

2,3-naphtho-15-crown-5-ether ionophore를 이용한 Potassium 이온 선택성 Solid Contact Electrodes에 관한 연구

한원식 · 정규진 · 이영훈 · 김미경* · 홍태기[†]

한서대학교 화학과, *경인여자대학 산업환경공학부

The Study on Solid Contact Potassium Ion Selective Electrode with 2,3-naphtho-15-crown-5-ether Ionophore

Won-Sik Han, Kyu-Jin Jung, Young-Hoon Lee, Mi-Kyoung Kim* and Tae-Kee Hong[†]

Dept. of Chemistry, Hanseo University Seosan, 356-820, Korea

**Dept. of Indust. & Environ. Eng., Kyung-in Women's College InCheon, 407-740, Korea*

The construction of an ion selective electrode for potassium, employing 2,3-naphtho-15-crown-5-ether 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 53.6 mV/decade. The lowest detection limit in the potassium ion solution is 10-5.36 M with linearity over almost five decades. These electrodes showed a significant improvement for response slope and detection limit compared to SCEs with valinomycin ionophore. And when these electrodes were applied to the artificial human serum, we could get the same satisfying results. Although their response slope and detection limit for artificial serum were diminished, their detection limit for artificial serum were 10-5.09 M (8.13 X 10⁻³ mM). Therefore, these electrodes were successfully applied to the direct determination of potassium ion in human serum.

1. 서 론

고체상의 이온 선택성 막 전극(solid-state ion-selective membrane electrode) 중에서 이온/전자 전도가 가능한 중간층을 가지고 있는 Solid Contact Electrodes(SCEs)는 내부 기준 용액을 가지고 있는 일반 ISEs에 비해 그 크기가 작고 사용이 간편하여 적용성 면에서 우수한 외적인 장점 이외에도, 그 상관 계수가 우수하여 측정 오차율이 극히 작아지며, 재현성이 극대화되고 표준 전위가 완전하게 안정되어진다는 장점을 가지고 있어, 그 연구와 사용 범위가 시간이 지날수록 늘어가고 있는 실정이다.¹⁻⁹⁾ SCEs에서 poly(aniline)과 같은 이온/전자 전도 중간층이 시료 용액 내에서 직접 이온의 검출의 표면 요소로 작용하는 것은 아니지만, 내부에서 이온/전자의 이동을 용이하게 하는 완벽한 감응 system을 가지게 하면서 내부의 금속 기

질과 외부의 고분자 감응층의 사이에서 강한 결합을 형성하여서, 전극의 내구력과 Lifetime을 증가시키는 중요한 역할을 하게 되어 혈청과 같은 고 점도의 용액 내에서도 potassium 이온 선택성 전극으로서 우수한 결과를 나타내고 있다.¹⁰⁻¹¹⁾

이 potassium ion은 농도가 신장에 관련된 병에 밀접한 관계가 있음이 알려진 후부터, serum, urine, 식품 등에서의 potassium ion 농도의 결정은 임상학적으로 그리고 의학적으로 매우 중요한 분야로 떠올랐다.¹²⁾ 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,

[†]To whom correspondence should be addressed.

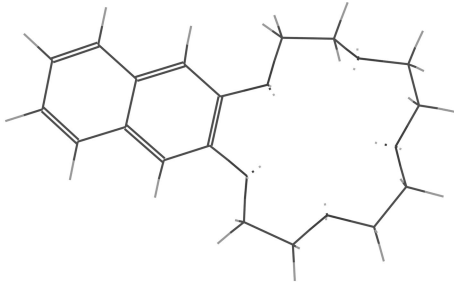


Fig. 1. The schemes of 2,3-naphtho-15-crown-5-ether ionophore.

신부전증, 이노작용들에 관련 되어진 질병들을 예상할 수 있고, 9 mM 이상의 농도의 potassium이 serum속에 존재할 경우 갑자기 심장이 멎는 발작 증상이 생길 위험성도 있다.¹³⁾ 이렇듯 potassium의 농도는 의학, 임상적으로 중요한 인자라 할 수 있다. 이러한 potassium ion의 농도는 많은 연구를 거쳐서 많은 센서들이 개발되었으며,¹⁴⁾ 특히 상기된 valinomycin은 우수한 감응성과 선택성으로 지금도 많은 연구가 진행되어지고 있는 실정이다.¹⁵⁾ 하지만 시판되고 있는 valinomycin ionophore의 경우 고가이면서 이후의 감응성 결과들이 더 발전되어지지 못하였던 점들이 많이 지적되어진 것도 사실이다. 본 논문에서는 이 valinomycin을 대신하며 감응성들을 발전시킨 K⁺-ionophore를 찾고, 이렇게 찾아진 2,3-naphtho-15-crown-5-ether ionophore로 제조된 PVC cocktail 용액을 이용하여 Pt/poly(aniline)/PVC membrane의 SCEs를 제조하여 이 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.

