

Valinomycin Ionophore를 이용한 Potassium 이온 선택성 Poly(aniline) Solid Contact Electrodes에 관한 연구

박세연 · 오진주 · 박소영 · 권영순[†]

가톨릭대학교 화학과

The Study on Poly(aniline) Solid Contact Potassium Ion Selective Electrode with Valinomycin Ionophore

Seh-Youn Park, Jin-Joo Oh, So-Young Park and Young-Soon Kwon[†]

Dept. of Chemistry, Catholic University, Ykkok 2-dong, Puchon, Kyonggido, 420-743, Korea

The construction of an ion selective electrode for potassium, employing valinomycin as ionophore in PVC membrane and a poly(aniline) solid contact between the PVC membrane and the Pt substrate, is described. The resulting of this ion-selective electrode shows high reproducibility with negligible drift of the standard potential with a slope of 51.5 mV/decade. The lowest detection limit for the potassium ion sensor is $10^{-5.29}$ mol dm⁻³ with linearity over almost five decades. The stabilities of these electrodes were investigated over the first 30 days of use. The solid contact electrode showed a significant improvement for stability compared to the conventional barrel type electrode. When these electrodes were directly applied to the artificial human serum, we could get the same satisfying results. The component of artificial human serum do not influence the surface of these electrodes, thus these electrodes were maintained without showing any change in potentials after use in artificial human serum.

Key words: Ion Selective Electrodes, Solid Contact Electrodes, Potassium Sensor, Valinomycin

1. 서 론

Potassium의 농도가 신장에 관련된 병에 밀접한 관계가 있음이 알려진 후부터, serum, urine, 식품 등에서 potassium ion 농도의 결정은 임상학적으로 그리고 의학적으로 매우 중요한 분야로 떠올랐다.¹⁾ 이러한 종류의 병들을 앓고 있는 환자들은 음식물로부터의 potassium 섭취를 제한 받아야 하며, 이를 과량 섭취할 경우 생명 유지와도 밀접한 문제가 발생할 수 있어 potassium 농도의 측정이 가히 필수적이라 할 수 있다. 또 반대로 체내의 potassium 농도로부터, 환자의 병중 상태를 알 수 있는 의학적 정보를 얻을 수도 있다. 특히, potassium 농도에 따라 알카리 혈증, 간경변, 신부전증, 이뇨 작용들에 관련 되어진 질병들을 예상할 수 있고, 9 mM 이상의 농도의 potassium이 serum속에

존재할 경우 갑자기 심장이 멎는 발작 증상이 생길 위험성도 있다.²⁾ 이렇듯 potassium의 농도는 의학, 임상적으로 중요한 인자라 할 수 있다. 이러한 potassium ion의 농도는 많은 연구를 거쳐서 많은 센서들이 개발되었는데,³⁾ 특히 상기된 valinomycin은 우수한 감응성과 선택성으로 지금도 많은 연구가 진행되어지고 있는 실정이다.⁴⁾

본 논문에서는 이 valinomycin을 중성운반체로 제조된 PVC cocktail 용액을 이용하여 Pt/poly(aniline)/valinomycin based PVC membrane 전극을 제조하고, 이 solid contact electrode를 이용하여, 전극이 나타내는 potassium 이온에 대한 감응성과 방해 이온 효과, 감응 시간, 안정화 시간 등의 일반적인 물리적인 특성들을 살펴보고, 이 전극이 나타내는 인공 serum 내에서의 적용성까지를 살펴보고자 한다.

[†]To whom correspondence should be addressed.

2. 실험

2.1. 시약 및 기기

Aniline(99.5%+), hydrochloric acid(HCl, 38 wt% in water), tetrahydrofuran(THF, 99.9%+), potassiumtetrakis(4-chlorophenyl)borate(KTpCIPB, 98%), 2-nitrophenyloctylether(2-NPOE, 99%), tris[ethylhexyl]phosphate (TEHP, 99%), dioctyladiphate(DOA, 99%), bis-2-ethylhexylsebacate(DOS, 99%) 등은 Aldrich사의 시약을 사용하였다. valinomycin(Val, 99.8%)은 Fluka사의 시약을 사용하였으며 tris[hydroxymethyl] aminomethane (TRIZMA BASE, 99.9%)는 Sigma의 시약을 사용하였다. 이외에 실험에 사용된 시약들은 모두 분석급의 시약을 사용하였고 전 실험을 통하여 탈이온수를 사용하여 실험하였다.

