

망간포르피린을 함유한 고분자형 이온선택성 막전극의 감응 메카니즘

홍영기 · 강유라 · 신대호* · 신두순** · 차근식 · 남학현[†]

광운대학교 화학과, 기초과학연구소

*기초과학지원연구소

**고려대학교 화학과

(1996. 7. 1. 접수)

Response Mechanism of 5, 10, 15, 20-tetraphenyl(porphyrinato)manganese(III) chloride-Based Ion-Selective Membranes

Young Ki Hong, You Ra Kang, Dae Ho Shin*, Doo Soon Shin**, Geun Sig Cha, Hakhyun Nam[†]

Research Institute of Basic Science and Department of Chemistry, Kwangwoon University, Seoul 139-701

*Korea Basic Science Center, Seoul 136-701

**Department of Chemistry, Korea University, Seoul 136-701

(Received July. 1, 1996)

요약 : 5, 10, 15, 20-tetraphenyl(porphyrinato)manganese(III) chloride(Mn(TPP)Cl)를 감응성 물질로 사용하는 염화이온 선택성 전극의 감응 메카니즘을 동일한 막 조성을 갖는 optode의 가시광선 스펙트럼 변화를 관찰하여 연구하였다. 고분자막 내에서 망간포르피린의 리간드인 염화이온은 물분자와 치환되며, 시료 용액의 할로젠족 음이온들은 고분자막으로 들어와 망간포르피린에 치환된 물분자 리간드를 다시 치환함으로써, 그리고 살리실산과 같은 지용성 음이온들은 포르피린 주변의 염화이온들과 이온 교환을 함으로써 감응전위를 발생하는 것으로 보인다. 또한 각 음이온들에 대한 선택성을 결정하는 중요한 요소는 망간포르피린-음이온 리간드의 결합상수와 음이온의 수화엔탈피의 균형에 의하여 결정되는 것임을 확인할 수 있었다.

Abstract : Response mechanism for the chloride-selective membrane doped with 5, 10, 15, 20-tetraphenyl(porphyrinato)manganese(III) chloride(Mn(TPP)Cl) in PVC/DOS matrix is proposed by examining the visible spectra of the corresponding optode membrane. The visible spectra of Mn(TPP)Cl-doped membrane placed in aqueous solution show that the chloride ligand is easily replaced with water molecule. When other halogen ions, such as F⁻, Br⁻ and I⁻, are added to the sample solution, they replace the water ligand, exhibiting distinctive change in the Soret band of Mn(TPP). On the other hand, bulky anions, such as SCN⁻ and salicylate, do not form a bond with the central metal. These results suggests that the potentiometric response of Mn(TPP)-based membrane results either from the ligand exchange(water with halides) at the central metal or from the counter ion exchange(chlorides with bulky lipophilic anions) around the positively charged porphyrin molecule in membrane phase. It was also noted that both hydration enthalpies of anions and their binding constants to Mn(TPP) play critical role in determining the potentiometric selectivity pattern of the membrane.

Key words : Ion-selective electrode, porphyrin, chloride, optode

1. 서론

여러 가지 생체, 환경, 그리고 공산품 시료들 내에 포함되어 있는 다양한 종류의 전해질들에 대한 정확한 측정치는 임상 진단 및 환경오염 측정, 그리고 공업 생산품의 품질을 관리하는 데 대단히 중요한 지표 자료가 될 수 있다. 이러한 전해질들을 경제적으로 손쉽게 측정하는 방법으로 널리 연구하고 있는 방법 중의 하나는 중성 또는 전하를 띤 음이온감응성 물질(중성 또는 전하성 운반체)을 고분자 지지체에 고정시킨 막을 감지막으로 사용하는 여러 가지 형태의 이온선택성 전극이다.^{1,2} 현재 널리 사용하는 양이온 선택성 중성 운반체는 에테르 고리형 또는 사슬 화합물들이 널리 쓰이고 있다.³ 음이온에 대해서는 막의 내부에서 양이온 자리를 제공하여 음이온을 끌어올 수 있는 물질이나 또는 음이온을 리간드로 직접 화학적 결합을 할 수 있는 금속 함유 화합물 등이 많이 쓰이고 있다.⁴

이온선택성 막전극과 함께 화학적 광센서가 최근 들어 활발히 연구되고 있는 분야로 떠오르고 있다.⁵ 이러한 화학적 광센서(chemical optical sensor 또는 optode; 이하 광센서로 칭함)는 분자인지(molecular recognition)가 가능한 물질들 중 분석시료와 결합하면 그 광학적 성질들, 즉 흡광도, 형광 또는 반사광 등의 파장과 세기가 변화하는 물질을 광섬유의 말단이나 감지기의 표면 등에 입혀서 분석에 사용하는 방법이다. 이러한 광센서들이 갖는 장점으로는 전위차 측정 시 필요한 기준전극과 같은 번거로운 별도의 장치가 필요하지 않고, 검출방법이 분광학적이기 때문에 주변의 전자기파에 의한 잡음의 영향을 최소화할 수 있으며, 광섬유를 이용할 경우 원격검출과 현장 측정이 가능하다는 점 등을 들 수 있다.⁶

