

이온선택성 電極 (Ion-Selective Electrodes)

李 興 洛

慶北大學校 自然科學大學 化學科

I. 序 論

1906년 Cremer가 유리막전위를 발견한 다음 1930년대까지에 걸쳐 여러가지의 기술적인 면이 보완됨으로써 유리전극은 수소이온농도(또는 pH)의 측정전극으로서 널리 쓰이게 되었다. 이온선택성 전극 (ion-selective electrode, 이하 ISE로 약함)은 시료용액 중의 특정한 이온에 대하여 선택적으로 감응하고, 특정한 이온의 농도(엄밀하게 말하면 활동도 activity)의 대수값과 직선관계에 있는 전위를 발생하는 전극이다. 유리전극은 가장 대표적인 ISE의 한 보기이다. 이러한 ISE의 여러가지가 1950년대 후반 Eisenman 등에 의해 개발되기 시작하여 1960년대에는 Pungor 등의 연구가 특히 주목을 끌게 되었고, 1966년 Ross 등이 우수한 균일 고체막형전극을 개발함으로써 실용화하기에 이르렀다.

ISE는 선택성 감응막을 가진 일종의 막(형) 전극(membrane type electrode)이며, 고체상/액체상 또는 액체상/액체상의 경계면에 생기는 전위차를 우리는 측정하게 된다. 감응막을 이루고 있는 기저물질의 종류에 따라 ISE를 분류하면, ISE의 표시인 유리전극, 할로젠화은 등의 난용성 염류나 플루오르화란탄 등의 단결성을 감응막으로 쓰는 고체막형 전극, 이온쌍을 형성하는 이온교환체나 알칼리(토) 금속 등의 이온과 착이온을 이루는 중성운반체를 유기용매에 녹여 막으로 쓰는 액체막형 전극, 액체막 활성물질을 고분자 중합체에 가소제와 함께 녹여 막으로 만든 고분자막형 전극, 기체감응막형 전극, 효소막형 전극, 이온선택성 전계효과 트랜지스터(ISFET, 기타 MOSFET, MISFET, IGFET 등) 등이 있다.

최근에 이르기까지 ISE는 전극막을 이루고 있는 물질의 성질과 조성에 따라서 다양한 전극이 개발되어 왔으며, 이들 ISE는 각 이온에 대한 선택성이 다르므로 무기(화합물)이온은 물론 유기화합물 분자와 이온,

가스, 생체고분자물질 등의 여러가지 물질을 분석할 수 있게 되었다. 이미 시판되고 있는 ISE는 50종 이상이나 된다. ISE는 감도와 선택성이 우수하고, 분석법이 간편하고 신속하며, 자동·연속분석에의 적용이 용이하므로 현재에도 새로운 ISE의 개발이 분석화학, 전자공학 등 넓은 분야의 연구자들에 의해 적극 행해지고 있다. 응용면에 있어서는 의학, 약학, 생화학분야에도 ISE가 응용되고 있어서 이러한 분야에서의 응용이 더욱 ISE의 발전을 가속화시킬 것으로 생각되므로 금후의 진전을 기대해 봄직하다.

특히 최근에는 전자공학과 컴퓨터기술의 진보에 수반되어 sensor의 중요성이 인정되고 있으며, ISE는 물질의 계면현상을 연구하는 이학적인 기초연구 뿐만 아니라 각종 공업 process, 의료, 환경, 식품 등의 실용계측이라고 하는 공학적인 분야에 있어서도 매우 주목되고 있는 sensor의 한 종류이다. 최근의 연구동향을 보면 bioassay용의 biosensor로서 기체 감응전극과 효소전극, 일반적인 gas sensor 및 ISFET 등의 분야에 연구가 집중적으로 수행되고 있다. 일반적인 ISE에 비하면 ISFET 소자부분은 미소화할 수 있는 잇점이 있고, 이것이 실용화되면 응용범위는 더욱 넓어질 것으로 기대된다. 이미 Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Ag^+ , Cl^- , Br^- , SO_4^{2-} 등의 이온을 측정하기 위한 ISFET의 연구개발은 보고되어 있다. 그러나 여기에서는 막형ISE의 기본적인 측정원리와 그 종류 및 구조 등에 대하여 개략적인 것을 설명하고자 한다.

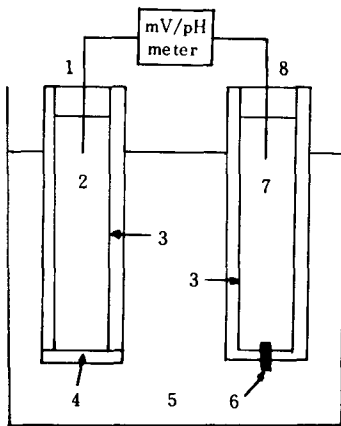
ISE에 대한 논문은 기초와 응용분야에 있어서 연간 수백편씩 발표되고 있으며, 그 수는 증가일로에 있다.

ISE에 대한 저서와 총설만을 살펴보자. 지금까지 ISE에 대한 저서로는 10여권¹⁾이 발행되어 있다. 총설잡지로는 1979년부터 매년 2회 간행되는 Ion-Selective Electrode Reviews²⁾가 있고, 미국화학회의 Meyerhoff 등³⁾은 방대한 문헌을 인용하여 전극 형

식별로 최근의 진보를 짚수해마다 소개하고 있다. Koryta⁽¹⁾는 ISE의 총설을 2~3년마다 발표하고 있고, 또 그⁽¹⁶⁾는 액체막형 전극의 막계면현상의 해명, ISFET의 연구와 전극의 실용화 등에 대해서도 기술하고 있다. 또 solid-state transducer의 개발에 관한 논문자인 Sensors and Actuators⁽¹⁷⁾는 특히 gas sensor나 ISFET 등에 대하여 연구하는 사람들에게는 유용한 전문잡지이다.

