

## Nonactin ionophore를 이용한 Ammonium 이온선택성 Poly(aniline) Solid Contact Electrodes에 관한 연구

박세연 · 박소영 · 권영순<sup>†</sup>

가톨릭대학교 화학과

### Ammonium Ion Selective Poly(aniline) Solid Contact Electrodes Based on Nonactin Ionophore

Seh-Youn Park, So-Young Park, and Young-Soon Kwon<sup>†</sup>

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

Ammonium ion selective poly(aniline) solid contact electrodes (SCEs) based on nonactin ionophore were prepared. This PVC membrane layer contained polyvinylchloride matrix, nonactin ionophore, and Plasticizer such as tris[ethylhexyl]phosphate (TEHP), Bis(2-ethylhexyl)adipate (BOA) and Bis(2-ethylhexyl)sebacate (DOS) respectively. The resulting of this poly(aniline) solid contact ammonium ion-selective electrode based on DOS plasticizer in PVC layer showed high reproducibility with negligible drift of the standard potential with a slope of 53.6 mV/decade. The lowest detection limit for the ammonium ion sensor was 10-5.74 mol dm<sup>-3</sup> with linearity over almost five decades. Especially, this poly(aniline) SCEs based on nonactin showed a significant improvement compared to the conventional barrel type electrode for detection limit, response slope, stabilities of base potential, and relation coefficient (0.9998).

#### Key words:

#### 1. 서 론

Ammonium ion의 농도 결정이나 ammonia gas의 농도 결정은 근래에 들어서면서 환경과 임상 등에 매우 광범위하게 이루어지고 있고 이러한 이유들로 현재에도 여러 가지 농도 결정 방법들이 계속적으로 발전되고 있다. 이러한 농도 결정 방법들 중에 가장 널리 사용이 되는 방법들로는 Berthelot reaction을 기초로 한 검출법이라던지, Nessler reaction을 이용한 검출법과 같은 spectrophotometric method가 있다. 이외에도 fluorimetric method,<sup>1,2)</sup> chemiluminometric method<sup>3)</sup>, potentiometric method<sup>4-7)</sup>, conductimetric method<sup>8-10)</sup>와 같은 다양한 검출법들이 소개되어져 있다. 하지만 이러한 방법들의 공통점들은 잠재된 방해 인자를 masking해야 하거나, 농도에 따라서 농축해야 하는 전처리 방법이 필요한 단점을 가지고 있게 된다. 또 근래

에 들어서 많은 연구가 되어지고 있는 color 변화에 의한 농도 결정 optical sensor<sup>11-15)</sup> 역시, 다른 alkaline gas로 부터의 심한 방해를 받고 있어서 검출 전에 이를 제거해야만 하는 점들이 반드시 요구되고 있다. 하지만 Ion selective electrode (ISE)를 이용한 농도 결정 방법은 이와같은 전처리가 필요하지 않고 시료의 색도, 탁도에 영향을 받지 않으며 이동성이 간편하다는 등의 여러 가지 장점을 가지고 있다. 이 ISE는 전극의 파손성만을 조심하여 다루게 된다면, 장소의 구애없이 시료의 물리적 형태에 영향을 받지 않는 방법으로 알려져 있다.<sup>16)</sup> 현재 이런 전극은 두가지 형태의 sensor가 상용화 된 바 있으며,<sup>17)</sup> 이것들은 gas-permeable membrane을 이용하여 ammonia gas를 통과시켜서 물에 녹이고 이 gas가 물에 녹아서 형성된 ammonium ion의 pH 변화를 pH 유리 전극으로 측정하는 방법과 구멍이 뚫린 유리관 하부에 ionophore를 함유한 PVC

