

Calix[6]arene을 이용한 세슘 이온 선택성 고체 접촉 전극

한원식* · 이현진 · 손선경 · 권영순†

가톨릭대학교 화학과, *한서대학교 화학과

Cesium Ion Selective Solid Contact Electrodes Based on Calix[6]arene

Won-sik Han*, Hyun-jin Lee, Seon-Kyoung Son, and Young-soon Kwon†

Dept. of chemistry, Catholic university of Korea, Yokkok 2-dong, Kyonggi-do, Korea

**Dept. of chemistry, Hanseo university, Seosan Chungnam 352-820, Korea*

Cesium ion selective solid contact electrodes have been fabricated from Pt substrate and poly(aniline) electro-conductive layer and PVC matrix, Calix[6]arene as ionophore, KTpClPB as lipophilic additive and DBS as plasticizer. The limited response range of this electrode was 10-6.24 M of cesium ion in sample solution with a mean Nernstian slope of 53.14 mV/decade between pH 5.4 and 10.3. The stabilization time was 2.7 hrs. with the response time of 109 sec. The selectivity coefficients for monovalent cations were determined. Especially when the electrodes were directly applied to the artificial human serum, we could get the satisfying results. Lifetimes of at least 3 months were estimated.

Key words: Ion selective solid contact electrodes, Cesium, Calix[6]arene

1. 서 론

최근 삶의 질의 향상과 쾌적한 환경의 유지 및 관리가 큰 관심사로 떠오르면서 인체에 존재하는 각종 이온에 대한 정확한 분석이 요구되고 있고 그 중요성 또한 부각되고 있다. 특히, 건강에 대한 관심이 증가함에 따라 일상생활과 밀접한 관계가 있는 강이나 호수 및 바다의 수질 분석과 공장 및 핵 처리 시설에서 발생하는 각종 중금속에 대한 정량분석 및 처리에 대한 필요성이 증가되었고 이로 인해 새로운 선택적 이온 센서 개발이 필요하게 되었다.^{1,2,3)}

우리가 일상에서 섭취하는 모든 재료들은 육지나 강, 바다로부터 공급이 되어짐으로 이 공급원으로부터의 원천적 제어가 없는 한, 인간은 갈수록 건강을 위협받게 되어 있다. 이렇게 건강을 위협하는 물질들은 우리 자신도 모르게 체내로 공급되어 누적되고 그에 따라서 시간이 지날수록 큰 위험에 처하게 된다. 식품의 재료가 되는 식용 식물 중에는 매우 적은 양이지만 스트론튬-90과 세슘-137 등의 인공방사선 물질이 포함되

어 있다. 특히, 세슘-137은 체내에 들어가면 소화기와 근육에 방사선을 조사하여 암이나 유전 장애의 원인이 된다. 게다가 세슘은 나트륨이나 칼륨 등 인체에 중요한 원소와 화학적 성질이 비슷하기 때문에 인체에 섭취되기 쉽다. 이와 같이 세슘은 인체에 들어가면 생명 유지와도 밀접한 문제가 발생할 수 있으므로 그 농도를 측정하고 문제를 해결하는 것은 가히 필수적이라고 할 수 있다.

그간 양이온 교환체로서 Calix[6]arene에 대한 연구는 매우 활발하게 진행되어 왔으며^{4,5)} Harris⁶⁾ 등은 Calix[6]arene ester를 이용하여 세슘 선택성 막 전극을 만들어 10⁻⁴ M까지의 용액에서도 농도를 적정히 측정할 수 있다. 본 연구는 같은 ionophore인 Calix[6]arene hexaacetic acid hexaacetyl ester를 이용하여 세슘 이온 선택성 고체 접촉 전극을 제조하여 그 성질 및 응용성을 조사하고자 하였으며 더 낮은 농도까지의 측정을 목표로 하여 실험을 진행하였다.

†To whom correspondence should be addressed.

