한국환경분석학회지 제5권 (제3호) 167~172, 2002
J. of the Korean Society for Environmental Analysis

Dibenzylnaphthalenemethylamine Ionophore를 이용한 Poly(aniline) Solid Contact Electrode의 강산 감응성에 관한 연구

한원식 · 이영훈* · 고현백* · 정구춘 · 홍태기*†
건국대학교 화학과, *한서대학교 화학과

Response Characteristics of Poly(Aniline) Solid Contact Electrode based on Dibenzylnaphthalenemethylamine Ionophore in Strong Acid Solution

Won-Sik Han, Young-Hoon Lee*, Hyun-Baek Ko*, Koo-Chun Chung and Tae-Kee Hong*†
Department of Chemistry, Konkuk University, Seoul, 143-701, KOREA
**Department of Chemistry, Hanseo University, Seosan, Chungnam, 356-820, KOREA*

We compared the Nernstian slope and the response range of a solid contact electrode based on Dibenzylnaphthalenemethylamine ionophore with those based on Dibenzylaminodiphenylmethane Ionophore and Tribenzylamine Ionophore. Their Nernstian slopes showed, respectively, 59.1, 59.1, 55.1 mV/pH (at 20 ± 0.2^{o}C). Also, the linear pH response dynamic ranges were pH 0.65 - pH 10.0 for Dibenzylnaphthalenemethylamine ionophore based SCEs, pH 0.80 - pH 9.70 for Dibenzylaminodiphenylmethane, pH 2.48 - pH 11.21 for Tribenzylamine. When the Nernstian slope and the response range are considered, as the numbers of phenyl ring increased in the Ionophore, their response ranges moved toward acidic range. And when we compared the SCEs based on Dibenzylnaphthalenemethylamine ionophore with those based on Dibenzylaminodiphenylmethane Ionophore, though the Nernstian slopes of these electrodes show the same results, their response ranges of SCEs based on Dibenzylnaphthalenemethylamine were wider than SCEs based on Dibenzylaminodiphenylmethane Ionophore. When it was directly applied to the artificial serum (in pH range 6.0 - 8.5), we could obtain the same satisfying results and, especially, SCEs showed very good results such as the stabilization of base potential, the best selectivities, reproducibility, stabilization time and the response time.

Key words: solid contact electrode, hydrogen ion sensor, ISE, strong acid, Ionophore.

1. 서 론

이온 선택성 전극[1-3]은 두 용액 사이에 삽입한 얇은 막 사이에 전위차가 나타나는 현상을 이용하여 용액 중의 어느 한 화학종을 선택적으로 검출하는데 이용되는 전극이다. 이때 나타나는 전위차는 특정의 미량 화학종을 정확하게 감응함으로 이 측정 방법을 이용할 경우에, 시료의 색깔이나 탁도 등에 영향을 받지 않고 전처리 단계가 필요없으며 다른 분석법에 비해 가격이 저렴하다는 장점을 가지게 있다. 특히 Solid Contact Electrode(SCE)[4]는 감응 막과 금속 기질 사이에 도전성 polymer가 위치되는 전극으로 지금까지 연구되어진 Ion Selective Electrode(ISE) 중에서 가장 안정되고 정확한 전극으로 알려져 있다. 이 전극은 저비용으로도 제작이 가능하며 짧은 제작 속도와 제작 과정의 용이성, 넓은 감응 범위, 짧은 감응 시간 등의 장점들을 보이고 있다. 내부 용액이 존재하지 않기 때문에 간단하게 디자인되며 사용의 유연성, 또한 소형화로 인하여 첨단 의학, 생명 공학 등에서의 적용이 가능하여 앞으로도 계속적인 연구와 발전이 가능한 것으로 사료된다. 특히 수소 이온 선택성 SCE의 경우에 유리 전극에 나타나는 센 산에서 유리 막의 탈수현상과 센 염기성에

†To whom correspondence should be addressed.