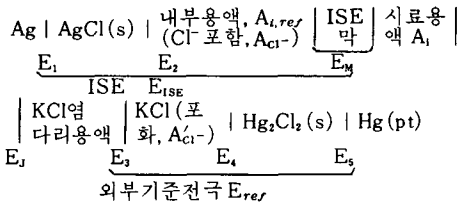
II. ISE의 기초원리

그림 1에 나타낸 바와 같이 ISE는 기준전극과 짝지워 함께 시료용액에 담그고, 두 전극 사이의 전위차(기전력 electromotive force, EMF라고도 함)E를 측정한다. 그림 1에 나타낸 전지를 간단히 표시하면 다음과 같다.



1. 내부기준전극(은/염화은전극), 2. 내부전해질용액(A_{i,ref}와 A_{ci}이 일정함), 3. 전극도체, 4. ISE막, 5. 시료용액(A_i), 6. 격막(다공성유리), 7. 기준전극의 전해질용액(A_{ci}⁻이 일정함), 8. 외부기준전극(포화칼로멜전극)

그림 1. ISE를 포함하는 전지의 전위차측정 원리



여기서 (s)는 AgCl과 Hg₂Cl₂가 고체임을 뜻하고, A_{ci}⁻과 A_{ci}⁻는 각각 ISE내부용액과 외부기준 전극의 전해질 KCl 용액중의 Cl⁻의 활동도, A_{i,ref}와 A_i는 각각 ISE 막에 감응하는 i이온의 ISE 내부기준전극의 전해질 용액과 시료용액 중에서의 활동도를 나타내며,

(Pt)는 도선에 연결하기 위하여 액체수은에 담근 백금선을 뜻한다.

ISE의 전극전위를 E_{ISE}=E₁+E₂+E_M, 외부기준전극의 전극전위를 E_{ref}=E₃+E₄+E₅라고 하면, 두 전극의 도선(은선 수은에 잠긴 백금선)을 연결할 때 측정되는 전체 전위차E는 고체/고체, 액체/고체, 액체/액체의 경계면에 생기는 국부 전위차E_i (i=M, J, 1, 2, ..., 5)의 합으로서 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\begin{aligned}
 E &= (E_1 + E_2 + E_M) - (E_3 + E_4 + E_5) + E_J \\
 &= E_{ISE} - E_{ref} + E_J = E_0 + E_M + E_J \quad (1)
 \end{aligned}$$

여기서 E₀=(E₁+E₂)-(E₃+E₄+E₅)이며, E₀는 기준전극의 전위차라고도 한다. E_J는 액간 접촉전위차(liquid junction potential)라고 하며, E_M은 막전위차(membrane potential)라고 한다. 이때 E_J는 외부기준전극과 시료용액의 용액접촉 부분의 전위차이며, E_M은 막 양면에서의 전위차이며, 내부기준전극의 전극전위 E_{ir}=E₁+E₂이다. 외부 및 내부 기준전극의 전해질용액 중의 Cl⁻의 농도가 일정하면 Cl⁻의 활동도도 일정한 값이 되므로 두 기준전극의 전위인 E_{ir}와 E_{ref}의 값은 일정하게 되며, E₀도 상수가 된다.

ISE에 쓰이는 감응막이 막전위 E_M은 일반적으로 다음의 식으로 표시할 수 있다.

$$E_M = \frac{0.0592}{n} \log \frac{A_i}{A_{i,ref}} \quad (25^\circ\text{C에서}) \quad (2)$$

여기서 n은 i이온의 하전수이다. A_{i,ref}는 보통 일정한 값이 되도록 ISE를 만들며, E_J를 무시할 수 있거나 일정한 상수가 될 때에 기준전극의 전위차 E₀를 수정한 값 E₀- $\frac{0.0592}{n} \log A_{i,ref}$ +E_J=상수=E₁⁰라고 두면, 위의 (1)식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\begin{aligned}
 E &= E_0 + E_J + \frac{0.0592}{n} \log \frac{A_i}{A_{i,ref}} \\
 &= E_1^0 + \frac{0.0592}{n} \log A_i \quad (25^\circ\text{C에서}) \quad (3)
 \end{aligned}$$

이 식은 수용액에서 양이온에 대하여 선택성을 나타내는 막전극을 쓸 때 A_i와 E_s 사이에 성립되는 관계식으로서 Nernst식이라고 한다. 음이온에 대해서는 log항의 부호(+)를(-)로 바꾸어야 한다. 이 식으로부터 알 수 있는 바와 같이 ISE와 기준전극을 짝지워 만든 전지의 기전력을 측정하면 시료용액 중의 i종의 활동도 A_i를 바로 측정할 수 있으며, 시료용액중의 염의 농도와 관련되는 이온의 세기(ionic strength)를 알 때에는 활동도 계수도 계산할 수 있으므로 i종이온의 농도를 구할 수 있게 된다. i이온의 농도 C_i와 A_i 사이에는 A_i=f_iC_i의 관계가 성립하고, f_i는 i이온의 활동도 계수이다. 따라서 f_i가 일정하거나 이미 알려져

있다면, 시료용액중의 C_i 를 측정치 (potential)로 부터 계산한 A_i 로써 구할 수 있다. 활동도 계수와 이온의 세기 사이의 관계 및 그 계산방법은 Laitinen 등^[18]의 책을 참고하기 바란다. 이러한 문제를 실험적으로 해결할 때에는 다음과 같은 방법을 쓴다. 곧 측정 i 이온의 시료용액과 농도기지의 표준용액에 대하여 i 이온 이외의 염의 농도는 서로 같게하여 비교하면 i 이온의 농도를 쉽게 구할 수 있다.

