

Poly(Vinyl Chloride)와 Polyurethane을 지지체로 사용한 암모늄이온 선택성 전극의 특성비교

조창애 · 박수문[†]

포항공과대학교 화학과 및 기능성분자집합체연구센터
(2004년 7월 16일 접수: 2004년 8월 9일 채택)

Comparative Studies on Ammonium Ion Selective Electrodes Using Poly(Vinyl Chloride) and Polyurethane as Substrate Matrix Materials

Chang-Ae Cho and Su-Moon Park[†]

Department of Chemistry and Center for Integrated Molecular Systems
Pohang University of Science and Technology, Pohang 790-784
(Received July 16, 2004; Accepted August 9, 2004)

초 록

Nonactin을 이온 운반물질(ionophore)로, poly(vinyl chloride) (PVC) 또는 polyurethane (PU)을 지지체로, 그리고 bis(2-ethylhexyl)adipate을 가소제로 사용하여 제작한 암모늄이온 선택성전극의 성능을 비교한다. PU-전극의 검출한계를 PVC-전극에 비해 더 낮게 제작할 수 있는 것을 제외하고는 PVC-전극이 PU-전극에 비하여 그 성능이 우수하였으며 이를 설명하기 위하여 AFM 형상과 임피던스 측정 등을 하였다. PU-전극이 PVC에 비하여 이온 이동에 대한 저항이 더 큰 것으로 보아 더 단단한 막을 형성하여 더 낮은 검출 한계를 가지며 수명이 긴 전극으로 발전시킬 수 있을 것으로 보인다.

Abstract: Ammonium ion selective electrodes have been prepared using nonactin as an ionophore and poly(vinyl chloride) (PVC) or polyurethane(PU) as a polymer matrix with or without a plasticizer, bis(2-ethylhexyl)adipate, and their performances have been evaluated. The results indicate that PU-based electrodes can be designed to perform better although PVC-based electrodes generally show better performances. In efforts to explain the observation, we also carried out atomic force microscopy as well as impedance studies, and the results suggests that islands of ionophores are formed in the PVC membranes through which ion transfers appear to be more facile than through the PU membranes. The PU membranes appear to have ionophores better dispersed throughout the film and are more resistive to ion mobilities in comparison to PVC films.

Key words : Ammonium ion, Ion Selective Electrodes, PVC, Polyurethane.

1. 서 론

다양한 이온운반물질(ionophore)로 만들어진 이온 선택성 전극을 이용하여 60종 이상의 이온들을 분석할 수 있으며¹⁾ 이 중 칼륨(potassium) 이온을 정량분석 하기 위해 발리노마이신(valinomycin)으로 만들어진 이온 선택성 전극을 사용하여 미국에서만도 매년 약 2억 건 이상의 분석을 하고 있다.²⁾ 또한 생리학을 포함하여 환경 분석, 공정 제어에 이르기까지 다양한 용도로 쓰일 수 있기 때문에 이온 선택성 전극은 화학 센서의 아주 중요한 한 분류로 간주되고 있다.³⁻⁵⁾

이온 선택성 전극은 세 가지 구성 성분 즉, 이온운반물질, 고분자 지지체(polymer matrix), 가소제(plasticizer)를 적절한 구성

비율로 섞어서 제작한다. 지금까지 고분자 지지체로 poly(vinyl chloride) (PVC)가 일반적으로 널리 사용되어 왔지만 이온 선택성 전극의 응용 범위가 넓어지고, 특히 생체 물질을 감응하는 센서를 만드는데 있어 PVC는 몇 가지 문제점들을 가지고 있다.⁶⁻⁹⁾ 첫째, PVC 표면에 단백질이나 혈소판 같은 생체 물질의 흡착이 일어나 혈전증을 이루며 이로인해 이온 선택성 전극의 감응성과 선택성을 크게 떨어뜨린다. 둘째, PVC 자체가 생체 물질과의 친화성(biocompatibility)이 낮아¹⁰⁾ 생리학 분야에서 PVC의 적용을 어렵게 만든다. 또한, 이온 선택성 전극 막을 이루는 구성 성분들이 막 외부로 침출(leaching)되면서 전극의 수명이 짧아질 뿐 아니라 빠져 나온 성분들이 외부 용액에 영향을 미친다. 특히 가소제의 경우 혈액 응고(blood clotting), 거부반응(rejection response), 염증(tissue inflammation) 등을 일으킨다.¹¹⁾ 셋째, PVC는 흡착력이 약해서 금속 전극 위에 잘 붙지

[†]E-mail: smpark@postech.edu

않는다. 이온 선택성 전극을 실용화 및 소형화시키기 위해서는 고상(solid)으로 만들 수 있어야 한다. 하지만 PVC의 경우 흡착력이 약해서 금속 전극으로부터 잘 떨어지므로 고상 센서를 만들기 어렵다. 이러한 문제점 들을 해결하기 위해 여러 종류의 고분자 지지체가 연구 되었다. 그 중에서 polyurethane(PU)은 생체 물질과의 친화성이 탁월할 뿐 아니라 흡착력이 강해서 고상 센서로의 제작이 가능하며, 이온 선택성 전극을 만들었을 때 PVC를 사용한 경우 못지않은 감응성을 나타낸다. 따라서 체내에 직접 주입이 가능한 센서(in vivo ion sensors)의 제작이 가능하다. 또한 PVC의 경우 유리 전이 온도(glass transition temperature, Tg)가 약 80° 정도로 상온보다 높기 때문에 가소제를 첨가해야 하지만 PU의 경우 자체 Tg가 -60° 정도로 상온보다 낮아 가소제의 사용 없이도 충분히 전극 막을 만들 수 있다. 가소제를 사용하지 않을 경우 생체 물질과의 친화성과 흡착력에서 더 좋은 결과를 나타내며 음이온에 의한 방해 작용도 줄어든다. 또한 막 외부로 가소제의 침출이 없기 때문에 수명도 그 만큼 길어진다.¹⁰⁾

본 논문에서는 PVC와 PU 두 고분자 지지체를 이용하여 암모늄선택성 이온전극을 제작하여 그 감응성과 선택성 계수, 검출 한계 그리고 수명 등 이온 선택성 전극의 여러 가지 성질들을 비교하고 AFM과 임피던스를 통해 얻은 결과를 토대로 두 전극의 특성들을 설명하고자 한다.