2. 실험

2.1. 시약 및 기기

Aniline ($C_6H_5NH_2$, 99.5%), bis(2-ethylhexyl)tetrakis(4-chlorophenyl)borate(KTpCIPB, 98%), bis(2-ethylhexyl) adipate(DOA, 99%), sodium hydroxide (NaOH, 99.998%), 2-nitrophenyloctylether (NPOE, 99%), tetrahydrofuran(THF, 99.9%), Tris(hydroxymethyl)aminomethane(Tris, 99.9%)는 Aldrich사의 시약을 사용하였으며, Cs ionophore I(calix[6]arene hexaacetic acid hexaacetyl ester)은 Fluka사의 시약을 사용하였다. 이 외에 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 Bi-potentiostat(EG & G model 362)와 X-Y recorder(EG & G RE0150)를 이용하였다.

2.2. PVC 혼합 용액의 제조

PVC 혼합 용액은 지지체, 친지방성 첨가제, 가소제, 중성운반체를 THF 용액에 녹여 제조하였다. 지지체로는 PVC만을 사용하였으며 친지방성 첨가제는 KTpCIPB를 사용하였다. 가소제는 DOA, DOS, NPOE, DBS, DOP를 사용하였으며 네 가지 성분들의 혼합총량은 0.2711 g이었다. 이 혼합물을 THF 5 mL에 용해한 후 3 mL의 THF를 자연 휘발하여 최종막인 PVC layer로 이용하였다. 실험에 이용한 중성 운반체는 calix-[6]-arene hexaacetic acid hexaacetyl ester를 사용하였으며 전도성 폴리머 층의 제조 및 고체 접촉 전극의 제조 방법은 문헌에 제시된 방법을 사용하였다.^{7,8)}

2.3. 시료 용액에서의 전위 측정

전극이 각 시료 용액 내에서 나타내는 전위 값은 $25 \pm 0.2^\circ C$ 에서 Ion analyzer를 이용하여 측정하였다. 시료 용액에서의 전위 측정은 Mettler-Toledo Inrab 413 유리 전극을 이용하여 측정하였다. 전위 측정은 전극의 안정화 이후에 변화되는 전위가 0.2 mV 이하의 상태가 1분 이상 지속하면 해당 감응 전위로 간주한다.

2.4. 인공 혈액 내에서의 Cs^+ ion 감응 실험

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 하여 CsCl을 사용하여, Cs ion의 농도를 10^{-1} M에서 10^{-6} M로 변화시키면서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Poly(aniline)과 poly(pyrrole)를 도전성 완충층으로 사용하는 전극을 제조하고, 여기에 다양한 구성비로 이루어진 혼합 용액(cocktail solution)을 최종층으로 구성하여 cesium ion selective SCEs를 제조하였다. Ionophore는 calix[6]arene hexaacetic acid hexaacetyl ester를 사용하였으며 이 ionophore를 이용한 전극을 사용하여 10^{-1} M에서부터 10^{-7} M까지의 Cs^+ 이온 농도에 대한 감응성을 측정하였다.

6가지 가소제를 이용하여 혼합 용액에 포함된 물질들의 비율을 변화시켰으며 감응 기울기와 감응 범위를 고려하여 구성비를 최적화하였다. 혼합 용액의 혼합 비율이 cesium 중성 운반체 0.001 g과 친지방성 첨가제인 KTpCIPB 0.001 g, 가소제 0.18 g, PVC 0.09 g을 첨가하였을 때 가장 우수한 결과를 나타내었다. Table 1에 나타난 것처럼, 이러한 조성을 가진 전극 중에서, poly(aniline) 중간층을 가진 전극의 경우, 가소제로 DOA와 DBS를 사용한 전극의 감응 기울기와 감응 범위가 가장 우수하며 DOA 가소제를 사용한 전극 1번의 경우 51.62 mV/decade의 감응 기울기와 $10^{-6.38}$ M의 감응 범위를 나타내고 DBS 가소제를 사용한 전극 2번의 경우 53.14 mV/decade의 감응 기울기와 $10^{-6.24}$ M의 감응 범위를 나타내고 있었다. Poly(pyrrole) 중간층을 가진 전극의 경우, 가소제로 NPOE와 DOP를 사용한 전극의 감응 기울기와 감응 범위가 가장 우수하고 NPOE 가소제를 사용한 전극 13번의 경우 49.19 mV/decade의 감응 기울기와 $10^{-6.02}$ M의 감응 범위를 나타내고 DOP 가소제를 사용한 전극 11번의 경우 53.10 mV/decade의 감응 기울기와 $10^{-5.92}$ M의 감응 범위를 나타내고 있었다.

