

α -Cyclodextrin으로 화학수식된 Carbon Paste 전극의 특성

전영국 · 김봉원 · 김희정 · 조영달 · 정진갑[†]

계명대학교 자연과학대학 화학과

(1996. 4. 25. 접수)

Characteristics of α -Cyclodextrin Modified Carbon Paste Electrode

Young-Guk Jeon, Bong-Weon Kim, Hee-Jung Kim, Young-Dal Cho, Chinkap Chung[†]

Department of Chemistry, Keimyung University, Taegu 704-701, Korea

(Received Apr. 25, 1996)

요약 : α -Cyclodextrin을 사용하여 carbon paste 전극을 화학수식하였다. 화학수식전극의 특성은 *p*-니트로페놀과 α -cyclodextrin과의 포함복합체형성을 기초로 연구하였다. 화학수식효과를 보기 위해 순환전압전류법과 시차펄스전압전류법을 사용하였다. α -Cyclodextrin과 탄소분말을 2:1의 비율로 섞은 전극에서 환원에 의한 봉우리 전류는 *o*-니트로페놀이나 히드로퀴논의 경우에 비해 *p*-니트로페놀의 경우 거의 완전히 사라졌다. 이는 *p*-니트로페놀과 α -cyclodextrin간의 강한 포함복합체형성에 의한 것이다. 이 전극을 이용하여 *p*-니트로페놀 존재하에서 *o*-니트로페놀을 정량할 수 있었다.

Abstract : A carbon paste electrode were chemically modified using α -cyclodextrin. Characteristics of chemically modified carbon paste electrodes were studied on the basis of the inclusion complex formation of α -cyclodextrin and *p*-nitrophenol in solution. Cyclic voltammetry and differential pulse voltammetry were used to monitor the efficiency of the chemical modification. When the α -cyclodextrin and carbon powder ratio of 2:1 in weight were used, the reduction peak current of *p*-nitrophenol was decreased almost completely, whereas those of *o*-nitrophenol and hydroquinone were not changed much. This result is due to the large difference in the inclusion complex formation constants of *p*-nitrophenol and the other probes with α -cyclodextrin. Taking advantage of this difference, we can determine the concentration of *o*-nitrophenol even in the presence of *p*-nitrophenol.

Key words : α -cyclodextrin, carbon paste electrode, chemically modified electrode, *p*-nitrophenol, *o*-nitrophenol, hydroquinone.

1. 서론

전기화학적 분석 방법은 비용의 경제성, 뛰어난 선택성, 우수한 감도 등 여러 가지 장점을 지닌 역사가 오래 된 분석법이다. 전자기술의 눈부신 발전과 더불어

어 많은 새로운 기기와 새로운 방식의 분석법이 소개되고 있으며, 이 중의 한 분야는 화학수식 전극이다.¹ 현재 화학수식 전극은 전기화학적 선택성과 감도가 높아 많은 관심을 받고 있다. 화학수식 전극이란, 기존의 고체전극 표면에 여러 작용기가 갖는 특성을 지닐 수

있도록 화학적으로 변형된 전극을 말한다. 즉, 원하는 기능을 지닌 화합물을 고체전극 표면에 고착시키면 고체전극 자체가 갖는 특성 외에 새로운 고착된 화합물의 특성을 갖게 된다. 대표적인 예로는 cyclodextrin 분자를 전극 표면에 고착시켜 화학수식 전극을 만들어서 물질을 정량연구하는 것을 들 수 있다.²

Cyclodextrin은 각각의 물질과 포함복합체를 형성하는 형성상수가 다르므로, 이를 이용하면 이성질체의 분리 등 특정 분자 인식에 사용할 수 있으며, 여러 물질에 대한 이성질체의 포함복합체 형성상수가 여러 가지 방법으로 측정되어 있다.³⁻⁶ 전기화학에 응용한 연구로는 수은전극에 cyclodextrin이 흡착되는 것을 연구한 것⁷⁻⁹과 유기물질의 전기화학적 특성이 cyclodextrin 첨가에 의해 어떻게 변화하는가 등을 연구한 것이 있다.^{10,11} 즉 glassy carbon 전극이나 graphite 전극을 사용하여 니트로페놀을 순환 전압전류법으로 측정할 때, cyclodextrin을 가하면 봉우리 전류나 봉우리 전위가 변한다는 것이 알려져 있다.¹¹

C. Michael Eillott, Royce W. Murray 등은 glassy carbon이나 graphite 표면을 화학수식 처리하였고¹², T. Matue, M. Fujihara는 α -cyclodextrin으로 화학적 변형된 graphite 전극을 이용해 anisole의 이성질체를 분리하였다.² 또한 carbon paste와 수식제(modifying reagent) 혼합물로 만들어진 화학적으로 변형된 전극은 제작이 쉽고 안정한 전극 감응을 가지므로 폭넓게 사용되어 왔다. 이러한 전극으로 미량의 금속을 분석한 몇 가지 예를 들면 다음과 같다. Baldwin과 공동 연구자들은 dimethylglyoxime¹³과 2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline¹⁴으로 수식된 전극으로 Ni(II) 이온과 Cu(II) 이온을 정량하였다. O'Riordand와 Wallace는 poly(pyrrole-N-carbodithioate)로 수식된 전극으로 Cu(II) 이온을 정량하여 보고하였다.¹⁵ J. Wang과 공동연구자들은 algal로 수식된 전극으로 Cu(II) 이온을 정량하였고¹⁶, Cheek와 Nelson은 amino silane을 리간드로 하여 Ag(I) 이온의 정량을 보고하였다.¹⁷ 심 등은 2-iminocyclopentane dithio-carboxylic acid¹⁸와 L-sparteine¹⁹으로 수식된 전극으로 Ag(I) 이온 및 Hg(II) 이온을 정량하였으며, Gao와 공동 연구자들은 perfluorinated sulfonated polymer-2,2-bipyridyl로 수식된 carbon paste electrode로 Co(II) 이온을 정량하였다.²⁰