2. 실험 및 실험 장치

일반적인 이온 선택성 전극에서 사용하는 이온운반물질, 지지체 및 가소제의 기본적인 배합 비율은 무게로 각기 1%:33%:66% 이다.¹²⁾ 이온 선택성 막을 만드는데 사용된 이온 운반물질은 암모늄에 선택성을 가지는 Fluka의 nonactin이며 가소제로는 bis(2-ethylhexyl)adipate(DOA, Fluka)가 사용되었다. 먼저 이온 운반 물질 2 mg과 PVC(polyvinyl chloride high molecular weight, Fluka) 66 mg을 시험관 속에 넣고 마이크로 피펫(pipetman, Gilson)을 사용해서 tetrahydrofuran(THF, Aldrich) 1 mL를 한번에 가해주면서 완전히 녹을 때까지 vortex (Scientific Industries, Inc.)를 이용해서 녹인다. 여기에 가소제 144 μ L를 첨가하여 총 1.144 mL의 균일한 용액을 만든 후 다시 2시간 가량 더 녹인다. 이 용액을 유리 판과 지름 24 mm의 유리 링으로 만들어진 틀에 부은 후 용매로 사용된 THF를 증발시키면 이온 선택성 막이 만들어진다. 용매를 충분히 증발시키기 위해서 적어도 이를 정도 충분히 건조 시킨다.

PU는 Fluka의 Tecoflex polyurethane을 사용하였다. PU의 경우 자체 Tg가 낮기 때문에 가소제의 첨가 없이도 전극 막 제작이 가능하다. 따라서 가소제의 양을 줄여가면서 전극 막을 만든 후 실험하였다. 이 때 가소제의 양은 지지체에 대해 기존의 1:2 비율에서 2:1 비율로 감소시킨 것과 가소제를 전혀 쓰지 않은 전극 막을 각각 만들어 실험하였다.

Tris(hydroxymethyl)aminomethane(Fluka, 99%)을 사용하여 0.050 M 농도 완충 용액을 1.0 L 만든 뒤 모든 실험은 pH 7.2에서 이뤄졌다. pH를 조정하기 위해서 진한 염산(HCl)과 pH 미터 (Cole-Parmer, model 59002-12)가 사용되었다. 내부 기준 용액과 방해 이온 용액은 250 mL의 1.0 M NH_4Cl (Aldrich, 99.5%), NaCl (Aldrich, 99%) 및 KCl (Acros) 용액을 각각 제조한 후 적절히 묽혀서 사용하였다. 시약 혹은 완충 용액을 만드는데 사용된 증류수는 모두 저항이 17 M Ω 이상인 2차 증류

수를 사용하였다.

전위차 측정에는 기준 전극과 이온 선택성 전극이 한 cell내에 담긴 형태로 사용되었다. 기준 전극으로는 이중 접촉 기준 전극 (Orion, double junction reference electrode)을 사용하였다. 전위차는 이온 선택성 전극을 최대 16개까지 동시에 측정할 수 있도록 자체 제작된 16채널 전위차계를 A/DC 카드가 장착된 펜티엄 컴퓨터에 연결하여 측정하였다.

250 mL의 0.050 M Tris-HCl 완충 용액에 기준 전극과 이온 선택성 전극을 담근 후, 막 경계 전위가 안정화 될 때 까지 적어도 2시간 정도 지속적으로 교반시켜 준 뒤 충분히 안정화 된 후 암모늄 이온을 100초 간격으로 10⁻⁶M에서부터 0.10 M 까지 10배씩 증가시키면서 나타나는 전위를 측정한다. 시료의 주입은 마이크로 피펫과 유리 피펫을 사용하였다.

이온 선택성 막의 형상(morphology)은 Thermomicroscope 회사의 원자힘현미경(atomic force microscope: AFM, AutoProbe CP ReserachTM)을 사용하여 기록하였다. 먼저 THF에 녹인 이온 선택성 막 용액을 25 μ L 취해 mica 위에 올려 10초간 5000 rpm으로 spin coating한 뒤 24시간 동안 진공오븐에서 말린 후 실험하였다. 비접촉 방식으로 실험했으며, 용수철 힘이 대략 3.2 N/m 정도 되는 UltraleverTM cantilever를 사용하였다.

전기화학 임피던스 측정은 Solatron SI 1255HF Frequency Response Analyzer에 연결된 EG&G model 273A potentostat/galvanostat을 사용하였고 EG&GM398 Electrochemical impedance software 프로그램에 의해 구동 된다. 이 때 사용된 전기화학 전지는 이온 선택성 막과, Ag/AgCl 기준 전극, 상대 전극으로는 백금 전극을 사용하였다. 1.0 M NH_4Cl 용액에 24시간 동안 담겨 충분한 평형이 이뤄지게 한 후 실험 하였다. 모든 주파수 영역에서 교류 크기는 ± 5 mV(peak-to-peak)를 가지며, 100 KHz~0.01 Hz 까지 측정 하였다. 임피던스 데이터를 분석하기 위해 "Equivalent Circuit" 계산 프로그램을 사용하였다.