서 유리 막의 용해 현상에 의한 오차가 생기는 단점들을 해결하였으며 높은 Ohmic 저항과 부서지기 쉬운 단점 등의 문제를 모두 해결한 전극이라 할 수 있다.[5] 그간 발표된 논문들 중에 가장 안정한 전위를 나타내는 SCE에는 poly(aniline)이 주로 사용이 되어 본 논문에서도 역시 염소 이온이 도핑 되어 전자/이온 전도를 함께 할 수 있는 Pt/poly(aniline)/PVC 구조를 가진 SCE를 이용하였다.[6]

본 연구에서는 phenyl ring을 가지고 있는 수소 이온 선택성 Ionophore를 합성하고 phenyl ring의 수 뿐만이 아니라 내부의 구조에 따라서도 선택성이 변하게 되는 결과들을 보이고자 한다. 이를 위하여 수소 이온 선택성 Ionophore인 Dibenzylnaphthalenemethylamine(NMA)을 합성하여 이 Ionophore가 나타내는 pH에 대한 감응 특성과 응용성에 대하여 연구하였으며, 이 Ionophore를 이용한 전극의 감응 특성과 Tribenzylamine(TBA)[7], Dibenzylaminodiphenylmethane(4PMA)[8] Ionophore를 이용한 전극이 나타내는 감응 특성을 비교하여 구조에 따른 감응성 변화를 연구하고자 하였다.

2. 실 험

2.1. 시약 및 Ionophore의 합성

aniline, potassiumtetrakis(4-chlorophenyl)borate (KTpClPB), 2-nitrophenyloctylether(2-NPOE), tetrahydrofuran(THF)는 Aldrich사의 시약을 사용하였으며 polyvinylchloride(PVC, n=1,100)는 Junsei사의 시약을 사용하였다. tris[hydroxymethyl] aminomethane (Tris)는 Sigma의 시약을 사용하였으며 이외에 실험에 사용된 시약들은 모두 분석급의 시약을 사용하였고 전 실험을 통하여 탈이온수를 사용하여 실험하였다.

NMA는 Naphthalenemethylamine(Aldrich)과 benzylbromide(Aldrich)을 benzene 용액과 H_2O 용액 하에서 $NaHCO_3$, Tetrabutylammoniumhydroxide, KI와 함께 140°C로 가열하며 48시간 동안 자석 젓개로 격렬히 저으면서 합성하였다. 합성물들을 냉각시킨 후, benzene 층만을 추출하여 40°C의 H_2O로 여러 번 세척하였다. 이 benzene층은 rotatory evaporator로 solvent를 제거한 후, MPLC(YAMAZEN)로 Hexane:EA = 40 : 1 용액을 이용하여 분리하여 얻었다. 이렇게 얻어진 NMA는 Gas Chromatography(Hewlett Packard 5890), NMR(Hitachi R-24B), Elemental Analyzer(Fisons Co. EA 1108)를 이용하여 분석한 후 이용하였다.

2.2. 전극의 제조

지름 1 mm, 길이 50 mm의 Pt 금속선을 작업 전극과 보조 전극으로 사용하였으며 기준 전극으로는 포화 칼로멜 전극을[dongwoo co. ltd.] 사용하였다. poly(aniline)의 전기화학적 합성에 사용된 용액은 아닐린 0.03 M에 대하여 염산을 0.06 M을 이용하였으며 이 용액 내에서 백금 표면에 poly(aniline)층을 형성시키는 동안에는 질소 가스를 계속 주입하면서 실험하였다. 이 때 사용된 전위는 기준 전극에 대하여 0.0 V에서 1.0 V까지의 범위를 이용하였으며 100 mV/s의 scan rate를 이용하였다. 시간에 따라서 흡착되는 양을 측정하였으며 직경 1 mm의 Pt 전극을 포함하여 1.5 mm가 흡착되도록 cycling 시켰으며 cycling후에 1.0 V에서 멈추었다. 이렇게 제조된 작업 전극은 탈염수와 1 M HCl 속에서 10시간씩 동안 담궈 놓았다가 건조시켜 사용하였다.