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

membrane을 붙여서 이 전극을 이용하여 직접 시료 용액 내의 ammonium ion의 농도를 결정하는 방법들이 있다. 이 두 방법들은 모두 여러 가지 장점들을 가지고 현재 널리 이용되어지고 있지만, 이 두가지 방법 모두 단점들을 가지고 있는데 gas-permeable membrane을 이용한 방법은 고가이고 handling이 쉽지 않다는 단점을 가지고 있고, PVC막을 이용한 방법들은 이러한 단점들은 없으나 이동시 파손이 쉬우며 내부 용액의 존재로 인하여 불필요한 크기의 비 감응성 유리막이 존재한다는 단점과 음이온의 방해가 많다는 단점, 또 항상 하부로 향하여 사용해야 한다는 단점들을 가지고 있으며<sup>18)</sup>, 소형화가 힘들다는 단점들을 가지고 있다.<sup>19)</sup> 이러한 이유로 nonactin을 이용한 전극들이 음이온 존재 하에서<sup>20,21)</sup> 사용에 오차가 많아지고 있어 현재 사용의 제한을 받고 있는 상황이다. 본 논문에서는 이러한 nonactin ionophore를(Fig. 1) 이용한 전극의 형태를 소형화하고 하부 및 상부로 향한 측정이 가능하며 비 감응성 유리막이 존재하지 않는 solid contact 형태의 전극을 이용하여 실험하고자 하였으며 그간 보아온 전극의 형태에 따른 감응성의 차이를 이용하여 음이온의 방해도도 극소화시켜서 직접 폐수의 측정과 같은 직접 적용이 가능하도록 하고자 하였다.

본 논문에서는 ionophore를 nonactin으로 이용하였으며, PVC 지지체에 세가지 가소제를 각각 이용하여 음이온의 방해도를 극소화한 poly(aniline) solid contact electrode(SCE)를 제조하고자 하였으며 그간 문제가 되어온 lifetime, 재현성, 감응 안정성, base potential의 안정성들을 극대화시킨 전극의 제조를 목표로 하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 시약 및 기기

Aniline(99.5%+), hydrochloric acid(HCl, 38wt% in water), tetrahydrofuran(THF, 99.9%+), 2-nitrophenyl-octylether(2-NPOE, 99%), tris[ethylhexyl]-

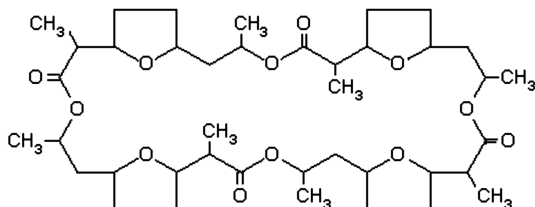


Fig. 1. The structure of nonactin ionophore

phosphate(TEHP, 99%), dioctyladiphate(DOA, 99%), bis-2-ethylhexylsebacate(DOS, 99%) 등은 Aldrich사의 시약을 사용하였다. nonactin (Nona, about 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 Inrab 413 유리 전극과 double-junction 칼로멜 전극 Orion 90-20-00 (Orion Research. U.S.A.)을 전위 측정용 전극으로 사용하였다. 순환 전압 전류 그림은 Scan-potentiostat (EG&G model 362)와 X-Y recorder (EG&G RE0089)를 이용하였다.

### 2.2. 전도성 poly(aniline) 층의 제조<sup>22)</sup>

지름 1 mm, 길이 50 mm의 Pt 금속선을 작업 전극으로 사용하였다. 전극의 표면은 0.3  $\mu\text{m}$  Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말을 이용하여 표면을 닦은 후에 초음파세척기 안에서 탈이온수로 30 분간 세척하였고 105  $\pm$  1°C의 오븐 내에서 건조한 후 바로 작업 전극으로 사용하였다. 기준 전극은 포화칼로멜전극을 [dongwoo co. ltd.] 사용하였고 보조 전극은 지름 1 mm  $\times$  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°C에서 10시간 건조하였고 다시 105°C 까지 온도를 올려 1시간 건조하였다. 건조 후에 이 전극은 HCl 용액에 24 시간 담근 후에 60°C 에서 5 시간 동안 건조하여 제조하였다.

### 2.3. PVC 혼합 용액의 제조<sup>23)</sup>

PVC 혼합 용액은 지지체, 가소제, 중성운반체를 THF 용액에 녹여 제조하였다. 지지체로는 PVC를 사용하였으며 가소제는 o-NPOE와 DOA, DOS, TEHP를 사용하였다. 세가지 성분의 혼합 총량을 0.3 g으로

**Table 1.** The Response characteristics of ammonium ion selective SCEs based on various plasticizer and composition in PVC Membrane layer

