/poly(aniline)전극을 PVC 혼합 용액 속에 비드를 형성시켜 Pt-poly(aniline)-PVC의 세 층으로 제조하였다. 막이 형성된 전극은 50±1°C 오븐에서 24시간 건조하여 THF를 완전 휘발시킨 후, 완전히 건조되면 전극의 하부의 감응부 3 mm를 제외한 나머지 상부를 테프론 테이프를 씌워 빈틈 없이 감아 제조하였다.

### 2.5. pH 완충 용액의 제조

pH 완충 용액은 0.01 M Tris 용액을 모용액으로 HCl과 NaOH를 이용하여 pH 2에서 pH 13까지 조정하면서 약 12단계 pH 용액으로 제조하였다.

## 2.6. 안정화 시간의 측정

제조한 전극은 pH 5.5 Tris 완충 용액에서 EDS 시스템을 이용하여 전극 안정화에 필요한 시간을 측정하였다. 1시간 동안 변화하는 전위를 측정하였으며 급격한 전위 변화가 멈추고 0.1 mV 이하로 변하는 시간이 1분 이상 지속되었을 때의 시간을 안정화 시간으로 측정하였다. 실험에 이용된 전극들은 측정된 안정화 시간 이상 동안 완충 용액에서 안정화한 후에 모든 실험에서 측정하였다.

## 2.7. 표준용액과 방해 이온 용액의 제조

0.1 M Tris 용액에 HCl과 NaOH 용액을 이용하여 pH가 5.5가 되도록 조정된 다음, 이를 희석하여 0.01 M Tris 완충 용액을 제조하였으며 이를 모용액으로  $1.0 \times 10^{-1.0}$  M  $Pb(NO_3)_2$  용액을 제조한 후 이를 0.01 M Tris 용액을 모용액으로 다시 희석하여  $1.0 \times 10^{-1.0}$  M부터  $1.0 \times 10^{-7.0}$  M까지 제조하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Phenylacetaldehyde thiosemicarbazone을 ionophore로 이용한 고체 접촉 전극을 가소제와 친지방성별로 조성을 변화시키면서 제조하였다. 전극의 PVC cocktail 용액의 조성과 이 전극들이 나타내는 감응 기울기와 감응 범위를 Table 1에 나타내었다. 전체적으로 볼 때 친지방

성 첨가제를 KTpCIPB나 OA만을 따로 사용했을 때보다 두 가지를 혼합하였을 때 감응 기울기에서 증가하는 결과들을 나타내었지만, 감응 범위에서는 같은 경향성을 나타내지는 않고 있었다.

Fig. 1에 제조된 전극 중에서 납 이온에 대하여 가장 우수한 감응 기울기와 감응 특성을 나타내는 조성의 SCEs의 감응 특성과 ionophore의 구조들을 나타내었다. 이 감응층의 조성이 PATSC : PVC : NPOE : KTpCIPB : OA의 비율이 5.0 : 20.0 : 25.0 : 4.0 : 5.0이었을 때, 가장 우수한 감응 기울기와 감응 범위를 나타내었으며 가소제는 다른 가소제들보다 NPOE에서 특히 우수한 결과

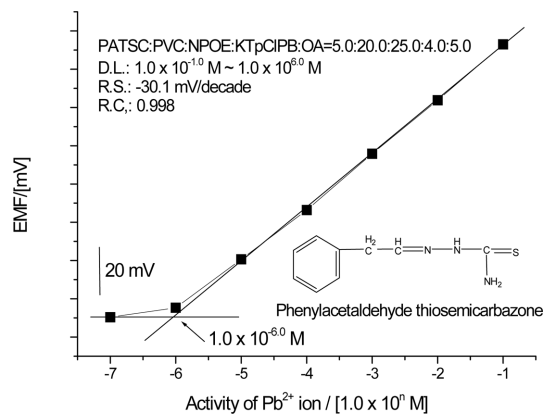


Fig. 1. The response characteristics of SCEs based on PATSC ionophore in Tris buffered lead solution and structure of PATSC ionophore.

