

도파민으로 수식된 3,4-dihydroxybenzoic acid 고분자 피막전극을 이용한 Ti(IV)이온의 정량

차 성 극

경남대학교 화학공학부

(2002년 12월 6일 접수: 2003년 2월 25일 채택)

Poly-3,4-dihydroxybenzoic Acid Film Electrodes Modified with Dopamine for Determination of Ti(IV) Ions

Seong-Keuck Cha

Department of Applied Chemistry, Kyungnam University, Masan 631-701, Korea

(Received December 6, 2002; Accepted February 25, 2003)

초 록

3,4-dihydroxybenzoic acid(3,4-DHBA)를 전기화학법으로 유리탄소 전극 위에 중합하여 GC/p-3,4-DHBA형의 전극을 제작한 후 이 전극을 도파민으로 재 수식한 전극을 제작하였다. 이 때 고분자 피막 상에 카르복시기와 도파민의 아민 기간에 짝 짓기 반응은 1-(3-dimethylaminopropyl)-3-ethyl carbodiimide hydrochloride(EDC)의 존재하에서 진행되었다. 이 반응과정에서 반응한 도파민의 양은 수정판 분석기(quartz crystal analyzer:QCA)에 의하여 결정하였으며 그 때 전극형태는 QCA(Au)/p-3,4-DHBA-dopamine이었다. 이 전극의 표면은 o-퀴논부분을 갖고 있어서 티타늄이온에 선택성이 큰 특성을 갖고 있다. 이 전극의 산화-환원과정은 $\text{hydroquinone} = \text{quinone} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ 으로 두 개의 강한 파와 두 개의 약한 파가 CV 과정에서 관찰되었다. 이 수식전극으로 Ti(IV)이온을 $4.13 \times 10^{-5} \text{ gcm}^{-2}$ 만큼 포집할 수가 있었다. 이 수식 전극으로 $5.25 \times 10^{-4} \text{ M}$ 에서 $5.25 \times 10^{-8} \text{ M}$ 농도범위까지 정량 할 수 있는 상관계수가 0.997인 검정선을 얻었다.

Abstract: 3,4-dihydroxybenzoic acid(3,4-DHBA) was electropolymerized on glassy carbon electrode to give the GC/p-3,4-DHBA type electrode which was modified with dopamine by the help of 1-(3-dimethylaminopropyl)-3-ethyl carbodiimide hydrochloride(EDC) acting as a coupling agent. The carboxylic sites on the polymeric surface of p-3,4-DHBA and amine group at the dopamine gave a QCA(Au)/p-3,4-DHBA-dopamine type of modified electrodes. The o-quinone moieties at the electrode surface exhibited high selectivity to titanium ions in solution. The redox process of the electrode is $\text{hydroquinone} = \text{quinone} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$, which had two strong and two weak pairs of peaks at CV. The modified electrode can deposit Ti(IV) ions as much as $4.13 \times 10^{-5} \text{ gcm}^{-2}$. The calibration curve of the electrodes, log of the surface coverage-normalized redox response vs $\log[\text{Ti}]$, exhibited an excellent correlation($r \geq 0.997$) for titanium concentrations ranging from 5.25×10^{-4} to $5.25 \times 10^{-8} \text{ M}$.

Key words : 3,4-dihydroxybenzoic acid, Dopamine, Electropolymerization, EQCM, Ti(IV)

1. 서 론

전극 상에 고분자피막을 입힌 전극의 제작방법은 다양하다. 이들 중 전극표면에 직접 전기화학 방법으로 중합하여 피막을 입히는 방법은 중합 량을 정확하게 조절할 수 있으며 균일한 피막을 제작할 수가 있는 장점을 갖고 있다. 이들 중에 페놀¹⁾, 아닐린²⁾ 및 피롤³⁾과 같이 단량체 용액을 산화시키는 양극산화 과정에 의한 중합방법과 활성 올레핀과⁴⁾ 같이 음극환원과정에 의한 방법들이 있다. Redox쌍을 포함하는 고분자 물질로는 금속이온과 착체를 이룬 ferrocene이나⁵⁾ $[\text{Ru}(\text{v-bpy})_3]^{2+}$ 과⁶⁾ 같은