이온선택성 막전극과 광센서는 모두가 이온감응성 물질을 고분자와 가소제 용매 속에 녹여 성형하고, 그 조성비 또한 유사하기 때문에 각각의 방법 자체가 독립적으로 우수한 센서를 만드는 데 응용될 수 있을 뿐만 아니라 막의 감응 메카니즘을 이해하는 데 상호보완적인 정보를 제공한다. 더우기 이온선택성 막전극은 감응의 결과가 전위차라는 1차원적인 신호로 나타나는 데 반해 광센서는 스펙트럼의 강도와 파장이라는 2차원적 신호로 나타나기 때문에 감응성 물질과 결합한 화학종의 식별이 가능하며, 고분자막이 감응에 미치는

영향과 감응성 물질과 이온간의 감응 메카니즘을 연구하는 데 유용하게 쓰일 수 있다. 더우기 이온 감응성 물질이 금속 포르피린처럼 리간드 결합에 의하여 특성 스펙트럼이 현격하게 변하는 경우는 감응 메카니즘을 밝히기가 더욱 용이하다. 금속 포르피린 중 Mn(TPP)Cl, In(OEP)Cl과 같은 물질은 염화이온, Mn(TPPP)Cl은 티오시안이온, 그리고 Sn(TPP)Cl₂는 살리실산 이온에 대하여 선택성향이 뚜렷하다는 사실이 밝혀지면서 금속 포르피린 유도체들을 음이온 선택성 감응물질로 채택하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다.⁷⁻¹⁵

Meyerhoff 그룹은 많은 종류의 금속 포르피린을 연구하였고, 일부 실용적으로 쓰일 수 있는 음이온선택성 센서를 개발하는 성과를 얻었다.¹ 반면 그들이 발간한 논문에는 여러 가지 금속 포르피린의 가능성 있는 메카니즘을 제시하고는 있지만 이온선택성 막내에서 음이온이 금속 포르피린과 결합하는 감응 메카니즘은 아직까지도 정확히 알려져 있지 않다. 현재까지 통용되는 두 가지 가설로는 금속 포르피린에 원래 결합되어 있던 리간드가 분석시료에 있는 음이온으로 치환된다고 보는 견해와, 원래의 리간드는 그대로 남아 있고, 6배위체의 음전하를 띤 포르피린이 된다고 보는 견해가 있다.^{4,7-15} 이와는 별개로 금속 포르피린을 광센서의 이온감응성 물질로 사용한 연구의 시도로 Simon 그룹은 Mn(TPP)Cl 및 몇 가지 포르피린 계통의 물질들을 중성의 음이온 결합물질로 보고, 결합 후에는 전체적인 전하가 음으로 하전될 것으로 예측하고 함께 도핑된 chromoionophore만의 변화를 관측하려 하였다. 그러나 이러한 예측에 대하여 Mn(TPP)Cl와 chromoionophore의 흡광도가 비슷한 영역에서 겹치고, chromoionophore의 흡광 변화가 뚜렷하지 않아서 확실한 증거를 제시하기 힘들었다.¹⁷ 이 연구는 Meyerhoff 연구진이 다시 반복한 결과 포르피린 자체의 solet band를 관측하는 것이 훨씬 더 합당할 것으로 제안하였다.¹⁸

따라서 본 연구에서는 Mn(TPP)Cl을 이온감응성 물질로 하는 이온선택성 막전극과 광센서를 제작하여 Mn(TPP)Cl을 이온감응성 물질로 하는 이온선택성 막전극의 음이온에 대한 감응 메카니즘을 분광학적으로 밝히고, 그 감응 메카니즘이 실제로 특정 음이온에 대하여 어떻게 적용되는지 밝히고자 한다. 이를 위해 본 연구에서는 막내에서 Mn(TPP)Cl의 염화이온이

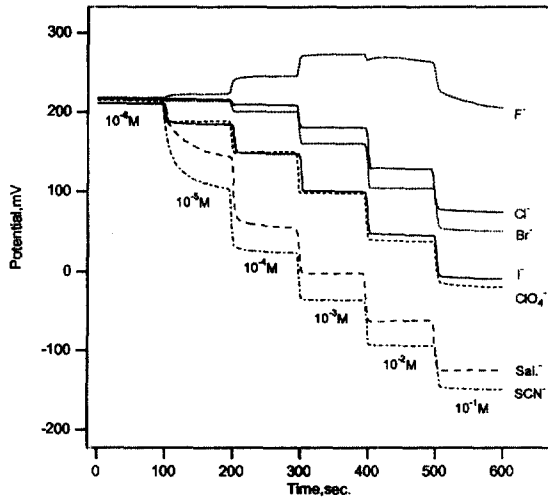


Fig. 1. Dynamic responses of Mn(TPP)Cl-based PVC membrane electrode toward several anions.

물로 치환되는지의 여부와 할로젠 이온을 중심으로 하여 음이온들이 Mn(TPP)Cl과 치환반응을 일으키는지의 여부를 광센서를 이용하여 측정하였고, Mn(TPP)Cl과 음이온들간의 결합상수를 적외선/가시광선 분광법을 이용하여 유기용매상에서 측정하였다. 또한 리간드 물질들의 수용액에 대한 수화엔탈피가 감응에 상당한 영향을 미친다는 것을 알 수 있었기 때문에 다양한 음이온들의 수용액과 접촉한 센서막과의 화학적 친화도를 음이온들의 결합상수와 비교, 분석하였다(Fig. 1 참조).