PVC.	nonactin	D.O.S.	T.E.H.P.	D.O.A.	Slope (mV/decade)	Range (10 <sup>m</sup> )
0.32 g	2.5 mg	0.16 g	-	-	48.2	~ -5.70
0.16 g	2.5 mg	0.08 g	-	-	48.2	~ -5.60
0.16 g	5.0 mg	0.08 g	-	-	53.6	~ -5.74
0.32 g	2.5 mg	-	0.16 g	-	49.4	~ -5.20
0.16 g	2.5 mg	-	0.08 g	-	48.5	~ -5.24
0.16 g	5.0 mg	-	0.08 g	-	49.2	~ -5.31
0.16 g	2.5 mg	-	-	0.08 g	47.9	~ -5.13
0.16 g	5.0 mg	-	-	0.08 g	49.3	~ -5.29

하여 지지체와 가소제 중성운반체의 양을 조절하면서 최적화된 구성비를 구하였으며 이것을 THF 5 mL에 용해한 후 자석 짓개로 저어가며 3 mL의 THF를 자연 휘발하였다.

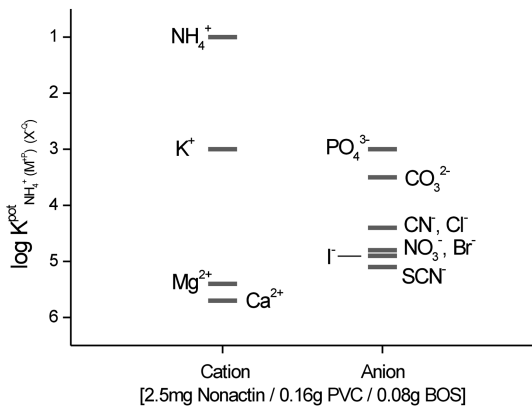
**2.4. 고체 접촉 전극의 제조<sup>24)</sup>**

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

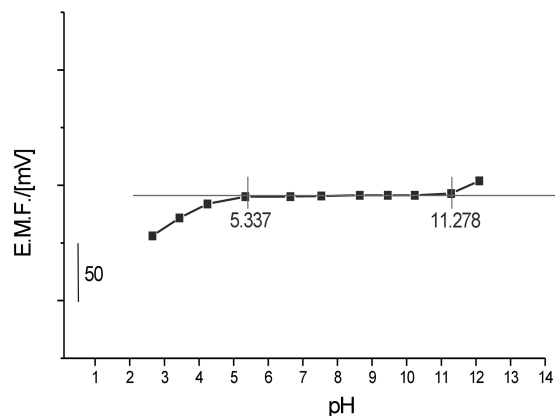
**3. 결과 및 고찰**

Table 1에 세 가지 가소제를 변화시켜 제조한 SCE의 감응 특성을 나타내었다. 가소제 중에서는 DOS를 이용한 전극이 가장 우수하였으며 이 전극이 나타내는 감응 범위는 ~10<sup>-5.74</sup>이고 감응 기울기는 53.6 mV/decade이었다. 이때의 PVC cocktail 용액은 0.16 g PVC : 5.0 mg nonactin ionophore : 0.08 g DOS를 혼합시킨 구성비를 가지고 있었다.

Fig. 2에 0.13 M의 방해 이온들이 포함되어진 ammonium ion 시료 용액에서의 감응 특성들을 나타내었다. 서론에서 전술된 것처럼, nonactin ionophore의 단점은 음이온에 대한 방해가 많았던 점이었던 바, 이 결과들을 볼 때, potassium ion과 phosphate ion, carbonate ion을 제외한 다른 이온들의 방해 효과는 거



**Fig. 2.** The response characteristics of SCEs based on nonactin ionophore in ammonium solution with 0.13 M interference cation and anion background.



**Fig. 3.** The stabilization range of SCEs in Tris buffered pH sample solution

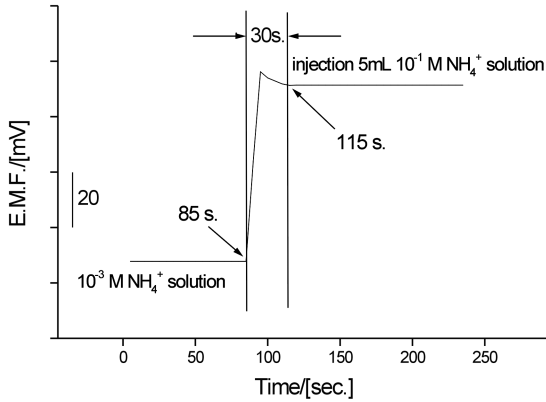


Fig. 4. The response time of SCEs in  $10^{-3}$  M  $\text{NH}_4^+$  ion sample solution.

