

Tetramethylthiuram monosulfide를 ionophore로 이용한 납 이온 선택성 poly(aniline) 고체 접촉 전극

한원식 · 박운석 · 권혜영 · 이영훈 · 홍태기[†]

한서대학교 화학과

(2013년 5월 23일 접수; 2013년 6월 28일 수정; 2013년 6월 29일 채택)

Lead Ion Selective Solid Contact Electrode based on Tetramethylthiuram monosulfide ionophore

Won-Sik Han · Woon-Suk Park · Hye-Yeong Kwon · Young-Hoon Lee · Tae-Kee Hong[†]

Department of Chemistry, Hanseo University, Seosan, 357-953, Korea

(Received May 23, 2013 ; Revised June 28, 2013 ; Accepted June 29, 2013)

Abstract : Lead (II) ion selective poly(aniline) solid contact electrode based on Tetramethylthiuram monosulfide ionophore as a sulfur containing sensing material is successfully developed. The electrode exhibits good linear response of 25.6 mV / decade (at $20 \pm 0.2^\circ\text{C}$, $r_2 = 0.995$) within the concentration range of $1.0 \times 10^{-1} \sim 4.0 \times 10^{-7}$ M Pb (II). The composition of this electrode was Ionophore : PVC : dioctylphthalate : potassiumtetrakis(4-chlorophenyl)borate : Oleic acid = 5.0 : 20.0 : 25.0 : 4.0 : 5.0. When we consider the results of using different composition electrodes based on only one potassiumtetrakis(4-chlorophenyl)borate or Oleic acid liphophilic additive, poly(aniline) solid contact electrode based on Tetramethylthiuram monosulfide ionophore with potassiumtetrakis(4-chlorophenyl)borate and Oleic acid liphophilic additive had the best result in response characteristics. The electrode shows good selectivity for lead (II) ion in comparison with alkali, alkaline earth, transition and heavy metal ions. This electrode is suitable for use with aqueous solutions of pH 3.0 ~ 7.0 and their standard deviation in the measured emf differences was ± 2.94 mV at Tris buffered lead sample solution of 1.0×10^{-2} M and ± 2.82 mV at Tris buffered lead sample solution of 1.0×10^{-3} M. Their stabilization time was less than 710 s. and response time was less than 16 s.

Keywords : Lead, ISEs, SCEs, thiuram, lead sensor

[†]Corresponding Author (E-mail : tkhong1@hanseo.ac.kr)

1. 서 론

납은 매우 연한 성질을 가진 금속으로 저온 용융 특성을 가지고 있어서 오래전부터 일상생활, 주거용품과 건설업 등에 흔히 이용되어 왔다. 자연에 일반적으로 존재하는 기본적 원소이지만, 근래에 들어서면서 파이프 제조 공정, 탄약 제조, 뿔납, 페인트, 석유 산업 등에 집중적으로 이용되어 대기와 하천 등지로 다량 배출되어 왔으며 이로 인한 심각한 환경 문제를 야기시켜 왔다¹⁾. 특히 현재, 대부분의 국가에서 가솔린 내의 납 이용을 중지하여 납이 대기 중으로 방출되는 현상이 줄어든 상황이지만, 대기의 순환 사이클에 의하여 기존에 이미 배출된 많은 납들에 의해 지금도 대기와 토양, 지표수 등이 많이 오염되어 있는 상태에 있다²⁾.

인체 내의 납의 대부분은 혈액에 존재하게 되며 초과량은 연조직인 뇌조직과 뼈 속에 침투되어 유사한 크기의 칼슘을 대신하게 되어 칼슘 부족을 발생시키거나 석회화를 일으키게 된다. 납 중독은 발암과 같은 큰 문제뿐만 아니라 고혈압, 복통, 변비, 경련, 메스꺼움, 구토와 같은 생활 장애를 유발하거나 어린 아이들에게는 행동 변화, 학습 장애, 읽기 장애, 개발력 저하, 언어 장애를 나타낼 수 있는 매우 유독한 인자로 알려져 있다³⁾. 하지만 아직도 가정용 수도 파이프의 연결 뿔납으로도 이용되기도 하여 일부 국가에서는 인을 첨가해서 불용성 층을 형성하고는 있으나 미국인 납 섭취량의 20%가 식수에서 기인하는 것으로 보고되는 것을 보아도 아직 이에 대한 구체적인 측정과 제어가 필요한 것으로 보인다.