2. 실험

2.1. 시약

이온선택성 막전극과 광센서에 공통적으로 사용하는 이온감응성 물질인 5, 10, 15, 20-tetraphenyl(porphyrinato)manganese(III) chloride(Mn(TPP)Cl)는 Aldrich사의 제품을 사용하였고, 지지체로 사용한 poly(vinyl chloride)(PVC)와 가소제인 bis(2-ethylhexyl)sebacate(DOS)는 Fluka사의 제품을 사용하였다. 그리고 결합상수를 측정하기 위하여 사용한 tetraphenylammonium(TBA⁺) 염류는 Fluka사에서 제조한 제품을 사용하였고, tetrabutylammonium salicylate(TAB⁺Sal⁻)의 경우에는 sodium salicylate와 tetrabutylammonium chloride(TAB⁺Sal⁻)를 수

용액-유기상의 2상계에 녹여 넣은 후 추출하는 방법으로 제조하였다. 완충용액은 pH 4.2인 phosphate buffer(0.05M NaH₂PO₄)를 사용하였다. 그밖에 실험에 사용된 모든 시약들은 분석시약등급(analytical reagent grade)의 약품을 사용하였고, 표준용액이나 완충용액의 제조에는 탈이온수(저항 18M Ω ·cm)를 사용하였다.

2.2. 광센서 및 이온선택성 막전극의 제조

광센서막 및 이온선택성 막의 조성은 지지체로 PVC 33 중량%, 가소제로 DOS 66 중량%, 그리고 이온감응성 물질인 Mn(TPP)Cl 1 중량%를 혼합하여 제조하였다. 광센서의 경우에는 위 조성의 혼합물을 THF(tetrahydrofuran) 0.5ml에 용해시킨 후 silk screen 방법에 의해 적외선/가시광선이 지나갈 정도의 크기로 유리판(5cm×1cm) 위에 성형시켰고, 이온선택성 막전극의 경우에는 위 조성의 혼합물을 THF 1ml에 용해시킨 후 평평한 유리판 위에 놓여 있는 직경 22mm, 높이 10mm의 유리관에 부어 성형하였다. 위와같이 성형된 막들은 대기 중에서 약 12시간 동안 건조시켰다. 작동전극은 Phillips 전극체(IS-561 ; Glasblaserei Moller, Zurich) 위에 완전히 건조된 막으로부터 잘라낸 직경 5.5mm의 원형막을 장착하여 제작하고, 작동 전극내에 채우는 내부 기준 용액은 NaH₂PO₄ 0.1M, Na₂HPO₄ 0.1M, 그리고 NaCl 0.01M을 탈이온수에 용해시켜 사용하였다.

2.3. 이온선택성 막전극의 전위차 측정

전위차 측정에 사용된 전지 구성은 다음과 같다. Ag/AgCl(s), 4M KCl sat'd AgNO₃/Phosphate buffer//sample solution//ISE membrane/NaH₂PO₄ 0.1M, Na₂HPO₄ 0.1M, NaCl 0.01M/AgCl(s)/Ag. 이때의 작동전극과 외부기준전극 사이의 전위차 측정은 자체 제작한 16 채널 A/D 변환기를 통해 IBM AT형 컴퓨터로 저장하여 처리하였다.

2.4. 광센서막의 흡광도 측정

광센서의 이온 농도별 적외선/가시광선 흡광도 측정은 먼저 완충용액의 흡광도를 측정하고, 각 이온 농도별 흡광도 측정은 낮은 농도에서 높은 농도의 순서로 전에 발표한 논문에 기술된 형태의 자체 제작한 흐름계 장치를 사용하여 측정하였다.¹⁹ 시료의 흐름속도

는 분당 2ml로 하고, 시료를 3분 동안 흘려 주어 막이 평형상태에 도달하도록 하였다.

2.5. 결합상수 결정을 위한 분광학적 측정

결합상수 결정을 위한 자외선/가시광선 흡광도 측정은 아세톤에 용해시킨 10개 농도의 TBA 염(10^{-2} M~ 10^{-6} M)과 아세톤에 용해시킨 0.1ml의 2.8×10^{-4} M Mn(TPP)Cl을 혼합시킨 후 아세톤으로 전체 부피가 3ml가 되도록 시료를 만들고, 이 때의 TBA 염과 Mn(TPP)Cl의 몰비는 0.13~40.78이 되도록 하였다. 시료를 실온에서 2~3일 동안 잘 흔들려 주어 평형을 이루도록 한 후에 파장영역을 700nm~400nm로 하여 자외선/가시광선 흡수 스펙트럼을 측정하였고, 각각의 음이온에 대한 결합상수는 470nm에서의 시료들의 흡광도를 이용하여 결정하였다. 각각의 시료에서 결합하지 않은 음이온의 농도(anion_r)는 다음과 같은 식을 이용하여 계산하였다.

$$\text{anion}_r = \text{anion}_i - (F_c)(C_c) \tag{1}$$

여기서 F_c 는 음이온과 결합한 Mn(TPP)Cl의 비율이며, C_c 는 시료 내에 포함되어 있는 망간포르피린의 총 농도이다.⁴ 그리고 anion_i 는 시료에 포함되어 있는 초기의 TBA-음이온의 농도이다. 음이온과 결합한 망간포르피린의 비율인 F_c 는 다음과 같은 식을 이용하여 구하였다.