(3)식에 대한 다른 표현법을 생각해 보자. E_0 를 무시할 수 있을 때 (염다리를 쓰면 거의 무시할 수 있음)에 i 이온의 농도변화에 따른 두 전극 사이의 전위차 E 의 변화를 측정하면 기준전극의 전위는 일정하도록 할 수 있으므로 E_{ISE} 의 값 변화로 볼 수 있다.

$$E_{ISE} = E_0' + \frac{0.0592}{n} \log A_i \quad (25^\circ\text{C에서}) \quad (4)$$

따라서 (3)식과 (4)식은 같은 형태이며, A_i 의 변화는 바로 E_{ISE} 의 변화와 같다. 이 식의 E_0' 은 ISE의 구성 (보기, 내부 기준전극의 유무, 내부 전해질용액의 유무 및 종류와 농도 등)에 따라 정해지는 상수이다. (4)식에서 ISE의 전위는 A_i 의 상용대수값과 관계되므로 i 이온의 활동도가 10배 변하면 전지의 기전력은 59.2/nmV가 변하게 된다.

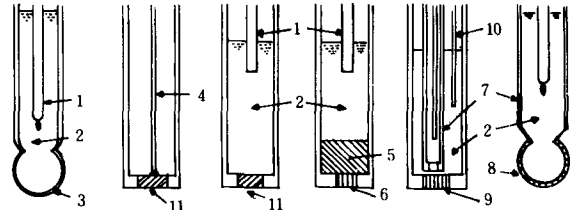
실제로는 시료용액중에 공존하는 j 이온 (i 이온과는 다른 이온)도 막에 대하여 정도는 다르지만 투과선택성을 나타낼 수 있으므로 j 이온에 의한 방해를 ISE는 받게 된다. 이러한 방해 j 이온의 활동도를 A_j , i 이온의 원자가 (하전수)를 n_i , 방해하는 정도를 j 이온의 i 이온에 대한 선택계수 (selectivity coefficient)라고 하여 K_{ij} 로 나타내면 (4)식은 다음과 같은 반경험적인 식 곧 Nicolsky 식 (또는 Nicolsky-Eisenman 식)으로 바뀐다.

$$E_{ISE} = E_0' + \frac{0.0592}{n} \log (A_i + \sum_j K_{ij} A_j^{n_i/n_j}) \quad (5)$$

이 식의 K_{ij} 가 작을수록 ISE는 j 이온의 방해를 적게 받게 되고, 선택성이 좋게 된다. 이 선택계수는 일반적으로 실험치로부터 구하지만, 실험조건이 다르면 비교하기 곤란하게 되므로 주의해야 한다. 선택계수를 구하는 일반적인 방법은 Umezawa 등의 책^[19]을 참고하기 바란다.

III. 막형 ISE의 종류와 구성

ISE구조의 몇가지를 개략적으로 나타내면 그림 2와 같다. 고체막형 전극의 대부분은 그림 2의 (b)의 왼편과 같이 감응막에 온선 등의 금속선이 바로 접속되어 있다. F⁻전극은 (b)의 오른편과 같은 구조로 되어 있



(a) 유리전극 (b) 고체막전극 (c) 액체막전극 (d) 기체감응전극 (e) 효소전극

1. 내부기준전극, 2. 내부전해질용액, 3. 유리감응막, 4. 리드선, 5. 이온교환액체, 6. 대공성막, 7. 내부 ISE, 8. 효소합용막, 9. 가스투과막, 10. 기준전극, 11. 고체감응막, 고분자막전극은 (b)의 오른편과 구조가 같음, 11은 고분자막이 막힌다.)

그림 2. 몇가지 ISE 개략적인 구조

고, 내부액은 0.1M NaCl-0.1M NaF 등이다. 전극의 모양은 보통 막대모양이며, 측정에는 적어도 수ml의 시료용액이 필요하지만, μ l 정도의 용액으로 측정할 수 있는 미소전극이나 측정부분에 삽입하여 쓰는 미소한침 모양의 전극 등도 있다.

1. 유리전극

표 1에는 유리전극의 조성, 응답범위, 방해성분 등의 보기를 들어 놓았다. 보기를 들면 Corning 015와 같은 유리전극은 pH가 11이상에서는 Nernst식에 따르지 않게 되고, 알칼리 오차가 생긴다. Perley^[20]는 500종 이상의 조성의 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Cs}_2\text{O}-\text{La}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 유리를 조사하여 2M NaOH 수용액 (pH 12.8)에 있어서도 나트륨 오차는 사용초기에 0.15, 1년후에도 0.27 정도밖에 되지 않는다고 하였다. 또 Eisenman^[11,21]은 $(\text{Na}_2\text{O})_{80-x}(\text{Al}_2\text{O}_3)_x(\text{SiO}_2)_{20}$ 조성의 유리막의 조성 x 를 0에서 20 정도로 변화시키면 어느 알칼리금속 이온 (Na^+ , K^+ , Li^+ , Rb^+ , Cs^+)에 가장 우선적으로 감응하는 조성영역이 있음을 보고하고 있다. 표의 Li^+ , Na^+ , K^+ 전극은 그 한 보기이다. 유리전극은 일반적으로 Ag^+ 에 잘 응답한다. NAS 11-18의 선택계수값은 이것을 나타내고 있으며, 은이온 전극으로서도 쓰인다. 이들 전극에서는 H^+ 의 영향을 받기 쉬우므로 시료용액의 pH조절에는 특히 주의해야 한다.