이런 이유로 일반 용수나 공업 폐수 내에서의 납 이온 농도의 측정은 매우 중요한 인자가 되고 있으며 이를 위하여 다양한 납 이온 농도 측정법들이 이용되어 왔다^{4~6)}. 수용액 중에 존재하는 이온종을 분석하는 방법으로는 이온 중에 민감한 산화 환원 반응과 발색 지시약을 이용한 고전적인 적정법이 종종 쓰이고 있으나, 현대에는 원자 흡수 분광법, 이온 크로마토그래피, X-선 형광분광법, 유도결합 플라즈마 분광법 등을 사용하는 것이 일반적이다^{7,8)}. 하지만 이런 분광학적 기법들은 대부분 낮은 검출 한계를 가지고 있고, 비교적 정확하며 재현성이 좋아 신뢰성이 있는 결과를 줄 수는 있지만 이와 같은 방법들은 고가의 기기가 필요하고, 사용에 따른 비용도 많이 들어갈뿐만 아니라 실험 과정이 복잡하고 까다롭기

때문에 숙련된 기술이 필요하고, 장소와 시간이 제한된다. 이러한 단점들을 보완하기 위하여 다양한 방법들이 연구되고 있으며 이들 중에서 전위차법을 사용하여 여러 가지 이온 중에서 특정한 이온이나 이온 화학종을 비교적 편리하게 검출할 수 있는 전기 화학적 센서인 이온 선택성 전극(Ion selective electrodes, ISEs)이 개발되어 활발히 연구되고 있다^{9~11)}.

본 논문은 이처럼 용액 내의 농도의 관리가 절실히 필요한 lead ion 농도 측정 전극의 내용으로 이 논문에서는 Tetramethylthiuram monosulfide ionophore (TMTMS)를 이용하여 완전 고체 접촉 전극(Solid Contact Electrodes/SCEs)을 제조함으로써 이 전극이 납 용액 내에서 나타내는 감응 특성인 감응 기울기, 감응 범위, 방해 이온 효과, 안정화 및 감응 시간, 전극의 재현성, pH에서의 안정성들에 대하여 보고하고자 하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 기기

Tetramethylthiuram monosulfide (TMTMS), bis(2-ethylhexyl)adipate (DOA), bis(2-ethylhexyl) sebacate (DOS), 2-nitrophenyloctyl ether (NPOE), tris(2-ethylhexyl) phosphate (TEHP), Dibutyl phthalate (DBP), Dioctyl phthalate (DOP), potassiumtetrakis(4-chlorophenyl) borate (KTpClPB), Oleic acid (OA), Lead Nitrate, Tris(hydroxymethyl)aminomethane (Tris) Tetrahydrofuran (THF) 등은 Adrich사의 시약을 사용하였다. 이외에 실험에 사용된 시약들은 모두 분석급의 시약을 사용하였고, 전 실험을 통하여 탈이온수를 사용하였다. 전극 전위의 측정은 GPH-411-100 시스템 (Gawin Int. Inc.)과 Ion analyzer (Thermo Scientific Orion 3-Star Plus pH Meter, Orion Ltd. U.S.A.)를 사용하여 측정하였다.

2.2. 전도성 Poly(aniline) 층의 제조

지름 1 mm, 길이 50 mm의 백금 금속선을 작업 전극으로 사용하였으며, Poly(aniline)의 전기 화학적 합성에 사용한 용액은 aniline 0.03 M 용액과 0.06 M HCl 용액을 이용하였다. 사용한

전위는 기준 전극에 대하여 0.0 V에서 1.0 V까지 범위를 100 mV/s의 주사 속도로 50 회 순환 전류법으로 Poly(aniline)층을 백금 기질 위에 제조하였다. 이렇게 제조한 작업 전극을 2 M HCl 용액에 각각 1 시간 담갔다가 40 °C 오븐에서 4 시간 동안 건조하였다.