$$F_c = (A_{\text{obs}} - A_u) / (A_c - A_u) \tag{2}$$

여기서 A_{obs} 는 평형상태에서 측정된 시료용액의 흡광도($\lambda=470\text{nm}$)이며, A_u 는 TBA-음이온이 없는 상태에서 같은 파장에서 측정된 망간포르피린 용액의 흡광도이다. 그리고 A_c 는 Mn(TPP)-음이온으로 완전히 전환된 시료용액의 흡광도이다. 평형상태에서 시료용액 내의 망간포르피린과 결합한 음이온의 농도(anion_b)는 다음 식을 이용하여 구하였다.

$$\text{anion}_b = \text{anion}_i - \text{anion}_r$$

3. 결과 및 고찰

Mn(TPP)Cl을 이온감응성 물질로 하는 이온선택성

막전극의 염화이온에 대한 살리실산이온 및 티오시안이온과 같은 친유성 이온에 대한 선택계수는 각각 1.6×10^3 와 4.0×10^3 으로 상당히 큰 선택성을 보이고 있다. 막전극의 전하운송 이론에 의하면 선택계수 K_{ij}^{pot} 는 근사적으로 기준 음이온 i 와 방해 음이온 j 가 막의 운반체(L)에 결합하는 평형상수(β_{iL} 과 β_{jL})의 비로 나타난다. 따라서 금속 포르피린이 이러한 친유성 이온들에 대하여 높은 선택성을 나타내는 이유는 금속 포르피린이 막내에서 친유성 이온들에 대한 극성 운반체로 작용하기 때문이라고 생각하고 있다.⁸ 이와 같은 가정에 바탕을 두고 금속 포르피린 운반체의 감응 메카니즘에 대하여 시료 중 친유성 음이온이 중심 금속의 Cl을 치환하는 것으로 보는 견해, 중심 금속에 대한 6번째 배위체로 결합한다고 보는 견해 및 물분자가 관여하는 치환반응으로 보는 견해 등이 제안된 바 있다.⁸ 그러나 이러한 제안들에 대한 뚜렷한 증거들은 아직 제시되어 있지 않다.

Mn(TPP)Cl을 이온감응성 물질로 하는 이온선택성 막전극의 할로젠이온들에 대한 감응 성향은 Fig. 1에 나타난 바와 같이 I^- , Br^- , Cl^- 이온에 대하여는 전형적인 음이온형 네른스트 감응이다. 감응 선택성의 순서는 $I^- > Br^- > Cl^-$ 이온의 순으로 Hofmeister 계열에서 예측할 수 있는 순서이나, 다른 이온들에 대한 염화이온의 선택성은 4차 암모늄염을 이온감응성 물질로 하는 막전극에서 보다 현저히 증가한 것이다. 반면 F^- 에 대하여는 낮은 농도일 때 양이온 감응의 방향으로 비정상적인 감응을 보이다가 농도가 높아지면서 다시 음이온형 감응을 한다. 이는 이온선택성 막이 F^- 이온이 아닌 양이온에 감응한 결과로 해석할 수 있으며, 높은 농도에서 다시 정상적인 감응을 하는 것은 막 내에 양이온이 포화되면서 다시 음이온을 끌어들이는 능력이 생긴 것으로 볼 수 있다. 그러나 이온선택성 막전극의 실험자료만으로는 망간포르피린에 F^- 이온이 결합을 전혀 하지 못하거나 또는 결합력이 약하기 때문에 이와 같은 현상이 나타나는지, 또는 다른 원인이 있는지의 여부는 알 수 없다. 그리고 살리실산이온과 티오시안이온의 경우에는 $10^{-5}\text{M} \sim 10^{-1}\text{M}$ 사이에서 감응 기울기(slope)가 정상적인 네른스트 기울기인 59mV보다 더 큰 기울기를 보이는데, 이는 이온선택성 막전극에서 중심 Mn(III) 금속이 살리실산이온 또는 티오시안이온과 리간드를 형성하는 것 외에 다른 추가 요인이 작용하는 것으로 추측할 수 있다. 이 또한 이온선