Table 1. The composition of PVC cocktail solution and their response characteristics (mg/mV)

No.	PAATSC	PVC	DBP	DOP	TEHP	NPOE	DOA	DOS	KTpCIPB	OA	R.S.	D.R.
1	5.0	20.0	25.0							10.0	26.5	$\sim 10^{-6.0}$ M
2	5.0	20.0		25.0						10.0	20.5	$\sim 10^{-3.4}$ M
3	5.0	20.0			25.0					10.0	19.4	$\sim 10^{-4.2}$ M
4	5.0	20.0				25.0				10.0	27.0	$\sim 10^{-5.8}$ M
5	5.0	20.0					25.0			10.0	14.8	$\sim 10^{-4.4}$ M
6	5.0	20.0						25.0		10.0	20.1	$\sim 10^{-4.5}$ M
7	5.0	20.0	25.0						4.0	10.0	27.3	$\sim 10^{-6.0}$ M
8	5.0	20.0		25.0					4.0	10.0	28.6	$\sim 10^{-5.1}$ M
9	5.0	20.0			25.0				4.0	10.0	22.4	$\sim 10^{-4.9}$ M
10	5.0	20.0				25.0			4.0	10.0	29.8	$\sim 10^{-4.3}$ M
11	5.0	20.0					25.0		4.0	10.0	25.7	$\sim 10^{-6.0}$ M
12	5.0	20.0						25.0	4.0	10.0	22.6	$\sim 10^{-5.5}$ M
13	5.0	20.0	25.0						4.0	5.0	30.2	$\sim 10^{-6.0}$ M
14	5.0	20.0		25.0					4.0	5.0	29.0	$\sim 10^{-5.1}$ M
15	5.0	20.0			25.0				4.0	5.0	30.4	$\sim 10^{-5.5}$ M
16	5.0	20.0				25.0			4.0	5.0	30.1	$\sim 10^{-6.0}$ M
17	5.0	20.0					25.0		4.0	5.0	30.0	$\sim 10^{-5.3}$ M
18	5.0	20.0						25.0	4.0	5.0	29.2	$\sim 10^{-6.0}$ M

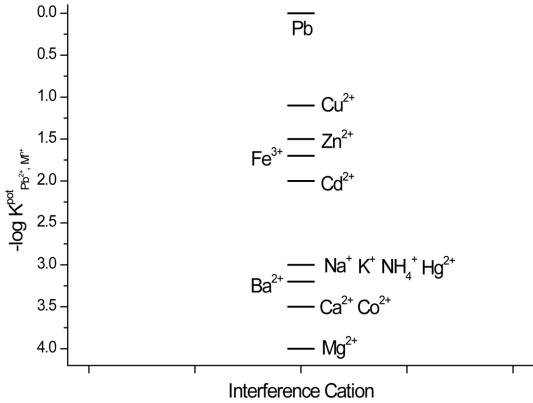


Fig. 2. Selectivity coefficient of SCEs based on PATSC ionophore in various cation solution.

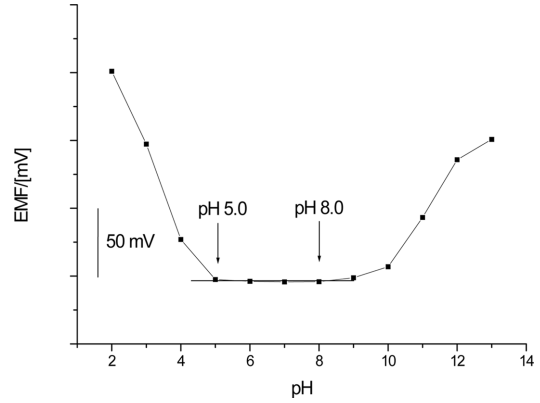


Fig. 3. pH stabilization range of SCEs based on PATSC ionophore in Tris buffered pH solution.