2.3. PVC 혼합 용액의 제조

PVC 혼합 용액은 ionophore, 지지체, 가소제, 친지방성 첨가제를 THF 용액에 녹여 제조하였다. 지지체는 PVC를 사용하였으며 가소제는 DOA, DOP, DBP, DOS, TEHP, NPOE를 사용하였다. 친지방성 첨가제는 KTpCIPB와 OA를 사용하였으며 모든 성분들을 THF 5 mL에 용해하여 제조하였다.

2.4. 고체 접촉 전극의 제조

전도성 poly(aniline)이 흡착된 3 개 Pt/poly(aniline)전극을 PVC 혼합 용액 속에 비드를 형성시켜 Pt-poly(aniline)-PVC의 세 층으로 제조하였다. 막이 형성된 전극은 50 ± 1 °C 오븐에서 24 시간 건조하여 THF를 완전 휘발시킨 후, 완전히 건조되면 전극의 하부의 감응부 3 mm를 제외한 나머지 상부를 테프론 테이프를 씌워 빔 없이 감아 제조하였다.

2.5. pH 완충 용액의 제조

pH 완충 용액은 0.01 M Tris 용액을 모용액으로 HCl과 NaOH를 이용하여 pH 2에서 pH 13까지 조정하면서 약 12 단계 pH 용액으로 제조하였다.

2.6. 안정화 시간의 측정

제조한 전극은 pH 5.5 Tris 완충 용액에서 EDS 시스템을 이용하여 전극 안정화에 필요한 시간을 측정하였다. 1 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. 표준용액과 방해 이온 용액의 제조

0.1 M Tris 용액에 HCl과 NaOH 용액을 이용하여 pH가 5.5가 되도록 조정한다. 이를 희

석하여 0.01 M Tris 완충 용액을 제조하였으며 이를 모용액으로 1.0×10^{-1} M Pb(NO₃)₂ 용액을 제조한 후 이를 0.01 M Tris 용액을 모용액으로 다시 희석하여 1.0×10^{-1} M부터 1.0×10^{-7} M까지 제조하였다.

3. 결과 및 고찰

Tetramethylthiuram monosulfide를 ionophore로 이용한 고체 접촉 전극을 가소제와 친지방성별로 조성을 변화시키면서 제조하였다. 전극의 PVC cocktail 용액의 조성결과 이 전극들이 나타내는 감응 기울기와 감응 범위를 Table 1에 나타내었다. 전체적으로 볼 때 친지방성 첨가제를 KTpCIPB나 OA만을 따로 사용했을 때 보다 두 가지를 혼합하였을 때 감응 기울기와 감응 범위 모두에서 증가하는 결과들을 나타내었다.

Fig. 1에 제조된 전극 중에서 납 이온에 대하여 가장 우수한 감응 기울기와 감응 특성을 나타내는 조성의 SCEs의 감응 기울기와 감응 범위, ionophore의 구조들을 나타내었다. 이 감응층의 조성이 TMTMS : PVC : DOP : KTPCIPB : OA의 비율이 5.0 : 20.0 : 25.0 : 4.0 : 5.0이었을 때, 가장 우수한 감응 기울기와 감응 범위를 나타내었으며 가소제는 다른 가소제들 보다 DOP에서 특히 우수한 결과를 나타내었다. 감응 범위는 $1.0 \times 10^{-1} \sim 4.0 \times 10^{-7}$ M이었으며 이때의 감응 기울기는 25.6 mV/decade였다. 이들이 나타내는 감응 직선에서의 relation coefficient 값은 0.995로 나타났다. 같은 DOP 가소제를 가지면서 KTpCIPB나 OA만이 첨가된 전극의 감응 기울기 (각각 19.5 mV/decade, 25.0 mV/decade)와 감응 범위 (각각 $\sim 1.3 \times 10^{-3}$ M, $\sim 1.0 \times 10^{-2}$ M)에서 장점을 나타내는 것 외에도 relation coefficient (각각 0.979, 0.988)에서도 향상된 결과를 보이고 있어서 혼합 친지방성 첨가제의 사용이 감응의 직선성 향상에도 큰 도움을 주는 것으로 보인다.

