Journal of the Korean Chemical Society
1996, *Vol. 40, No. 8*
Printed in the Republic of Korea

몇 가지 아미노산으로 변성한 $[Ru(v\text{-}bpy)_3]^{2+}$ 고분자 피막 전극을 이용한 수은의 정량

車 星 極
경남대학교 자연과학대학 화학과
(1996. 4. 22 접수)

Determination of Mercury at Electrodes Modified with Poly-$[Ru(v\text{-}bpy)_3]^{2+}$ Incorporating Amino Acids

Seong-Keuck Cha
Department of Chemistry, Kyungnam University, Masan 631-701, Korea
(Received April 22, 1996)

요 약. 전기 화학적으로 중합한 $[Ru(v\text{-}bpy)_3]^{2+}$의 다양이온성 고분자 피막에 이온교환법으로 회합시킨 리간드, 즉 methionine, serine 및 threonine으로 변성한 전극을 이용하여 용액 중에 수은을 정량하였다. 이때 분석적 신호는 전극 표면에 고정된 수은/리간드 착물의 산화-환원 응답이다. 이 고분자 피막을 전기적으로 중합할 때 사용한 지지 전해질은 KPF_6와 TBAP였으며, 각 경우 고분자 형태와 이에 따른 산화벗김전극의 응답을 비교하였다. KPF_6을 쓴 경우 수은 정량에 높은 감도를 나타냈는데, 이는 피막의 다공성이 아주 커서 피막의 내부까지 리간드들의 회합이 용이한데서 온 결과이다. 특히, 이 고분자 변성 전극은 10회 이상의 정량이 가능하였으며, $\log i/r$ 대 log[Hg]로 도시한 검정 곡선이 $1.0\times10^{-8}\sim1.0\times10^{-2}$ M 농도 범위에서 0.99의 좋은 상관관계를 보였고, 각각의 상대 표준편차가 5~8%였다. 사용한 리간드들 중 전기화학적 응답이 가장 큰 serine이 수은과 안정도 상수가 8.54로 가장 컸으며, methionine과 threonine의 값은 각각 7.80과 7.04였다.

ABSTRACT. Electrodes modified with threonine, methionine and serine as ligands, which are incorporated by ion exchange into a polycationic film of electropolymerized $[Ru(v\text{-}bpy)_3]^{2+}$, have been employed in the determination of mercury in solution. The redox response of the surface-immobilized mercury/ligand complex was used as the analytical signal. When the polymeric film was electropolymerized, the supporting electrolytes were TBAP and KPF_6 to compare the morphology and anodic stripping of resulted polymer electrodes. At the case of the latter, the film had high porosity to give an easy incorporation of dopant anions into polymeric film matrix and a high sensitivity in determination of mercury ion. Especially, this polymer modified electrode exhibited possibility of multiple use in mercury determination over ten times. In all cases, calibration curves which were plotted by log of the surface coverage-normalized redox response *vs.* log[Hg] exhibited an excellent correlation ($r=0.99$) for mercury concentrations ranging from 1.0×10^{-8} to 1.0×10^{-2} M. At these curves relative standard deviation was 5~8% and saturation response was not observed at high concentration region. Serine of the employed ligands had the best sensitivity in analytical application, which had greater stability contant in forming a complex with mercury than others as $pK_{Hg}=8.54$. The formation constants of threonine and methionine were respectively 7.04 and 7.80.

서 론

화학적 변성 전극을 이용한 새로운 분석 기술은 높은 감도와 정량 특성 및 선택성을 갖춘 감지기의 개발이 주된 과제이다.[1~4] 이 경우 전극 자체의 변성

방법과 적용 범위가 넓은 재료의 연구로 미세 전극을 개발하고, 이를 이용하여 극소량의 시료로 분석이 가능하며 생체에 직접 적용할 수 있도록 하는데 있다. 기존의 연구들에서도 전이 금속들을 정량하는데 고분자 변성 전극들을 이용하여 왔다.[5~7] 여기에서는 분석하려는 금속 이온들을 고분자 피막에 사전 농축(preconcentration)시키는데, 이 때 고분자 피막 내의 활성 자리에 회합된 시약과 피분석체인 금속 이온간에 착물이 형성된다.[8,9] 이 착물의 량을 전기화학적방법, 즉 분석하려는 전이금속이온종의 농도와 관계되는 분석 신호로써 정량할 수가 있다.