를 나타내었다. 감응 범위는  $1.0 \times 10^{-1.0} \sim 1.0 \times 10^{-6.0}$  M이었으며 이때의 감응 기울기는  $-30.1$  mV/decade였다. 이들이 나타내는 감응 직선에서의 relation coefficient 값은 0.998로 나타났다. 같은 NPOE 가소제를 가지면서 KTpCIPB나 OA만이 첨가된 전극보다 감응 기울기 (각각 27.0 mV/decade, 29.8 mV/decade)와 감응 범위 (각각  $\sim 1 \times 10^{-5.8}$  M,  $\sim 1 \times 10^{-4.3}$  M)에서 향상된 결과를 나타내고 있었다.

Fig. 2에 이 전극이 나타내는 다른 양이온들의 방해 효과에 대하여 나타내었다. 이들의 결과를 보면 구리, 아연, 철 이온에서는 다소 방해를 받고 있는 것으로 보이지만 이외의 이온들에서는 약한 방해들을 보이고 있었다. 카드뮴 이온은 납 이온보다 약 100배 이상의 농도가 용액 중에 존재할 때, 소듐, 포타슘, 암모늄, 수은, 바륨, 칼슘, 코발트 이온들은 납 이온의 농도에 약 1,000배 이상이 존재할 때 납 이온과 비슷한 감응도를 나타내었고 마그네슘 이온은 납 이온보다 약 10,000배 이상의 농도가 용액 내에 존재할 때에 납 이온과 비슷한 감응도를 나타내고 있었다. 같은 감응 범위 ( $1.0 \times 10^{-1.0} \sim 1.0 \times 10^{-6.0}$  M)를 나타내면서 감응 기울기 ( $-30.2$  mV/decade)가 더 크게 나타난 전극 (PATSC : PVC : DBP : KTPCIPB : OA의 비율이 5.0 : 20.0 : 25.0 : 4.0 : 5.0)에서는 상대적으로 더 큰 방해 결과를 나타내고 있었다. 같은 감응 기울기를 갖으면서 감응 기울기기가

16번 전극보다 크게 나타났던 전극이 나타내는 방해 이온 결과들에 대하여 Table 2에 나타내었다. 이 결과들로부터도, 16번 전극의 방해 이온 효과가 다른 조성의 전극들보다 더 우수한 것을 알 수 있었다.

pH에 대한 안정성은 Fig. 3에 나타내었듯이 pH 5.0 ~ 8.0 사이에서 pH의 변화에 무관한 일정한 감응 특성을 나타내어 이 범위에서는 pH가 변화하더라도 납 이온의 농도를 안정하게 측정할 수 있을 것으로 사료된다. 이 전극의 life-time은 용액 내에 계속 침적되어 있을 경우, 약 4주 정도였으며, 매일 측정과 건조를 거듭한 경우에는 약 4개월까지 측정 전위의 변화를 나타내지 않고 있었다. 이 전극은 납 샘플 용액에 처음 침적되었을 때, 초기에 매우 심한 감응 전위의 변화를 나타낸다. Fig. 4에 보이듯이 처음에는 감응 전위가 크게 감소하였으며 15초 이후부터는 감응 전위의 변화폭이 서서히 감소하여 650초 이후에 안정한 전위를 나타내었다. 중간에 일부 소폭의 변화가 있었으나 빠른 안정화의 결과를 볼 수 있었으며 감응 시간은 전극이 안정화된 후에 약 12초 정도였다 (Fig. 5). 이들이 나타내는 재현성은  $1.0 \times 10^{-2.0}$  M에서 2.84 mV와  $1.0 \times 10^{-3.0}$  M 용액에서  $\pm 2.82$  mV를 나타내었는데 이 역시 빠른 감응 시간과 높은 직선성이 나타내는 결과로 보인다. Fig. 6에 0.01 M  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  용액을 이용하여 10.0 mL의 약 0.01 M 질산 납 용액을 적정한 변화 곡선을 나

Table 2. Selectivity coefficient of other composition SCEs with larger response slope than No. 16 SCEs

No.	Zn	Na	K	Ca	Ba	Mg	Co	$\text{NH}_4$	Hg	Cd	Fe	Cu
13	1.4	2.6	2.6	3.2	3.0	3.9	2.4	2.5	2.8	1.8	1.7	0.7
15	1.4	2.7	2.7	3.4	2.9	3.4	2.6	2.5	2.7	2.0	1.7	0.5