2. 실험

2.1. 시약 및 기기

실험에 이용된 2,3-Naphtho-15-crown-5(naphtho-15-5) Ionophore와 가소제는 시용된 dioctyladipate(DOA), 친지방성 첨가제로 사용된 Potassiumtetrakis(4-chlorophenyl)-borate(KTpClPB)는 Fiuka사의 시약을 사용하였다. 도전층 제조에 이용된 aniline은 junse의 시약을 증류하여 사용하였고, tetrahydrofuran(THF)는 Aldrich사의 시약 중에서 안정제가 첨가 되지 않은 것을 사용하였다. 이외에 실험에 사용된 모든 시약들은

분석급의 시약을 사용하였으며, 전 실험을 통하여 모두 탈 이온수를 이용하였다. 전극 전위의 측정에는 Ion analyzer(model 720A, Orion)를 사용하여 측정하였으며 Mettler-Toledo Inrab 412 유리 전극과 double-junction 칼로멜 전극 Orion 90-20-00(Orion Research, U.S.A.)을 전위 측정용 전극으로 사용하였고 순환 전압 전류 그림은 potentiostat(EG & G 273A)를 이용하였다.

2.2. 전도성 poly(aniline) 층의 제조¹⁶⁾

지름 1 mm, 길이 50 mm의 Pt 금속선을 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 순환시키었다. 이렇게 제조한 작업 전극은 탈 이온수에 5시간 동안 유지시킨 후 60°C에서 10시간 건조하였고 다시 105°C까지 온도를 올려 1시간 건조하였다. 건조 후에 이 전극은 HCl 용액에 24시간 담군 후에 60°C에서 5시간 동안 건조하여 제조하였다.

2.3. PVC 혼합 용액의 제조¹⁷⁾

PVC 혼합 용액은 지지체, 친지방성 첨가제, 가소제, ionophore를 THF 용액에 녹여 제조하였다. 지지체로는 PVC를 사용하였으며 이 PVC 혼합 용액의 비율은 PVC 28%, Ionophore 5%, Lipophilic additive 2%, Plasticizer 63%으로 조정하여 첨가하였다. 이 네가지 성분의 혼합 총량은 0.3 g이었으며 이것을 THF 5 mL에 용해한 후 자석 젓개로 저어가며 3 mL의 THF를 자연 휘발하였다.

2.4. SCEs의 제조¹⁸⁾

SCEs는 같은 조건 하에서 2개를 제조하였다. 도전성 poly(aniline)이 흡착된 2개 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. 막이 형성된 전극은 50±1°C 오븐에서 24시간 건조하여 THF를 완전 휘발

시킨 후, 완전히 건조되면 전극의 하부의 감응부 3 mm를 제외한 나머지 상부를 전기 절연성 수축 튜브를 이용하여 110°C에서 1분간 수축시켜서 제조하였다(Fig. 2).

2.5. 완충 용액의 제조¹⁹⁾

potassium 완충 용액은, 0.01 M tris[hydroxymethyl]aminomethane과 0.01 M NaOH, 0.01 M HCl을 이용하여 pH 6.32 용액을 먼저 제조하고 이를 모 용액으로 하여 10^{-1} M에서 10^{-7} M까지의 potassium 시료 용액을 제조하였다.

2.6. 안정화 시간의 측정²⁰⁾

제조한 전극은 potassium 10^{-2} M 용액 내에서 Orion ion analyzer와 그 interfacing program을 이용하여 전극 안정화에 필요한 시간을 측정하였다. 10 시간 동안 변화하는 전위를 측정하였으며 급격한 전위 변화가 멈추고 0.1 mV 이하로 변하는 시간이 1 분 이상 지속되었을 때의 시간을 안정화 시간으로 측정하였다. 실험에 이용된 전극들은 측정된 안정화 시간 이상 동안 완충 용액에서 안정화한 후에 모든 실험에서 측정하였다.