14가지 구성비를 갖는 전극들 중에서 감응 기울기와 감응 범위가 모두 좋은 네 가지 전극(1번, 2번, 11번, 13번)을 선택하였으며 이를 이용하여 방해 이온의 영향성을 측정하였다. 방해 이온 측정은 FIM(Fixed Interference Method)를 이용하여 측정하였으며, 이에

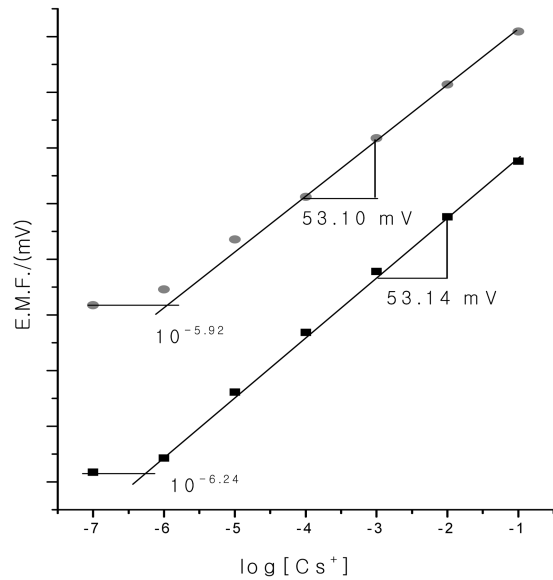
Table 1. Response characteristics of SCEs with various composition in PVC layer.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Ionophore	0.001g	0.001g	0.001g	0.001g	0.001g	0.001g	0.001g	0.001g	0.001g	0.001g	0.001g	0.001g	0.001g	0.001g
DOA	0.18g	0	0	0	0	0	0	0.18g	0	0	0	0	0	0
DBS	0	0.18g	0	0	0	0	0	0	0.18g	0	0	0	0	0
DBP	0	0	0.18g	0	0	0	0	0	0	0.18g	0	0	0	0
DOP	0	0	0	0.18g	0	0	0	0	0	0	0.18g	0	0	0
DOS	0	0	0	0	0.18g	0	0	0	0	0	0	0.18g	0	0
NPOE	0	0	0	0	0	0.18g	0.18g	0	0	0	0	0	0.18g	0.18g
PVC	0.09g	0.09g	0.09g	0.09g	0.09g	0.09g	0.09g	0.09g	0.09g	0.09g	0.09g	0.09g	0.09g	0.09g
KTpCIPB	0.0001g	0.0001g	0.0001g	0.0001g	0.0001g	0.0001g	0.0025g	0.0001g	0.0001g	0.0001g	0.0001g	0.0001g	0.0001g	0.0025g
THF	5mL	5mL	5mL	5mL	5mL	5mL	5mL	5mL	5mL	5mL	5mL	5mL	5mL	5mL
Electroconductive layer	Poly aniline	Poly aniline	Poly aniline	Poly aniline	Poly aniline	Poly aniline	Poly aniline	pyrrole	pyrrole	pyrrole	pyrrole	pyrrole	pyrrole	pyrrole
Slope (mV/decade)	51.62	53.14	49.67	54.19	54.09	52.42	37.21	23.07	35	45.02	53.10	33.43	49.19	43.45
Limit range(10×M)	-6.38	-6.24	-6.07	-5.97	-6.02	-5.94	-6.28	-5.11	-6.28	-5.66	-5.92	-5.03	-6.02	-6.33