본 연구에서는 니트로페놀류의 화합물을 단독 혹은

혼합물로 용해시킨 후 수식되지 않은 전극을 사용하여 순환 전압전류법으로 봉우리 전류와 봉우리 전위 등을 조사한 다음, cyclodextrin으로 수식된 carbon paste 전극을 제작하고 이렇게 화학수식된 전극을 이용하여 니트로페놀의 *p*-, *o*- 이성질체와 하이드로퀴논을 시차 펄스전압전류법과 순환 전류전압법으로 측정하여 봉우리전류와 봉우리 전위가 어떻게 변화하는가를 비교 조사하였다. 그리고 각 물질의 정량 가능성 여부에 대해 연구하였다.

2. 실험

2.1. 기기

본 실험에서 순환 전압전류법은 BAS CV-27 혹은 BAS Model 100B/W Electrochemical Analyzer를 사용하여 측정하였고 시차 펄스 전압전류법의 측정을 하기 위해 BAS Model 100B/W Electrochemical Analyzer를 사용하였다. 결과는 X-Y recorder나 BAS Model FPG-310 color plotter, laser printer 등으로 출력하였다. 모든 측정은 3전극 방식을 사용해서 용액 저항에 의한 ohmic IR 강하를 자동보상하였으며, 이때 전극의 구성은 다음과 같다. 작업전극으로 carbon paste electrode를 사용하였고, 기준전극으로는 Ag/AgCl 전극을 제조하여 사용했고 보조전극으로는 백금선을 사용하였다. 분석 물질의 최대 직경을 측정하기 위해 Triplos Model Alcheme(II)을 사용하였으며, pH 측정을 위해서는 Beckman Model 76 Century SS pH meter를 사용하였고, 항온조는 Forma Scientific Model 2067 water bath를 사용하였다.

2.2. 실험방법

본 실험에 사용된 수식제 α -cyclodextrin은 Aldrich사에서 구입하거나 Amazo사로부터 기증받은 것을 냉동 건조하여 사용하였고, probe로 사용한 *o*-니트로페놀은 Aldrich제를 두 번 재결정하여 사용하였으며, *p*-니트로페놀은 Aldrich제의 고순도 시약을 그대로 사용하였다. 1, 4-하이드로퀴논은 Aldrich제를 두 번 재결정하여 사용하였다. 지지 전해질로는 Junsei제 특급 시약인 KH_2PO_4 와 K_2HPO_4 를 사용하여 pH 7.0이 되도록 0.5M 인산완충용액을 제조하여 사용하였다.

탄소분말은 Aldrich제를 사용하였다. 전극의 화학수식과정에 쓰인 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 은 Yakuri제, H_2SO_4 는 Fluk-

reagent, LiAlH₄는 Aldrich제, THF는 Fluka제, NaH는 Wako제, DMF는 Fluka제를 각각 사용하였다. α -cyclodextrin bromide는 Amazo제 α -cyclodextrin으로부터 합성하여 사용하였다. 그리고 *p*-니트로페놀, *o*-니트로페놀, 1, 4-하이드로퀴논은 0.5M 인산완충용액을 사용하여 1.0mM의 농도가 되도록 하였다. 모든 물은 1차 증류수를 Millipore Milli Q를 써서, 탈염한 후에 사용하였다. 그 외 시약은 특급시약을 사용하였다.

2.3. 전극의 제조

실험에 사용한 탄소분말은 Adrich제 특급시약용 탄소 분말을 무수 에탄올에 넣어 잘 저어 주면서 에탄올을 날리는 과정을 반복하여 정제한 후, 진공 데시케이터 안에서 하루 동안 건조시킨 다음 진공 건조기내에서 80°C로 하루 동안 건조시켜 사용하였다. 화학적으로 수식되지 않은 carbon paste electrode는 탄소분말 5g과 mineral oil(Sigma) 3g 정도를 막자사발에서 잘 섞은 후 제작하여 사용하였다.

α -cyclodextrin으로 화학수식된 전극은 정제된 탄소분말 1g과 정제된 α -cyclodextrin 2g을 막자사발에서 잘 저어 주면서 섞는다. 이 때 정제된 탄소분말과 α -cyclodextrin을 함께 섞은 후 알코올로 정제해서 건조시키면, 화학수식 전극으로 활성을 띠지 못하였다. 섞은 가루 3g에 mineral oil 1.8mL를 잘 섞어 제작하여 사용하였다. 또 화학결합된 α -cyclodextrin 수식전극을 위해서는 정제된 탄소분말을 증크롬산칼륨으로 산화한 후 α -cyclodextrin bromide의 무수 dimethylformamide 용액에서 10시간 저어 준 후 용매를 제거하고 건조한 다음 위와 같은 방법으로 carbon paste를 만들어 사용하였다.

전극의 몸체는 1mL 용량을 폴리에틸렌 주사기(i.d. 5mm)의 끝부분을 잘라 내고 사용하였으며, 몸체의 지지를 위해 피스톤을 그대로 사용하였고, 몸체 밑부분으로부터 2cm 정도까지 제조한 carbon paste를 충전시켰다. 이 carbon paste와 기기 사이의 연결을 위해 구리선(에나멜을 불로 벗겨 낸 후 염산으로 처리하고 사포로 문질러서 사용)을 피스톤의 측면을 통해 3회 정도로 감아서 설치하였고, 전극 표면을 컴퓨터용 플라피디스크의 겹질을 벗긴 속 표면에 문질러 표면을 매끄럽게 하였다. 매번 실험 직전에 전극 표면을 새로

이 활성화시키기 위해 0.2M 염산(Merck제) 용액에 5초간 담근 다음 탈이온수로 씻는 과정을 3~4회 반복하였다.