2.7. 선택 계수의 측정²¹⁾

이외의 시료 용액은 pH 6.32의 0.01 M Tris buffer

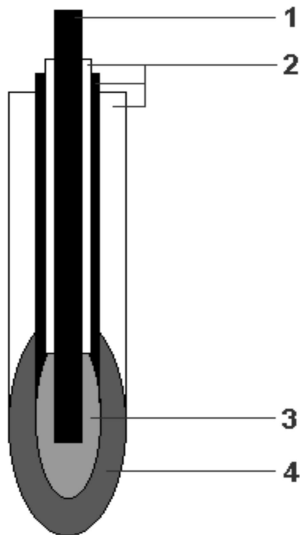


Fig. 2. Construction of solid contact electrodes based on ionophore in PVC membrane with poly(aniline) solid contact; ① Pt wire, ② thermo-contractive insulation tube, ③ poly(aniline) layer, ④ PVC membrane layer.

모용액을 이용하여 $Mg(NO_3)_2$, $Co(NO_3)_2$, $Ni(NO_3)_2$, $Mn(NO_3)_2$, $Cu(NO_3)_2$, KNO_3 , $Zn(NO_3)_2$, $Cd(NO_3)_2$, $Pb(NO_3)_2$, $Ca(NO_3)_2$, $Sr(NO_3)_2$, $Fe(NO_3)_2$ 들을 이용하여 측정하고자 하는 양이온 시료들을 10^{-1} ~ 10^{-7} M까지 묽혀서 제조하였으며 separation solution method를 이용하여 측정, 계산하였다.

2.8. 시료 용액에서 전극의 감응 시간 측정²²⁾

10^{-3} M potassium이 포함된 Tris 완충 용액에서 안정화된 전극은 용액을 자석 짓개로 격렬하게 교반하면서 5 mL의 10^{-1} M potassium 용액을 첨가할 때, 시간 변화에 따른 전위 변화를 Orion ion analyzer와 그 interfacing program을 이용하여 측정하고 전위 변화가 0.1 mV 이하가 되는 시간을 감응 시간으로 측정하여 결정하였다.

2.9. 전극의 재현성 실험²²⁾

전극이 안정화된 다음, 1×10^{-2} M potassium 이온이 포함된 완충 용액과 5×10^{-4} M potassium 이온이 포함된 완충 용액 내에서 번갈아 전위 변화를 측정하여 변화치에 대한 표준 편차를 구하였다.

2.10. 인공 혈액 내에서의 potassium ion 감응 실험²⁰⁾

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 모 용액으로 이용하여 potassium 농도를 변화시키면서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

poly(aniline)을 전자/이온 전도 중간층으로 이용하고 Naphtho-15-5를 ionophore로 이용한 potassium ion selective SCEs를 제조하였다. 전극의 최외부 층인 PVC 층의 구성 성분으로는 naphtho-15-5 : DOP : PVC : KTpCIPB = 5.0 : 63.0 : 28.0 : 2.0이었을 때, 10-5.36 M까지의 가장 넓은 영역에서 감응성을 나타내었고, 이 전극의 감응 기울기는 -53.6 mV/decade이었다(Fig. 3).

이 전극의 안정화 시간은 최고 2600 초 정도였으며, 시료 용액 내에서의 감응 시간은 90초였고, 전극의 재현성 측정 결과는 10^{-2} M 용액에서 ± 1.9 mV, 10^{-4} M 용액에서 ± 2.1 mV이었다(Fig. 4, 5).

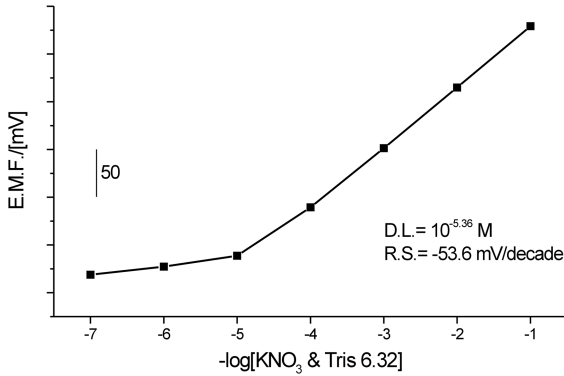


Fig. 3. The response characteristics of poly(aniline) SCEs based Naphtho-15-5 ionophore in Tris buffered KNO_3 solution.