의 없는 것으로 보인다. 이는 기존의 conventional type의 전극의 결과들에 비하여 우수한 결과들로 예상되며, 그간의 문제점이 해결되어진 결과로 보여진다. 이는 구성비와 가소제, 전극 형태의 변화의 차이점들 중에 특히 전극의 형태를 변화시켜서 나타낸 결과들로 보인다.

Fig. 3에 이 SCE가 나타내는 pH 용액에서의 감응 특성을 나타내었다. 안정한 pH 영역은 pH 5.3에서 pH 11.3의 범위에서 안정한 감응 전위를 나타내었으며, 이 pH 내에서 전극의 전위를 측정할 경우에 pH의 영향 없이 ammonium ion만의 감응 전위를 구할 수 있을 것으로 사료된다.

Fig. 4에 이 SCE가 감응하는 감응 시간을 나타내었다. 전체적으로 30초 이내에서 모든 감응의 변화를 수용할 수 있었으며, 정확한  $t_{90}$ 은 27초인 것으로 보인다. 이외에 전극의 안정화 시간은 3.3시간으로 다른 전극들에 비하여 긴 안정화 시간이 소요되는 것으로 보

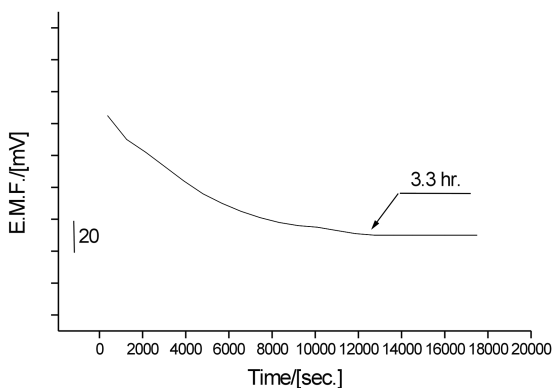


Fig. 5. The stabilization time of SCEs in  $10^{-2}$  M  $\text{NH}_4^+$  ion sample solution.

이는데, 이 이유는 아마도 ammonium ion의 수용액 내에서의 반응성과 이온 크기 특성상 안정화 시간이 길어지는 것으로 보인다(Fig. 5).

전극 내부의 poly(aniline) 도전층은  $\text{Cl}^-$  ion을 doping ion으로 이용하였을 때, 안정한 감응 전위를 나타내는 것으로 보인다. 이것은  $\text{SO}_4^{2-}$  ion이 나타내는 18 초의 짧은 감응 시간 이외의 모든 감응 결과들에서 우수한 결과들을 나타내는 것으로 보인다. aniline에 대한  $\text{Cl}^-$  ion의 비율은 1.0 : 2.0의 비율에서 균일한 표면 형성과 최고의 전극 안정성을 나타내었다. 전극의 두께는 Pt/poly(aniline) 1.5 mm, Pt/poly(aniline)/PVC 2.5 mm이었을 때 가장 안정하고 내구력이 강한 전극을 제조할 수 있었다. poly(aniline)층이 두꺼워질수록 전극은 내구력이 약해지고 lifetime이 짧아지는 단점을 나타냈으며, PVC층이 두꺼워질 경우에는 안정화 시간이 길어지는 단점을 나타냈지만 안정화 시간이 지난 후에는 안정된 전위를 나타내고 감응 시간도 일정하게 유지되어 다른 문제점들은 발생하지 않았다.  $10^{-2}$  M  $\text{NH}_4^+$  이온 용액과  $10^{-4}$  M  $\text{NH}_4^+$  이온 용액에서 재현성을 측정하였을 때의 표준 편차는 각각 0.8 mV, 1.9 mV이었으며 안정된 base potential과 0.9998의 relation coefficient의 감응성 안정성을 보이고 있다.