3. 실험 결과 및 논의

PVC-전극과 가소제의 양을 변화시킨 PU-전극의 전위차 분석 결과를 Figure 1(a)에 도시하였다. PVC-전극의 경우 검정 곡선의 기울기가 59.4 mV/decade로 거의 네른스트 기울기에 가까운 값을 가지며, 검출 한계는 3.9×10^{-5} M이다. PU-전극에서 지지체와 가소제의 비율이 1:2인 경우 검정 곡선의 기울기가 57.7 mV/decade로 역시 네른스트 기울기에 가까운 값을 가지나 검출 한계는 1×10^{-5} M로 PVC-전극보다 더 작은 값을 가진다. 하지만 가소제의 비율이 줄어감에 따라 기울기는 감소하고 검출 한계는 높아짐을 알 수 있다. 가소제가 전혀 없는 PU-전극의 경우 기울기는 40.9 mV/decade로 낮아지고 검출 한계는 10⁻⁴ M로 높게 나타났다. 가소제를 사용하지 않은 PU-전극의 성능을 향상시키기 위해 이온 선택성 전극 막을 만들 때 음이온 첨가제를 사용해 보았다. 음이온 첨가제로 이온 교환 물질인 potassium tetrakis(p-chlorophenyl)borate (KTpCIPB, Fluka)를 사용하였고, 이 때 얻은 결과를 Figure 1(b)에 도시하였다.

음이온 첨가제를 포함한 PU-전극의 경우 기울기가 다시 증가하는 것을 볼 수 있다. 특히 50 mol%의 첨가제가 포함된 PU-전극의 경우 기울기는 58.4 mV/decade로 네른스트 기울기에 가깝게 향상되었다. 하지만 검출 한계에 있어서는 여전히 향상되지 못하고 가소제를 사용한 경우보다 높게 나타남을 볼 수 있다(Table 1 참조). PU-전극의 경우 자체 고분자의 특성상 가소

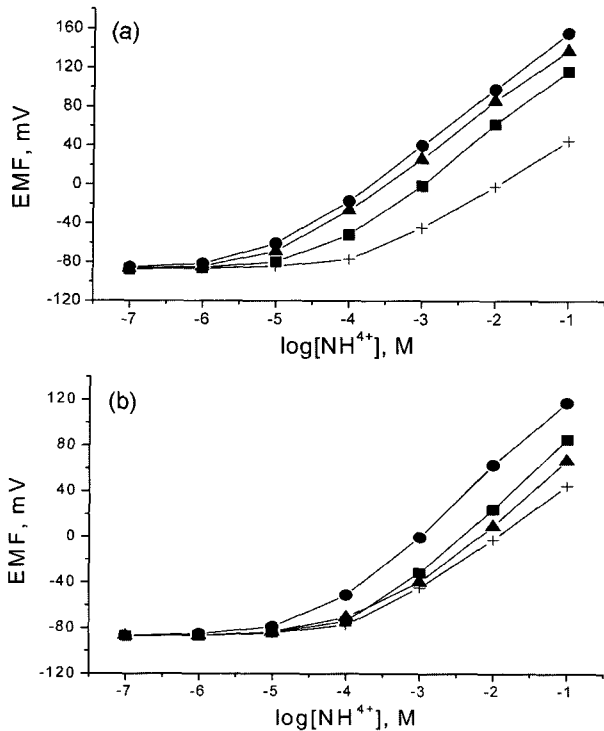


Figure 1. Responses of various ion selective electrodes (ISEs) to $\log[\text{NH}_4^+]$: (a) The ISEs were made of PU and DOA with their weight ratios of 1:2 (-●-), with their ratio of 2:1 (-▲-), and 1:2 (-■-), respectively, and PU-electrode without plasticizer (-+-); and (b) ISEs prepared with and without an additive: PVC with a plasticizer without the additive (-●-), PU electrodes with with 50 mol% KTpCIPB(-▲-) and 70 mol% KTpCIPB (-■-), and PU-electrode without an additive (-+-).

제는 사용하지 않았기 때문에 가소제를 사용한 경우에 비해 자유 운반체의 농도가 작을 뿐 아니라 이동도(mobility)가 작은 값을 가지게 되어 검출 한계가 높은 것으로 생각된다. 이 결과에서 보는 바와 같이 PU에 비교적 작은 양의 가소제를 사용하는 경우 다른 PU-전극이나 PVC 전극에 비해 더 좋은 결과를 얻고 있다.

이렇게 제조한 전극의 선택성이 어떻게 영향을 받는가를 알아보기 위하여 방해이온 농도 고정법(FIM: fixed interference method)을 사용하여 칼륨이온과 나트륨 이온에 대한 선택성 계수를 구하였다.¹³⁾ 이렇게 얻은 이온 선택성을 Table 2에 요약하였다. 두 전극 모두 칼륨 이온에 대해서는 보고된 선택성에 비해 약간 향상된 결과를 보이나 나트륨 이온에 대해서는 보고된 선택성보다 못한 값을 보인다. 그러나 PU를 사용하면, PVC를 사용하면 큰 영향이 없는 것으로 나타나고 있다.

전극의 수명은 전극이 얼마나 오랜 시간동안 네른스트 기울기를 나타내는가 하는 것으로 측정되었다. Figure 2는 처음으로 암모늄 이온과 접했을 때를 1일로 하여 총 50일 동안 암모늄

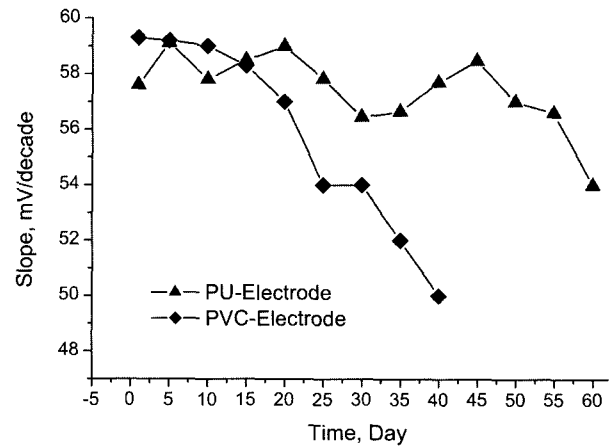


Figure 2. Changes in slopes for PVC- and PU-based electrodes as a function of time.