3. 결과 및 고찰

Carbon paste 전극은 수식이 비교적 쉽고 실제 응용이 훨씬 실용적이며 쉽게 새로운 표면을 만들 수 있으므로 매우 유용한 화학수식전극을 만들 수 있다. 화학수식된 carbon paste 전극의 여러 probe molecule에 대한 특성은 순환전압전류법과 이보다 감도가 뛰어난 시차펄스전압전류법을 사용하여 측정하였다.

3.1. Carbon paste 전극의 최적 조성

본 실험에서는 인산완충용액(pH=7.0)에서 니트로페놀의 환원을 보기 위해 -0.2V에서 -1.2V(vs. Ag/AgCl)의 범위를 사용하였다. 주사속도는 20mV/sec를 사용하였다. 니트로페놀류의 감응을 기준으로 적합한 α -cyclodextrin의 혼합비를 구하기 위해 최적 조건을 조사하였다.

Carbon paste 전극에 다른 물질을 혼합하여 화학수식전극을 만드는 경우 그 만들어진 화학수식전극의 특성은 당연히 그 조성에 따라 달라지게 된다. 본 실험에서는 α -cyclodextrin으로 수식된 carbon paste 전극의 최적 분석조건을 검토하고 최적 조성을 구하기 위해 다음과 같은 실험을 하였다. 즉 혼합시에 사용되는 탄소분말에 대한 α -cyclodextrin의 조성을 1:1, 2:3, 1:2로 변화시켜 carbon paste를 제조하고 각각의 전극을 만들었다. 0.5M 인산완충용액을 지지 전해질로 하여 1mM *p*-니트로페놀의 순환전압전류곡선을 얻어 Fig. 1에 나타내었다.

탄소분말과 α -cyclodextrin이 1:1의 조성으로 된 carbon paste 전극의 곡선 (a)에서는 전극 표면에 α -cyclodextrin이 너무 적은 양을 차지하고 있기 때문에 α -cyclodextrin의 포함 효과가 나타나지 않았으며, 기존의 carbon paste 전극과 거의 같은 순환전압전류곡선이 나타났다. 그러므로 탄소분말과 α -cyclodextrin이 1:1의 조성으로 된 전극은 본 실험에 적당하지 않았다. 그리고 탄소분말과 α -cyclodextrin이 2:3의 조성으로 된 전극의 경우에는, 그림에는 표시하지 않았으나 전극 표면에 효과를 나타낼 수 있을 정도의 α

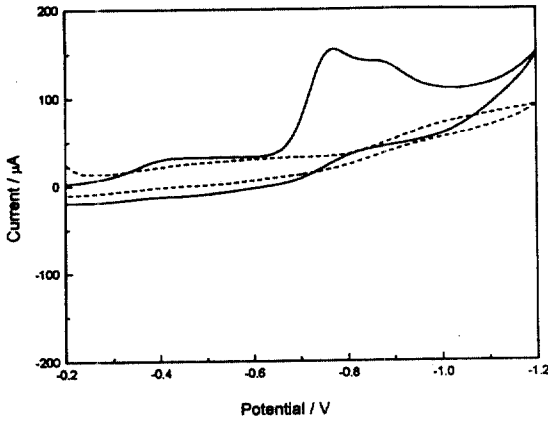


Fig. 1. The effect of carbon paste composition on cyclic voltammogram of *p*-nitrophenol.

- (a) — carbon : α -cyclodextrin=1:1
 (b) --- carbon : α -cyclodextrin=1:2

α -cyclodextrin이 분포하여 그 효과가 나타나기 시작함을 알 수 있었다. 탄소분말과 α -CD가 1:2의 조성으로 변형된 carbon paste 전극을 제작하여 사용한 결과, 충분한 전극 표면을 차지하고 있으므로 α -cyclodextrin의 포함 효과가 가장 잘 나타남을 확인할 수 있었다. 물론 더 이상의 α -cyclodextrin을 첨가할 수 있으나 재현성이 감소하는 등 전극의 안정성과 경제성 등을 고려할 때 1:2의 비율로 충분한 효과를 볼 수 있으므로 본 실험에서는 전극조성의 최적 조건인 탄소분말과 α -cyclodextrin의 비가 1:2의 조성으로 된 전극을 사용하였다.

3.2. 순환전압전류법 측정

3.2.1. 변형되지 않은 carbon paste 전극의 특성

우선 변형되지 않은 상태의 carbon paste 전극의 특성을 알기 위해 전해질용액, *p*-니트로페놀, 그리고 *o*-니트로페놀용액에서 이 전극을 사용하여 순환전압전류법을 행하였다. 먼저 사용한 완충용액에서의 불순물이나 잔류전류의 영향 등을 조사하기 위하여 분석물질이 포함되지 않은 인산완충용액에 대해 순환전압전류곡선을 얻었다.