#### 4. 결 론

Nonactin ionophore를 이용한  $\text{NH}_4^+$  ion 선택성 SCEs가 나타내는 감응 기울기는 53.6 mV/decade이었으며 10-5.74 M까지의 감응 Dynamic range를 나타내고 있다. 전극 내부의 도전층은 전기 화학적으로 제조된 Poly(aniline)을 이용하였으며 도핑 이온은  $\text{Cl}^-$  ion을 이용하였을 때, 안정한 감응 전위를 나타내는 것으로 보이며 aniline에 대한  $\text{Cl}^-$  ion의 비율은 1.0 : 2.0의 비율에서 균일한 표면 형성과 최고의 전극 안정성을 나타내었다. 전극의 두께는 Pt/poly(aniline) 1.5 mm, Pt/poly(aniline)/PVC 2.5 mm이었을 때 가장 안정하고 내구력이 강한 전극을 제조할 수 있었다. 전극을 구성하는 가소제의 경우에는 DOS를 사용하여 제조한 전극의 감응성이 가장 우수하였으며 PVC 감응층은 5.0 mg Nonactin, 0.16 g PVC, 0.08 g DOS를 THF에 녹여서 제조하였을 때, 최적의 구성 조건을 나타내었다. 방해이온효과는 양이온에서  $\text{K}^+$  이온과 음이온에서  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  ion 이외에는 거의 방해받지 않았고 전극의 안정화 시간은 약 3.3 시간 정도이며

$10^{-2}$  M  $\text{NH}_4^+$  이온 용액과  $10^{-4}$  M  $\text{NH}_4^+$  이온 용액에서 재현성을 측정하였을 때의 표준 편차는 각각 0.8 mV, 1.9 mV 이었다. 전극의 감응 속도는 30초로서 이 시간 내에 전극의 감응이 완료되었으며 시료 용액의 pH에 대한 영향을 측정한 결과는 pH 5.3에서 pH 11.3 범위에서 pH의 영향 없이 일정한 전위를 얻을 수 있었다.

### 감사의 글

본 연구는 2003년도 가톨릭대학교 교비연구비의 지원으로 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

### Reference

1. G. Zhang, P.K. Dasgupta, *Anal. Chem.*, **1989**, 61, 408.
2. H. Mikasa, S. Motomizu, K. Toei, *Bunseki Kagaku*, **1985**, 34, 518.
3. P.R. Kraus, S.R. Crouch, *Anal. Lett.*, **1987**, 20, 183.
4. S. Alegret, J. Alonso, J. Bartrol, E. Mart nez-Fabregas, *Analyst*, **1989**, 114, 1443.
5. M.L. Balconi, F. Sigon, R., Ferraroli F. Realini, *Anal. Chim. Acta*, **1988**, 214, 367.
6. M.E. Meyerhoff, Y.M. Fraticelli, *Anal. Lett.*, **1981**, 14, 415.
7. H.L. Lee, M.E. Meyerhoff, *Analyst*, **1985**, 110, 371.
8. J.J. Rodrigues Rohwedder, C. Pasquini, *Analyst*, **1991**, 116, 841.
9. L. Cardoso de Faria, C. Pasquini, *Anal. Chim. Acta*, **1991**, 245, 183.
10. J.F. Van Staden, R.E. Taljaard, *Anal. Chim. Acta*, **1997**, 344, 281.
11. O.S. Wolfbeis, H.E. Posch, *Anal. Chim. Acta*, **1986**, 185, 321.
12. P. Caglar, R. Narayanaswamy, *Analyst*, **1987**, 112, 1285.
13. T.D. Rhines, M.A. Arnold, *Anal. Chem.*, **1988**, 60, 76.
14. M. Trinkel, W. Trettnak, F. Reininger, R. Benes, P. O'Leary, O.S. Wolfbeis, *Anal. Chim. Acta*, **1996**, 320, 235.
15. C. Pasquini, L. Cardoso de Faria, *Anal. Chim. Acta*, **1987**, 193.
16. W.Wroblewski, M. Chudy, A. Dybko, Z. Brzozka, *Anal. Chimica Acta*, **1991**, 401, 105-110
17. M. Ikeda, H. Hachya, S. Ito, Y. Asano, T. Imato, *Biosen. & Bioelec.*, **1998**, 13, 531-537
18. Shibata. Y, Maruizumi, T, and Miyagi H., *Nippon Kagakukaishi*, **1992**, 961-967.
19. Ammann D, ion-selective micro-electrode, **1985**, 2-32.
20. Friend A.J, Moody G.J, Thomas J.D.R, Birch B.J, *Analyst*, **1983**, 108.
21. H.Nakajima, H.Komatsu, and T.Okabe, *J. Dentistry*, **1997**, 25, 137.
24. W.S.Huang, B.D.Humphrey and A.G.MacDiarmid, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **1986**, 82, 2385.