2. 고체상태전극

표 2에 이 형태의 대표적인 보기를 나타내었다. 전극막은 단결정막이나 난용성염의 가루를 가압성형 또는 반응용 성형한 균일막 (대부분의 시판전극)과 실리콘 고무나 PVC, 폴리아세트산비닐 (PVA) 등의 속에 난용성무기염을 분산시킨 분균일막이 있다. 불균일막에서는 염가루가 서로 접촉하여 막의 전도성이 낮아지므로 염입자가 5~10 μ m의 크기이어야 하며, Polymer에 대하여 염의 비율이 50%이하 이어야 한다. 이들 전

표 1. 유리전극의 보기

감응이온	막조성 (몰%)	감응범위 (M)	방해성분 (선택계수)	비고
H ⁺	Na ₂ O (21.4) - CaO (6.4) - SiO ₂ (72.2)	0 ~ 10 (pH)		Corning 015
	Li ₂ O (28) - Cs ₂ O (3) - La ₂ O ₃ (4) - SiO ₂ (65)	0 ~ 14 (pH)	Na ⁺ (~10 ⁻¹⁸)	
Li ⁺	Li ₂ O (15) - Al ₂ O ₃ (25) - SiO ₂ (60)		Na ⁺ (~0.3), K ⁺ (<0.001)	
Na ⁺	Na ₂ O (11) - Al ₂ O ₃ (18) - SiO ₂ (71)	1 ~ 10 ⁻⁸	Ag ⁺ (~500), H ⁺ (300), NAS 11-18 K ⁺ (10 ⁻³)	
	Li ₂ O (26.2) - Al ₂ O ₃ (12.4) - La ₂ O ₃ (4) - SiO ₂ (65)		Li ⁺ (10 ⁻³), Cs ⁺ (10 ⁻³), Beckman NH ₄ ⁺ (3 × 10 ⁻⁵)	
K ⁺	Na ₂ O (27) - Al ₂ O ₃ (4) - SiO ₂ (69)	1 ~ 5 × 10 ⁻⁶	Na ⁺ (0.1), NH ₄ ⁺ (0.3), NAS 27-4 Rb ⁺ (0.5), Li ⁺ (0.05), Cs ⁺ (0.03)	

표 2. 주요한 난용성무기염막전극

전극	막물질	측정범위 (M)	주요한 방해이온 (선택계수)
F ⁻	LaF ₃	1 ~ 10 ⁻⁶	OH ⁻ ((0.1))
Cl ⁻	AgCl, AgCl-Ag ₂ S	1 ~ 10 ⁻⁵	S ²⁻ , I ⁻ (2 × 10 ⁶), CN ⁻ (5 × 10 ⁶), Br ⁻ (3 × 10 ⁶)
Br ⁻	AgBr, AgBr-Ag ₂ S	1 ~ 5 × 10 ⁻⁶	S ²⁻ , CN ⁻ (1.2 × 10 ⁴), I ⁻ (5 × 10 ⁶)
I ⁻	AgI, AgI-Ag ₂ S	1 ~ 5 × 10 ⁻⁸	S ²⁻
CN ⁻	AgI, AgI-Ag ₂ S	0.01 ~ 10 ⁻⁶	S ²⁻ , I ⁻ (10)
SCN ⁻	AgSCN, AgSCN-Ag ₂ S	1 ~ 10 ⁻⁵	S ²⁻ , I ⁻ , Br ⁻ (300)
Cd ²⁺	CdS-Ag ₂ S	0.1 ~ 10 ⁻⁶	Ag ⁺ , Hg ²⁺ , Cu ²⁺ , Fe ³⁺ 은 같은 양도 방해
Cu ²⁺	CuS-Ag ₂ S	1 ~ 10 ⁻⁷	Ag ⁺ , Hg ²⁺ , Fe ³⁺ (10)
Pb ²⁺	PbS-Ag ₂ S	0.1 ~ 10 ⁻⁷	Ag ⁺ , Hg ²⁺ , Cu ²⁺ , Cd ²⁺ , Fe ³⁺ 은 같은 양도 방해

극은 산화 또는 환원성이온이 공존하는 용액에서도 그 산화·환원작용을 거의 받지 않고 안정한 전위가 얻어진다. 이것은 막전위의 발생메카니즘(이온의 막에의 분배와 이온의 운반율)이 감응막면에서의 산화·환원 반응과 다르기 때문일 것이다.

플루오르화 이온선택성 전극의 전극막은 LaF₃의 단결정막이 주로 쓰이지만, LaF₃, EuF₂-CaF₂ 혼합물을 HF 분위기중에서 1200°C로 3~15시간 소결한 Cermics 감응막도 단결정막과 성능이 비슷하며, 성형가공하기 쉬운 점이나 전극으로서의 내구성 등도 우수하다. LaF₃ 단결정은 F⁻ 전도성이며, 비전도도는 10⁻⁷ Ω⁻¹cm⁻¹ (25°C)이다. 전기전도의 메카니즘은 결정내에서 결정결함 hole이 생성하여 LaF₃+hole → LaF₂⁺+F⁻의 식에 따라 LaF₃로부터 이웃의 LaF₂⁺로 F⁻이 이행하는 것으로서 (-)전하가 이동해 간다고 설명한다. 전극의 LaF₃ 결정막에는 Eu를 dope한 것이 있으나, 1% 이하의 EuF₂를 넣으므로 전도성이 매우 증가한다고 한다.