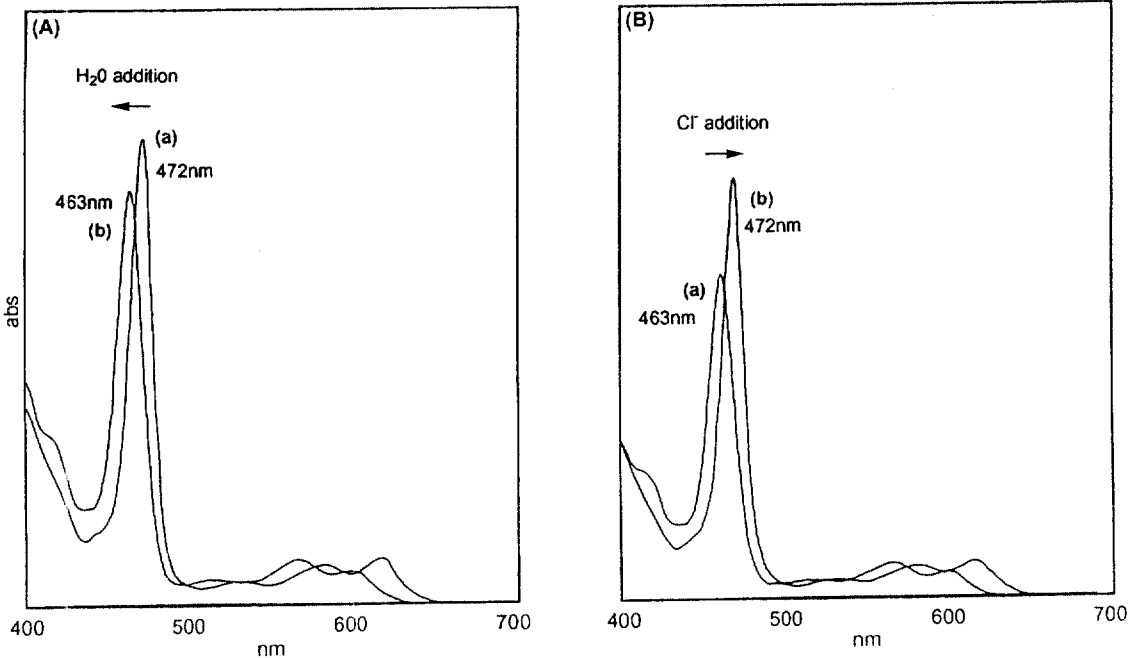


Fig. 2. Spectroscopic studies on the response to water of Mn(TPP)Cl in acetone : (A) absorbance spectra of Mn(TPP)Cl in acetone (a) before and (b) after adding water : (B) absorbance spectra of Mn(TPP)H₂O⁺ in acetone (a) before and (b) after adding TBA-Cl.

택성 막전극의 이온감응 자료만으로는 그 이유를 정확히 알 수 없었다.

470nm 부근에 있는 망간포르피린의 solet band는 금속에 치환된 리간드의 종류에 따라 그 위치가 민감하게 변한다. 따라서 이온선택성 막전극의 고분자막과 동일한 조성의 광센서를 이용하여 얻은 정보를 고분자막 내에서 망간포르피린과 음이온간의 결합 여부 및 서로 다른 음이온간에 나타나는 감응의 차이에 대한 직접적인 정보를 제공할 수 있을 것으로 기대된다. 먼저 이온선택성 막전극과 동일한 조성의 광센서의 염화이온에 대한 감응을 분석해 보면 완충용액 내에서 467nm에서 나타난 광센서의 최초 흡광 스펙트럼의 위치가 염화이온의 농도가 증가함에 따라 서서히 475nm로 흡광 스펙트럼의 위치가 변화한다. 이 경우 망간포르피린의 리간드와 교환되는 리간드는 염화이온이기 때문에 흡광 스펙트럼의 위치 변화는 중심 Mn(III) 금속에 있는 리간드가 염화이온이 아님을 의미한다. 이온 선택성 막전극과 광센서 모두 적절한 감응이 나타나도록 하려면 측정 직전 일정 시간 수용액에 담가 놓았다가 사용하는데, 이 동안 막으로 확산되어 침투한

H₂O가 Mn(III) 금속과 리간드를 형성하게 된다고 가정할 수 있으며, 염화이온은 이 물분자 리간드를 치환하는 것으로 볼 수 있다. 이러한 가정의 타당성을 확인하기 위하여 유기용매 내에서 Mn(TPP)Cl과 H₂O간의 감응성향을 알아보았다.

Mn(TPP)Cl을 유기용매인 아세톤에 용해시킨 후 흡수 스펙트럼을 측정하였을 때 472nm에서 최고 흡수 스펙트럼이 나타났고, 다시 이 용액에 소량의 물을 첨가하면 Fig. 2에 보인 바와 같이 463nm로 최고 흡수 스펙트럼의 위치가 변화함을 볼 수 있었다. 그리고 다시 그 용액에 염화이온을 첨가하면 최고 흡수 스펙트럼의 위치가 원래 위치인 472nm로 되돌아오는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과들은 원래 망간포르피린의 금속에 리간드를 형성하고 있던 염화이온이 H₂O로 치환되었다가 염화이온의 농도가 증가하면서 원래의 위치로 평형이 되돌아가는 것임을 의미한다.

광센서에 감응한 할로젠이온들의 흡광 스펙트럼은 Fig. 3에서와 같이 나타났다. 할로젠이온 모두가 뚜렷한 흡광 스펙트럼의 변화를 나타내고 있다. 즉 모든 스펙트럼이 동일하게 최초 467nm에서 시작하여 각각의