Fig. 2 (a)는 변형되지 않은 carbon paste 전극을 사용하여 지지전해질인 인산완충용액의 $-0.2V$ 에서 $-1.2V$ 범위에 대해서 얻은 순환전압전류곡선이다. 전 구간에 걸쳐 평탄하였으나 충전전류의 양이 비교적 크게

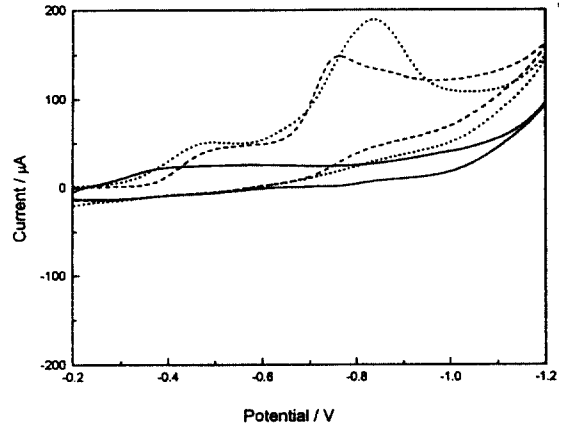


Fig. 2. Cyclic voltammogram at an unmodified carbon paste electrode

- (a) — phosphate buffer (pH 7.00) only
 (b) --- with $1.0 \times 10^{-3} M$ *p*-nitrophenol.
 (c) ... with $1.0 \times 10^{-3} M$ *o*-nitrophenol.

나타났다. $-0.4V$ 에서 약간의 전류증가가 나타났으나 이의 정확한 원인은 알 수 없었고 여러 개의 전극에서 재현성 있게 나타나는 것으로 미루어 carbon paste의 불순물에 의한 것이라 생각한다. 그러나 니트로페놀의 환원붕우리와 충분히 떨어져 있기 때문에 이에 대한 영향은 무시할 정도이다. $-1.2V$ 부근의 전류증가는 사용한 전해질 용액에서 거의 항상 나타나는 현상으로 이 전해질 용액의 사용한계값이다.

위에서 실험한 전해질용액에 $1mM$ 의 농도가 되도록 *p*-니트로페놀을 용해하여 측정된 순환전압전류곡선을 (b)에 나타내었다. 변형되지 않은 carbon paste 전극을 사용한 이 곡선에서 glassy carbon이나 graphite 전극을 사용한 경우보다 정상 전압이 더 음의 값으로 이동하여 $-0.76V$ 에서 나타남을 알 수 있었고 $-0.4V$ 의 붕우리는 전해질 용액만을 측정된 (a)의 붕우리와 동일하였다. 산화과정에서의 붕우리는 역시 관측되지 않았고 이는 *p*-니트로페놀의 환원이 비가역반응임을 나타낸다.

이와 같은 조건에서 변형되지 않은 carbon paste 전극을 사용하여 얻은 $1mM$ *o*-니트로페놀의 순환전압전류곡선을 (c)에 나타내었다. 환원과정에서 $-0.84V$ 의 정상 전압을 나타내었다. 이 전압도 glassy carbon이나 graphite 전극을 사용한 경우보다 약간 음의 값으로 이동된 것이다. (a)와 (b)의 경우와 마찬가지로 $-0.$

4V 부근에서 pre-wave 모습의 불순물 봉우리가 관찰되었다. 역시 산화봉우리는 관찰되지 않았으며 o-니트로페놀의 환원도 비가역적임을 알 수 있고 p-니트로페놀의 경우와 마찬가지로 환원과정에서 aminophenol이 생성되는 것으로 생각된다.

3.2.2. α-cyclodextrin으로 변화수식된 전극의 특성

위의 3.2.1에서 변형되지 않은 carbon paste 전극을 사용한 경우의 전해질용액, p-니트로페놀, 그리고 o-니트로페놀용액의 전기화학적 특성을 조사하였다. 이를 바탕으로 α-cyclodextrin으로 수식된 carbon paste 전극의 특성을 알기 위해 같은 용액으로 조사하였다.

Fig. 3 (a)는 α-cyclodextrin으로 화학수식된 carbon paste 전극을 사용하여 지지전해질로 사용한 pH 7.0의 인산완충용액만 가지고 -0.2V에서 -1.2V 범위에서 얻은 순환전압전류곡선이다. 변형되지 않은 carbon paste 전극을 사용한 경우인 Fig. 2 (a)와 비교해 보면 전체 구간에서 잔류전류의 양이 많이 감소한 것을 알 수 있다. 화학수식 전과 비교하여 -0.4V 부근의 불순물에 의한 봉우리도 약간 감소한 것을 알 수 있다. 전체적으로 다른 물질의 산화환원은 관찰되지 않았다. 즉, 화학수식의 결과로 인해 주어진 전위값 범위에서 산화 혹은 환원되는 외부 물질의 도입은 없다는 것을 알 수 있다.