수용액 중의 수은 이온은 그 독성이 잘 알려져 있고 분석 기술 또한 다양하게 개발되어 있으며, 화학적 변성 전극을 이용하여 수은을 정량한 예도 상당수 있다. 그들 중에서 수은과 착물형성시 안정도 상수가 큰 diphenyl carbazone과 diphenyl carbazide를 이용한 경우가 있다.[10] 또, 용액 중의 극미량의 수은을 정량할 때 원자흡수분광법, 유도결합플라스마법 및 크로마토그라프법이 이용되고 있다.

일반적으로 아주 높은 감도를 갖는 전기 화학적 분석 방법으로 극미량의 수은 이온들을 분석하는 경우가 많지는 않다. 그것은 산화전극벗김법이나 흡착벗김법과 같은 가장 감도가 좋은 분석 기술에서 전극 재료로 수은을 사용하기 때문에 수은 자체의 정량이 배제될 수밖에 없기 때문이다. 그래서 차선책으로 수은의 정량을 전기 화학적 방법으로 수행할 때는 보통 탄소 전극이나 금 전극을 이용하였다.

수은 정량에 화학적 변성 전극을 이용한 몇 가지 경우가 있는데, 왕관형 에테르로 변성한 탄소 반죽 전극을 사용하여 2.0×10^{-6}M 농도까지 정량한 경우[11]와 탄소 분말과 diphenyl carbazone의 혼합물을 높은 압력으로 압착시켜 만든 전극을 10분 동안 수은 이온 용액에 담그어 사전 농축시켜 5.0×10^{-8} M까지 측정한 경우 등이 있다.[12] 그리고 2-ferrocenyl-1.3.9-trithia-14-crown ether/nafion으로 수식한 유리질 탄소 전극을 이용하여 5분간 사전 농축한 후 1.0×10^{-9} M까지 정량하였으며,[13] tetraphenyl borate로 수식한 탄소 전극으로 $1.0\times10^{-6}\sim8.0\times10^{-9}$ M의 수은을 정량하였다.[14] 또, $[Ru(v\text{-}bpy)_3]^{2+}$의 다이온성 고분자 피막에 몇 가지 아미노산들을 회합시켜 수은 이온을 2분간 사전 농축시켜 1.0×10^{-8} M까지 정량하였다.[15] 그런데 이와 같이 매측정시마다 새로운 전극을 만들면 고분자 피막을 중합할 때마다 ±10% 정도의 오차가 중합량에서 나타나게 되고, 이로 인하여 피막 내에서 다공성이나 전기화학적 활성 자리의 농도가 달라진다.[4] 이와 같은 결과로 각 활성 자리에 회합된 리간드들과 결합하는 전이 금속 이온 농도의 감소가 발생하며 이로 인하여 전기 화학적 분석 신호가 약하게 된다.[9,15] 그러므로 여러 번 사용 가능한 전극을 제작하는 것이 중요하다. 그리고 기존의 변성 전극들은 사전 농축 시간이 3~10분 정도로 긴 단점을 갖고 있다.[11,14,15]

이와 같은 문제점들을 보완하기 위하여, $[Ru(v\text{-}bpy)_3]^{2+}$의 다양 이온성 고분자 피막을 전기화학적으로 중합할 때 고분자 피막의 형태(morphology)에 변화를 주어 피막 내의 거의 모든 활성 자리들이 수은 이온과 착물을 형성할 수 있도록 최대한의 리간드들과 회합이 가능하게 한다. 이렇게 하면 산화전극벗김법에 의한 신호가 커지며, 산화 과정에서 수은 이온이 쉽게 떨어져 나옴으로 인해 한번 제작한 전극으로 여러 번 사용이 가능한 전극을 만들 수 있게 된다. 이와 같은 목적을 위해서는 고분자 피막 전극에서 피막의 표면적을 극대화시켜 활성 자리 농도를 크게 해야 한다. 즉, 고분자 피막을 전기 화학적으로 중합할 때 피막의 두께를 증가시켜도 전극 과정에서의 가역성이 좋고, 피막 전체의 표면적 또한 커지는 다공성 피막이 되어야 한다. 기존의 지지전해질 중에서 피막의 다공성을 크게 하는 종으로 KPF_6가 있다.[16,17] 본 실험에서는 $[Ru(v\text{-}bpy)_3]^{2+}$의 다양이온성 고분자 피막을 전기 화학적으로 중합할 때 지지전해질로 TBAP와 KPF_6를 택하였으며, 이때의 형태학적 변화를 조사한다. 그리고 이들 피막의 활성 자리에 수용액에서 쯔비터이온을 형성하는 아미노산들 중에 비교적 수은 이온과의 안정도 상수가 크고 구조적 차이가 나는 화학종인 methionine, serine 및 threonine을 회합시킨 화학적 변성 전극을 만든다. 이 전극들을 써서 산화전극벗김법으로 전기적 분석 신호를 조사하여, 이 결과들을 수은 정량을 위한 검정선 제작에 이용한다.