할로겐화이온에 대한 감응막은 할로겐화는 단독 또는 AgX과 황화은의 혼합가루를 (가압 또는 용융)성형한 막이거나 이들을 소결하여 Ceramics로 한 것이나 단결정도 쓰인다. 이들 은염은 Ag⁺ 전도성이다. 황화은을 혼합하는 것은 막의 성형이 쉽게 되도록 하고, 전도성을 증대시키고(25°C에서 비전도도는 AgI 10⁻⁶, AgBr 4 × 10⁻⁸, Ag₃SI 10⁻², Ag₃SB, 2 × 10⁻³ Ω⁻¹cm⁻¹), 할로겐화은의 결정구조 변화(AgI의 γ 구조(입방정계) → β 구조(육방정계)로 변하면 막내에 틈이 생겨 감응성이 나빠짐)를 방지하며, 빛피임의 영향을 감소시키기 위해서이다.

중금속이온에 감응하는 전극막은 감응금속의 황화물과 황화은의 가루를 혼합시켜 성형한 것으로서 표에 나타낸 3가지의 ISE만이 시판되고 있다. 구리 ISE막은 Ag_{1.55}Cu_{0.45}S 등이 감응물질로 되어 있으며, 이 물질은 25°C에서 비전도도가 1.6 × 10⁻⁴ Ω⁻¹cm⁻¹이고, 운반율이 Ag⁺ 0.69, Cu⁺ 0.3, 전자전도가 0.016의 혼합전도체이다. 납 ISE막은 황화은의 혼합비율이 0.25~

75mol%일 때 Nernst감응을 하며, 감응속도도 빠르다. 이 고체막 금속전극에 대해서도 Ceramics화 한 전극막은 성능이 좋다.

고체막형 전극의 특징은 다른 전극에 비하여 내부저항이 작고(수KΩ), 간단한 측정장치로써 전기적으로 안정한 측정을 할 수 있다는 것이다. 유리전극이나 액체막형 전극에서는 내부저항이 수백MΩ이나 된다. 또 고체막 전극은 수용액뿐만 아니라 비수용매 중에서도 측정할 수 있는 장점이 있다. 한편 고체막 표면이 오염되기 쉬운 단점도 있으므로 안정한 측정을 하려면 가끔 같거나 고체표면의 오염을 방지하기 위하여 수지막을 입혀야 한다.

3. 액체막전극

이 전극은 전자공학자에게는 별로 대상이 되지 않으므로 간략하게 설명한다. 이 전극의 감응막은 측정 이온과 이온쌍을 형성하는 이온교환체나 valinomycin (K⁺ 측정용)과 같은 neutral carrier^[21]를 물과 섞이지 않는 극성유기용매에 녹이고, 이것을 다공성막(pore size 10~30μ, 두께 10~50μ의 수지막)에 함침유지시킨 소위 액체막을 감응막으로 쓰는 ISE이다. 이온교환체로는 4급암모늄염이나 crystal violet 또는 여러가지의 색깔을 띤 킬레이트화합물이 쓰이며, 유기용매로는 니트로벤젠, 데칸올 등이 쓰인다.

액체막 전극은 우수한 선택성을 나타내고, 전위감응 속도도 빠르지만, 감응막인 액체막이 불안정한 단점이 있다. 곧 시료용액과의 경계면이 교반이나 압력변동의 영향을 받고, 막면으로부터 이온교환체가 누출하므로서 전위변동이 일어날 수도 있다.

4. 고분자막전극

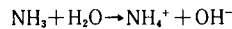
고분자막 재료로서는 PVA나 실리콘고무 등도 쓰이지만, 현재 가장 많이 쓰는 것은 PVC이다. 고분자막 형태로 함으로써 3)에서의 단점이 보완된다. 보기를 들면 valinomycin-PVC막을 만들 때에는 valinomycin과 PVC 및 가소제를 함께 용매인 테트라히드로퓨란(THF, 또는 시클로헥사논)에 녹이고, THF가 실온에서 천천히 휘발되도록 방치하면 고분자막의 형성이 완

료된다. 이러한 PVC막전극의 성능을 표 3에 나타내었다. 이렇게 만든 전극은 액체막 전극과 같은 선택성과 성능을 나타내며, 액체막 활성물질을 여러가지로 바꿈으로써 여러가지의 ISE를 만들 수 있고, 또 유기용매의 종류를 바꾸어 선택성도 조절할 수 있다.

또 PVC 및 가소제와 이온교환체의 THF 용액속에 백금선 등을 담그었다가 말리는 조작을 반복함으로써 백금선을 PVC 피막으로 입힌 전극도 만들고 있다. 이러한 형태의 전극을 coated wire electrode라고 하는데 미소 전극으로서 유용하다.