Table 2. Selectivity Coefficients of the ISEs

	PVC ^a	PVC-electrode	PU-electrode
$j = \text{K}^+$	-0.96	-1.34	-1.34
$j = \text{Na}^+$	-2.85	-2.75	-2.63

^aReported in References 19 and 20.

이온에 대한 전위차 기울기를 측정한 결과를 보이고있다. PVC-전극의 경우 30일이 지나면서 서서히 기울기가 감소하기 시작한다. 하지만 PU-전극은 45일이 지나도 비교적 일정한 기울기를 유지하고 있다. 이는 PU 내부의 우레탄기가 고분자 지지체와 이온 운반 물질간에 강한 상호 작용을 형성해서 이온 운반 물질이 막 외부로 빠져나가는 현상이 적기 때문이다.¹⁴⁾ 이와 같은 사실은 두 고분자 전극에서 막 내부에서의 이온 운반 물질의 확산 계수의 측정을 통해서도 알 수 있다. 이온 운반 물질의 확산 계수는 전극의 수명에 반비례 하는데¹⁵⁾ PVC-전극에서 보다 PU-전극에서 확산 계수가 작은 값을 가진다 (아래의 임피던스와 일정 전압 전류법 측정 결과를 통해 확산 계수를 구한 실험 기술 참조).

두개의 다른 고분자로 이루어진 전극막 표면의 물리적인 차이를 설명하기 위하여 시료 표면의 형상을 AFM을 이용하여 분석하였다. 이온운반물질이 영향을 보기 위해 이온운반물질을 넣지 않았을 때와 이 함량을 순차적으로 증가시킨 막의 AFM 영상을 Figure 3과 4에 각기 도시하였다. 이들로부터 이온 운반물질을 함유한 막은 PVC-전극과 PU-전극 표면에 하얀 점으로 표현되는 돌기점들이 존재하는 것을 볼 수 있다. 이 돌기점들이 고분자물질과 다르다는 것은 위상검출측정(phase detection measurement: PDM)을 통해서 알 수 있는데(PDM 영상은 보이지 않음) 이로부터 흰 봉우리들은 고분자 지지체와는 다른 물질임을 알 수 있다. 이온 선택성 막을 건조 시키는 과정에서 THF가 증발하면서 내부에 존재하는 이온 운반 물질

Table 1. Slopes and Detection Limits of NH_4^+ -Selective Electrodes of Various Compositions.

ISEs	PVC	PU:DOA(2:1)	PU:DOA(1:2)	PU:DOA(1:0)	50 mol%KTpCIPB	70 mol%KTpCIPB
Slopes, mV/decade	59.4	57.7	52.5	40.8	58.4	53.3
Detection Limits, M	3.9×10^{-5}	1.0×10^{-5}	2.0×10^{-5}	1.0×10^{-4}	1.59×10^{-4}	1.6×10^{-4}

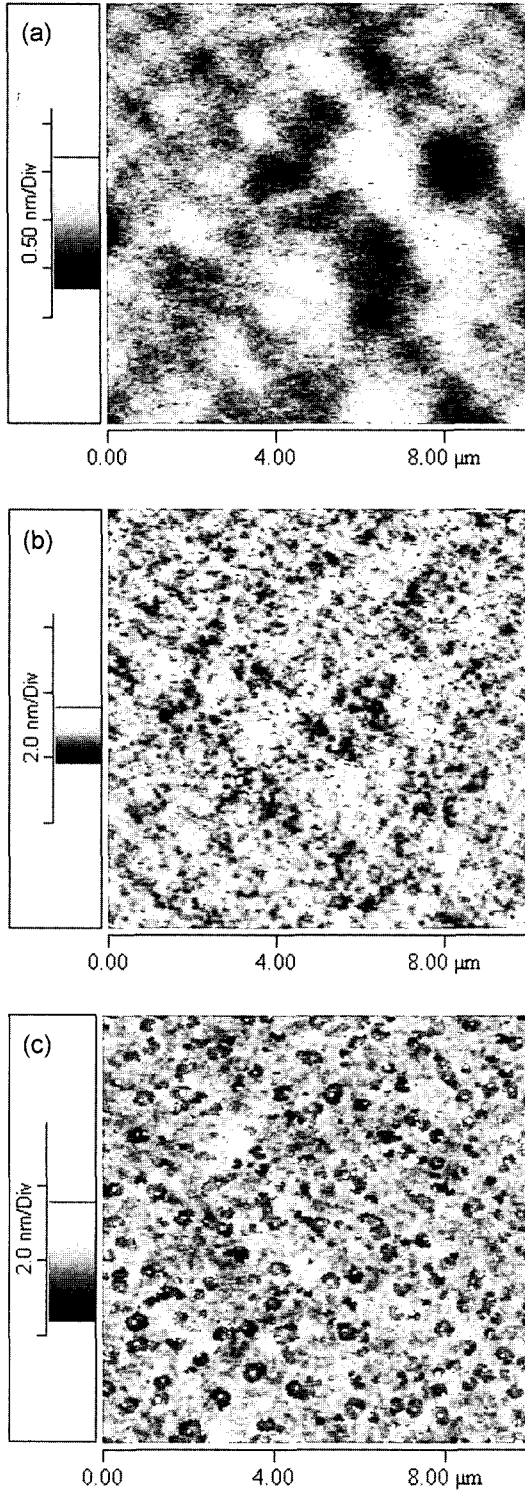


Figure 3. AFM images of (a) a PVC membrane containing only a PVC plasticizer with a ratio of 1:2 without the ionophore, (b) membrane made of PU alone without a plasticizer and ionophore, and (c) membrane made of PU with 1 mg of ionophore contained.