종이 있으며 이들은 환원과정에 의하여 중합된다. 금속이온을 포함하지 않는 redox polymer⁷⁾로는 3,4-dihydroxybenzaldehyde(3,4-DHB)⁸⁾등이 있다. 3,4-DHB는 전기화학 법으로 산화시켜 전극표면에 피막으로 입혔으며, 이 피막은 o-퀴논 말단을 갖고있으며 이 부분이 전기화학 활성자리가 된다. 또한 이 피막을 유리탄소 전극표면에 중합하였을 때 NADH의 산화반응에 촉매활성이 있어서 효소전극으로 많이 활용되고 있다⁹⁾. 이 o-퀴논은 티타늄이온과의 착물 생성에 대한 안정도 상수가 58.6로 아주 크다. 토양이나 수질 중에 공존하는 Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} 및 Zn^{2+} 이온과의 안정도 상수가 각각 5.7, 3.7, 7.2, 8.0, 8.2 및 8.9로 크게 차이가 난다¹⁰⁾.

본 연구에서는 3,4-DHBA를 단량체로 하여 전기화학법으로

[†]E-mail: chask@kyungnam.ac.kr

중합을 한 피막전극을 제작하고 이 전극의 pH에 따른 산화-환원 특성을 조사하였다. 이 물질은 중합되어 활성화 되면 그 피막이 수산, 퀴논 및 카르복시기등을 포함하는 형태로 되어 티탄이온에 선택성을 갖는 *o*-퀴논부분의 분포가 크게 감소하게 된다¹¹. 그러므로 이 전극의 피막 상의 카르복시기와 도파민의 아민기 간에 카플링 반응을 1-(3-dimethylaminopropyl)-3-ethyl carbodiimide hydrochloride (EDC)의 촉매 하에서 행하여 재수식된 전극을 제작하였다. 이 결과 전기화학적 활성 표면적의 확대와 *o*-퀴논 부분의 분포가 증가하여 티탄이온에 선택성이 큰 전극을 제작할 수 있었다. 이와 같이 이중 혹은 그 이상으로 수식된 전극의 산화-환원특성을 조사하고 산과 티탄이온의 정량을 위한 검정선을 제작하였다.

2. 실험

기기 및 시약. 전기 화학적 실험은 EG & G 273A potentiostat/galvanostat에 270/250 소프트웨어를 설치하여 행하였다. 순환전압전류법(cyclic voltammetry: CV)은 50 mVs⁻¹의 주사속도로 염화 은 기준전극(Ag/AgCl/Cl⁻)전위에 대하여 측정하였다. 전극은 0.1 mm 백금 선이나 금 선을 산소/프로판 불꽃으로 가열하여 끝 부분에 직경이 0.2~0.3 mm의 작은 구슬알갱이를 만든 후 이를 연결 유리관에 삽입한 후 다시 불꽃으로 가열하여 봉입 한다. 이를 사포와 다이아몬드 죽(Struers, Denmark; 1 μ m)으로 연마하여 표면이 거울 면과 같도록 한 후 1.0 M 황산수용액에서 전기 화학적 세척을 행하면 깨끗한 전극을 제작한다. 유리탄소(glassy carbon: GC)전극은 지름이 2 mm인 흑연막대를 100°C 정도로 가온 된 테프론 튜브에 삽입한 후 냉각하고 이를 연마하여 표면이 거울 면과 같도록 한 다음 초음파 세척을 행한다. 3,4-DHBA를 GC전극에 중합할 때 전처리 과정이 필요하다. 먼저 1 M NaOH에 1.2 V로 5분간 전기분해한 후에 0.1 M 인산염 완충용액(pH = 7.0)에서 -0.2~1.2 V의 전압범위에서 0.1 Vs⁻¹으로 5분간 CV를 행한 다음 3,4-DHBA 고분자의 중합에 사용한다⁹. 재사용 시에는 다이아몬드 죽(Struers, Denmark; 1 μ m)으로 연마한 후, 아세톤과 물로 그리고 초음파 세척을 행한 다음 동일한 전처리과정을 거친 후에 중합에 사용한다¹². 3,4-DHBA의 중합과 도파민의 카플링 반응에 대한 속도상수의 측정을 위하여 수정판 미량저울(quartz crystal microbalance: QCM: QCA 917, Seiko-EG & G)를 사용하였다. X-Y기록계는 Philips(model 8043)제품을 사용하였다.