전극 전위의 측정은 EDS 시스템과 Ion analyzer (model 235, Mettler-Toledo Ltd. England)를 사용하여 측정하였으며 Mettler-Toledo Inrab413 유리 전극과 double-junction 칼로멜 전극 Orion 90-20-00 (Orion Research. U.S.A.)을 전위 측정용 전극으로 사용하였다. 순환 전압 전류 그림은 Bi-potentiostat (EG&G model 362)와 XY recorder(EG&G RE0150)를 이용하였다.

2.2. 전도성 poly(aniline) 층의 제조⁵⁾

지름 1 mm, 길이 50 mm의 Pt 금속선을 작업 전극으로 사용하였다. 전극의 표면은 $0.3 \mu\text{m}$ Al_2O_3 분말을 이용하여 표면을 닦은 후에 초음파세척기 안에서 탈이온수로 30 분간 세척하였고 $105 \pm 1^\circ\text{C}$ 의 오븐 내에서 건조한 후 바로 작업 전극으로 사용하였다. 기준 전극은 포화칼로멜전극을 [dongwoo co. ltd.] 사용하였고 보조 전극은 지름 1 mm×길이 50 mm 백금선을 사용하였다. poly(aniline)의 전기 화학적 합성에 사용한 용액은 aniline 0.03 M에 대하여 HCl을 0.06 M 용액을 제조하였다. 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 mm가 흡착되도록 순환한 후에 1.0 V에서 멈추었다. 이렇게 제조한 작업 전극은 탈 이온수에 5시간 동안 담겼다. 60°C 에서 10시간 건조하였고 다시 105°C 까지 온도를 올려 1시간 건조하였다. 건조 후에 이 전극은 HCl 용액에 24시간 담근 후에 60°C 에서 5시간 동안 건조하여 제조하

였다.

2.3. PVC 혼합 용액의 제조⁶⁾

PVC 혼합 용액은 지지체, 친지방성 첨가제, 가소제, 중성운반체를 THF 용액에 녹여 제조하였다. 지지체로는 PVC를 사용하였으며 친지방성 첨가제는 KTpCIPB를 사용하였다. 가소제는 o-NPOE와 DOA, DOS, TEHP를 사용하였다. 중성 운반체의 양은 5.0 wt%로 조정하였으며 친지방성 첨가제의 양은 0.8-10.0wt%로 조정하였다. 지지체와 가소제의 양은 첨가한 중성운반체와 친지방성 첨가제를 제외한 나머지 양에 대하여 30.0-32.0 wt% : 62.0-63.2 wt%으로 조정하여 첨가하였다. 이 네가지 성분의 혼합 총량은 0.3 g이었으며 이것을 THF 5 mL에 용해한 후 지석 젓개로 저어가며 3 mL의 THF를 자연 휘발하였다.

2.4. 고체 접촉 전극의 제조⁷⁾

고체 접촉 전극은 도전성 poly(aniline)이 흡착된 Pt/poly(aniline)전극을 PVC 혼합 용액 속에 담그어서 Pt-poly(aniline)-PVC의 세 층을 형성하도록 제조하였으며 전극 전체의 두께를 2.5 ± 0.1 mm 되도록 조절하였다. 막이 형성된 전극은 $50 \pm 1^\circ\text{C}$ 오븐에서 24시간 건조하여 THF를 완전 휘발시킨 후, 완전히 건조되면 전극의 하부의 감응부 3 mm를 제외한 나머지 상부를 전기 절연성 수축 튜브를 이용하여 110°C 에서 1분간 수축시켜서 제조하였다.

2.5. 인공 혈액 내에서의 potassium ion 감응 실험⁸⁾

인공 혈액은 2.0 mM CaCl_2 /0.8 mM MgCl_2 /4.5 mM KCl /0.05 mM NH_4Cl /4.7 mM glucose/2.5 mM Urea의 구성 성분을 갖도록 제조하였으며, 이 인공 혈액을 모용액으로 이용하여 potassium ion의 농도를 10^{-1} M에서 10^{-6} M로 변화시키면서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. PVC 혼합 용액의 성분에 따른 변화

3.3.1. PVC membrane층의 구성 성분의 변화에 따른 결과

PVC cocktail solution은 valinomycin을 5%로 고정하고 4종류의 가소제와 2종류의 친지방성첨가제, PVC의 성분을 변화시키면서 제조하였다. 이러한 성분의 PVC 층을 가진 SCEs가 나타내는 K^+ 용액에서의 감