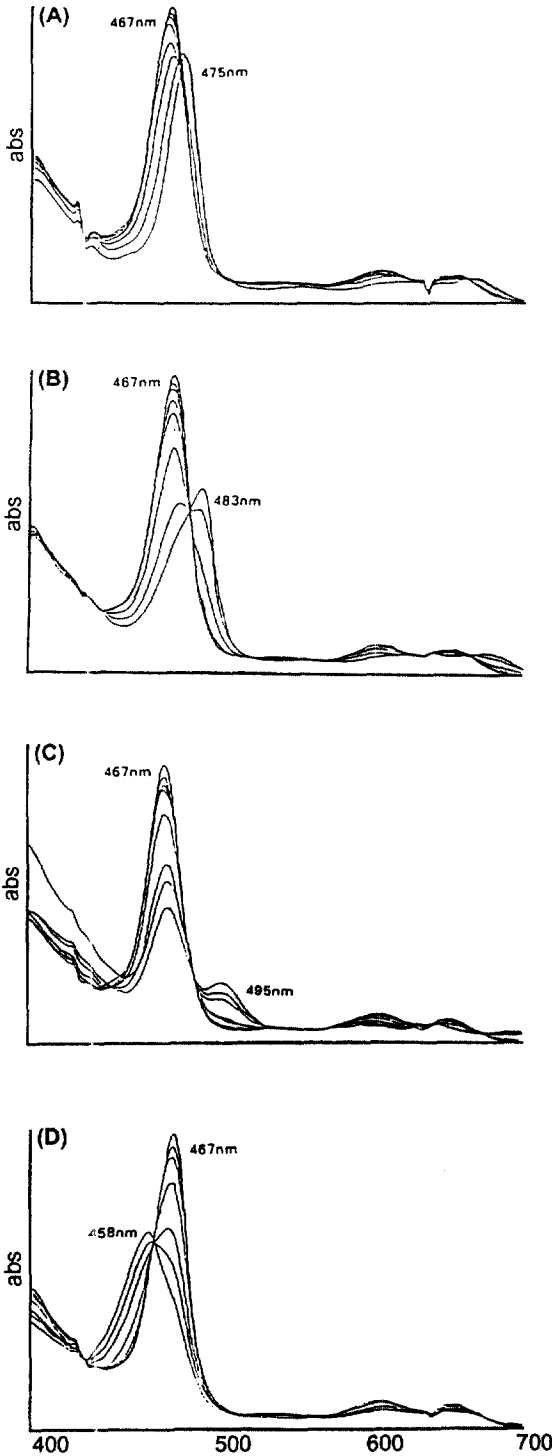


Fig. 3. Characteristic response spectra of Mn(TPP) Cl based optode toward halide anions : (A) Cl⁻ ; (B) Br⁻ ; (C) I⁻ ; (D) F⁻

음이온의 농도가 증가함에 따라 467nm의 스펙트럼이 점차적으로 줄어들면서 각 이온이 나타내는 고유 파장의 스펙트럼이 성장함을 볼 수 있다. 이 때 흡수 스펙트럼들의 위치는 전형적인 분광학적 계열(spectrochemical series)을 따른다. 이와 같이 이온의 종류에 따라 뚜렷이 구분되는 스펙트럼의 변화는 이온선택성 막전극의 메카니즘을 정확히 규명하는 데 큰 도움을 줄 뿐만 아니라, 자체의 특성적인 피크를 이용하면 종래의 이온선택성 막전극보다 선택성이 뛰어난 센서를 구성할 수 있는 가능성을 시사하는 것이다.

예를 들어, 플루오르화이온의 경우 이온선택성 막전극의 감응결과만 보면 플루오르화이온이 망간포르피린과 전혀 결합하지 못하는 것처럼 보이나, 광센서에서 측정된 흡광 스펙트럼에서는 낮은 농도에서도 망간포르피린과 잘 결합함을 명확히 볼 수 있다. 즉 이온선택성 막전극에서 플루오르화이온에 대한 감응결과-양이온 감응 성향을 보인 것-은 망간 포르피린과 플루오르화이온간의 결합력이 약하여 나타난 결과가 아님을 의미한다. 이는 수용액상에 존재하는 양이온과 유기상인 고분자막과의 친화도가 플루오르화이온과의 친화도나 망간포르피린과의 결합력보다 크기 때문에 막에서의 전하 균형이 양이온 감응의 방향으로 나타난 것으로 볼 수 있다. 살리실산이온과 티오시안이온의 경우에는 이온선택성 막전극에서 나타난 높은 선택성과는 상반되게 광센서에서는 그다지 커다란 흡광 스펙트럼의 변화를 보이지 않았다(Fig. 4(B)). 반면, 아세톤을 용매로 하는 망간포르피린 용액에 TBA-살리실레이트를 첨가하였을 경우(Fig. 4(A))에는 스펙트럼의 위치가 473nm에서 463nm로 현격한 변화를 보였다. 이 결과는 고분자막내에서 살리실산이온과 티오시안이온은 망간포르피린과 직접적으로 리간드를 형성하지 않고 단지 망간포르피린의 주위에서 전하균형을 맞추며 머물고 있음을 의미한다.

망간포르피린과 각각의 음이온간의 결합능력을 나타내는 결합상수는 470nm 부근에서 나타나는 soret-band 스펙트럼을 이용해서 결정할 수 있었다. 실험에서 얻은 흡광도를 Fig. 5에서와 같은 Scatchard 도식을 이용하여 나타낸 후, 최소자승법을 이용하여 망간포르피린과 음이온간의 결합상수를 구하였다. 이러한 망간포르피린의 음이온에 대한 결합상수는 음이온의 수화엔탈피와 함께 실험적으로 관측된 이온선택성 전극의 선택 성향을 설명하는 데 유용하게 쓰일 수 있다