을 공기와 접한 막 표면으로 밀어 올리게 되는데 이로써 전극 막 표면에 이온 운반 물질이 내부보다 더 많이 존재한다고 알려져 있다.^{16,17)}

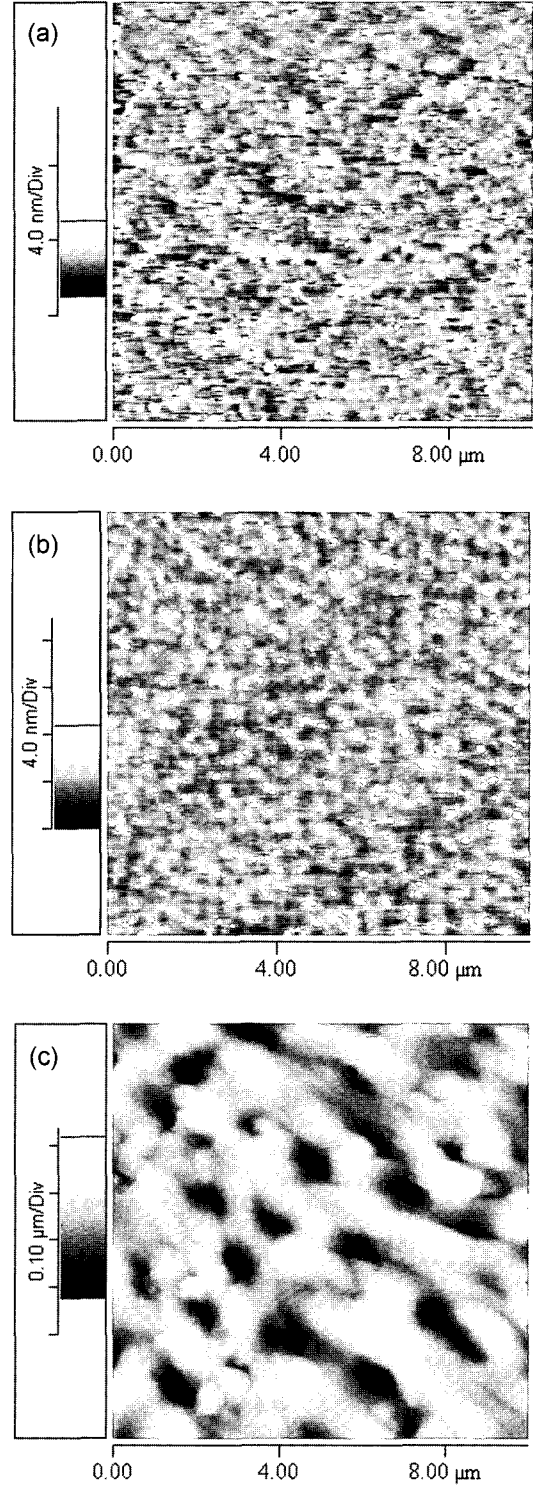


Figure 4. AFM images of PVC membranes containing (a) 1 mg, (b) 2 mg, (c) 20 mg nonactin and a nominal amount of plasticizer.

이온운반물질의 양이 증가함에 따라 표면에 존재하는 흰 돌기점들의 숫자가 많아지고 그 넓이가 커지는 것을 볼 수 있었다(Figure 4). 특히 20 mg의 이온 운반 물질을 포함한 경우, 전체적인 표면 거친 정도(roughness)가 다른 경우에 비해 10배 이상 증가 했고, 이온 운반 물질이 더 이상 작은 흰 돌기점으로

나타나는 것이 아니라 표면에 큰 봉우리 들을 이룸을 볼 수 있다. 이들 영상으로부터 계산한 표면의 평균 거친 정도(root mean square roughness)는 이온운반물질이 없는 경우에 0.24 nm에서 이온운반물질을 1 mg을 넣었을 때 0.61 nm로, 다시 2 mg일 때, 1.55 nm로, 20 mg일 때 57.5 nm로 증가함을 알 수 있었다. 이로부터 이온운반물질의 양이 증가 함에 따라 그 표면이 점점 더 거칠어지는 것을 볼 수 있다. 이들 돌기점의 평균 높이는 이온 운반물질 1 mg 때 5.1 nm에서 5.9 nm로 다시 121 nm까지 높아지며 그 너비 또한 수백 nm가 된다. 이들 표면 분석으로부터 표면에 더 많은 이온 운반 물질들이 존재하는 경우에 이들이 용매 증발 시 표면에 용솟음 쳐 묻혀 있기 때문에 분석 용액 중에 존재하는 목적 이온의 검출이 더 쉬워지는 것으로 보이며 이는 더 낮은 검출 한계로 연결되는 것으로 생각된다.

끝으로 두 고분자 전극 막 내부에서의 이온 운반물질의 확산 계수를 구하기 위해 임피던스 분광법 과 일정 전압 전류법 (choronoamperometry)을 사용하였다.

임피던스 분광법은 일반적으로 전해질과 전극 사이의 계면 현상을 연구하는데 사용되는 실험이지만¹⁸⁾ 본 연구에서는 막과 용액 경계면에서 일어나는 이온 전이 동력학적 상수(ion transfer kinetic parameter) 값을 구하는데 사용한다. 막 전극에 외부 전위를 가해주면 그 전위에 따라 용액중의 암모늄 이온의 흡착 또는 탈착이 막의 양쪽에서 일어나게 된다. 이와 같은 흡-탈착 반응에 대한 복합저항은 임피던스 측정에서 두 개의 큰 반원과 Warburg 저항으로 나타나도록 한다(Figure 5). 높은 주파수에서 나타나는 반원은 이온 운반 물질과 암모늄 이온의 복합체가 막 내부를 통과 할 때 생기는 벌크 저항(bulk resistance, R_b)이며, 낮은 주파수에서 나타나는 반원은 막 경계면 에서 이온이 흡-탈착 될 때의 저항으로 전하전이 저항(charge transfer resistance, R_{ct})으로 볼 수 있다. Warburg 저항은 이온의 확산에 의한 영향으로 나타난다. 일반적으로 벌크 저항에 비해 전자 전이 저항은 작은 값을 가지는데 임피던스 측정 결과 두 번째 반원이 나타나지 않거나 두개가 합쳐 나타날 때 도 많다.