이렇게 화학수식된 carbon paste 전극을 사용하여 측정된 p-니트로페놀의 순환전압전류곡선을 (b)에 나

타내었다. 화학수식되지 않은 carbon paste 전극을 사용한 경우인 Fig. 2 (b)와 비교하면 현저한 차이를 관찰할 수 있다. -0.76V에서 볼 수 있었던 약 160μA의 환원봉우리는 거의 완전히 사라졌음을 알 수 있다. 이는 전극에 포함되어 있는 α-cyclodextrin에 의해 p-니트로페놀이 포함복합체를 형성하여 적어도 전극 표면에서는 유리된 상태의 p-니트로페놀이 거의 존재하지 않음을 뜻한다. 앞서 α-cyclodextrin을 용액에 혼합하여 사용한 결과나 혹은 이보다 좋은 선택물을 나타내었던 cellulose acetate막을 사용한 경우, 그리고 naf-ion막을 사용한 경우²¹ 등과 비교할 때 훨씬 그 효과가 큼을 알 수 있다. p-니트로페놀과 α-cyclodextrin의 포함복합체 형성은 이미 잘 알려져 있는 사실이다. 참고로 분자 크기를 계산할 수 있는 프로그램 Alchem에서 계산한 결과 니트로페놀의 수소와 수소 끝까지의 거리는 4.9Å이고 α-cyclodextrin의 내경은 5.7Å로 p-니트로페놀이 충분히 들어감을 예측할 수 있었다. 그리고 니트로페놀의 α-cyclodextrin 포함복합체에 대한 구조는 1976년 Bergeron에 의해 ¹H-NMR, ¹³C-NMR spectroscopy로 실험한 결과, p-니트로페놀(순화합물)이 2°-OH기가 있는 α-CD 구멍에 니트로기가 먼저 들어감을 확인하였다.²²⁻²⁴ 다른 실험에서 관측한 α-cyclodextrin의 효과는 대부분 용액내에서 p-니트로페놀과 α-cyclodextrin간의 포함복합체 형성에 의한 것이므로 그 효과도 대부분 complex의 크기에 의한 확산계수에 의한 것이었다. 즉 용액내의 α-cyclodextrin의 농도가 무한히 크지 않으면 항상 유리된 p-니트로페놀이 존재하고 이 p-니트로페놀이 전극 표면에서 환원되면 complex의 분해에 의해 항상 새로운 p-니트로페놀이 공급된다. 그러므로 p-니트로페놀에 의한 환원봉우리는 α-cyclodextrin의 첨가에 의해 감소되기는 하나 거의 없어지기는 불가능하다. 그러나 여기서 사용된 화학수식전극의 경우 전극 표면 근처까지 이동된 p-니트로페놀이 표면 부근에서 α-cyclodextrin과 결합하면 표면에는 실제 유리된 p-니트로페놀은 존재할 수 없게 되므로 그 효과가 매우 현저하게 나타나게 된다. 또한 형성된 complex의 경우 전기화학적 환원에 관여하는 니트로기가 α-cyclodextrin 내부에 위치하게 되므로 그 전기화학적 활성을 잃게 된다.

위의 전극을 사용하는 경우 p-니트로페놀은 거의 감응하지 않음을 확인하였으므로 같은 전극을 사용하여 o-니트로페놀의 전기화학적 환원을 살펴보았다. (c)는

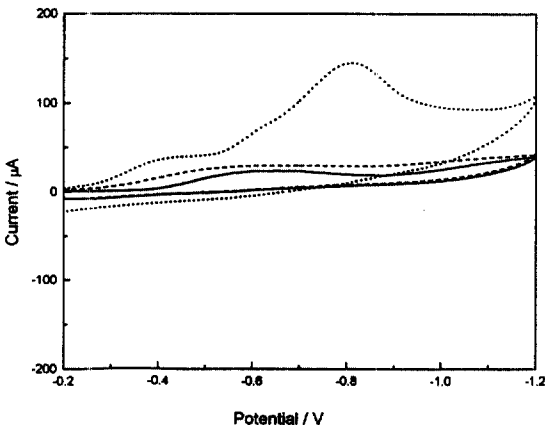


Fig. 3. Cyclic voltammogram at the α-cyclodextrin modified carbon paste electrode

- (a) - phosphate buffer (pH 7.00) only
- (b) --- with 1.0×10⁻³M p-nitrophenol.
- (c) ... with 1.0×10⁻³M o-nitrophenol.

같은 조건하에서 측정된 1mM의 *o*-니트로페놀 용액의 순환전압전류곡선이다. 화학수식되기 전의 전극을 사용하여 얻은 *o*-니트로페놀의 순환전압전류곡선인 Fig. 2 (c)와 비교하면 α -cyclodextrin의 효과를 확인할 수 있다. 우선 봉우리전압값만을 비교하면 변형되기 전의 -0.84V 에서 변형 후 -0.83V 로 거의 변화가 없음을 알 수 있다. 봉우리전류의 값은 $40\mu\text{A}$ 정도 감소함을 알 수 있다. 이는 약 20%의 감소로 비교적 큰 양이기는 하지만 *p*-니트로페놀의 경우 화학수식된 전극을 사용한 그림의 경우, 거의 봉우리를 알아보기 힘든 정도였던 것과 비교할 때 *o*-, *p*-이성체간의 α -cyclodextrin으로 화학수식된 전극에서의 전기화학적 특성의 차이는 매우 현저한 것이다. 여기서 *o*-니트로페놀의 환원반응 자체도 전류가 감소하는 등 α -cyclodextrin의 영향을 일부 받는 것은 *p*-니트로페놀의 경우와 비교할 때는 그 정도가 매우 작기는 하지만 α -cyclodextrin과의 포함복합체 형성이 가능하기 때문이다. 그 구조에 있어 *p*-이성체와 *o*-이성체의 니트로페놀은 구조적으로 α -cyclodextrin에 포함되는 정도가 매우 다를 수밖에 없다. 참고로 Alchem으로 계산한 *o*-니트로페놀의 황적인 거리는 5.92\AA 으로 α -cyclodextrin의 내부 반경 5.7\AA 보다 크다.