Fig. 2에 이 전극이 나타내는 다른 양이온들의 방해 효과에 대하여 나타내었다. 이들의 결과를 보면 구리나 카드뮴에서는 다소 방해를 받고 있는 것으로 보이지만 (약 32 배 존재 시, 납과 같은 정도의 감응도) 이외의 이온들에서는 약한 방해들을 보이고 있었다. 아연과 바륨들은 납 이온의 존재 하에서 약 100 배 이상의 농도가 용액

Table 1. The composition of PVC cocktail solution and their response characteristics

TMTMS	PVC	DBP	DOP	TEHP	NPOE	DOA	DOS	KTpClPB	OA	R.S.	D.R.
5.0	20.0	25.0							10.0	20.1	3.8
5.0	20.0		25.0						10.0	19.5	2.9
5.0	20.0			25.0					10.0	20.1	4.8
5.0	20.0				25.0				10.0	15.9	2.2
5.0	20.0					25.0			10.0	17.5	4.8
5.0	20.0						25.0		10.0	16.9	3.8
5.0	20.0	25.0						4.0		20.1	4.3
5.0	20.0		25.0					4.0		25.0	4.2
5.0	20.0			25.0				4.0		22.4	5.5
5.0	20.0				25.0			4.0		18.3	3.4
5.0	20.0					25.0		4.0		17.6	4.3
5.0	20.0						25.0	4.0		20.1	3.7
5.0	20.0	25.0						4.0	5.0	24.8	6.0
5.0	20.0		25.0					4.0	5.0	25.6	6.4
5.0	20.0			25.0				4.0	5.0	22.8	5.5
5.0	20.0				25.0			4.0	5.0	24.6	6.0
5.0	20.0					25.0		4.0	5.0	20.4	4.8
5.0	20.0						25.0	4.0	5.0	24.2	6.3

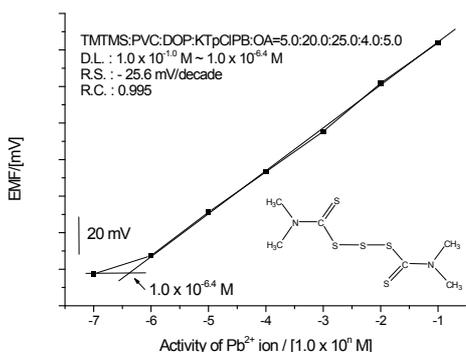


Fig. 1. The response characteristics of SCEs based on TMTMS ionophore in Tris buffered lead solution and structure of TMTMS ionophore

중에 존재할 때, 수은, 철, 소듐, 암모늄 이온들은 납 이온의 농도에 약 1,000 배 이상이 존재할 때 납 이온과 비슷한 감응도를 나타내었고 나머지 모든 양이온들은 납 이온 보다 약 10,000 배 이

상의 농도가 용액 내에 존재할 때에 납 이온과 비슷한 감응도를 나타내고 있었다. 이 역시 KTpClPB나 OA만이 단독으로 첨가된 전극들의 방해 이온의 효과보다 크게 증진된 결과를 나타내고 있었다.

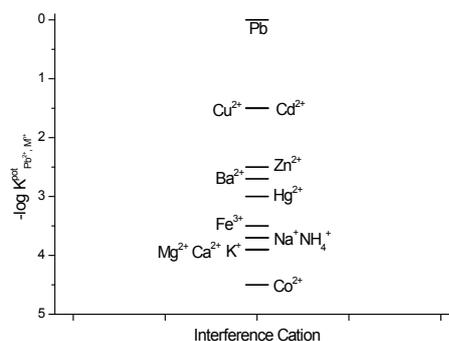


Fig. 2. Selectivity coefficient of SCEs based on TMTMS ionophore in various cation solution