2.3. PVC 혼합 용액의 제조

혼합 용액은 Ionophore로 4 wt%의 NMA, 친지방성첨가제로 0.8 wt%의 KTpClPB, 가소제로 65.1 wt%의 2-NPOE, 지지체로 30.1 wt%의 PVC를 섞어서 제조하였다. 이 네가지 성분의 혼합 총량은 0.1 g이었으며 이것을 THF 5 ml에 용해시킨 후 THF가 자연 휘발되어 3 ml가 될 때까지 자석 젓개로 저어가며 제조하였다.

2.4. Solid Contact Electrode의 제조

도전성 poly(aniline)이 흡착된 Pt/poly(aniline)전극을 PVC 혼합 용액 속에 담구어서 전극 전체의 두께가 2.5 ± 0.1 mm가 되도록 하였다. 막이 형성된 전극은 50 ± 1°C의 오븐에서 24 시간 건조시킨 후, 완전 건조가 이루어지면 감응부 3 mm를 제외한 나머지 부분을 열수축 튜브를 이용하여 110°C에서 1분간 수축시켜서 제조하였다.

2.5. 완충 용액의 제조

pH 완충 용액은 0.01 M tris[hydroxymethyl] aminomethane과 0.01 M NaOH를 150 ml의 탈염수에 녹여서 제조하였으며, 전위 측정 시에는 이 용액에 0.5 M 염산을 적가하여 pH를 12.5에서 0.4까지 조정하면서 약 15단계의 각 pH에서의 전위값을 측정하였다.

2.6. pH 시료 용액에서의 전극 전위 측정

전극이 pH 시료 용액 내에서 나타내는 전위값은 20

±0.2°C에서 Ion analyzer와 EDS 시스템을 이용하여 측정하였다. 시료 용액에 있어서의 pH 측정은 Mettler-Toledo Inrab412 유리 전극을 이용하여 측정하였으며 외부 기준 전극으로는 double-junction 칼로멜 전극 Orion 90-20-00을 이용하였다. 전위의 측정은 전극의 안정화 이후에 변화되는 전위가 0.1 mV 이하가 1분 이상 지속되어지면 해당 pH에서의 상응 전위로 간주하였다.

2.7. 선택 계수의 측정

방해 이온에 대한 선택 계수는 fixed interference method를 이용하여 측정하였다. 측정 용액은 0.01 M의 tris[hydroxymethyl]aminomethane과 0.01 M의 NaOH의 Tris 용액 150 ml에 0.130 M의 NaCl, KCl, LiCl을 각각 첨가하여 제조하였다. 이 용액에 0.5 M 염산을 첨가하여서 pH를 12.5에서 4.5까지 변화시켰으며 각 변화하는 약 12단계의 pH에서의 전위값을 측정하여 방해 양이온에 대한 선택 계수를 계산하였다. 또 방해 음이온에 대한 선택 계수는 상기의 Tris 용액 150 ml에 0.130 M의 NaCl, $NaNO_3$, NaI, NaBr, NaSCN를 각각 첨가하여 제조하였으며 역시 이 용액에 0.5 M 염산을 첨가하면서 pH 8.5에서 pH 0.4까지 변화시켰고 각 변화된 약 12단계의 각 pH에서의 전위값을 측정하여 선택 계수를 계산하였다.

2.8. 전극 표면에서의 redox coupling

시료 용액은 Tris 완충용액을 이용하여 1 mM의 Fe(II) 용액과 5 mM의 Fe(III) 용액을 제조하였다. 100 ml의 1 mM Fe(II) 용액에 100 ml의 5 mM Fe(III) 용액을 적가하면서 Fe(III) 양에 대한 변화 전위를 측정하였다. 전극들은 표면이 코팅되지 않은 백금 전극, poly(aniline)이 코팅된 백금 전극 그리고 그 위에 PVC층이 입혀진 solid contact electrode의 세가지 종류였으며 동시에 측정되었다.