이러한 효과를 다시 검증하기 위하여 위의 1mM *o*-니트로페놀용액에 *p*-니트로페놀을 0.5mM, 그리고 1mM을 첨가하여 같은 전극으로 정량할 때 *p*-니트로페놀의 첨가효과는 전혀 관찰되지 않았다. 이로써 α -cyclodextrin으로 변형된 전극에서는 *p*-니트로페놀의 환원이 거의 완전히 차단됨을 알 수 있었다. 이러한 효과가 전극 표면의 다른 물질에 의한 오염이나 활성의 감소에 의한 것이 아님을 보기 위해 *p*-니트로페놀과 거의 같은 크기이지만 α -cyclodextrin과 포함복합체 형성을 하지 않는 1, 4-하이드로퀴논을 가지고 실험하였다. Fig. 4 (a)는 변형되기 전의 carbon paste 전극에서의 1, 4-하이드로퀴논의 산화환원을 보여 주는 순환전압전류곡선이고 (b)는 α -cyclodextrin으로 화학수식된 전극으로 측정된 순환전압전류곡선이다. 두 곡선의 모양은 거의 변화가 없으며 이는 α -cyclodextrin으로 전극을 변형하여도 α -cyclodextrin과 반응하지 않는 물질의 경우 정상 전압이나 정상 전류의 변화가 거의 없음을 알 수 있다.

Table 1에 각각의 물질에 대해 변형 전후의 carbon

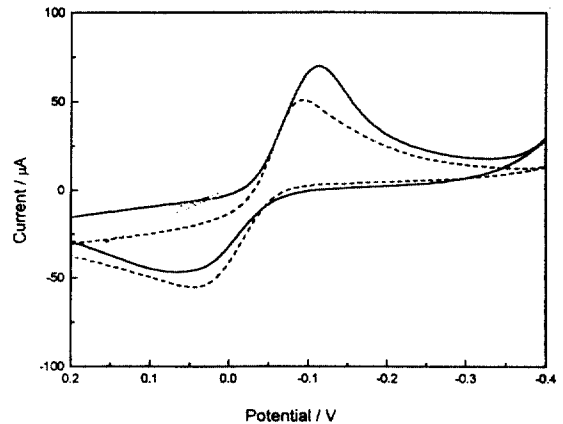


Fig. 4. Cyclic voltammogram of $1.0 \times 10^{-4}\text{M}$ 1, 4-hydroquinone

- (a) — at an unmodified carbon paste electrode
(b) --- at α -cyclodextrin modified carbon paste electrode

Table 1. Peak potential and current measured by cyclic voltammetry

Solution species	E_{pc} vs. Ag / AgCl	I_{pc}
<i>o</i> -np at bare	-0.84V	$139\mu\text{A}$
<i>o</i> -np at α -CDCPE	-0.83V	$109\mu\text{A}$
<i>p</i> -np at bare	-0.76V	$92.6\mu\text{A}$
<i>p</i> -np at α -CDCPE	—	—
<i>o</i> -np+ <i>p</i> -np at bare	-0.84V	$171.6\mu\text{A}$
<i>o</i> -np+ <i>p</i> -np at α -CDCPE	-0.84V	$107\mu\text{A}$

α -CDCPE : α -cyclodextrin modified carbon paste electrode

p-np : 1mM *p*-nitrophenol solution

o-np : 1mM *o*-nitrophenol solution

paste 전극에서의 순환전압전류법 결과를 요약하였다. 여기서 I_{pc} 는 정상 전류에서 바탕전류값을 뺀 전류의 양으로 표시하였다. 특이점은 *o*-니트로페놀과 *p*-니트로페놀의 혼합용액의 경우 봉우리가 인접해 있으므로 -0.84V 부근에서 하나의 봉우리처럼 보이는데, 변형된 전극에서는 *o*-니트로페놀만 반응하므로 그 크기가 거의 반으로 감소한 것처럼 보인다.

3.3. 시차펄스전압전류법 측정

3.3.1. 변형되지 않은 carbon paste 전극의 특성

순환전압전류법보다 더 감도가 좋은 시차펄스전압 전류법으로 앞서 3.2에서 측정된 것을 반복 실험하였다. 우선 변형되지 않은 carbon paste 전극을 사용하여 실험에 사용한 인산완충용액에 대해 시차펄스전압전류곡선을 측정하여 Fig. 5 (a)에 나타내고 *p*-니트로페놀과 *o*-니트로페놀의 시차펄스전압전류곡선을 각각 (b)와 (c)에 나타내었다. Fig. 5 (a)에서 보면 Fig. 2 (a)에서 관측되었던 -0.4V 부근의 불순물에 의한 전류가 약하게 나타나는 것 외에는 매우 평탄한 직선에 가까움을 알 수 있다. 앞서 논의한 바와 같이 이 -0.4V 부근 봉우리의 원인은 명확하지 않다. 극히 일부의 화학수식된 전극에서는 이 부분이 깨끗이 제거된 경우도 있으나 대부분의 전극에서 관찰되었다. 참고로 이것이 용존산소에 의한 것이 아님을 알기 위해 질소의 통과시간을 변화시키거나 하여 조사하였으나 영향이 없었고 고체의 glassy carbon 전극을 사용할 때는 검출이 안 되는 것으로 미루어 carbon paste 중의 어떤 불순물에 의한 것으로 추정하였으며, 실제 니트로페놀의 봉우리와는 상당히 떨어져 있어 방해요인이 안 되므로 더 이상의 주의를 기울이지는 않았다.

변형되지 않은 carbon paste 전극에서의 *p*-니트로페놀의 시차펄스전압전류곡선인 Fig. 5 (b)를 보면 -0.68V 부근에서 *p*-니트로페놀의 환원에 의한 봉우리가 나타난다. 시차펄스전압전류곡선의 특성상 순환전압

전류법의 정상 전위와는 다른 위치에서 나타나는 것 외에는 별 차이가 없다. -0.8V 부근에서 아주 작지만 또 다른 봉우리가 있는 것처럼 보이나 그 원인은 알 수 없다. 실제 약간의 불순물에 의한 봉우리가 순환전압 전류법에서 나타나지 않지만, 감도가 좋은 시차펄스전압전류곡선에서 보이는 것이 아닌가 사료된다.