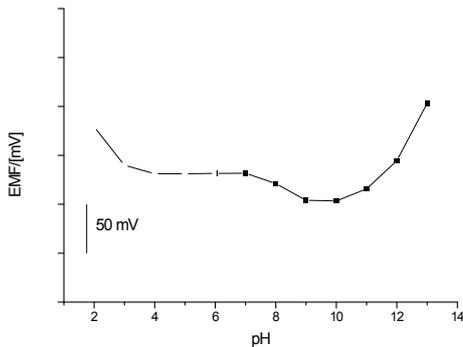


Fig. 3. pH stabilization range of SCEs based on TMTMS ionophore in Tris buffered pH solution

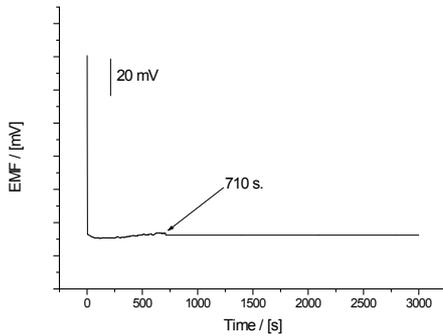


Fig. 4. Stabilization time of SCEs based on TMTMS ionophore in Tris buffered 1.0×10^{-3} M lead ion solution

pH에 대한 안정성은 Fig. 3에 나타내었듯이 pH 3.0 ~ 7.0 사이에서 pH의 변화에 무관한 일정한 감응 특성을 나타내어 이 범위에서는 pH가 변화하더라도 납 이온의 농도를 안정하게 측정할 수 있을 것으로 보여 산성에서 안정한 측정 결과를 예상할 수 있으므로 이 전극의 큰 장점으로 생각된다. 이 전극은 납 샘플 용액에 처음 침적되었을 때, 초기에 매우 심한 감응 전위의 변화를 나타낸다. Fig. 4에 보이듯이 처음에는 감응 전위가 크게 감소하였으며 10 초 이후부터는 감응 전위의 변화폭이 서서히 감소하여 710 초 이후에 안정한 전위를 나타내었다. 중간 중간에 일부 소폭의 변화가 있었으나 빠른 안정화의 결과를 볼 수 있었으며 감응 시간은 전극이 안정화된

후에 약 16 초 정도였다 (Fig. 5). 이들이 나타내는 재현성은 1.0×10^{-2} M에서 2.94 mV와 1.0×10^{-3} M 용액에서 ± 2.82 mV를 나타내었는데 이 역시 빠른 감응 시간과 높은 직선성이 나타내는 결과로 보인다. Fig. 6에 0.01 M Na_2CrO_4 용액을 이용하여 15.0 mL의 약 0.01 M 질산 납 용액을 적정한 변화 곡선을 나타내었다. 사용되어 계산된 부피는 14.10 mL로 9.4×10^{-3} M 용액으로 계산되었으며 용액 내에 사라지는 납 이온에 정확히 감응하는 결과로 볼 수 있었다.

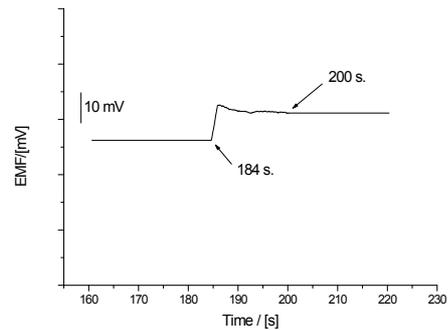


Fig. 5. Response time of SCEs based on TMTMS ionophore when 5 mL of 1.0×10^{-2} M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ solution is injected into Tris buffered 1.0×10^{-3} M lead solution

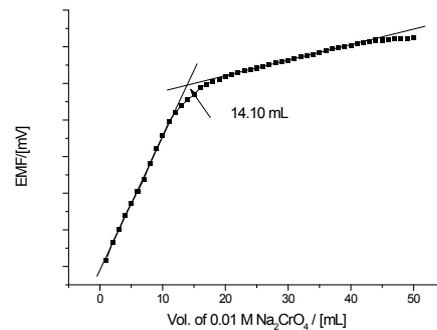


Fig. 6. Potentiometric titration curve $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ solution with Na_2CrO_4 solution using SCEs based on TMTMS as an indicator electrode

