

## 켈릭스[4]크라운 유도체를 이온선택성 물질로 사용한 납이온 선택성 막전극

南宮漢玉 · 任慧宰 · 白璟洙 · 尹英子\*

충실대학교 자인과학대학 화학과

(1999. 9. 28 접수)

### Lead Ion-Selective Electrode Based on Upper-rim Calix[4]crown Ionophore

Miok Namgung, Hyejae Ihm, Kyungsoo Paek, and Youngja Yun\*

Department of Chemistry, Soongsil University, Seoul 157-743, Korea

(Received September 28, 1999)

**요 약.** 새로운 켈릭스[4]크라운 화합물을 이온 선택성 물질로 사용하고 지지체로 PVC(poly(vinyl chloride)), 가소제로 DOS(Dioctyl sebacate)를 사용하여 막전극을 제작 하였다. 제작한 막전극을 지시전극으로 사용하여 알칼리, 알칼리토금속 이온 그리고 전이금속 이온에 대하여 각각의 감응전위를 측정할 결과,  $10^{-6}$  ~  $10^{-2}$  M  $Pb(NO_3)_2$  용액에서  $Pb^{2+}$ 이온의 감응전위가 이론적인 Nernstian식 기울기에 가까운 27.0 mV/decade로 직선성이 잘 성립하는 감응전위를 나타내었다.  $Pb^{2+}$  이온 농도변화에 따른 막의 감응시간은  $t_{90}=10$  sec 이었고, 막의 사용기간은 2개월 정도이다. 또한 pH 영향을 조사해 본 결과 pH 2.0~12 범위에서 감응전위 값이 일정하게 유지되었다.

**ABSTRACT.** A PVC membrane electrode based on upper-rim calix[4]crown as ionophore was prepared using dioctyl sebacate (DOS) as a plasticizer. The potential response of this membrane electrode to alkali, alkaline earth and transition metal cations were examined. This membrane electrode exhibited a Nernstian response to  $10^{-6}$  ~  $10^{-2}$  M  $Pb(NO_3)_2$  with a slope of 27.0 mV/decade. Its response time ( $t_{90}$ ) was 10s and it could be used for at least 2 months. Also, the potential was maintained constantly in the range of pH 2.0~12.

## 서 론

켈릭시아렌은 페놀과 포름알데히드간의 축합반응에 의해서 생성되며, 분자내 동공을 포함하고 있는 구조적 특징과 전기적 특징으로 인해 이온 선택성 물질로 널리 사용되고 있다.<sup>1,2</sup> 지금까지 다양한 켈릭시아렌 유도체들이 보고 되었으며,<sup>3</sup> 이들은 금속 양이온과 착물을 형성하게 되고 게다가 켈릭시아렌 윗테의 알킬 치환체는 임의로 조정하기가 수월하여 그 치환체에 따라 선택성을 바꿀 수 있는 장점도 가지고 있어서 이온 선택성 물질로 응용성이 큰 화합물이다.

켈릭시아렌과 금속 양이온과의 착물 형성에 영향을 주는 요인은 켈릭시아렌의 형태, 치환체의 작용기 그리

고 비공유 전자쌍과 금속 양이온 사이의 상호작용(이온-쌍극자결합) 등이 있다.<sup>3</sup>

이온 선택성 물질로서의 켈릭시아렌은 알칼리, 알칼리토금속 이온 선택성 전극으로 개발되어 왔으며 특히 소듐<sup>4</sup>과 포타슘<sup>5</sup>에 좋은 선택성을 나타내었다.