3. 결과 및 고찰

NMA Ionophore가 포함되어진 SCEs가 나타내는 pH에 대한 감응 특성들 Fig. 1에 나타내었다. 이 SCEs가 나타내는 pH에 대한 감응 dynamic range는 20±0.2°C에서 pH 0.65 - pH 10.0이었으며, 이 범위에서의 Nernstian slope는 59.1 mV/pH이었다. 20±0.2°C에서의 감응 dynamic range가 pH 2.48 - pH 11.21이고 이 범위 내에서의 Nernstian slope가 55.1 mV/pH인 TBA SCE와 감응 특성을 비교하여 보면 감응 기울기는 이론적인 Nernstian slope에 더 접근되어지고 있으며 pH 감응 Dynamic range는 산성 쪽으로 이동하고 있었다. 또, dynamic range가 pH 0.8 - pH 9.7이고 이 범위 내에서의 Nernstian slope가 59.1 mV/pH인 4PMA SCE의 감응 특성과 비교하여 보면, 두 전극 모두 같은 감응 기울기를 나타내고 있지만 감응 범위는 4PMA의 전극 보다는 감응 범위가 산성과 알카리성 모두에서 넓어지는 것을 알 수 있었다.

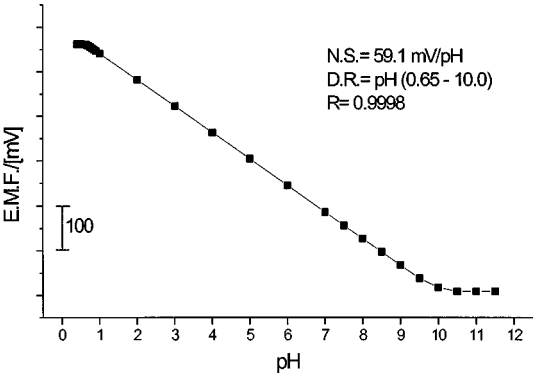

Fig. 1. The potential response characteristics of SCEs based on NMA in the Tris buffered pH solution at 20±0.2°C.

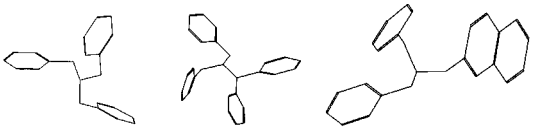

Fig. 2. The construction of TBA, 4PMA, NMA ionophore.

Fig. 2에 나타낸 것처럼, 세 Ionophore의 구조와 이들을 이용한 전극들이 나타내는 pH 감응 특성들을 비교하여 보면 phenyl ring의 수가 늘어날수록 감응 범위가 산성 쪽으로 이동하게 되는 것을 알 수 있으며, 4PMA와 NMA과 같이 같은 수의 phenyl ring을 가지고 있는 Ionophore의 경우에, naphthalene과 같이 phenyl ring의 거리가 가까울수록 pH 감응 Dynamic range가 산성과 알카리성의 양쪽으로 넓어지게 되는 것을 알 수 있었다.

이 세 Ionophore를 이용한 전극들이 나타내는 알칼리 금속 이온과 음이온에 대한 선택 계수를 Table 1에 나타내었다. NMA Ionophore 전극들이 나타내는 선택 계수들은 TBA나 4PMA Ionophore들을 이용한 전극들

Table. 1. The potential response characteristics of SCEs based on TBA, 4PMA and NMA Ionophore in the Tris buffered pH solution with 0.13 M interference ion at 20 ± 0.2°C.

mole of interference ions	K^{pot}_{HM}			K^{pot}_{HX}				
	$M=Na^+$	$M=K^+$	$M=Li^+$	$X=Cl^-$	$X=Br^-$	$X=NO_3^-$	$X=SCN^-$	$X=I^-$
TBA	-10.01	-8.72	-10.62	-2.54	-2.60	-2.69	-3.97	-3.85
4PMA	-9.37	-9.37	-9.24	-1.71	-1.40	-1.20	-2.39	-1.78
NMA	-9.91	-10.0	-10.0	-1.69	-1.33	-1.37	-2.31	-1.49