5. 기체감응전극

이 전극은 내부에 유리전극 등의 ISE를 넣고, 그 감응면을 소수성의 다공성 막으로 입힌 것이다. 유리전극 감응면과 다공성막 사이에는 얇은 내부용액층(10⁻²cm)이 들어 있다. 이 전극을 시료용액에 담그면 수용액에 녹아있던 측정가스는 소수성막의 작은 구멍을 통하여 내부용액의 얇은 층으로 녹아 들어와서 얇은 층의 성질을 바꾼다. 이 변화를 내장한 ISE가 검출한다. 보기를 들면 암모니아가스 감응전극에서는 내부용액이 0.01M NH₄Cl용액이며, 내장전극은 유리전극이다. 소수성막은 다공도 60% 정도의 테프론계막이다(막의 두께 10⁻²cm, 세공의 지름 1.5μm이하). 세공을 통과해온 NH₃기체에 의해 내부액의 OH⁻의 농도가 증가한다.



내부유리전극의 전위는 다음의 식으로 표시되므로 암모니아의 몰농도([NH₃], 단위는 M)를 구할 수 있다. 단, E_g⁰은 상수이다. 내부액의 암모늄이온의 농도는 E_{ISE} = E_g⁰ - 0.0592 log[NH₃] (25°C에서) (6) 거의 일정한 값이다.

세공의 내부에는 공기로 채워져 있고, 내부액과 시료용액은 서로 섞이지 않으므로 시료중의 공존이온의 영향을 받지 않는다. 막의 두께, 세공의 크기, 내부용액층의 두께 등이 감응속도를 결정하며, 묽은 용액에서도 감응은 빠르고, 보통 2~3분간은 전위가 일정하게 된다. 막의 수명은 2개월 이상이다. 이와같은 전

표 3. PVC전극의 성능

전 극	전위기울기 (mV/logA)	Nernst감응 한계 (M)	선 택 계 수
ClO ₂ ⁻	-55	10 ⁻⁴	Br ⁻ < -3.0, NO ₃ ⁻ -2.9, I ⁻ -2.0, SCN ⁻ -1.7
SCN ⁻	-59	10 ^{-3.5}	Br ⁻ -1.2, NO ₃ ⁻ -1.1
살리실산이온	-59	10 ^{-3.0}	Cl ⁻ - 2.3, NO ₃ ⁻ -0.8, CH ₃ COO ⁻ < -3, SO ₄ ²⁻ < - 3

극을 air gap 막전극이라고 하며, 표 4 에는 이들 기체 감응전극의 대표적인 보기를 나타내었다.^[22]

6. 효소전극

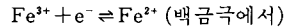
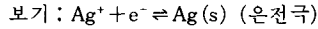
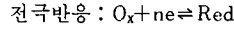
유리전극이나 백금전극을 내장전극으로 하고, 그 표면에 효소를 고정한 막으로써 입힌 형태의 전극이다. 시료용액중의 기질(substrate, 효소와 반응하여 분해되는 물질)은 효소막내의 효소에 의하여 선택적으로 분해되어 내장전극쪽으로 확산하여 가므로 전위차 측정 또는 전류측정법(일정한 전압을 걸 때 흐르는 전류를 측정하는 방법)으로 검출하면, 시료용액중의 기질이 간접적으로 분석된다. 보기를 들면 요소는 막내의 유레아제의 작용으로 NH₄⁺과 탄산가스로 분해되므로 이 NH₄⁺을 NH₄⁺ 감응 유리전극이나 암모니아가스 감응전극으로 검출하여 요소를 분석할 수 있다. 또 글루코오스는 글루코오스 산화효소에 의하여 막내에서 글루콘산으로 바뀌면서 과산화수소를 생성하므로 이 H₂O₂를 내장한 백금전극으로써 전류측정법으로 측정하면 글루코오스가 정량된다. 이들 효소전극은 효소의 작용이 기질에 대하여 특이성과 선택성이 높고, 생리활성을 가진 유기화합물, 보기를 들면 아미노산 등의 선택적인 분석도 할 수 있으므로 매우 유용한 전극이다.

IV. 전극전위

앞에서 설명한 전극의 전위(E_i, E_{ref}, E_M 등)와 전지의 기전력 E 및 Nernst식에 대하여 보충 설명하고자 한다. 일반적으로 같거나 다른 두 전해질 용액속에 같거나 다른 2가지의 금속극을 담그어 놓고, 두 용액이 서로 섞이지 않도록 염다리나 다공성막을 써서 두 용액을 분리하되 연결되도록 한 것이 [전기화학] 전지([electrochemical] cell)이다. 전해질용액에 금속극을

담근 것이 하나의 전극(electrode)을 이루므로 하나의 전지는 2개의 전극으로 구성되어 있다.

어떤 물질의 산화된 형 O_x와 환원된형 Red가 다음과 같이 전극표면에서 가역적으로 산화·환원이 일어나는 전극에 있어서 전극전위 E_x는 Nernst식으로 나타낼 수 있다.



Nernst식: E_x = E_o + $\frac{RT}{nF} \ln \frac{A_{Ox}}{A_{Red}}$ (7)

E_{Ag} = E_o + $\frac{2.303RT}{F} \log A_{Ag^+}$

E_{Fe} = E_o + 0.0592 log $\frac{A_{Fe^{3+}}}{A_{Fe^{2+}}}$ (25°C에서)

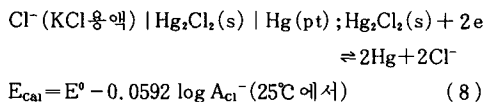
여기서 A들은 각 이온의 활동도이며, R은 기체상수, T는 절대온도, n은 산화·환원반응에 관여하는 전자수, F는 패러데이상수이다. 2.303RT/nF는 Nernst 계수로서 n=1이고 25°C일 때에는 59.2mV가 된다. 이들 식으로부터 알 수 있는 바와 같이 은전극 및 백금극에서는 전해질 용액중의 A_{Ag⁺} 및 A_{Fe³⁺}와 A_{Fe²⁺}에 따라서 전극전위는 변하게 된다. 이러한 전극을 지시전극(indicator electrode)이라고 하며, ISE도 i이온의 활동도에 따라 전극전위가 변하므로 지시전극의 한 종류이다.