증류수는 1차 증류한 것을 Millipore Mili Q시스템으로 정제한 고 순도 증류수를 사용하였다. 완충용액은 0.1 M 인산염 완충용액(pH = 7.07)이 사용되었다. 도파민과 3,4-DHBA는 물/에탄올로 2회 재결정한 후 사용하였다.

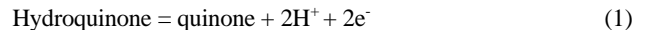
2.1. 고분자 피막전극의 제작과 측정

3,4-DHBA의 전기화학 방법에 의한 중합은 질소분위기에서 working electrode(G.C.,Au)/1.0 mM 3,4-DHBA, 0.1 M phosphate buffer(pH = 7.07)/Pt 형의 전지로 -0.2~0.3 V의 전압범위에서 5~10회 정도 순환전압전류법으로 p-3,4-DHBA를 전기화학 법으로 중합한 후 이를 에탄올과 물로 세척하였다¹². 순환횟수로 피막의 두께를 조절할 수가 있다. 이 전극의 전기화학 특성을 G.C./p-3,4-DHBA, phosphate buffer(pH = 7.07)/Pt형의 전지로 -0.2~0.3 V의 전압범위에서 0.05 Vs⁻¹의 주사속도로 10회 정도로 일정한 파형을 나타낼 때까지 연속적인 CV를 행한다. 1 mM 도파민을 3 mM의 EDC촉매하에서 이 전극과 3시간 동

안 카플링 반응시켰다. 이 수식된 전극을 에탄올에 6시간 정도 담고어서 정돈한 후 물로 세척한다. 그러면 G.C./p-3,4-DHBA/dopamine형의 전극이 된다. 이 전극을 0.1 M 인산염 완충용액(pH = 7.07)에서 전기화학 특성을 CV, EIS 및 EQCM법으로 연구하였다.

3. 결과 및 고찰

3,4-DHBA의 중합과 redox특성, 유리탄소 전극 표면에 중합된 p-3,4-DHBA피막전극, 즉 G.C./p-3,4-DHBA형의 고분자 피막전극의 전기화학 방법에 의한 중합을 0.1 M 인산염 완충용액(pH = 7.07)에서 행한 CV결과가 Fig. 1이다. 여기서, GC/poly-3,4-DHBA(A)전극, GC/poly 3,4-DHBA/dopamine(B) 및 Ti(IV)이온이 포집된 GC/poly 3,4-DHBA/dopamine(Ti⁴⁺)(C)전극을 0.1 M 인산염(나트륨)완충용액(pH = 7.0)에서 본 CV 결과들이다. Fig. 1A에서 3,4-DHBA고분자 피막에서 큰 비가역적 과와 약한 가역적 파가 관찰되었다. 이 들은 피막에 수산, 카르복시 및 퀴논기에 의한 것으로 각각에 대한 산화 파가 0.26, 0.41 및 0.64 V에서 관찰되었다¹¹. 여기에 도파민을 반응시킨 Fig. 1B에서, *o*-퀴논의 두 수산기가 동시에 라디칼로 생성되지 않고 먼저 하나가 0.11 V에서 일어나고 그 다음은 보다 높은 0.52 V에서 일어난다. 이는 전자의 경우보다 각각 0.15와 0.12 V만큼 낮은 전위에서 산화반응이 일어났으며 그 반응식은 (1)식과 같다.