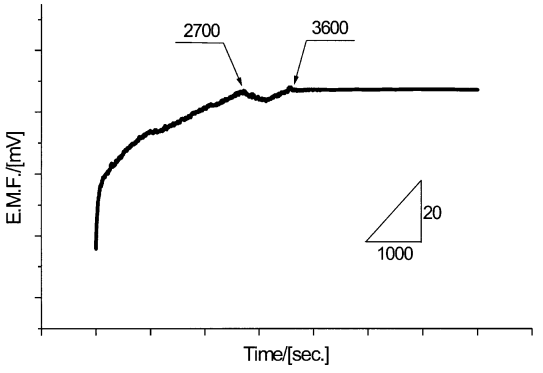

Fig. 3. The potential drift of SCEs based on NMA Ionophore in pH 7.21 Tris buffer solution.

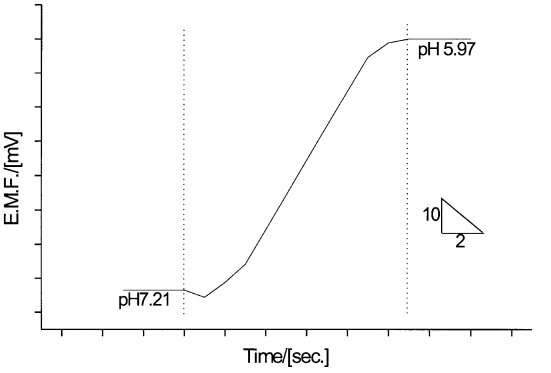

Fig. 4. Response time of SCEs containing NMA Ionophore when 0.1M HCl solution injection into pH 7.21 Tris buffer solution.

과 비교하여 볼 때, 양이온과 음이온 모두에서 특히 낮은 방해를 받고 있는 것을 알 수 있었다. 특히 이 전극은 4PMA 전극과 같이, 당연히 방해가 있었던 것으로 생각했던 K^+에 대한 방해가 없이 안정된 감응성을 나타내는 것으로 보여 진다.

전극의 안정화 시간을 pH 7.21의 Tris 완충 용액 내에서 측정하였다. 처음 용액에 전극이 접촉된 후, 45분 동안에 전극은 빠르고 불규칙하게 감응 전위가 증가하였으며 그 후 15분 동안은 전극의 전위 변화는 감소와 증가를 거듭하다가 변화의 폭이 적어지면서 1시간 이후에는 점차 1 mV 이하로 안정화되어졌다. 그래서 모든 실험에 사용되는 전극은 실험 용액 내에 전극을 1시간 30분 이상 유지시켜 안정화시킨 후 측정하였다(Fig. 3).

전극의 재현성은 pH 4.26와 pH 6.12의 Tris pH 완충 용액 내에서 측정하였다. 각 pH에서 10분씩 측정하였으며 각 용액에서 10번씩을 측정하여 표준 편차를 구하였다. 측정된 값들이 나타내는 표준 편차는 pH 4.26의 Tris pH buffer solution에서 1.3 mV이고 pH 6.12의 Tris pH buffer solution에서 3.8 mV이었다. 전극의 감응 속도는 전극이 pH 7.21 Tris 완충 용액 내에 0.1 M 염산 용액을 적가한 후 전위가 안정되는 시간을 측정하여 구하였으며, 약 11초 이하에서 모두 감응이 완료되어 안정된 전위가 나타났다(Fig. 4). 또 매일 pH가 측정된 전극을 약 60°C oven에서 건조시켰다가 약 pH 4, pH 7, pH 10의 세 Tris 완충 용액에서 나타내는 전위를 간이로 측정하여 감응 slope를 찾았을 때, 6개월 이상 감응 slope의 변화가 나타나지 않았다.