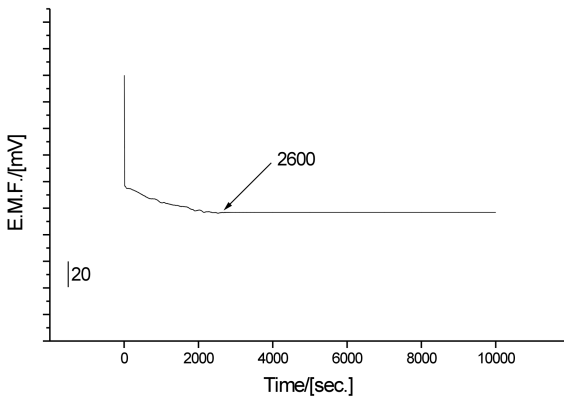


Fig. 4. The stabilization time of K^+ ion selective SCEs in Tris buffered 10^{-2} M KNO_3 solution.

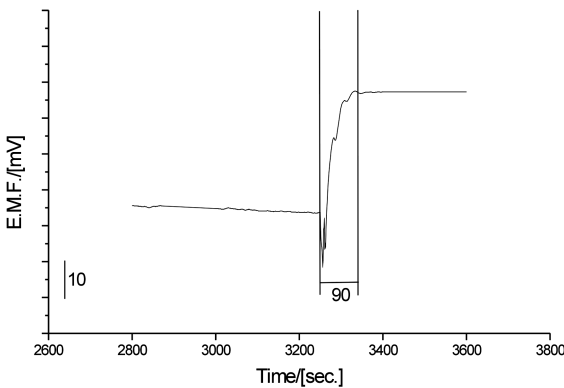


Fig. 5. The response time of K^+ ion selective poly(aniline) SCEs when 5 ml of 5×10^{-1} M KNO_3 solution injection into 10^{-3} M KNO_3 -6.32 pH buffered sample solution.

Separation 방법에 의한 방해 이온 효과의 결과들을 보면, Mg, Ca, Cd, Co, Cu, Zn, Ni과 같은 2^+ 금속

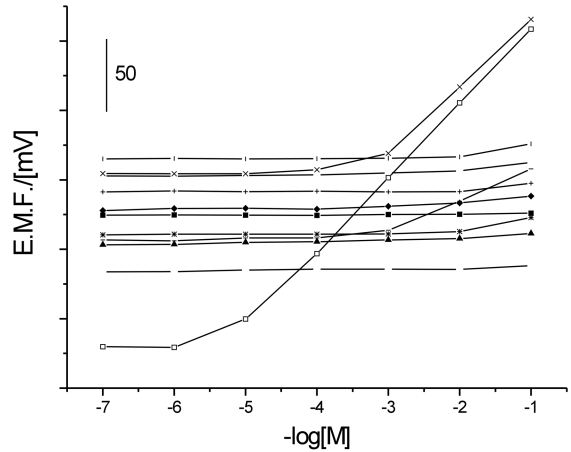


Fig. 6. Response characteristics of SCEs based on Naphtho-15-5 ionophore with poly(aniline) in various cation buffer solution: -■-; Ca, -●-; Cd, -▲-; Co, -▼-; Cu, -◆-; Fe, -+-; Mg, -X-; Mn, -*-; Na, - - -; Ni, -I-; Pb, -□-; Zn, -○-; K.

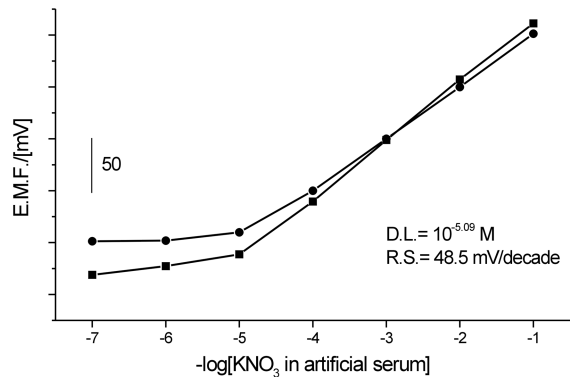


Fig. 7. The response characteristics of poly(aniline) SCE in Tris buffered KNO_3 solution -■-, and artificial serum -●-

이온들에 대하여서는 진한 농도(10^{-2} M)에서도 감응하지 않고 있으며 단지 Na^+ (-3.19)이온과 Pb^{2+} (-3.40)이온에만 약한 방해만을 나타내고 있었다(Fig. 6).

인공 혈액에서도 감응 기울기가 비록 Tris- KNO_3 용액 내에서 감응한 기울기보다 약 9.6% 정도 떨어지는 결과를 보이고 있지만, 감응 한계가 $10^{-5.09}$ M(8.13×10^{-3} mM)까지 나타나는 것으로 보아 충분히 혈청 내에서의 K^+ 이온 농도를 결정할 수 있을 것으로 예상되어진다(Fig. 7).