그리고 켈릭시아렌과 크라운 화합물을 연결한 화합물들도 보고 되었으며,<sup>6,7</sup> 그 중에서 켈릭스[4]크라운-4 화합물은 소듐에 좋은 선택성을 나타내었다.<sup>6</sup>

최근에는 특정 이온에 대해 선택성을 갖는 이온 선택성 막을 전극에 장착시키는 형태가 많은 관심으로 연구되어지고 있으며,<sup>10,11</sup> Ion-Selective Electrodes (ISEs)는 혈액, 노등의 생체액 분석과 발효공정등에서의 식품화학 그리고 수질측정등의 환경분석등에 널리 응용

되어져 왔다.<sup>12,13</sup>

본 실험에 이온선택성물질로 사용된 화합물은 캘릭스[4]아렌의 유테를 기능화한 화합물로 캘릭스[4]아렌의 수산기가 핵실옥시기로 치환됨으로써 콘(cone)의 형태만을 가지고 있으며, 또한 양이온과 상호작용을 할 수 있는 산소원자를 많이 포함하고 있어 금속을 유인하여 안정한 착물을 형성할 수 있고, 리간드의 유연성으로 인하여 탈착과정이 빠르게 진행되리라 예상하고 이온선택성 막전극의 이온 선택성 물질로 이용하였다.

따라서 캘릭스[4]크라운 이온 선택성 물질을 이용하여 막전극을 제작한 다음 알칼리, 알칼리토금속 그리고 전이금속에 대한 감응전위를 측정하여 선택계수<sup>14</sup>등을 조사 하여 이온 선택성 물질로 사용할 수 있는지를 조사 연구하였다.

## 실 험

**시 약.** 지지체로 사용된 PVC는 Junsei Chemical Co.의 특급시약을 가소제로 사용된 DOS는 Fluka사의 제품을 사용하였고, 이온 선택성 물질로 사용된 화합물은 Cone형태의 upper-rim 1,3-Calix[4]crown으로 distal dibromo diol 화합물로부터 얻었으며, 이 diol화합물은 파라브로모캘릭스[4]아렌 핵실 에테르를 n-부틸리튬으로 금속교환반응을 시킨 뒤, B(OMe)<sub>3</sub> 로 담금질 후 t-부틸리튬을 사용한 경우 tetrol 화합물을 얻었다. 이 캘릭스[4]크라운 화합물은 숭실대학교 분자공학 연구실에서 합성한 것으로 구조는 Fig. 1에 나타내었다. 그 밖에 실험에 사용한 모든 시약은 특급시약을 사용하였다. 모든 용액의 제조에는 탈 이온수(비저항 18.2 MΩ·cm, Millipore)를 사용하였다.

**이온 선택성 막전극의 제작.** 지지체인 PVC(66 mg,

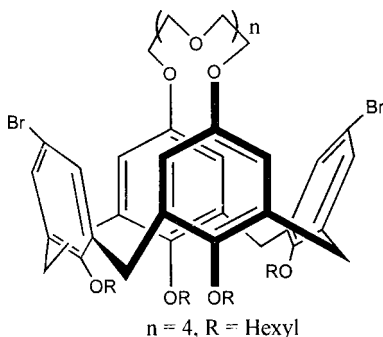
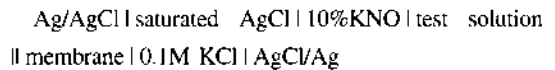


Fig. 1. Calix[4]crown structure of ionophore.

33 wt%)와 이온선택성 물질(2 mg, 1 wt%)을 시험관에 넣고 THF(1 ml)에 녹인 후 가소제 DOS(132 mg, 66 wt%)를 섞어 그 용액을 유리판에 고정시킨 직경 20 mm, 높이 약 1 cm의 유리 링에 부어 실온에서 약 하루동안 건조시켰다. 제조된 막은 직경 5 mm의 원형으로 잘라내어 phillips 전극체(IS-561; Glasblaserei Moller, Zurich, switzerland)에 장착시켜 지지전극으로 사용하였다. 0.1M KCl을 내부 기준용액으로 사용하였고, 이 지지전극을 감응전에 미리 탈이온수에 하루 정도 담궈 놓는다.