Table 2. The response characteristics of SCEs based on Cs ionophore in Tris buffered CsCl solution with 0.13M interference cation background (where, Rb^+ is 1×10^{-3} M).

	poly(aniline)		poly(pyrrole)	
	DOA	DBS	NPOE	DOP
$j=Li^+$	5.04	5.18	5.88	5.51
$j=Na^+$	4.08	4.29	4.61	5.46
$j=K^+$	2.06	2.54	2.90	1.97
$j=Rb^+$	1.51	1.75	1.65	1.85

대한 결과를 Table 2에 나타내었다. Poly(aniline)전극과 poly(pyrrole)전극의 두 경우 모두에서 Li^+ 이온이 포함된 용액 속에서도 Cs^+ 이온을 감응하는 능력이 매우 컸으나 1 족의 아래로 내려갈수록, 즉 이온의 크기가 증가할수록 그 방해 이온이 포함된 용액 내에서의 Cs^+ 이온 선택성이 작아짐을 알 수 있었다. 특히, Rb^+ 이온의 경우 그 방해가 가장 심한 것으로 나타났는데 이것은 Cs^+ 이온과 Rb^+ 이온의 크기가 비슷해서 ionophore에 미치는 영향이 비슷하기 때문으로 사료된다. Poly(aniline) 전극은 DBS 가소제를 사용한 2번 전극이 DOA를 사용한 1번 전극보다 네 이온 모두에서 더 우수한 결과를 나타내고 있으며, poly(pyrrole) 전극에서는 DOP를 사용한 11번 전극이 NPOE를 가소제로 사용한 13번 전극보다 더 우수한 결과들을 나타내고 있다. Fig. 1에서 두 도전층이 나타내는 결과들을 비교하여 보면 2번 전극과 11번 전극은 비슷한 방해 효과를 나타내고 있지만 감응 기울기와 감응 범위 및 전극의 안정성의 모든 면에서 poly(aniline) 전극이 poly(pyrrole) 전극보다 우수한 결과를 보이고 있어 2번 전극을 이용하여 계속 실험을 진행하고자 하였다. 안정화 시간은 poly(aniline)전극이 제조되어진 후, 완전 건조시

**Fig. 1.** The response characteristics of Cs^+ ion selective SCEs in CsCl sample solution with different electro-conductive polymer. -●- poly(pyrrole) (4 electrode-DOP) -■- poly(aniline) (2 electrode-DBS).

킨 전극을 10^{-3} M CsCl + pH Tris 7.001용액 내에 침적 후, 20초 후부터 측정을 시작하였다. 이 전극은 침적되어진 후 전위가 점차 감소하다가 약 2.7시간 후에는 전위의 변화가 거의 없이 초당 0.2 mV 이하로 안정화되는 결과가 나타나고 있다. 그래서 우리는 모든 실험에서 전극을 10^{-1} M CsCl 용액 내에서 3시간 동안 안정화를 시킨 후 전위를 측정하였다(Fig. 2). 전극의 감응 속도는 전극이 10^{-3} M CsCl 용액 50 mL에 10^{-1} M CsCl 용액 50 mL를 적가한 후, 전위가 안정되는 시간을 측정하여 구하였다. 각각의 용액은 pH

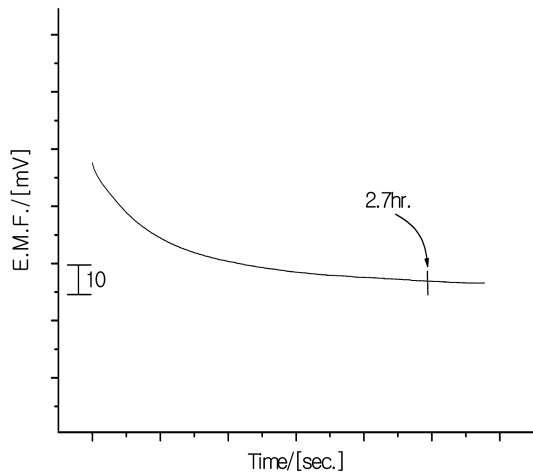


Fig. 2. The stabilization time of Cs⁺ ion selective poly(aniline) SCEs in 10⁻³ M CsCl solution (2 electrode).