Table 1. The composition of membrane

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
val.	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
DOA	63.2	62.2							63.0	62.0						
DOS			63.2	62.2							63.0	62.0				
NPOE					63.2	62.2							63.0	62.0		
TEHP							63.2	62.2							63.0	62.0
KTpClPB	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
PVC	31	32	31	32	31	32	31	32	31	32	31	32	31	32	31	32
THF	3 ml	3 ml	3 ml	3 ml	3 ml	3 ml	3 ml	3 ml	3 ml	3 ml	3 ml	3 ml	3 ml	3 ml	3 ml	3 ml
mV/decade	41.6	36.9	28.3	36.2	43.0	23.2	45.1	37.2	43.7	46.5	17.4	29.2	35.0	35.0	51.5	42.0
(log M)	-4.11	-4.58	-4.49	-2.76	-2.60	-4.48	-4.38	-5.09	-5.25	-2.63	-5.5	-2.7	2.26	2.90	-5.29	-4.84

용 특성은 Table 1에서 보여지는 바와 같이, Val.: TEHP:KTpClPB: PVC의 비가 5.0:63.0:1.0:31.0일 때, 가장 넓은 감응 범위와 기울기를 나타내고 있다.

3.2. 안정화 시간의 측정

전극의 안정화 시간은 $1 \times 10^{-2} M$ KCl 용액 내에서 측정하였다. Fig. 1에 보여지는 것처럼, 처음 용액에 전극이 접촉된 후 300초 동안에 전극은 빠르고 불규칙하게 감응 전위가 증가하였으며 그 후 3000초 동안은 전극의 전위 변화는 적게 변화하면서 3250초 이후에는 1 mV 이하로 안정화되어졌다. 그래서 모든 실험에 사용되는 전극은 실험 용액 내에 전극을 1시간 이상 유지

시켜 안정화시킨 후 측정하였다.

3.3. 선택 계수의 측정 시료

Table 2에 보여지는 것처럼, 이 전극이 나타내는 음이온 방해는 SCN^- , I^- , Cl^- 에서는 거의 나타나지 않았으며, 이외의 NO_3^- , CN^- , Cl^- , Br^- 등과 같은 음이온에서도 매우 작은 방해만을 나타내고 있다. 양이온들에서는 Na^+ 에서 매우 작은 방해가 나타났고, 다른 양이온들에서도 중간 정도의 방해를 나타내서 대략 1에서 2 decade 정도의 적은 방해만을 나타내는 것으로 보인다.

3.4. 용액에서 전극의 감응 시간 측정 및 전극의 재현성 실험

전극의 감응 속도는 전극이 $10^{-2} M$ KCl 용액 내에 $0.1 M$ KCl 용액을 적가한 후 전위가 안정되는 시간을 측정하여 구하였으며 약 8초 이하에서 모두 감응이 완료되어 안정된 전위가 나타났다. 전극의 재현성은 $10^{-2} M$ KCl와 $10^{-3} M$ KCl의 pH 7.01 Tris 완충 용액 내에서 측정하였다. 각 pH에서 10분씩 측정하였으며 각 용액에서 10번씩을 측정하여 표준 편차를 구하였다. 측정된 값들에서의 표준 편차는 $10^{-2} M$ KCl 용액에서 3.4 mV이고 $10^{-3} M$ KCl 용액에서 2.8 mV이었다.

3.5. 인공 혈액 내에서의 potassium ion 감응

양이온과 음이온의 방해 이온 결과에서도 예상된 결

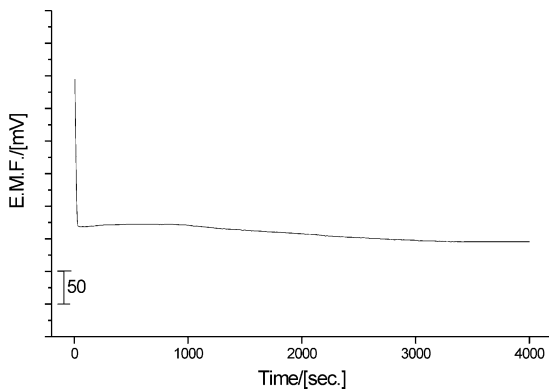


Fig. 1. The potential drift of potassium ion selective SCEs based on valinomycin ionophore in $1 \times 10^{-2} M$ KCl solution.