**감응전위 측정.** 제작된 막전극을 지지전극으로 사용하고 외부 기준전극은 Orion Co.의 double junction Ag/AgCl(Model 90-92)을 사용하였고 따라서 전극 시스템은 다음과 같은 전지식으로 표현된다.



감응전위는 음이온( $\text{NO}_3^-$ )으로 고정시킨 알칼리, 알칼리토금속 그리고 전이금속 용액을  $1.0 \times 10^{-6}$ ~ $1.0 \times 10^{-1}$  M 농도로 변화시키면서 이 때에 측정되는 전위값을 조사 하였고 모든 실험은 실온(25°C)에서 이루어 졌다. 모든 실험용액의 이온세기( $\mu=0.1$ ,  $\mu=0.3$ )는  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 로 일정하게 유지시켰다. 각 농도에서의 감응전위는 High-impedance input voltmeter를 통해 측정되어 컴퓨터에 입력 저장하여 처리하였다.

## 실험결과 및 고찰

**가소제의 영향.** 막성분의 고른 분포와 유연성을 주기 위해 사용되는 가소제는 DOS(dioctyl sebacate),

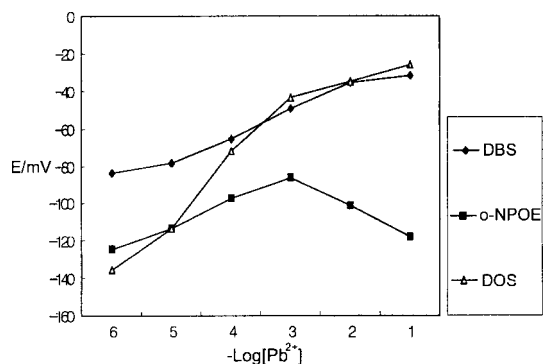


Fig. 2. The effect of plasticizer on the response of calix[4]crown electrode to Pb(II) ion.

DBS(dibutyl sebacate), o-NPOE(o-nitrophenyl octyl ether)등이 있다. 이런 가소제들의 영향을 알아보기 위하여 각각의 가소제들을 넣은 캘릭스[4]크라운 막전극을 제작하여  $10^{-6} \sim 10^{-1} M$   $Pb(NO_3)_2$  용액에서  $Pb^{2+}$ 이온에 대한 감응전위를 조사하여 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서 보듯이  $Pb^{2+}$  이온에 대한 감응전위가 가장 좋은 DOS를 가소제로 선택하였다. 또한 DOS는 전자를 줄 수 있는 산소원자를 포함하고 감응이온을 감싸 줄 수 있는 구부러진 형태의 유기물질이므로, PVC와 DOS만으로 blank membrane을 제조하여 가소제 자체가  $Pb^{2+}$  이온에 대한 감응전위를 조사하였다. Fig. 3에서 볼 수 있듯이  $10^{-6} \sim 10^{-1} M$   $Pb(NO_3)_2$  용액에서 별다른 감응을 보이지 않는 것으로 나타났다.

**음이온들에 대한 감응전위 조사.** 캘릭스[4]크라운 막전극의 음이온에 대한 영향을 조사하기 위해서, 양이온은  $Na^+$ 로 동일하고 음이온이  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $NO_3^-$ 인 각각의  $10^{-6} \sim 10^{-1} M$  용액에서의 감응전위를 측정하였다. 그 결과 Fig. 4에서 보여 주듯이 음이온 종류와는

관계없이 거의 동일한 감응전위 기울기를 나타내었고, 캘릭스[4]크라운 막전극은 음이온에 의한 영향을 거의 받지 않는 것을 알 수 있었다. 그러므로 본 연구에서는 실험에서 사용된 모든 양이온의 감응전위를 측정하기 위해 음이온을  $NO_3^-$ 로 고정시킨 용액을 사용하였다.