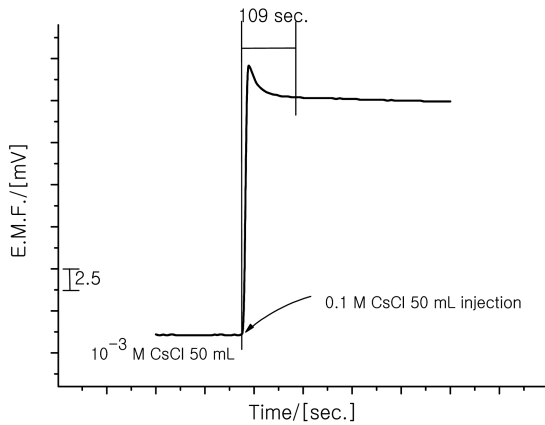


Fig. 3. The response time of Cs⁺ ion selective poly(aniline) SCEs when 50 mL 10⁻¹ M CsCl solution injection into 10⁻³ M CsCl -7.001 pH Tris buffered sample solution.

7.001 Tris 완충용액을 모 용액으로 제조하였으며 용액의 첨가 후 측정된 전위 변화는 109초(Fig. 3)로 다소 긴 감응 시간을 가지고 있지만 감응 시간이 지난 후의 전위는 0.1 mV/sec. 이하를 나타내고 있으며 T₉₀의 경우는 1분 이내로 측정되어졌다. Fig. 4에 pH 용액 내에서의 안정성을 나타내었다. pH 5.4에서 pH 10.3 범위 내에서 안정한 전위를 보이지만 좌측의 scale을 비교하여 볼 때, 강산이나 강염기성에서도 비교적 안정한 감응 전위를 나타내는 것으로 보인다. 혈액 내에 존재하는 Cs⁺ 이온을 정량하기 위해 인공 혈청 내에서

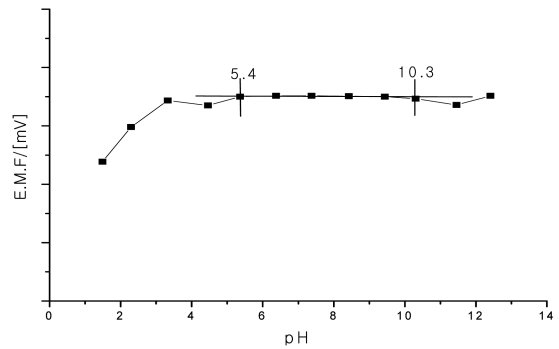


Fig. 4. Stabilization range of Cs⁺ selective poly(aniline) 2 electrode SCEs in pH buffer 10⁻¹ M Tris solution with 10⁻³ M CsCl.

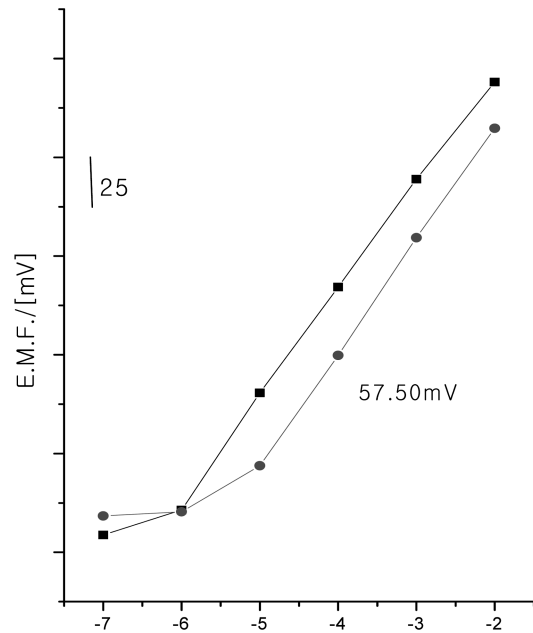


Fig. 5. The response characteristics of poly(aniline) (electrode 2) SCEs in Tris buffered CsCl solution -■-, and artificial serum -●-.