두 종류의 전극 막에 외부 전위를 0.3 V~1.0 V로 변화 시켜 가면서 측정된 임피던스를 측정한 결과를 Figure 6에 도시한다. 여기서 가해진 외부 전위가 커질수록 벌크 저항 값이 커지는 것을 볼 수 있다. 전반적으로 PU-전극이 PVC-전극 보다 큰 벌크 저항 값을 가진다. PVC-전극의 경우 가소제는 고분자 분자 사이에 끼어들어 분자 사이의 간격을 벌려줌으로써 여분의 공간을 만들어주기 때문에 이온의 이동을 용이하게 만드는 것으로 생각된다. PVC 전극에서는 두개의 원이 합쳐져 찌그러진 반원이 보이는 반면 PU-전극에서는 전자 전이 저항에 해당하는 두 번째 반원이 뚜렷하게 보인다. 이 임피던스 결과를 Figure 5에 도시한 동등회로를 사용하여 분석하여 그 결과를 Table 3 및 4에 요약하였다. 여기서 Q라 함은 일정상 요소(constant phase element)라고 부르며 이의 n 값이 1에 가까우면 전기용

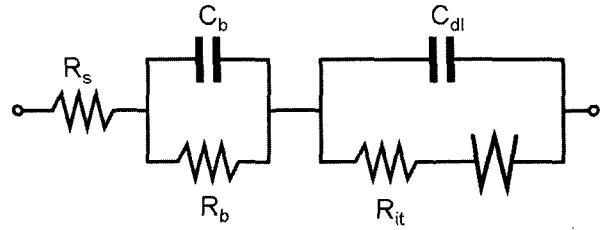


Figure 5. An equivalent circuit to analyze the impedance obtained from ISEs. Note that C_b (bulk capacitance) and C_{dl} (double layer capacitances at the membrane/solution interface) are replaced by Q (constant phase element). Only one R-C circuit (semicircle) was used for results shown in Figure 6a, whereas both semicircles were used for Figure 6b. Here R_s is the solution resistance, R_b the bulk resistance, R_{it} the resistance for ion transfer, and W the Warburg impedance.

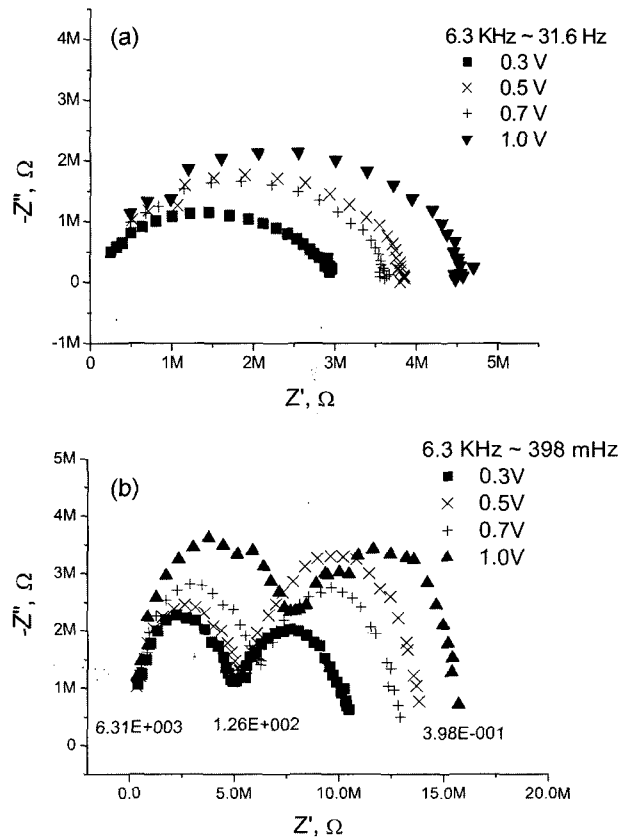


Figure 6. Nyquist plots for: (a) a PVC-electrode and (b) a PU-electrode. The PVC electrode was made of the ionophore, PVC, and plasticizer with a ratio of 1:33:66, while the PU electrode was made of ionophore and PU only with a ratio of 1:99.

Table 3. Parameters Obtained from Fig. 6a.

	R_s	R_b	Q	n
0.3V	9.4×10^4	2.8×10^6	1.55×10^{-10}	8.9×10^{-1}
0.5V	1.54×10^5	3.67×10^6	3.1×10^{-11}	9.7×10^{-1}
0.7V	1.6×10^5	3.45×10^6	3.05×10^{-11}	9.7×10^{-1}
1.0V	1.6×10^5	4.4×10^6	2.4×10^{-11}	9.8×10^{-1}

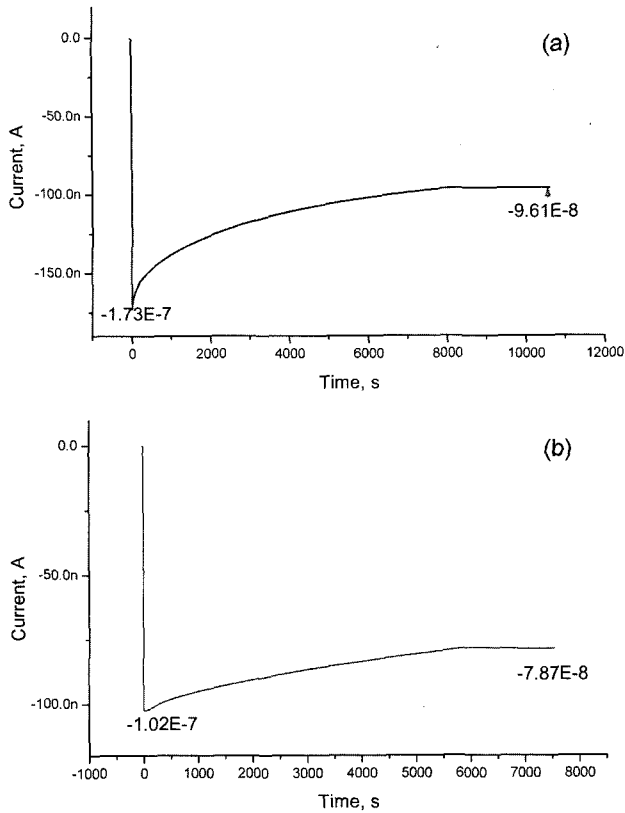


Figure 7. Chronoamperometric curves for PVC-based ISEs. The electrodes contained: (a) 2 mg and (b) 4 mg of nonactin and the I_s/I_0 ratios were 0.55 and 0.77, respectively.