기준전극(reference electrode)이란 전해질용액(시료용액이라도 좋다)중의 염의 농도(조성)가 변하더라도(아래의 보기에서는 A_{Cl⁻}만은 일정함) 전극전위가 변하지 않고 일정하도록 되어 있는 전극으로서 은/염화은전극, 칼로멜전극 등이 여기에 속한다. 그림 1의 포화칼로멜전극은 포화 KCl용액과 액체수은 사이에

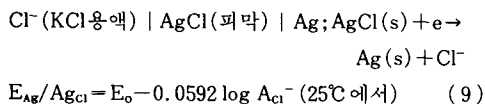
표 4. 기체감응전극의 성능

가스전극	내장 ISE	내부전해질용액	검출한 제(M)	전 위 기울기(mV)	용액조건	방해물질
NH ₃	H ⁺	0.01M NH ₄ Cl	~10 ⁻⁶	-60	>pH 11	휘발성아민
CO ₂	H ⁺	0.01M NaHCO ₃	~10 ⁻⁵	+60	<pH 4	
SO ₂	H ⁺	0.01M NaHSO ₃	~10 ⁻⁶	+60	H ₂ SO ₄ 완충용액	Cl ₂ , NO ₂ 는 히드라진으로 분해
NO ₂	H ⁺	0.02M NaNO ₂	~5 × 10 ⁻⁷	+60	시트르산완충용액	CO ₂ , SO ₂ (크롬산으로 신화제거)
H ₂ S	S ²⁻	시트르산 완충용액(pH5)	~10 ⁻⁸	-30	<pH 5	O ₂ (비타민 C 첨가)
HCN	Ag ⁺	KAg(CN) ₂	~10 ⁻⁷	-120	<pH 7	H ₂ S (PB ²⁺ 첨가)
HF	F ⁻	1M H ⁺	~10 ⁻³	-60	<pH ₂	
CH ₃ COOH	H ⁺	0.1M CH ₃ COONa	~10 ⁻³	+60	<pH ₂	
Cl ₂	Cl ⁻	H ₂ SO ₄ 완충용액	5 × 10 ⁻³	-60	<p H ₂	

죽모양의 $Hg_2Cl_2(+KCl+Hg)$ 이 들어가서 이 세부분이 접촉하고 있고, 수에는 백금선같은 금속극을 넣어 도선에 연결한다. 이 기준전극의 산화·환원반응과 전극전위를 나타내면 다음과 같다.



은/염화은 기준전극은 온도선의 표면에 $AgCl$ 의 피막이 입혀져 있고, 이것이 일정한 농도의 Cl^- 이 포함되어 있는 내부용액에 담겨져 있다.



위의 두 식에서 E_0 는 표준환원전위라고 하는 것으로서 보통 표에 나와 있다. 여러가지의 금속과 금속이온의 산화·환원반응에 있어서 E_0 값이 작은 것부터 큰 순서로 늘어 놓으면 이온화 경향의 순서가 된다. 위의 두 기준전극에 있어서 그 전극에 포함되어 있는 전해질 용액의 염화이온의 활동도 A_{Cl^-} 이 일정하면 각 전극의 전위는 일정한 온도에서 일정하며, 다른 이온의 농도나 용액의 조성이 변하더라도 변하지 않음을 알 수 있다.

ISE의 전위는 ISE와 기준전극으로 구성되어 있는 전지(보기, (-) 기준전극 | 시료용액 | 감응막 | 내부전해질 용액과 내부전극(+))의 두 전극전위의 차이와 E_0 의 합 곧 기전력을 측정함으로써 얻을 수 있다. 따라서 기전력 E 의 변화는 기준전극과 시료용액 사이의 E_0 와 감응막 양면에 있는 시료용액과 내부액 사이의 막전위 E_M 의 변화에 대응한다. 이 E_0 와 E_M 에 대한 이론적인 계산방법은 같은 식을 쓰고 있으나, 계산의 상세한 것은 참고문헌[9]의 1~6 장을 참고하기 바란다.

다음에는 몇가지 ISE의 E_M 에 대하여 생각해 보자. 난용성 염막형 전극에서는 막과 접촉하고 있는 경계면의 용액에는 막의 구성이온의 포화되어 있다고 본다. 이때에는 막전위에 영향을 끼치는 것이 그 염의 용해도이다. 또 유리전극의 유리막 gel층의 고정교환기는 $-\text{Si}(IV)-O^-$ 또는 $[-\text{Al}(III)-O-\text{Si}(IV)-]$ 등으로 볼 수 있다. 따라서 이 교환기에 감응이온이 교환평형을 이루고 있는 정도에 따라 막전위가 결정된다. 액체 막형 전극과 고분자막 전극에서는 이온교환기가 막내에서 이동할 수 있으므로 이온의 이동도와 분배평형상수에 따라 막전위가 변하게 된다. 기체감응 전극과 효소 전극에서는 기체투과막을 통과해 온 기체분자가 가수분해되는 정도에 따라 내장 ISE의 막전위가 변하게 된다.