4. 결 론

Naphtho-15-5를 이용한 potassium ion selective

poly(aniline) SCEs를 제조하였다. PVC 층의 구성 성분으로는 naphtho-15-5 : DOP : PVC : KTpCIPB = 5.0 : 63.0 : 28.0 : 2.0이었을 때, $10^{-5.36}$ 까지의 가장 넓은 영역에서 감응성을 나타내었고, 이 전극의 감응 기울기는 -53.6 mV/decade이었다. Valinomycin ionophore를 이용한 전극의 경우, potassium 용액 내에서 -51.5 mV/decade의 감응 기울기와 $10^{-5.29}$ M까지의 감응 범위를 나타내고 있었다.²³⁾ 이 두 전극 실험 결과와 비교하여 볼 때, Naphtho-15-5의 전극이 감응 기울기와 감응 범위에서 더 우수한 결과를 나타내고 있었으며 방해 이온 효과의 결과에서도 단지 Na^+ (3.19 M) 이온과 Pb^{2+} (3.40 M) 이온에만 약한 방해 만을 나타내고 있어, valinomycin의 결과보다도 훨씬 적은 방해를 나타내고 있다. 또 Naphtho-15-5 전극의 경우, 인공 혈액 내에서 감응 한계가 $10^{-5.09}$ (8.13×10^{-3} mM) M까지 나타내고 있어 충분히 혈청 내에서의 농도를 결정할 수 있을 것으로 예상되어진다.

참고문헌

1. R. B. Fisher, *J. Chem. Edu.*, **1974**, 51(6), 347.
2. W. Simon, "Ion-Selective Sensor", *Pure Appl. Chem.*, **1971**, 28, 811.
3. A. K. Covington, "Ion-Selective Electrode Methodology", 1-2, CRC Press, Boca Raton, Florida(1980).
4. J. Janata, *Analyst*, **1994**, 119, 2275.
5. H. Freser, "Ion-Selective Electrode in Analytical Chemistry", 1, Plenum Press, New York and London(1980).
6. G. G. Guilbanlt, R. A. Durst and M. S. Frant, *Pure Appl. Chem.*, **1976**, 48, 127.
7. D. Ammann, Ion-Selective Microelectrodes, Spinger-Verlag, Berlin Heidelberg New York Tokyo, p3 (1985).
8. E. Pungor and E. Hollosrokosinyi, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung*, **1961**, 27, 63.
9. H.J.C. Tendeloo, *J. Biol. Chem.*, **1936**, 113, 333.
10. R.B. Brown, R.J. Huber, D. Petelenz and J. Janata, In Proceedings of the 3rd International Conference on Solid State Sensors and Actuators, Philadelphia, PA, June 1985: IEEE; Piscataway, NJ, p125(1985).
11. G. Blackburn and J. Janata, *J. Electrochem. Soc.*, **1982**, 129, 2580.
12. T. R. Harison, R. D. Adams, I. L. Bellete, W. S. Resnik, G. W. Torne, M. M. Windrobe, Principal of intrnal medicine, 5th edn., McGrow-hill, NewYork, 1966.
13. L. Y. Heng, E. A. H. Hall, *Anal. Chimica, Acta*, **1996**, 324, 47.
14. P. C. Pandey, R. Parakash, *Sensors & Actuators B*, **1998**, 46, 61.
15. S. Komaba, J. Arakawa, M. Seyama, T. Osaka, I. Satoh, S. Nakamura, *Talanta*, **1998**, 46, 1293(1998).
16. W. S. Huang, B. D. Humphrey and A. G. MacDiarmid, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **1986**, 82, 2385.
17. P. Z. Hao and W. J. Cai, *Anal. Chim. Acta*, **1999**, 395, 285.
18. R. Yuan, Y. Q. Chai, G. L. Shen and R. Q. Yu, *Talanta*, **1993**, 40(8), 1255.
19. E. Linder and V. V. Cosofret, R. P. Buck, *Talanta*, **1993**, 40, 957.
20. P. Schulthess, Y. Shijo, H. V. Pham, E. Pretsch, D. Ammann and W. Simon, *Anal. Chim. Acta*, **1981**, 131, 111.
21. R. C. Faria and L. O. S. Bulhoes, *Anal. chim. Acta*, **1998**, 377, 21.
22. A. Cadogan, Z. Gao, A. Lewenstam and A. Ivaska, *Anal. chem.*, **1992**, 64, 2496.
23. S. Y. Park, S. Y. Park, J. J. Oh, Y. S. Kwon, *KSEA*, **2003**, 6(1), 49.