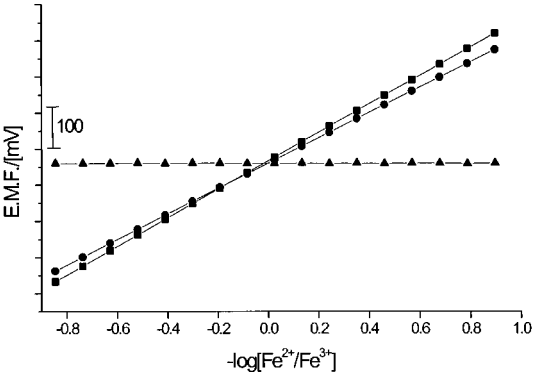

Fig. 5. Effect of concentration ratio, Fe(II)/Fe(III) on electrode potential measured vs saturated calomel electrode; bare Pt electrode, -■-; poly(aniline)/Pt electrode, -●-; SCEs based on NMA, -▲-

Fig. 5에 Tris 완충 용액 하에서 Fe(II)/Fe(III)의 농도 변화에 따른 redox coupling에 대한 전위 변화에 대하여 비교하였다. Pt만으로 이루어진 전극과 Pt에 poly(aniline)이 입혀진 전극과 Pt/poly(aniline)/PVC의

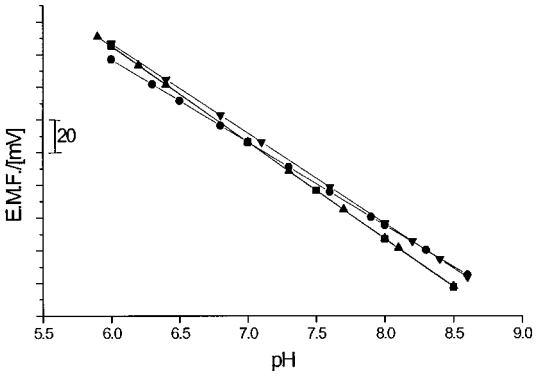

Fig. 6. pH response characteristics of the SCEs containing NMA Ionophore in Tris-buffer solution, -▲-; in Tris buffer solution with 24mM $NaHCO_3$, -■-; in artificial serum, -▼-: in cow's milk (at 20 ± 0.2°C)

SCEs의 세가지를 비교하였는데 bared Pt 전극과 Pt/poly(aniline)전극은 Fe(III)의 증가에 따라서 전극 전위가 변하여 24.0 mV/decade에서 28.5 mV/decade까지의 기울기를 나타내고 있다. 이 두 전극의 경우에 나타나는 전위의 변화는 전극 표면에서 전자의 전도에 의해 일어나는 감응의 결과로 판단된다. 하지만 Pt/poly(aniline)에 PVC가 코팅된 SCEs들의 경우에는, Fe(II)/Fe(III)의 농도 변화에 따라서 전위의 변화가 나타나지 않았다. 이것은 시료 용액에서부터 poly(aniline)으로 PVC층을 통과하는 전자 전도가 일어나지 않는 결과로 생각되어지며, 또 이 PVC층이 산화와 환원 과정이 민감한 bared Pt 전극층의 표면이나 Pt/poly(aniline) 전극의 표면층을 보호하는 역할을 하고 있는 결과로 사료된다.