**금속양이온들에 대한 조사.** 알칼리, 알칼리토금속 및 전이금속에 대한 감응전위를 조사한 결과 Fig. 5의 A, B에서 보듯이  $K^+$  이온은  $37.0 mV/decade(10^{-4} \sim 10^{-1} M)$ 의 기울기로 어느 정도 감응전위를 나타내었지만,  $Pb^{2+}$  이온의 경우  $10^{-6} \sim 10^{-1} M$  용액에서 Nernstian 감응전위 기울기에 가까운  $27.0 mV/decade$ 를 나타내었다. 그외의 다른 금속은 감응하지 않았다.

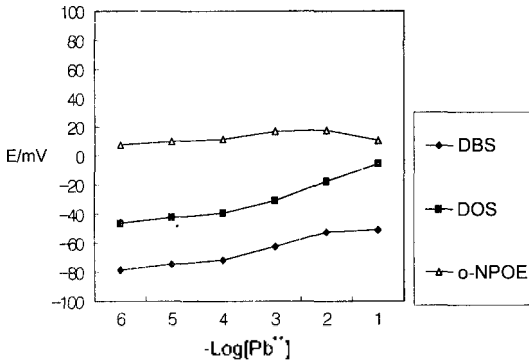


Fig. 3. The effect of plasticizer on the response of blank-membrane to  $Pb(II)$  ion.

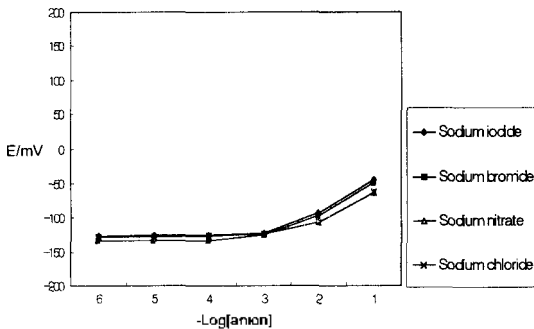


Fig. 4. The effect of anions on the potential response of calix[4]crown electrode.

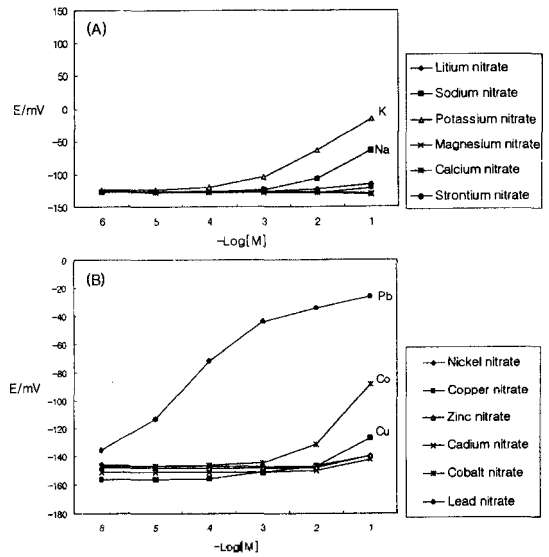


Fig. 5. Potential responses of PVC/DOS membrane electrode based on calix[4]crown to A) alkali and alkali earth metal ions B) transition metal ions.

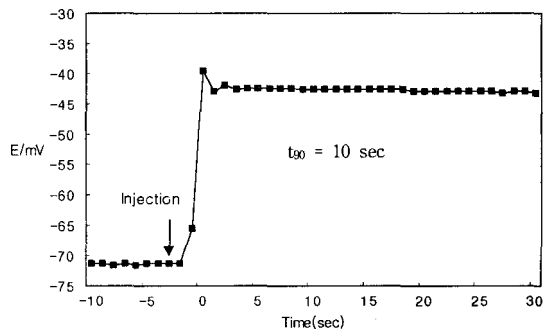


Fig. 6. Potential response to the concentration step of  $Pb^{2+}$  from  $10^{-4} M$  to  $10^{-1} M$ .