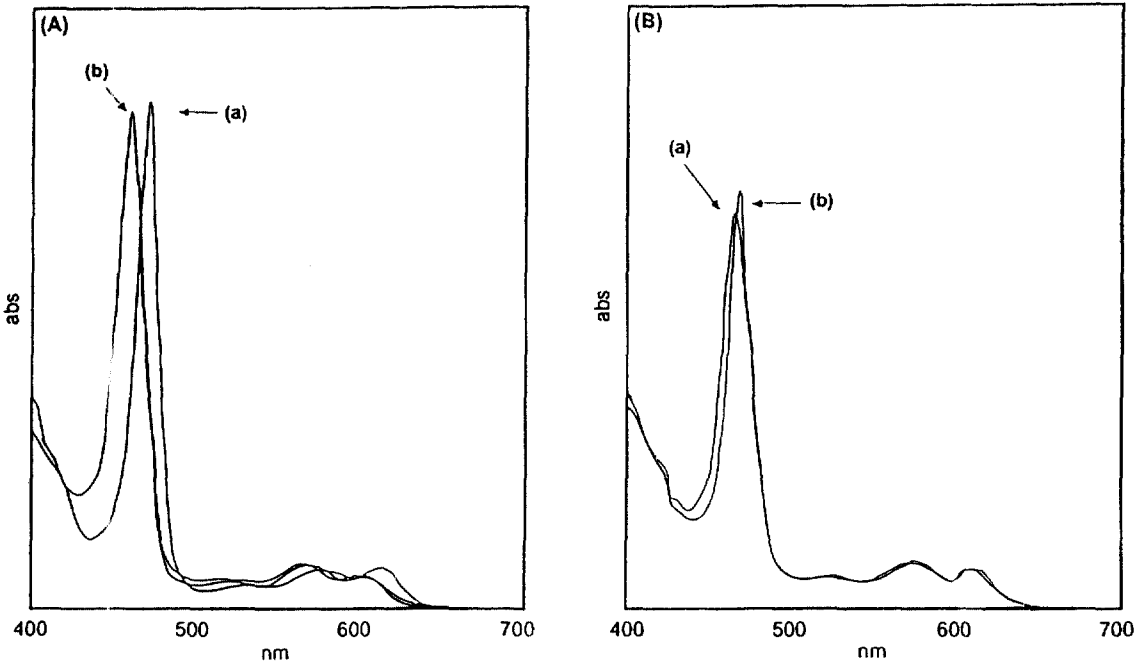


Fig. 4. Comparison of spectroscopic response properties of Mn(TPP)Cl toward salicylate in organic solvent and in optode membrane : (A) absorbance spectra of Mn(TPP)Cl in acetone (a) before and (b) after the reaction with TBA-salicylate ; (B) absorbance spectra of Mn(TPP)Cl-doped optode immersed in water (a) before and (b) after the reaction with 0.1M Na-salicylate.

(Table 1 참조). 즉, 할로젠 이온들 중에서는 결합상수가 가장 크고, 수화엔탈피가 가장 작은 요드화이온이 이온선택성 막전극에서 가장 큰 선택성을 나타내고,

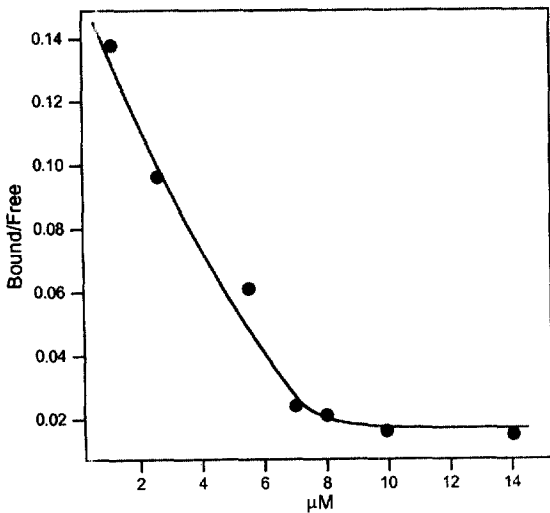


Fig. 5. Scatchard plot for the interaction of salicylate with $2.37 \times 10^{-6} \text{ M}$ Mn(TPP)Cl in acetone.

결합상수는 작지만 수화엔탈피가 요드화이온의 것과 비슷한 브롬화이온이 그 다음 크기의 선택성을 가지게 된다. 플루오르화이온의 경우에는 결합상수는 비교적 큰 반면 수화엔탈피가 크기 때문에 유기상인 막내로 잘 들어오지 못하고 오히려 수화엔탈피가 상대적으로 작은 짝염인 나트륨이온이 상대적으로 많이 막내로 들어와 막내의 전위차를 변화시킴으로써 막이 양이온에 대한 감응을 나타내게 되는 것이라고 생각된다. 이러한 실험자료들을 바탕으로 유추한 고분자막상에서의 망간포르피린과 음이온들간의 리간드 교환 메커니즘은 Fig. 6에서와 같이 나타낼 수 있다. 즉, 이온선택성 막을 물에 담가 놓았을 때 Mn(III)에 있는 염소이온은 물 분자와 평형을 이루며, 수용액의 음이온은 막으로 침투해 들어와 포르피린 근처에서 전하 균형을 맞추며 머물거나, 물분자보다 결합력이 강한 경우 물분자를 치환하여 결합하게 된다. 이러한 감응과정은 음이온-망간포르피린의 결합력 뿐만 아니라 가소제나 첨가제에 의하여 변화하는 고분자막 자체의 성질에 의하여 많은 영향을 받는다.

Table 1. Selectivity coefficients for membrane electrodes based on the Mn(TPP) Cl

j	Selectivity coefficient ^{a,b} log K _{cl,j} ^{pot}	Binding constant, mol ⁻¹	Hydration enthalpy, kJ/mol
Chloride	0.0		-364
Bromide	0.6	7.30×10 ²	-337
Iodide	1.4	1.08×10 ⁶	-296
Fluoride		1.68×10 ⁵	-506
Salicylate	3.2	8.40×10 ³	
Thiocyanate	3.6	8.65×10 ⁴	

^aValues obtained in universal buffer pH 5.5. ^bDetermined by the matched potential method.