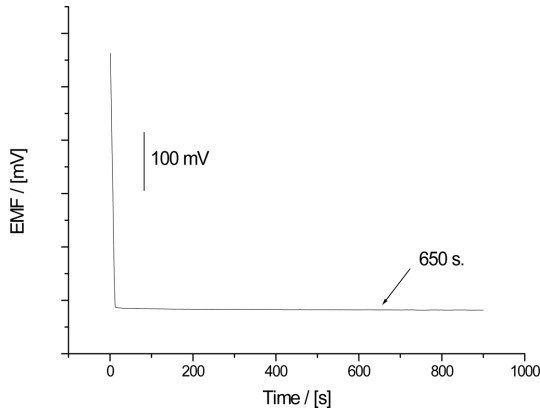


Fig. 4. Stabilization time of SCEs based on PATSC ionophore in Tris buffered  $1.0 \times 10^{-3.0}$  M lead ion solution.

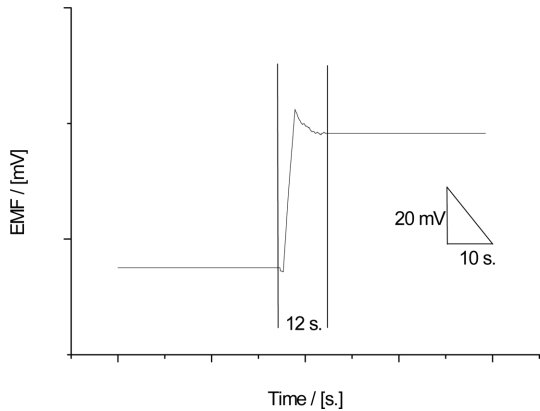


Fig. 5. Response time of SCEs based on PATSC ionophore when 5 mL of  $1.0 \times 10^{-2.0}$  M  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  solution is injected into Tris buffered  $1.0 \times 10^{-3.0}$  M lead solution.

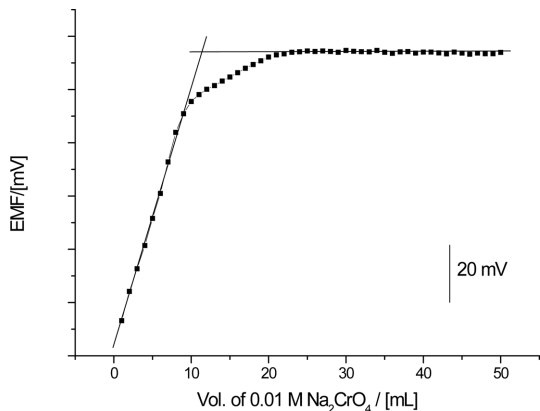


Fig. 6. Potentiometric titration curve  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  solution with  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  solution using SCEs based on PATSC as an indicator electrode.

타내었다. 사용되어 계산된 부피는 11.40 mL로  $1.14 \times 10^{-2}$  M 용액으로 계산되었으며 용액 내에 사라지는 납 이온에 정확히 감응하는 결과로 볼 수 있었다.