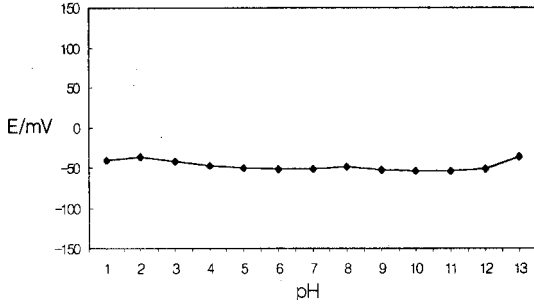


Fig. 7. pH response of calix[4]crown membrane.

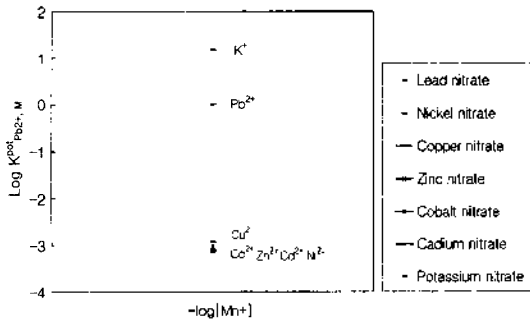


Fig. 8. Selectivity coefficient,  $\text{Log } K_{\text{Pb}^{2+}, \text{M}}^{\text{Pot}}$  of various ions with the lead ion-selective electrode based on calix[4]crown.

Fig. 6에서 보여지듯이  $10^{-4}\text{M}$ 에서  $10^{-3}\text{M}$ 로  $\text{Pb}^{2+}$  이온의 농도변화에서 막의 감응시간은  $t_{90}=10 \text{ sec}$  으로 감응이 빠른 것으로 나타났다.

그리고 제작된 막전극은 2개월이 지나면서 부터 초기감응전위와  $\text{Pb}^{2+}$  이온에 대한 기울기가 줄어드는 것이 관찰되었다. 따라서 이 막전극은 실험 후 탈이온수에 담구어 보관하면 약 2개월정도 사용 가능하다.

**pH 감응.** Calix[4]crown 막전극이 수소 이온 농도 변화에 의해서 어떠한 영향을 받는지를 알아보기 위해서  $\text{HNO}_3$  와  $\text{NaOH}$  용액만으로 pH 12까지 변화시키면서 감응전위를 측정 한 결과 Fig. 7와 같다. Fig. 7에서 보여지듯이 pH 2~12 범위에서 감응전위 값이 거의 일정하게 유지 되었고, 막전극은 넓은 pH 범위에 4~7서 사용 가능함을 알 수 있었다.

**선택계수.** 이온선택성 막전극은 어떤 특정 이온에만 감응하는 것이 가장 이상적이지만 대부분 다른 이온에도 감응하기 때문에 가장 친화적인 이온에 대하여 다른 이온이 전극에 감응하는 정도를 알아보기 위해 선택계수를 구한다. 즉 선택계수는 화학종 A와 비교하여 다른 화학종 B가 전극에 감응하는 정도를 나타내는

상수 값이다. 각각의 이온종들의 한 활동도에서의 전위를 따로 측정하는 방법인 Separate solution method (SSM)를 사용하여  $10^{-3} \text{ M}$  용액의 전이금속과 알칼리 금속이온들의 선택계수를 구하였고 그 결과는 Fig. 8과 같다. Fig. 8과 같이 알칼리금속 중  $\text{K}^+$ 이온의 경우  $\text{Log } K_{\text{Pb}, \text{K}}^{\text{Pot}}=1.16$  으로 어느정도 방해효과를 가지고 있으나, 그외의 다른 금속들은 거의 방해효과를 나타내지 않았다.

### 결 론

캘릭스[4]크라운을 이온 선택성 물질로 사용하고 지지체는 PVC, 가스제는 DOS 를 사용하여 막전극을 제작하여 금속 양이온들의 감응전위를 조사한 결과,  $10^{-6} \sim 10^{-1} \text{ M}$  용액에서 음이온( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ) 각각의 감응전위를 조사한 결과 음이온의 종류에는 영향을 받지 않음을 알 수 있었으며, pH 2.0~12 범위에서 사용 가능함을 알 수 있었다.