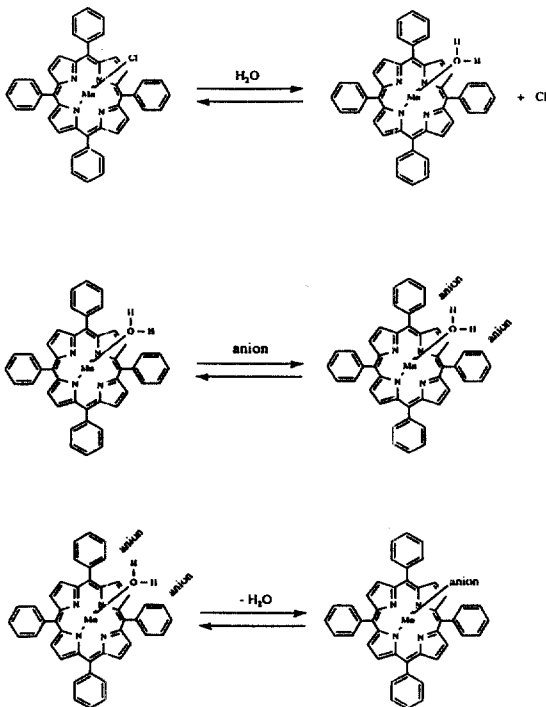


Fig. 6. Possible response mechanism for the Mn (TPP)Cl-based ISE.

4. 결론

본 연구에서는 금속포르피린을 전하의 운반체로 하는 이온선택성 막전극의 감응메커니즘을 이해하는 데 필요한 정보들을 유사한 조성의 optode막을 이용하여 얻을 수 있음을 보였다. 아울러 행해진 유기용매 내에서의 금속포르피린-음이온간의 결합에 대한 분광학적 자료는 고분자막에 고정된 금속포르피린의 화학적 행

동이 주변의 영향에 따라 어떻게 변하는지를 보여 주었다. 본 연구의 결과에 따르면 고분자막이 고정된 금속포르피린의 염화이온은 수용액에 담가 놓았을 때 쉽게 물분자와 치환되며, 이온선택성 전극의 감응은 수용액 중의 음이온이 고분자막으로 들어와 금속포르피린의 물분자 리간드를 치환하거나 또는 주변에서 전하 균형을 맞추고 있던 염화이온들과 이온 교환을 함으로써 나타나는 것으로 볼 수 있다. 특히 살리실산이온과 같은 지용성 이온은 금속포르피린의 리간드가 되기보다는 염화이온과 이온교환의 과정을 통하여 감응을 하는 것으로 판단된다. 또한 각 음이온들에 대한 선택성을 결정하는 중요한 요소는 금속포르피린-음이온 리간드의 결합상수와 음이온의 수화엔탈피의 균형에 의해 결정되는 것임을 재확인할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 과학재단의 연구비(961-0304-0292-2)와 교육부의 연구비 지원(BSRI-95-3404)에 의하여 이루어졌으며 이에 감사를 표합니다.

참고문헌

1. J. Janata, "Principles of Chemical Sensors.", Plenum press, New York, 1989.
2. M. A. Arnold, and M. E. Meyerhoff, *Anal. Chem.*, **56**(20R), (1984).
3. W. Simon, and E. Carafoli, "Methods In Enzymology Vol. LVI", Academic Press, New York, 1989.
4. M. E. Meyerhoff, *ISA proc.*, 469(1987).

5. 남학현, and 차근식, *화학세계*, **33**, 271(1993).
6. O. S. Wolfbeis, "Fiber Optic Chemical Sensors and Biosensors Vol. I & II", CRC Press, Boca Ranton, 1991.
7. D. V. Brown, N. A. Chaniotakis, I. H. Lee, S. C. Ma, S. B. Park, M. E. Meyerhoff, R. J. Nick., and J. T. Groves, *Electroanalysis*, **1**, 477(1989).
8. C. E. Kibby, S. B. Park, G. Dewyler, and M. E. Meyerhoff, *J. Electroanal. Chem.*, **335**, 135(1992).
9. S. B. Park, W. Matuszewski, M. E. Meyerhoff, Y. H. Liu, and K. M. Kadish, *Electroanalysis*, **3**, 909 (1991).
10. P. Schulthess, D. Ammann, W. Simon, C. Caderas, R. Stepanek, and B. Krautler, *Helv. Chim. Acta.*, **67**, 1026(1984).
11. P. Schulthess, D. Ammann, B. Krautler, C. Caderas, R. Stepanek, and W. Simon, *Anal. Chem.*, **57**, 1397(1985).
12. C. Palet, M. Munoz, S. Daunert, L. G. Bachas, and M. Valiente, *Anal. Chem.*, **65**, 1533(1993).
13. A. Jyo, and H. Egawa, *Anal. Sci.*, **8**, 823(1992).
14. A. Hodinar, and A. Jyo, *Anal. Chem.*, **61**, 1169 (1989).
15. A. Jyo, R. Minakami, Y. Kanda, H. Egawa, *Sensors & Actuators B*, **13-14**, 200(1993).
16. S. B. Park, Doctoral Dissertation, University of Michigan, Michigan, 1992.
17. S. S. S. Tan, Doctoral Dissertation, Swiss Federal Institute of Technology, Zurich, 1991.
18. E. Wang, and M. E. Meyerhoff, *Anal. Lett.*, **26**, 1519(1993).
19. Y. K. Hong, G. S. Cha, D. S. Shin and H. Nam, *Bull. Kor. Chem. Soc.*, **15**, 836(1994).