각각의 형식전위 또한 0.12와 0.37 V로 도파민이 수식되면서 전극반응에서 가역성이 크게 개선되었다. 이 도파민으로 수식된

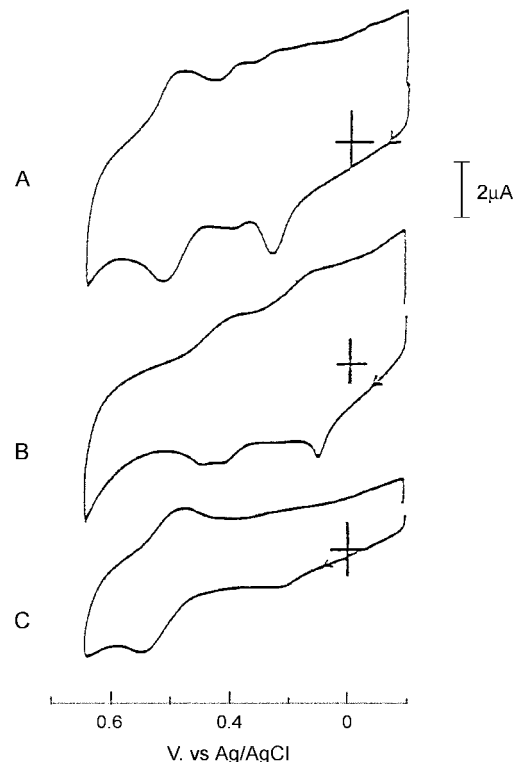


Fig. 1. Cyclic voltammograms of the electrode type of GC/p-3,4-DHBA: (A), GC/p-3,4-DHBA-dopa: (B) and GC/p-3,4-DHBA-dopa (Ti⁴⁺): (C) at potential range of -0.2 to 0.9 V in phosphate buffer(pH = 7.07); (scan rate: 0.05 V/s, electrode area: $3.15 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$)

전극을 Ti^{4+} 이온용액에 1시간 동안 담그어 두면 사전농축 (preconcentration)이 일어나서 GC/poly 3,4-DHBA/dopamine (Ti^{4+})형의 전극이 된다. 이 전극의 CV결과가 Fig. 1C이다. 이 그림에서처럼 금속이온에 대한 피크는 잘 관찰되지 않고 있다. 따라서 스캔하는 전압범위를 0.2~-0.8 V로 하였고 그 CV 결과가 Fig. 2이다. A는 GC/poly 3,4-DHBA형, B는 GC/poly 3,4-DHBA/dopamine형 그리고 C는 GC/poly 3,4-DHBA/dopamine (Ti^{4+})형의 전극에 대한 CV결과이다. A에서 -0.6 V 부근에서 약한 DHBA고분자 피막에 의한 파가 관찰된다. 이 전극이 도파민으로 수식되고 나면 이 파는 관찰되지 않는다. 그러나 Ti^{4+} 이온이 포집 되면 -0.3 V 부근에서 큰 금속이온에 의한 강한 파가 나타난다.

수정판 미량저울. Au(QCA)전극을 사용하였으며, 3,4-DHBA의 중합조건은 0.1 M 인산염 완충용액에서 단량체 농도를 2.0 mM로 하였고, -0.2~0.3 V(vs Ag/AgCl)의 전압범위에서 중합하였다. Fig. 3에 나타난 것처럼 동일한 중합조건에서 기질 전극을 금(A)과 백금(B)으로 달리하였을 때 시간에 따른 주파수의 변화형태가 크게 차이가 남을 볼 수 있다. 1800초 동안 중합하였을 때 주파수의 차이는 각각 330과 110 Hz였다. 따라서 (2)식¹³⁾으로부터 계산된 p-3,4-DHBA의 중합량은 각각 $3.01 \times 10^{-5} \text{ gcm}^{-2}$ 과 $1.01 \times 10^{-5} \text{ gcm}^{-2}$ 로 금 전극에서 3배정도 큰 값을