$\text{Pb}^{2+}$ 이온의 경우  $10^{-6} \sim 10^{-1} \text{ M}$   $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  용액에서  $\text{Pb}^{2+}$ 이온의 감응전위가 이론적인 Nemstian식 기울기에 가까운 27.0 mV/decade을 나타내었으며,  $\text{Pb}^{2+}$  이온농도 변화에 따른 막의 감응시간은  $t_{90}=10 \text{ sec}$  이었고, 막전극의 사용기간은 2개월 정도로 관찰되었다. 따라서 캘릭스[4]크라운 화합물을 이용한 막전극은  $\text{Pb}^{2+}$  이온에 대해 선택성을 갖는 것으로 관찰되었다.

본 연구는 1998년도 학술진흥재단 기초과학연구소 학술연구조성비의 지원에 의하여 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

### 인 용 문 헌

1. Gutsche, C. D. *Calixarenes: Monographs in Supramolecular Chemistry*; Stoddart, J. F., Ed.; Royal Society of Chemistry: Cambridge, U.K., 1989.
2. O'conner, K. M.; Arrigan, D. W. M.; Svehla, G. *Electroanalysis* **1995**, 7, 205.
3. Mckerverey, M. A.; Schwing-will, M.-J.; Arnaud-Neu, F. *Cation Binding by Calixarenes. Comprehensive Supramolecular Chemistry*; Atwood, J. L., Davies, J. E. D., MacNicol, D. D., Vogtle, F., Eds.; Pergamon Press: Oxford, U.K., 1996; Vol. 1, p537.
4. Careri, M.; Casnati, A.; Guarinoni, A.; Mangia, A.; Mori, G.; Pochini, A.; Ungaro, R. *Anal. Chem.* **1993**,

- 65, 3156.
5. Cadogan, A.; Diamond, D.; Cremin, S.; McKervey, M. A.; Harris, S. J. *Anal. Proc.* **1991**, *28*, 13.
  6. Yamamoto, H.; Ueda, K.; Sandanayake, K. R. A. S.; Shinkai, S. *Chem. Lett.* **1995**, 497.
  7. Yamamoto, H.; Ueda, K.; Suenaga, H.; Sakaki, T.; Shinkai, S. *Chem. Lett.* **1996**, 39.
  8. Ghidini, E.; Ugozzoli, F.; Ungaro, R.; Harkema, S.; El-Fadl, A. A.; Reinhoudt, D. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6979.
  9. Bocchi, C.; Careri, M.; Casnati, A.; Mori, G. *Anal. Chem.* **1995**, *67*, 4234.
  10. Frant, M. S. *J. Chem. Edu.* **1997**, *74*, 159.
  11. Oggenfuss, P.; Morf, W. E.; Oesch, U.; Ammann, D.; Pretsch, E.; Simon, W. *Anal. Chim. Acta* **1986**, *180*, 299.
  12. Collison, M. E.; Meyerhoff, M. E. *Anal. Chem.* **1990**, *62*, 425A.
  13. Wang, J. *Anal. Chem.* **1995**, *67*, 487A.
  14. IUPAC Recommendations for Nomenclature of Ion-Selective Electrodes, *Pure & Appl. Chem.* **1994**, *66*, 2527.
  15. Casnati, A.; Pochini, A.; Ungaro, R.; Ugozzoli, F.; Arnaud, F.; Fanni, S.; Schwing, M.-J.; Egberink, R. J. M.; de Jong, F.; Reinhoudt, D. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2767.
  16. Cadogan, A.; Diamond, D.; Smyth, M. R.; Svehla, G.; McKervey, M. A.; Seward, E. M.; Harris, S. J. *Analyst* **1990**, *115*, 1207.
  17. Asfari, Z.; Wenger, S.; Vicens, J. *Pure & Appl. Chem.* **1995**, *67*, 1037.