#### 4. 결 론

납 이온 선택성 전극을 Phenylacetaldehyde thiosemicarbazone ionophore를 이용하여 제조하였으며 가소제와 친지방성 첨가제의 조성을 변화시키면서 납 이온에 대한 감응 특성을 연구하였다. 전체적으로 볼 때 여섯 가지의 가소제와 친지방성 첨가제로 KTpCIPB나 OA만을 사용했을 때보다 KTpCIPB와 OA를 함께 첨가하여 사용하였을 때, 감응 특성을 우수하게 하는 결과들을 나타내는 것을 알 수 있었다. 제조된 전극 중에서 납 이온에 대하여 가장 우수한 감응 기울기와 감응 범위를 나타내는 조성은 PATSC : PVC : DOP : KTPCIPB : OA의 비율이 5.0 : 20.0 : 25.0 : 4.0 : 5.0이었을 때였고 감응 범위는  $1.0 \times 10^{-1.0} \sim 1.0 \times 10^{-6.0}$  M이었으며, 감응 기울기는  $-30.1$  mV/decade이었다. 전극의 방해 이온은 구리와 아연 철 이외의 다른 양이온들에서 적은 방해를 받는 것으로 볼 수 있었다. pH 5.0~8.0 사이에서 pH의 변화에 무관한 일정한 감응 특성을 나타내었고 안정화 시간은 650초, 감응 시간은 약 12초 정도였으며, 이들이 나타내는 재현성은  $1.0 \times 10^{-2.0}$  M에서 2.84 mV와  $1.0 \times 10^{-3.0}$  M 용액에서  $\pm 2.82$  mV를 나타내었다. 0.01 M  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  용액을 이용하여 질산 납 용액을 적정할 변화 곡선을 보았을 때, 용액 내에 사라지는 납에 정확히 감응하는 결과로 볼 수 있어서 납 이온에 대하여 매우 안정한 감응 특성을 가진 전극임을 보일 수 있었다.

#### References

1. E. Pungo and K. Toth, *Analyst* 95, 625(1970).
2. G. J. Heijin, W. E. Linden, and G. D. Beef, *Anal. Chim. Acta*, **1977**, 89, 287.
3. W. Simon, "Ion-Selective Sensor", *Pure Appl. Chem.*, **1971**, 28, 811.
4. J. Janata, *Analyst*, **1994**, 119, 2275.
5. A. R. Fakhari, M. R. Ganjali, and M. Shamsipur, *Anal. Chem.*, **1997**, 69, 3693.
6. M. F. Mousavi, N. Alizadeh, M. Shamsipur, and N. Zohari, *Sens. Actuat. B* **2000**, 66, 98.
7. M. Javanbakht, M. R. Gangali, H. Sharghi, and M. Shamsipur, *Electroanalysis* **1999**, 11, 81.

8. L. Cazaux, P. Tisnes, C. Picard, D. Silva, and G. Williams, *Analyst*, **1994**, 119, 2315.
9. E. Malinawska, Z. Brzozka, R. J. M. Egberink, and D. N. Reinhowdt, *Anal. Chim. Acta* **1994**, 298, 245.
10. I. H. A. Badr, M. E. Meyerhoff, and S. S. M. Hassan, *Anal. Chim. Acta* **1996**, 321, 111.
11. P. D. Beer, *ACC Chem. Res.* **1988**, 31, 71.
12. S. S. M. Hassan, W. H. Mahmoud, and A. H. M. Othman, *Talanta*, **1998**, 47, 377.
13. M. Lerchi, E. Bakker, B. Rusterholz, and W. Simon, *Anal. Chem.* **1992**, 64, 1534.
14. E. Bakker, M. Willer, and E. Pretsch, *Anal. Chim. Acta* **1993**, 282, 265.
15. W. Wroblewski and Z. Brzozka, *Anal. Chim Acta* **1996**, 326, 163.
16. P. Buhlmann, E. Pretsch, and E. Bakker, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 1593.
17. F. Cadogan, P. Kan, M. A. Mc Kervey, and D. Diamond, *Anal. Chem.* **1999**, 71, 5544.
18. S. Sadeghi, G. R. Dashti, and M. Shamsipur, *Sens. Actuat. B* **2002**, 81, 223.
19. M. F. Mousavi, S. Sahari, N. Alizadeh, and M. Shamsipur, *Anal. Chim Acta* **2000**, 414, 189.
20. E. Davini, G. Mazzamurro, and A. P. Piotta, *Sens. Actuat. B* **1992**, 7, 580.
21. W. Hasse, B. Ahlers, J. Reinbold, and K. Cammann, *Sens. Actuat. B* **1994**, 18/19, 383.
22. D. Xu and T. Katsu, *Talanta*, **2000**, 51, 365.
23. M. F. Mousavi, M. B. Barzegar, and S. Sahari, *Sens. Actuat. B* **2001**, 73, 1999.