Table 2. Limit range of poly(aniline) SCE in KCl solution with 0.13M interference material

interference material	CaCl ₂	LiCl	MgCl ₂	Na ₂ CO ₃	NaCl	RbCl	KBr	KCl	KCN	KI	KNO ₃	KSCN
log M	-3.53	-3.94	-4.14	-4.55	-4.42	-3.73	-5.18	-5.29	-5.14	-5.29	-5.22	-5.29

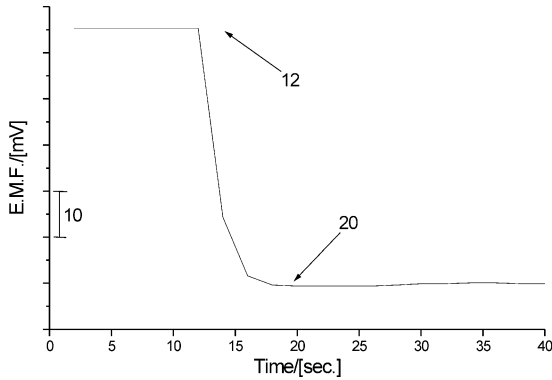


Fig. 2. The response time of potassium ion selective SCEs based on valinomycin ionophore when 1×10^{-1} M KCl solution injection into 1×10^{-2} M KCl solution.

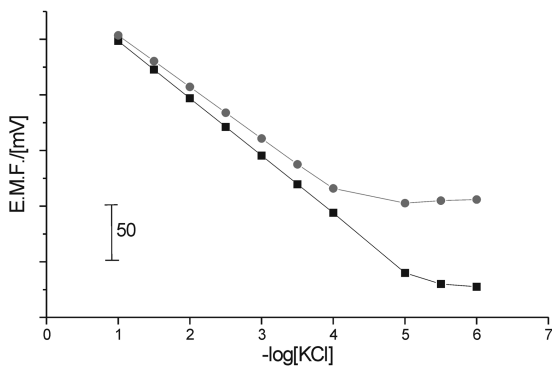


Fig. 3. The response characteristics of poly(aniline)SCE in Tris buffered KCl solution (■), and artificial serum (●).

과이지만, Fig. 3에 보여지는 것처럼, 인공 혈액에서도 많은 방해물 나타내지 않은 결과를 보이고 있다. 혈청과 같이 복합적인 이온들이 존재하는 용액에서의 감응 기울기가 비록 Tris-KCl 용액 내에서 감응한 기울기보다 약 10% 정도 떨어지는 결과를 보이고 있지만, 감응한계가 10^{-4} M 이하까지 나타나는 것으로 보아 충분히 혈청 내에서의 potassium 이온 농도를 결정할 수 있을 것으로 예상되어진다.

4. 결 론

Potassium ion selective SCE의 Ionophore로서 valinomycin을 이용하여 전극을 제조하였다. 친지방성 첨가제는 KTpClPB, 가소제는 TEHP를 사용하였을 때 우수한 결과를 나타내었다. 이들의 구성비는 Val : TEHP : KTpClPB : PVC가 5.0 : 63.0 : 1.0 : 31.0일 때, 가장 큰 기울기(51.5 mV)와 넓은 감응 Range($-10^{-5.29}$ 까지)를 나타내고 있다. 이 전극은 3250초 이후에는 안정화되었으며, 다른 이온들의 방해 효과가 극히 적은 결과들을 나타내고 있다. 농도변화에 대한 감응시간은 8초였으며 재현성은 10^{-2} M 용액 내에서 3.4 mV, 10^{-3} M 용액내에서 2.8 mV의 표준 편차를 나타내고 있다. 이 전극을 인공 혈액 내에서 potassium의 농도를 변화시키면서 농도를 측정하였을 때, 10^{-4} M 이하까지 46.4 mV/decade의 기울기를 나타내고 있어 이를 혈액 내에서의 potassium 농도 결정에 사용하더라도 문제가 없을 것으로 사료된다.

참고문헌

1. T. R. Harison, R. D. Adams, I. L. Bellele, W. S. Resnik, G. W. Torne, M. M. Windrobe, *Principal of intrnal medicine*, 5th edn., McGraw-hill, NewYork, 1966.
2. L. Y. Heng, E. A. H. Hall, *Anal. Chimica, Acta*, **1996**, 324, 47.
3. P. C. pandey, R. Parakash, *Sensors & Actuators B*, **1998**, 46, 61.
4. S. Komaba, J. Arakawa, M. Seyama, T. Osaka, I. Satoh, S. Nakamura, *Talanta*, **1998**, 46, 1293.
5. W. S. Huang, B. D. Humphrey and A. G. MacDiarmid, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1986**, 1, 82, 2385.
6. P. Z. Hao and W. J. Cai, *Anal. Chim. Acta*, **1999**, 395, 285.
7. R. Yuan, Y. Q. Chai, G. L. Shen and R. Q. Yu, *Talanta*, **1993**, 40(8), 1255.
8. P. Schulthess, Y. Shijo, H. V. Pham, E. Pretsch, D. Ammann and W. Simon, *Anal. Chim. Acta*, **1981**, 131, 111.