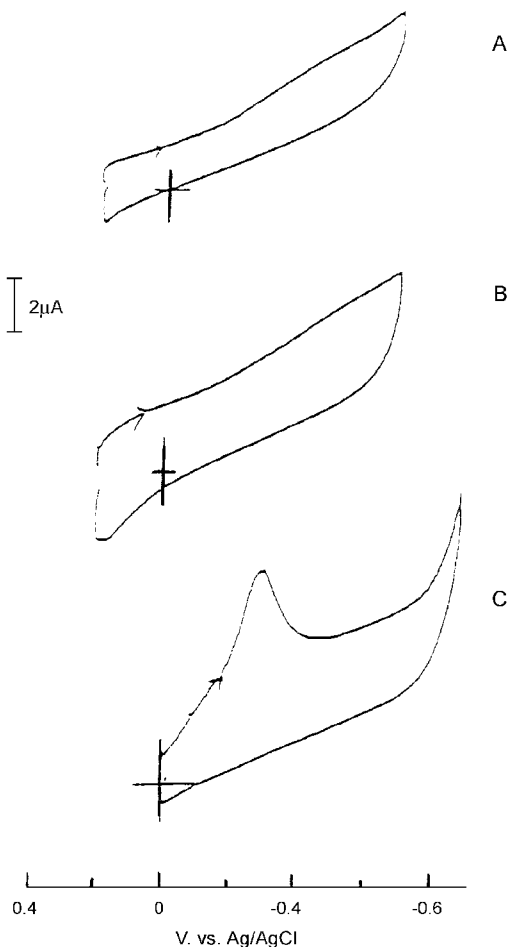


Fig. 2. Cyclic voltammograms of the electrode type of GC/p-3,4-DHBA: (A), GC/p-3,4-DHBA-dopa: (B) and GC/p-3,4-DHBA-dopa (Ti^{4+}): (C) at potential range of 0.2 to 0.7 V in 0.1 M phosphate buffer (pH = 7.07); (scan rate: 0.05 V/s, electrode area: $3.15 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$)

갖는다. 이 양은 CV의 횟수로 조절할 수가 있다. 피복 율은 3~4 겹의 범위에 있도록 조절하였다⁶⁾. 따라서 금 전극이 중합에 사용되었으며 보다 안정된 CV응답을 주었다.

$$\Delta m = \Delta F \times 9.107 \times 10^{-8} \text{ gHz}^{-1} \text{ cm}^2 \quad (2)$$

이 Au(QCA)/p-3,4-DHBA형의 전극을 1.0 m mol 도파민용액으로 재 수식하였을 때 결과가 Fig. 4이다. 1800초 동안 반응시킨 결과 102 Hz의 주파수 변화가 있었으며, 이는 $1.66 \times 10^{-7} \text{ mol}$ 의 도파민분자들이 고분자 피막에 결합하였다. 따라서 금 전극에 중합된 3,4-DHBA가 $2.18 \times 10^{-7} \text{ mol}$ 이므로 고분자 피막에

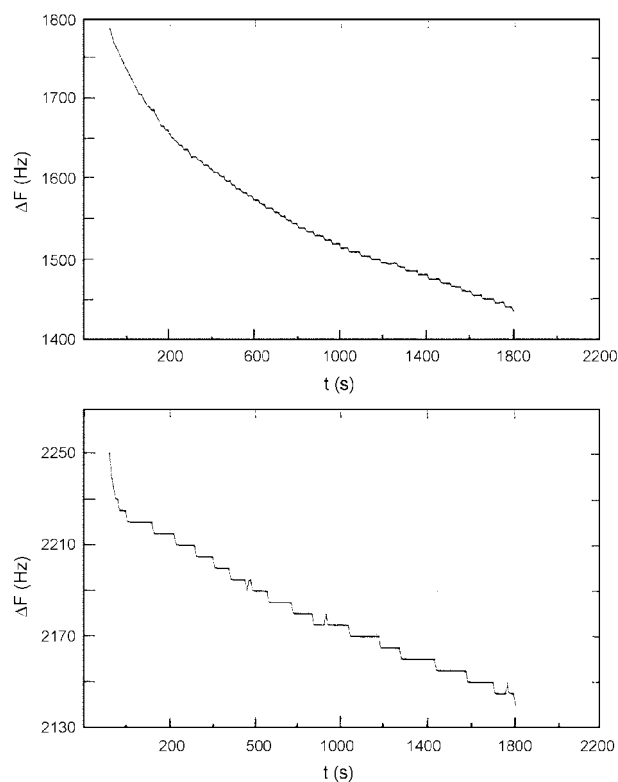


Fig. 3. Frequency response to time for electropolymerization of DHBA on QCA(Au)(top) and QCA(Pt) electrode(bottom) in 0.1 M phosphate buffer solution (pH = 7.07).