량(capacitance)과 비슷한 개념으로 볼 수 있다. 얻어진 결과를 보면 PU-전극에서 R_{ct} 는 외부 전이가 증가함에 따라 6~8.8 MΩ 정도의 크기를 보인다. 이는 PU-전극이 PVC-전극에 비해 더 단단한 막을 이루어 이온의 이동에 더 큰 저항을 보인다는 사실을 말해준다. 이와 같은 이유로 인해 PU 전극에 가소제를 조금 사용할 때 검출한계가 낮아지는 것이 아닌가 한다.

끝으로 두 전극에서의 이온 운반물질의 확산계수를 구하기 위하여 대시간 전류법 실험을 해서 그 결과를 Figure 7에 도시한다. 이 실험에서 사용된 이온운반물질의 양은 Figure 7(a)의 경우가 7(b)의 경우에 비하여 작음에도 불구하고 얻어진 전류는 전자가 후자에 비하여 더 큼을 볼 수 있다. 이는 이온 운반물질의 양이 과다하게 많아지면 이온의 운반에 오히려 지장을 초래함을 나타낸다. 여기서 얻어진 초기 및 정상 상태의 전류와 임피던스 측정결과를 사용하면 다음 식으로부터 이온의 확산계수를 계산할 수 있다.¹⁶⁾

$$D = \frac{RT\sigma_b}{F^2} \frac{(1/C)_1 - (1/C)_2}{[Z(0)/R_b]_1 - [Z(0)/R_b]_2}$$

Table 4. Parameters Obtained from Fig. 6b.

	R_s	R_b	Q	n	R_{ct}	Q	n
0.3V	1.1×10^5	4.6×10^6	3.4×10^{-11}	9.6×10^{-1}	6.0×10^6	7.5×10^{-9}	7.5×10^{-1}
0.5V	7.3×10^4	5.1×10^6	3.9×10^{-11}	9.2×10^{-1}	9.1×10^6	6.1×10^{-9}	8.0×10^{-1}
0.7V	9.8×10^4	5.8×10^6	3.6×10^{-11}	9.5×10^{-1}	7.2×10^6	4.7×10^{-9}	8.1×10^{-1}
1.0V	1.2×10^5	7.3×10^6	3.5×10^{-11}	9.5×10^{-1}	8.8×10^6	2.7×10^{-9}	8.1×10^{-1}

여기서 R은 기체상수, T는 절대온도, F는 패라데이 상수이며, C는 이온 운반물질의 농도를 나타내는데 아래첨자 1과 2는 같은 실험 조건에서 이온 운반 물질의 농도를 달리한 실험 1과 실험 2를 나타낸다. σ_b 는 벌크 전도도로 R_b 값과 막의 두께 및 넓이로부터 구할 수 있다. $Z(0)/R_b$ 값은 일정 전압 전류법을 통해 초기 전류 (I_0)와 정류 상태 전류 (I_s)의 비 $[Z(0)]$ 즉 I_0/I_s 로 부터 구할 수 있다. 임피던스 측정 및 일정 전압 전류법을 통해 얻은 결과를 사용해서 구한 확산 계수는 PU-전극에서의 암모늄 이온의 확산 계수는 $1.4 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 인 반면, PVC-전극의 경우엔 $1.2 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 로 얻어졌다. PVC-DOA 전극에서 valinomycin (K^+ ionophore)을 이온운반물질로 사용했을 때 측정된 확산 계수는 $1.5 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 로, PVC-NPOE(nitrophenyloctyl ether)-전극에서 ETH1001 (Ca^{2+} ionophore) 이온 운반 물질의 확산 계수는 $5 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, ETH129는 $1.5 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 를 가지는 것으로 각기 보고되었다.^{19,20)} 본 연구에서 PVC 전극의 경우 이들보다 약간 작은 확산계수가 얻어졌지만 이는 암모늄이온이 K^+ 에 비하여 확산이 더 어렵기 때문일 수도 있고 이온 운반 물질의 종류가 다르기 때문일 수도 있으며, 실험 조건이 완전히 똑같지 않기 때문일 수도 있을 것이다. 이와 같은 사실을 확인하기 위해서는 같은 암모늄이온 선택성 전극이라도 삼각발 형태의 화합물^{21,22)} 같은 다른 이온운반물질을 사용해서 측정할 필요가 있을 것이다.

막 내부에서 이온 운반 물질의 확산 계수는 전극의 수명에 반비례 한다.¹⁵⁾ 이온 운반 물질의 확산 계수가 작을수록 막 의 부로 빠져 나가는 손실이 줄어들고 전극 수명이 늘어난다. 본 실험 결과에서도 PU-전극에서 PVC-전극보다 두 배 정도 긴 전극 수명을 가지는 것을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

지금까지의 실험 결과로부터 기존의 PVC-전극과 PU-전극을 비교했을 때 가소제가 없는 PU-전극의 경우엔 검정 곡선의 기울기 면에서나 검출 한계 면에서 PVC-전극에 비해 그 성능이 떨어짐을 볼 수 있었지만 여기에 소량의 가소제 또는 음이온 첨가제를 가해줌으로써 그 성능이 향상된 결과를 얻을 수 있었다. 특히 가소제를 비교적 소량으로 사용했을 때는 오히려 PVC-전극보다 검출한계에 있어서 더 향상된 결과를 얻었다는 점을 주목할 만 하다. 이는 가소제가 이온 운반 물질을 용매화 시킴으로써 이온운반물질을 막 내부에 골고루 분산시키기 때문 이 아닌가 한다.