NMA SCEs를 이용하여 우유의 pH를 6.0에서 pH 8.5로 NaOH 용액과 HCl 용액을 첨가시켜 변화시키며 측정하였을 때, 이 용액에서 이 전극이 나타내는 감응 기울기는 50.7 mV/pH이었다. 이렇게 큰 기울기의 차이를 나타내는 이유는 미량의 금속 방해 이온들이 존재하는 수용액들과는 다르게, 우유 속에 존재하는 다량의 유지방과 단백질들의 영향으로 우유 속에서의 pH 감응 기울기가 떨어지는 결과를 보인다. 하지만 이 전극들은 인간의 혈액에 포함된 정도의 방해 이온에는 특별한 방해없이 감응할 수 있을 것으로 보인다. 특히, 생리학적으로 밀접하게 관련되는 pH 6.0에서 pH 8.5의 범위에서 이 전극은 Tris 완충 용액 하에서 측정된 기울기와 매우 잘 일치하고 있다. Fig. 6에서 보여지는 바와 같이 Tris 완충 용액, 전형적으로 인간 혈액에 포함된 것으로 알려진 24 mM의 bicarbonate ion이 첨가된 Tris 완충 용액, 인공 serum, 우유에서 pH 감응에 대한 전위의 변화가 비교되었다. 기울기는 이 네 용액에서 각각 59.1 mV/pH, 58.8 mV/pH, 55.0 mV/pH, 50.7 mV/pH(20 ± 0.2°C)를 나타내고 있다. 24 mM의 bicarbonate ion의 존재 하에서의 Tris 완충 용액의 결과와 인공 serum에서 측정된 결과에서 알 수 있듯이, 이 정도의 작은 농도에서는 이 PVC 막을 가로질러 나타날 수 있는 CO_2의 확산에 무관하게 일정한 값을 나타내는 것으로 보인다. 인공 serum 내에서 전위가 7일 이상 측정한 후, 이 전극을 이용하여 다시 Tris 완충 용액 하에서 수소 이온 감응에 대한 기울기와 감응 범위들을 측정하였는데 그 결과 변화 없이 20 ± 0.2°C에서 59.1 mV/pH의 기울기와 pH 0.65 - pH 10.0의 dynamic range를 나타내고 있다.

4. 결 론

NMA Ionophore를 이용한 poly(aniline) SCEs의 감응 기울기는 20 ± 0.2°C에서 59.1 mV/pH이었고 pH 감응 Dynamic range는 pH 0.65 - pH 10.0이었다. 이 전극을 TBA SCE의 감응 특성과 비교하여 볼 때, 감응 기울기는 증가하였고 감응 범위는 강산성으로 pH 0.65까지 이동하였으며 비슷한 형태를 가진 4PMA를 이용한 SCEs와 비교하여 볼 때도, 감응 기울기는 같았지만 NMA를 이용한 SCEs가 산성과 알카리성 영역에서 모두 감응 범위가 넓어지는 것을 알 수 있었다. 이 결과로 보아 phenyl ring을 가진 Ionophore들은 phenyl 수가 증가할수록 감응 range는 산성 쪽으로 이동하는 것으로 보이며, NMA와 4PMA와 같이 같은 수의 phenyl ring을 가진 Ionophore의 경우에는 phenyl ring들이 가까이 있을수록 감응 영역이 넓어지는 것으로 보인다. 또 이 NMA Ionophore를 이용한 전극들의 감응 특성들을 볼 때, 다른 SCE들에 비하여 안정된 base potential과 우수한 재현성, 우수한 선택성 그리고 빠른 감응 시간과 안정화 시간들을 가지고 있는 것으로 보인다.

참고문헌

1) R.B. Fisher, *J. chem. Edu.*, **1974**, 51(6), 347.
2) J. P. Sapiro and R. D. Braun, *Chemistry*, **1973**, 46(6), 14.

3) E. Pungor and K. Toth, *Analyst*, **1970**, 95, 625.
4) W. S. Han, M. Y. Park, K. C. Chung, D. H. Cho, and T. K. Hong, *Anal. Sci.*, **2000**, 16, 1145.
5) W. S. Han, M. Y. Park, D. H. Cho, T. K. Hong, D. H. Lee, J. M. Park, and K. C. Chung, *Anal. Sci.*, **2001**, 17, 727.
6) W. S. Han, M. Y. Park, K. C. Chung, D. H. Cho, and T. K. Hong, *Electroanalysis*, **2001**, 11, 955.
7) W. S. Han, M. Y. Park, D. H. Cho, T. K. Hong, and K. C. Chung, *J. Kor. Soc. Env. Anal.*, **2001**, 3, 195.
8) W. S. Han, H. J. Son, T. K. Hong, and K. C. Chung, *J. Kor. Soc. Env. Anal.*, **2002**, 5(2), 131-136.