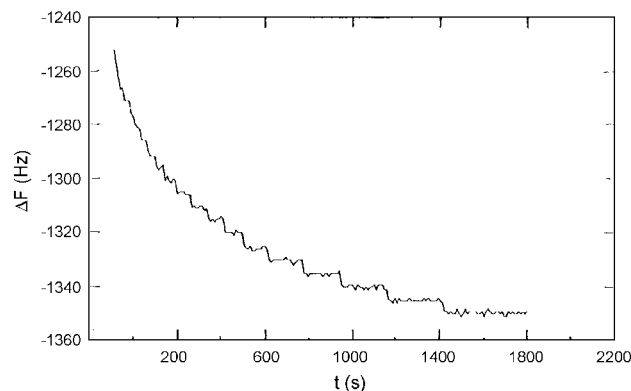


Fig. 4. Frequency response to time for QCA(Au)/p-3,4-DHBA electrode in 0.1 M phosphate buffer solution (pH = 7.07) containing 1 mM dopamine.

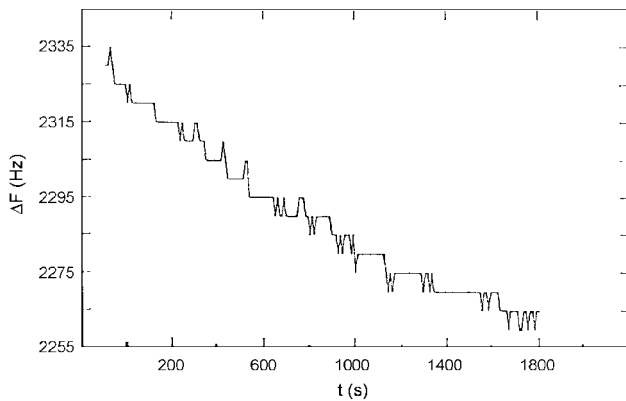


Fig. 5. Frequency response to time for QCA(Au)/p-3,4-DHBA-dopa electrode in 0.1 M phosphate buffer solution (pH = 7.07) containing 1.05×10^{-4} M Ti^{4+} .

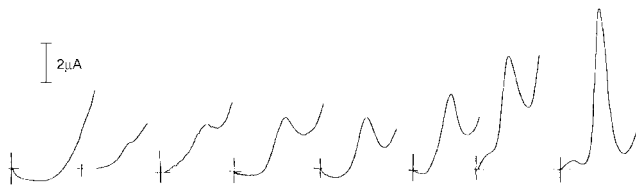


Fig. 6. Differential pulse voltammograms of QCA(Au)/p-3,4-DHBA-dopa(Ti^{4+}) electrode in 0.1 M phosphate buffer solution (pH = 7.07), where concentration of each solution was, from right, 1.05×10^{-2} , 5.25×10^{-4} , 5.25×10^{-6} , 1.05×10^{-7} , 5.25×10^{-8} M Ti^{4+} and blank respectively, (pulse interval = 0.1 s, modulation amplitude = 50 mV, scan speed = 50 mVs⁻¹)

서 카르복시기들 중에 76%만이 반응에 참여한 결과가 된다. 이 반응 비를 높이면 피막의 두께를 조절하고 연속적인 CV를 통하여 기능기들이 잘 배열되도록 해야 한다. 각 조건에 대한 진동수의 변화를 (2)식으로부터 질량의 변화로 환산하였다. Fig. 5는 1.05×10^{-4} M Ti^{3+} 이온 수용액에 Au(QCA)/p-3,4-DHBA-dopa형의 전극을 설치한 후 1800초 동안에 72 Hz의 주파수 변화를 나타낸다. 이는 6.56×10^{-6} gcm⁻² 즉, 1.37×10^{-7} M의 티탄이온이 전극표면에 사전농축 되었음을 의미한다. 티탄이온의 농도를 1.05×10^{-3} 에서 1.05×10^{-8} M 농도 범위에서 행한 미분 펄스전압전류법(differential pulse voltammetry: DPV)의 결과를 Fig. 6에 그리고 이에 대한 검정선을 Fig. 7에 나타냈다. 10^{-3} M 이상의 진한 농도에서는 포화하는 현상을 보이고 있으나 5.25×10^{-4} M에서 5.25×10^{-8} M 농도범위까지 정량 할 수 있는 상관관계수가 0.997인 결과를 얻었다. 이 수식 전극은 티탄이온과의 안정도 상수가 간섭 가능한 이온들에 비해 50이상으로 아주 크다¹⁰⁾. 안정도상수가 8이상으로 티탄이온에 대하여 비교적 큰 Mn^{2+} 와 Zn^{2+} 이온들에 의한 간섭영향을 보았다. 이들의 농도를 각각 티탄이온보다 20배 이상의 진한농도로 하여도 이들에 의한 간섭은 무시할 수 있었다.