Cs⁺ 이온에 대한 감응 실험을 한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 먼저 실험된 방해 이온 측정에서 예상된 것이지만, 인공 혈액에서도 많은 방해가 나타나지 않은 결과를 보이고 있다. 혈청과 같이 복합적인 이온들이 존재하는 용액에서의 감응 기울기가 비록 Tris-CsCl 용액 내에서 감응한 한계보다는 약간 떨어지는 결과를 보이고 있지만, 감응 기울기를 볼 때, 57.50 mV/decade로 증가한 결과를 보이고 있어, 충분히 혈청 내에서의 cesium 이온 농도를 결정할 수 있을 것으로 예상된다.

4. 결 론

Poly(aniline)과 poly(pyrrole)을 전자/이온 전도 중간층으로 이용한 Cesium ion selective Solid Contact Electrodes를 제조하였다. Ionophore로는 calix[6]arene을 이용하였으며 가소제로는 DBS, DOP, DOA, DOS, NPOE, DBP 들을 사용하였다. 중간층은 poly(aniline)을 사용하고 가소제로는 DBS를 사용한 전극이 우수한 결과를 나타내어 감응 기울기는 53.14 mV/decade로 나타났고, 감응한계는 $10^{-6.24}$ M을 보이고 있다. 이 전극의 최종층인 PVC 층의 구성비는 0.001 g ionophore : 0.18 g DBS : 0.09 g PVC : 0.0001 g KTpClPB 였다. 전극의 안정화시간은 약 2.7 hr 정도였으며, 109 sec. 내에 전극의 감응이 완료되었다. 시료 용액의 pH에 대한 안정 범위를 측정된 결과 pH 5.4에서 pH 10.3 범위에서 일정한 전위를 얻을 수 있었으며 방해 이온들의 결과에서 비교적 적은 방해만을 받고 있지만 크기가 비슷한 Rb^+ 로 갈수록 방해 정도가 증가하는 것을 확인할 수 있었다($Rb^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$). 또 이 전극은 인공 혈청 내에서 57.50 mV/decade의 안정한 감응기울기를 보이며, $10^{-5.40}$ M의 감응 한계를 보이고 있어 혈액 내에서의 Cs^+ ion 농도 결정이 충분할 것으로 예상된다.

감사의 글

본 연구는 2005년도 가톨릭대학교 교비연구비의 지원으로 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. H. Freiser, *Ion selective electrodes in Analytical chemistry*; Plenum Press, New york, **1978**.
2. Worth, H.G.J., *Analyst*, **1988**, 113, 373.
3. Solsky, R.L., *Anal. Chem.*, **1988**, **60**, 106.
4. Gusche, C.D., "Calixarenes," *RSC Monographs in Supramolecular Chemistry No. 1*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1989**.
5. Arnaud-Neu, F., Collins, E. M., Deasy, M., Ferguson, G., Harris, S. J., Kaitner, B., Lough, A. J., McKervey, M. A., Marques, E., Ruhl, B. L., Schwing-Weill, M. J., and Seward, E. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, 8681.
6. A. Cadogan, D. Diamond, M. R. Smyth, G. Svehla, M. A. Mckervey, E. M. Seward and S. J. Harris, *Analyst*, **1990**, 115, 1207.
7. W.S. Huang, B.D.Humphrey and A.G. MacDiarmid, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **1986**, 82, 2385.
8. A. Michalska, A.H ulanichi and A. Lewenatam, *Microchemical journal*, **1997**, 57, 59.