한편, (c)는 변형되지 않은 carbon paste 전극을 사용해서 측정된 *o*-니트로페놀의 DPV 곡선이다. 여기서는 -0.8V 부근의 전위에서 *o*-니트로페놀의 환원에 의한 봉우리가 나타나고 -0.65V 부근에서 prewave 형태의 약한 봉우리가 관찰되었다. 앞서 논의한 것과 마찬가지로 순환전압전류법에서 아주 근접한 봉우리가 겹쳐 있는 경우 하나의 봉우리처럼 보이지만 시차펄스전압전류법의 경우 이들 봉우리가 분리되어 나타날 수 있다. 특히 *p*-니트로페놀의 불순물에 의한 봉우리가 -0.8V 부근의 *o*-니트로페놀의 봉우리위치에서 postwave 형태로 보이고 상대적으로 순도가 약간 떨어지는 *o*-니트로페놀의 경우 *p*-니트로페놀의 봉우리위치에서 약간 큰 prewave 형태의 봉우리가 관측되므로 이들 두 이성체간의 교차오염에 의한 봉우리일 가능성이 높고, 이는 현재 본 실험실에서 별도로 연구중이다.

3.3.2. α-cyclodextrin으로 화학수식된 전극의 특성

우선 화학수식을 한 전극으로 전해질만 있는 용액에 대해 측정된 시차펄스전압전류곡선에서는 아무런 봉우리도 볼 수 없었다. 기본적으로 Fig. 5 (a)와 동일한 그림을 얻었다. 즉, α-cyclodextrin으로 화학수식을 하는 경우 전기화학적으로 활성을 띠는 다른 불순물의 유입이 없음을 알 수 있다. 특히 이 전극의 경우 -0.4V 부근의 불순물에 의한 봉우리도 무시할 정도로 사라졌음을 알 수 있다. 같은 전극을 사용하여 측정된 *p*-니트로페놀용액의 시차펄스전압전류곡선을 (b)에 나타내었다. 1mM의 *p*-니트로페놀이 첨가되었음에도 전해질 용액만을 측정하였을 때와 마찬가지로 아무런 봉우리를 관찰할 수 없었다. 특이한 점은 -0.68V 부근의 *p*-니트로페놀의 환원에 의한 봉우리와 더불어 -0.8V 부근의 아주 미약하게 관측되었던 봉우리도 사라졌음을 알 수 있다. 여하튼 α-cyclodextrin의 포함복합체형성 효과로 인해 전극 표면에서 환원이 가능한 유리상태의 *p*-니트로페놀은 전혀 존재하지 않음을 알 수 있다. 이는 순환전압전류법에서 측정된 Fig. 3 (b)에서 충분히 예견된 것이기는 하나 앞서서의 논의와 마찬가지로 그 효과에 있어 α-cyclodextrin의 효과를 전기화학적으로

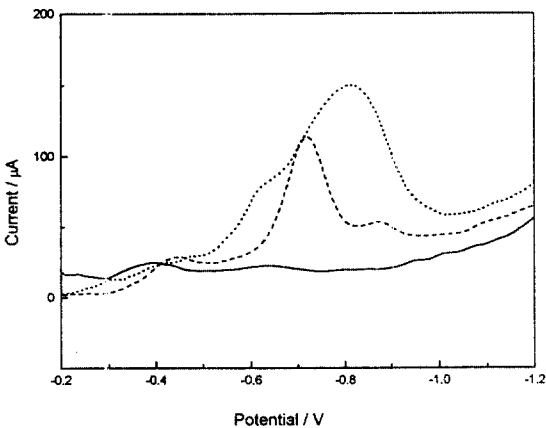


Fig. 5. Differential pulse voltammogram at an unmodified carbon paste electrode

- (a) - phosphate buffer(pH 7.00) only
- (b) --- with $1.0 \times 10^{-3} M$ *p*-nitrophenol.
- (c) ... with $1.0 \times 10^{-3} M$ *o*-nitrophenol.

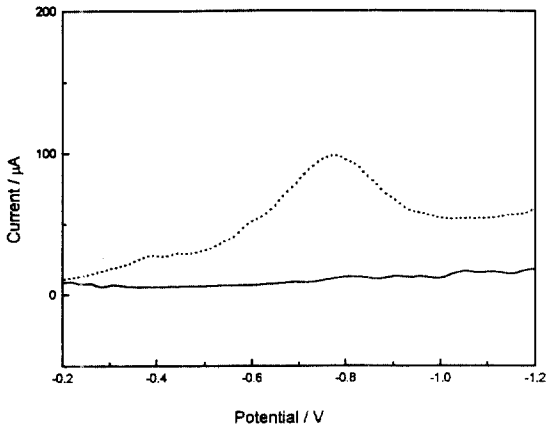


Fig. 6. Differential pulse voltammogram at the α -cyclodextrin modified carbon paste electrode
(a) — with 1.0×10^{-4} M *p*-nitrophenol.
(b) --- with 1.0×10^{-4} M *o*-nitrophenol.

응용한 어느 결과보다도 그 효과가 뚜렷한 것이다.