AFM 이미지를 통해 PVC-전극의 표면에 이온 운반 물질이 뭉쳐서 덩어리를 이루어 솟구쳐 있는 것을 볼 수 있었다. PU-전극의 경우에는 이와 같은 현상이 분화구와 같이 움푹 파인 구덩이 속에서 관찰됨을 알 수 있다. 아마도 이들이 가소제의 도움으로 잘 분산되면 더 좋은 결과를 내는 것이 아닌가 한다. 그리고 PU-전극에서는 이온 운반 물질이 목적 이온을 막 내부

로 추출하는데 큰 어려움을 가지는데 이는 임피던스 측정 결과 큰 R_{ct} 를 가지는 것으로부터 알 수 있다. 표면에서 이온의 전이가 일어날 때 목적 이온의 이온 전이가 어려울 뿐 아니라 이를 감응하는 이온 운반 물질의 농도가 낮으므로 PU-전극에서는 PVC-전극보다 높은 검출 한계를 가지게 된다.

이온 선택성 전극의 수명을 측정한 결과에서 PU-전극이 PVC-전극에 비해 2배 정도 긴 값을 나타내었다. 이는 PU-전극의 경우 고분자 지지체 내부에 존재하는 우레탄기와 이온 운반 물질 사이에 강한 상호 작용을 형성해서 이온 운반 물질이 막 외부로 빠져나가는 현상이 적기 때문인 것으로 생각된다.¹⁴⁾ 또한 이는 두 고분자 전극에서 막 내부에서의 이온 운반 물질의 확산 계수를 통해서도 알 수 있었다. 결론적으로 PU를 지지체로 사용하는 경우 가스제 등을 사용하여 이온운반물질의 분산을 도와주고 벌크 저항을 감소시킬 수 있는 첨가제를 적절히 사용한다면 좋은 이온 선택성 전극이 얻어질 것으로 생각된다.

감사의 글

본 연구는 포항공대의 기능성분자집합체연구센터(CIMS)를 통하여 지원된 과학재단의 연구비에 의하여 행해졌으며 대학원생 인건비는 BK-21에 의하여 지원되었음에 대하여 감사의 뜻을 표합니다.

참고문헌

1. E. Baker, P. Buhlmann, and E. Pretsch, *Electroanalysis*, **11**, 915 (1999).
2. E. Baker, P. Buhlmann, and E. Pretsch, *Chem. Rev.*, **97**, 3083 (1997).
3. S. K. Butt, and K. Cammann, *Anal. Lett.*, **25**, 1597 (1992).
4. S. Alefret, J. Alonso, J. Barroli, and E. Martinez-Fabregas, *Analyst*, **114**, 1443 (1989).
5. C. Moor and B. C. Pressmann, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **15**, 562 (1964).
6. G. S. Cha, D. Liu, M. E. Meyerhoff, H. C. Camtor, A. R. Midgley, H. D. Goldberg, and R. B. Brown, *Anal. Chem.*, **63**, 1662 (1991).
7. U. Fiedler and Ruzicka, *Anal. Chim. Acta*, **67**, 179 (1973).
8. V. V. Cosofret, M. Erdosy, J. S. Raleigh, T. A. Johnson, M. R. Neuman, and R. P. Buck, *Talanta*, **43**, 143 (1996).
9. S. Y. Yoon, Y. K. Hong, B. K. Oh, G. S. Cha, and H. Nam, *Anal. Chem.*, **69**, 868 (1997).
10. E. Lindner, V. V. Cosofret, S. Ufer, R. P. Buck, W. J. Kao, M. R. Neuman, and J. M. Angerson, *J. Biomed. Mat. Res.*, **28**, 591 (1994).
11. C. Easpadas-Torres, and M. E. Meyerhoff, *Anal. Chem.* **67**, 3108 (1995).
12. G. J. Mood, R. B. Oke, and J. D. R. Thomas., *Analyst*, **95**, 910 (1970).
13. Y. Umezawa, K. Umezawa, and H. Sato, *Pure Appl. Chem.*, **67**, 3, 507 (1995).
14. J. H. Sim, K. M. Lee, J. S. Lee, D. H. Cho, H. Nam, and G. S. Cha, *Bull. Korean. Chem. Soc.*, **22**, 765 (2001).
15. E. Lindner, V. V. Cosofret, S. Ufer, R. P. Buck, W. J. Kao, M. R. Nerman, and J. M. Anderson, *J. Biomed. Mater. Res.*, **28**, 591 (1994).
16. L. P. Marin, H. Lopez-Valdivia, P. Avila-Perez, E. Otazo-Sanchez, G. Macedo-Miranda, O. Gutierrez-Lozano, J. Alonso Chamero, J. De la Torres-Orozco, and L. Carapia-Morales, *Analyst*, **126**, 501 (2001).
17. Q. Ye, G. Horvai, A. Toth, I. Bertoti, A. Botreau, and T. M. Duc, *Anal. Chem.*, **70**, 4241 (1998).
18. S.-M. Park and J.-S. Yoo, *Anal. Chem.*, **75**, 455A (2003).
19. H. Wang, L. Sun, and R. D. Armstrong, *Electrochim. Acta*, **41**, 1491(1996).
20. M. L. Iglehart, R. P. Buck, and E. Pungor, *Anal. Chem.*, **60**, 290 (1988).
21. J. Chin, C. Walsdorff, B. Stranix, J. Oh, H. J. Chung, S.-M. Park, and K. Kim *Angew. Chem. Int. Ed.*, **38**, 2756 (1999).
22. J. Chin, J. Oh, S. Y. Jon, S. H. Park, C. Walsdorff, B. Stranix,; A. Ghousoub, S. J. Lee, H. J. Chung, S.-M. Park, and K. Kim *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 5374 (2002).