4. 결 론

납 이온 선택성 전극을 Tetramethylthiuram monosulfide ionophore를 이용하여 제조하였으며 가스제와 친지방성 첨가제의 조성을 변화시키면서 납 이온에 대한 감응 특성을 연구하였다. 전체적으로 볼 때 여섯 가지의 가스제와 친지방성 첨가제로 KTpCIPB나 OA 만을 사용했을 때 보다 KTpCIPB와 OA를 함께 첨가하여 사용하였을 때, 감응 특성을 우수하게 하는 결과들을 나타내는 것을 알 수 있었다. 제조된 전극 중에서 납 이온에 대하여 가장 우수한 감응 기울기와 감응 범위를 나타내는 조성은 TMTMS : PVC : DOP : KTPCIPB : OA의 비율이 5.0 : 20.0 : 25.0 : 4.0 : 5.0이었을 때였으며 감응 범위는 $1.0 \times 10^{-1} \sim 4.0 \times 10^{-7}$ M 이었으며, 감응 기울기는 25.6 mV/decade이었다. 전극의 방해 이온은 구리와 카드뮴 외의 다른 양이온들에서 비교적 적은 방해를 받는 것으로 볼 수 있었다. pH 3.0 ~ 7.0 사이에서 pH의 변화에 무관한 일정한 감응 특성을 나타내었고 안정화 시간은 710 초 감응 시간은 약 16 초 정도였으며, 이들이 나타내는 재현성은 1.0×10^{-2} M 용액에서 2.94 mV와 1.0×10^{-3} M 용액에서 ± 2.82 mV를 나타내었다. 0.01 M Na₂CrO₄ 용액을 이용하여 질산 납 용액을 적정한 변화 곡선을 보았을 때, 용액 내에 사라지는 납에 정확히 감응하는 결과로 볼 수 있어서 납 이온에 대하여 매우 안정한 감응 특성을 가진 전극임을 보일

References

1. U. Tuncel, W. J. Clerici, R. O. Jones, Differential ototoxicities induced by lead acetate and tetraethyl lead, Hearing Research, 166(1-2), 113(2002)
2. M. M. Ardakania, M. K. Kashania, M.S. Niasaria, A.A. Ensafi, Lead ion-selective electrode prepared by sol-gel and PVC membrane techniques, Sensors and Actuators B, 107, 438(2005).
3. A. Safaözcun, Ö. Gök, A. Özcan, Adsorption of lead(II) ions onto 8-hydroxy quinoline-immobilized bentonite, Journal of Hazardous Materials, 161, 499(2009).
4. M. L. Clay, V. Y. Young, Corrosion of lead ion selective electrode membranes: effect of white light, Anal. Chem., 65, 1094(1993).
5. S. K. Mittal, A. Kumar, N. Gupta, S. Kaur, S. Kumar, 8-Hydroxyquinoline based neutral tripodal ionophore as a copper (II) selective electrode and the effect of remote substituents on electrode properties, Anal. Chim. Acta, 585, 161(2007).
6. M. Fouskaki, N.A. Chaniotakis, Thick Membrane, Solid Contact Ion Selective Electrode for the Detection of Lead at Picomolar Levels, Anal. Chem., 77, 1780(2005).
7. R. L. Dalquist and J. W. Knoll, Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry: Analysis of Biological Materials and Soils for Major, Trace, and Ultra-trace Elements, Appl. Spectrosc, 32, 1(1978)
8. G. J. Heijin, W.E Linden and G.D. Beef, The formation of mixed copper(II) sulfide-silver(I) sulfide membranes for copper(II)-selective electrodes, Anal. Chim. Acta, 89, 287(1977)
9. E. Pungor and K. Toth, Ion-selective membrane electrodes. A review, Analyst, 95, 625(1970)
10. W. Simon, "Ion-selective Sensor", Pure Appl. Chem, 28, 811(1971)
11. W. E. Mort, "The Principles of Ion Selective Electrodes and of Membrane Transport", Elsevier Sci, New York (1981)