이 효과가 전극 표면 전체의 비활성화 등에 의한 효과가 이념을 보이기 위해 같이 전극을 사용하여(여기서 같은 전극을 사용한다 함은 같은 주사기의 혼합된 carbon paste를 사용한다는 뜻으로, 측정을 한 번 한 후 주사기의 피스톤을 밀어 새로운 면을 노출시킨 것을 의미함) *o*-니트로페놀용액에 대해 시차펄스전압전류곡선을 얻어 Fig. 6 (b)에 나타내었다. Fig. 5 (c)의 변형되지 않은 carbon paste 전극을 사용했을 때와 비교하여 전류값이 감소되었음을 알 수 있으나 그 봉우리의 위치이동은 무시할 정도이고 또한 -0.65 V 부근에 있던 prewave 형태의 봉우리도 사라졌음을 알 수 있다. 즉 이 전극은 *o*-니트로페놀의 환원을 약간 방해하는 하나 *p*-니트로페놀의 경우와 같이 전부 방해하지는 않음을 알 수 있다.

4. 결론

본 연구에서는 carbon paste 전극에 대해 화학수식을 시도하여 α -cyclodextrin의 포함복합체 형성효과를 지닌 기능성 전극을 제조하였다. 이 효과를 검증하기 위하여 α -니트로페놀과 *o*-니트로페놀을 이용하였다.

변형되지 않은 carbon paste 전극을 사용하여 나타난 순환 전압전류법에서는 *p*-니트로페놀(-0.76 V), *o*-니트로페놀(-0.84 V), 하이드로퀴논(0.045 V, -0.11 V)

모두가 감응을 나타냈다.

계산한 결과로서 α -cyclodextrin의 내경은 5.7 Å, *p*-니트로페놀의 수소 끝까지의 거리는 4.9 Å, *o*-니트로페놀의 수소와 히드록시기까지의 거리가 5.9 Å으로, *p*-니트로페놀은 α -cyclodextrin으로 화학수식된 전극에서는 전극 표면의 α -cyclodextrin에 내부 복합체 형성을 예상하였다. 실험의 결과 α -cyclodextrin으로 화학수식된 전극에서는 *p*-니트로페놀의 환원 봉우리 전류가 급격히 감소하였고, *o*-니트로페놀의 환원 봉우리 전류값의 변화는 *p*-니트로페놀의 경우보다 훨씬 적었다. 이러한 이유로 α -cyclodextrin으로 화학수식된 carbon paste 전극을 사용해서 *o*-니트로페놀, *p*-니트로페놀 이성질체에서의 *o*-니트로페놀의 개별정량이 가능함을 알 수 있었다.

결론적으로 본 연구에서는 쉽게 제조할 수 있는 carbon paste 전극을 변형하여 α -cyclodextrin으로 화학수식된 전극을 제조하였고 그 특성을 조사하였다. 본 전극은 그 제작이 매우 쉽고 재현성이 있으며, *p*-니트로페놀과 *o*-니트로페놀을 사용하여 시험한 결과 그 선택성이 매우 좋았다.

감사의 글

본 연구는 1993년 한국과학재단(KOSEF 931-0300-026-1)의 연구비 지원에 의한 결과이며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. R. W. Murry *Chemically modified electrodes*, in *Electroanalytical Chemistry*. A. J. Bard, Ed., Vol.13, Marcel Dekker, Inc : New York, 1984.
2. T. Matsue, M. Fujihara and Y. Osa, *J. Electrochem. Soc.*, **129**, 1681(1981).
3. Y. Lnoe, T. Okuda, F. H. Kuan and R. Chujo, *Carbohydr. Res.*, **129**, 21(1984).
4. Y. Kotake and E. G. Janzen, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 5138(1989).
5. T. Osa, T. Matsue and M. Fujihara, *Heterocycles.*, **6**, 1833(1977).
6. T. Matsue, T. Osa and D. H. Evans, *J. Inclusion Phenomena*, **2**, 547(1984).
7. Y. Matsui, H. Sawada, K. Mochida and Y. Date,

- Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **48**, 3446(1975).
8. Z. Borkowska, *J. Electroanal. Chem.*, **246**, 423 (1988).
 9. R. Jaworski, M. Goledzinowski and Z. Galus, *J. Electroanal. Chem.*, **252**, 425(1988).
 10. R. Palepu, J. E. Richardson and V. C. Reinsborough, *Langmuir*, **5**, 218(1989).
 11. T. Matsue, M. Fujihara and Y. Osa, *Anal. Chem.*, **53**, 723(1981).
 12. C. Michal Elliott and Royce W. Murray, *Anal. Chem.*, **48**, 1247(1978).
 13. R. P. Baldwin, J. K. Christensen and L. Kryger, *Anal. Chem.*, **58**, 1790(1986).
 14. S. V. Prabhu, R. P. Baldwin and L. Kryger, *Anal. Chem.*, **59**, 1074(1987).
 15. D. M. T. O' Riordan G. G. Wallace, *Anal. Chem.*, **58**, 128(1986).
 16. J. Wang, B. Greene and C. Morgan, *Anal. Chim. Acta.*, **158**, 15(1987).
 17. G. T. Cheek and R. P. Nelson, *Anal. Lett.*, **11**, 393(1978).
 18. J. S. Yeom, M. S. Won, S. N. Chio and Y. B. Shim, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **11**, 200(1990).
 19. E. D. Jeong, M. S. Won and Y. B. Shim, *J. Korean Chem. Soc.*, **35**, 545(1991).
 20. Z. Gao, G. Wang, P. Li, and Z. Zhao, *Anal. Chem.*, **63**, 953(1991).
 21. T. Matsue, U. Akiba and T. Osa, *Anal. Chem.*, **58**, 2096(1986).
 22. Bergeron, R., Rowan, *Bioorg. Chem.*, **5**, 425(1976)
 23. Bergeron, R., Channing, M. A, *Bioorg. Chem.*, **5**, 437(1976).
 24. Bergeron, R., Channing, M. A., Gibeily, G. J., Pillor, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 5146(1977).