4. 결 론

3,4-dihydroxybenzoic acid 고분자 피막전극을 도파민과 반응 시킴으로서 전기적 활성이 큰 o-quinone 말단을 갖는 피막전극

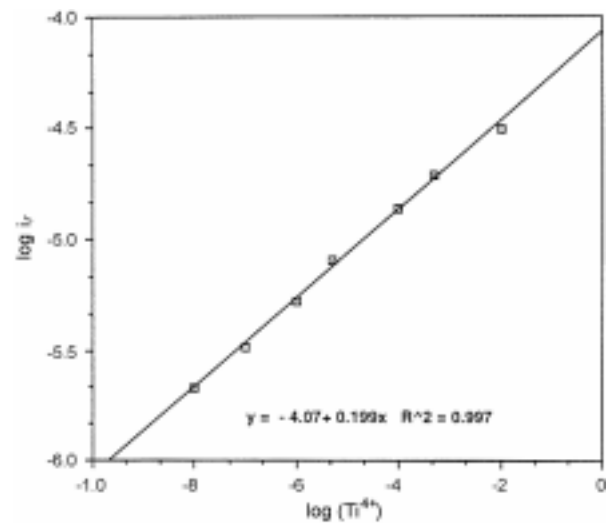


Fig. 7. Calibration curve for determination of Ti^{4+} ions originated from Fig. 6.

을 제작하였다. 이 때 도파민으로 수식된 전극의 형식전위는 0.29 V에서 0.12 V로 크게 감소하였으며 산화-환원 과정에서 가역성 또한 크게 개선되었다. 또 이 수식된 전극으로 Ti(IV) 이온을 4.13×10^{-5} gcm⁻²만큼 포집이 가능하다. 그러나 이온을 포집하는데 시간이 30분 정도로 많이 소요되는 단점이 있다. 티탄이온의 정량을 위한 DPV의 결과에 의한 검정선은 10^{-3} M 이상의 진한 농도에서는 포화하는 현상을 보이고 있으나 5.25×10^{-4} M에서 5.25×10^{-8} M 농도범위까지 정량 할 수 있는 상관관계수가 0.997인 결과를 얻었다. 이와 같은 정량이 어려운 티탄이온 선택성 전극의 전극의 제작이 가능하였다.

후 기

이 내용은 2002학년도 경남대학교의 학술연구비의 지원으로 수행되었음.

참고문헌

1. R. Tang, D. F. Evans, L. Christensen, and W. A. Hendrickson, *J. Phys. Chem.*, **94**, 6117 (1990).
2. Y. Inai, M. Sisido and Y. Imanishi, *J. Phys. Chem.*, **94**, 8365(1990).
3. T. Osaka, K. Naoi, H. Sakai, and S. Ogano, *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 2 (1987).
4. F. R. Keene, D. J. Salmon, J. L. Walsh, H. D. Abruna, and T. J. Meyer, *Inorg. Chem.*, **19**, 1896 (1980).
5. E. D. Christopher and R. W. Murray, *Science*, **231**, 25 (1986).
6. S. K. Cha and H. D. Abruna, *Anal. Chem.*, **62**, 274 (1990).
7. C. Degrand and L. L. Miller, *J. Electroanal. Chem.*, **117**, 267 (1981).
8. M. K. Campbell, "Biochemistry", Holt, Rinehart and Winston Inc., Orlando, (1991).
9. D. F. Pariente and H. D. Abruna, *Anal. Chem.*, **69**, 3135 (1996).
10. S. Kotrlý, "Handbook of Chemical Equilibria in Analytical Chemistry", pp.164, Ellis Horwood Ltd, 1985.
11. F. Pariente, F. Tobalina, M. Darder, E. Lorenzo, and H. D. Abruna, *Anal. Chem.*, **68**, 3135 (1996).
12. S. K. Cha, *J. Polymer Sci. part B*, **35**, 165 (1997).
13. D. A. Buttry and M. D. Ward, *Chem. Rev.*, **92**, 1355 (1992).