參 考 文 獻

- [1] G. Eissenman ed., *Glass Electrodes for Hydrogen and Other Cations*, Marcel Dekker, New York, 1967.
- [2] R.A. Durst ed., *Ion-Selective Electrodes*, Natl. Bur. Standards Spec. Publ. 314, Washington, 1969.
- [3] J. Koryta, *Ion-Selective Electrodes*, Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1975 (2nd ed., J. Koryta and K. Stulik, 1983)
- [4] J. Vésely, D. Weiss, and K. Stulik (M. Stulikova translated), *Analysis with Ion-Selective Electrodes*, John Wiley, New York, 1978.
- [5] H. Freiser ed., *Ion-Selective Electrodes in Analytical Chemistry*, vol. 1 (1978) and vol. 2 (1980), Plenum, New York.
- [6] A. K. Kovington ed., *Ion-Selective Electrode Methodology*, vol. 1 and 2, CRC Press, Boca Raton, 1979.
- [7] K. Camman (A.H.Schroeder translated.), *Working with Ion-Selective Electrodes, chemical laboratory and practice*, Springer-Verlag, New York, 1979.
- [8] P.L. Bailey, *Analysis with Ion-Selective Electrodes*, 2nd ed., Heydon & Son, Philadelphia, 1980.
- [9] E. Morf, *The Principles of Ion-Selective Electrodes and of Membrane Transport*, Elsevier Scientific, Amsterdam, 1981.
- [10] T.S.Ma and S.S.M. Hassen, *Organic Analysis Using Ion-Selective Electrodes*, vol. 1 and 2, Academic, New York, 1982.
- [11] P.W. Cheung, D.G. Fleming, W.H.Ko, and M.R. Neuman ed., *Theory Design and Biomedical Applications of Solid State Chemical Sensors*, CRC Press, Boca Raton, 1978.
- [12] M.E. Meyerhoff and Y.M. Fraticelli, *Anal. Chem.*, 54, 27R-44R. (1982)
- [13] M.A. Arnold and M.E. Meyerhoff, *ibid.*, 56, 20R-48R, 1984.
- [14] J.D.R. Thomas ed., *Ion-Selective Electrode Reviews, applications, theory and development*, vol. 1-7, Pergamon Press, Oxford, 1979-1985.
- [15] J. Koryta, *Anal. Chim. Acta.*, 61, 329 (1972), 91, 1 (1977), and 111, 1 (1979)
- [16] *Idem.*, *ibid.*, 139, 1 (1982)

- [17] S. Middelhoek ed., *Sensors and Actuators*, vol. 1-8, Elsevier Science, Amsterdam, vol. 1-8, 1981-1985.
- [18] H.A. Laitinen and W.E. Harris, *Chemical Analysis*, 2nd ed., p. 6-26 McGraw Hill, New York, 1975.
- [19] K. Umezawa and Y. Umezawa, "Selectivity Coefficients for Ion-Selective Electrodes," p. 2-7, U. ToRyo Press, Tokyo, 1983.
- [20] G.A. Perley, *Anal. Chem.*, 21, 394 (1949)
- [21] a) W.E. Morb, D.Ammann, E. Pretsch, and W. Simon *Pure Appl. Chem.*, 36, 421 (1973).
b) W.E. Morf and W. Simon, 참고문헌[5]의 3 장
- [22] J.W. Ross, J.H. Riseman, and J.A. Krueger, *Pure Appl. Chem.*, 36, 483 (1977). *

◆ 用語解説 ◆

Q 계수 (Q-factor)

공진계에서 공진의 예민함을 나타내는 양

감쇠와 댐핑 (damping)

음압, 에너지, 가속도, 속도, 변위, 전압, 전류등이 어떤 조건하에서 감소하는 것이 감쇠(attenuation)이며, 위의 물리량이 시간의 경과에 따라 감소하는 것이 댐핑이다.

콘덴서 마이크로폰

진동막과 고정극으로 콘덴서를 형성하여 진동막의 진동에 의해 변하는 정전 용량의 변화를 전압형으로 측정하는 마이크로폰

정상 신호

신호의 통계적 성질이 변하지 않는 것을 말한다. 즉 평균치가 임의의 시간에서도 똑같은 값을 갖는 것, 자기상관계수와 자기분포가 측정 시간에 관계없이 그 시간차에만 의존하는 신호.

보코우더 (Vocoder)

음성 신호를 부호화해서 부호화된 정보로부터 원래의 음성 신호를 복원하는 장치.

마이크로폰 (Microphone)

소리, 즉 공기 압력의 변화를 전기적인 신호로 변환하는 장치.

감도

마이크로폰에 일정한 크기의 음압을 인가할 때 얼마만한 전기적인 출력이 얻어지는가를 나타내는 것.

출력 임피던스

마이크로폰의 양 단자에 나타나는 임피던스

근접 효과

마이크로폰에 입을 가까이 하여 사용할 때, 저음 영역에서 듣기에 아주 거북한 소리가 되는 일이 있다. 이것은 지향성을 갖는 마이크로폰의 특유한 현상으로서 음원이 가까울 때 저음 영역에서 감도가 상승되기 때문이며 이러한 현상을 근접 효과라 한다.

Baffle

스피커에서 진동판의 앞·뒷면으로 음이 방사할 때 각각 위상이 반대가 되어 감쇠가 생긴다. 이 때 앞·뒷면의 음이 간섭하지 않도록 설치하는 벽을 말한다.