실 험

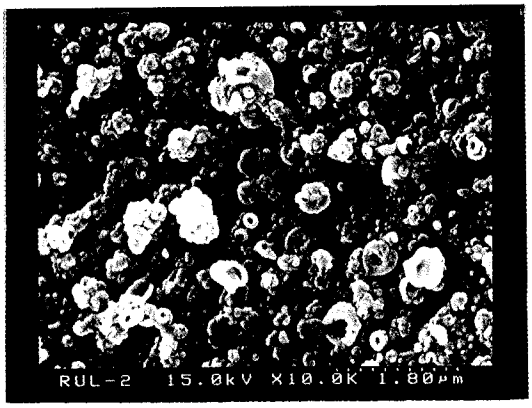
기기 및 시약. 백금선의 끝을 산소-아세티렌불

꽃으로 가열하여 직경이 0.1~0.15 mm인 작은 구슬을 만든 후 이것을 유리 속에 봉입한다. 그런 다음 1000 cp의 사포로 초벌 연마하고 나서 1 μm 다이아몬드죽(Struers, Denmark)으로 미세 연마한다. 그리고 나서 0.5 M 황산수용액 중에서 전기적으로 산화와 환원을 반복 행하여 백금 전극이 갖는 산화-환원 특성이[18] 나타나는가를 확인한다. 이것을 물과 아세톤으로 세척한 다음 건조시킨 후 $[Ru(v\text{-}bpy)_3]^{2+}$의 고분자 피막을 전기 화학적으로 중합시키는 전극으로 사용하였다. 이 때 사용한 전기 화학적 셀은 소결유리로 방을 세 개로 구획지워 세전극들이 각기 놓이게 하였다. 전기 화학적 실험은 EG & G 273A Potentiostat/Galvanostat에 270/250 소프트웨어를 설치하여 행하였다. 미분펄스전압전류법(differential pulse voltammetry: DPV)은 50 mV의 펄스 크기와 10 mV/s의 주사 속도로 행하여졌다. 이때 기준 전극은 Ag/AgCl이였다. 고분자 피막의 형태학적 연구를 위해 주사전자현미경(model Hitachi, FE-SEM-S-4100)이 사용되었다. 증류수는 1차를 Millipore Milli Q시스템을 이용하여 정제한 고순도수를 사용하였다. 아세토니트릴(BDH, Hiper Solv., England)은 4A분자체로 건조시켜 사용하였다. Tetra-n-butyl ammonium perchlorate(TBAP; Fluka)은 에틸아세테이트로 3회 정제하여 75 ℃에서 48시간 동안 감압건조시켰으며, KPF_6는 물/에탄올로 3회 재결정한 후 75 ℃에서 72시간 동안 건조시킨 후 사용하였다. v-bpy와 $[Ru(v\text{-}bpy)_3](PF_6)_2$의 합성은 참고문헌[19]에서 설명한 방법에 따랐다. Methionine, serine 그리고 threonine은 각각 물/에탄올, 에탄올 그리고 물/에탄올로 재결정하여 사용하였다.[20]

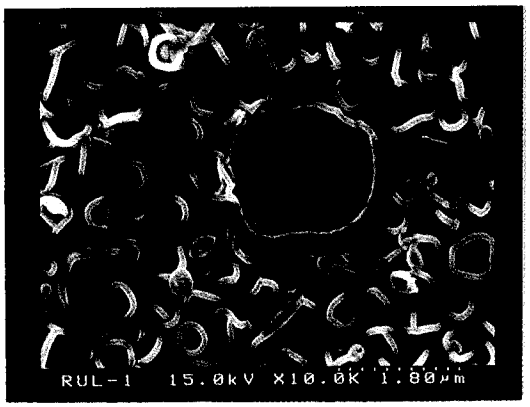
전극의 제작과 측정. $[Ru(v\text{-}bpy)_3]^{2+}$의 고분자 피막을 백금 전극 표면에 전기 화학적으로 중합시킬 때 셀은 Pt/1.0×10^{-3} M $[Ru(v\text{-}bpy)_3]^{2+}$, 0.1 M TBAP($KPF_6$), CH_3CN/Pt이었다. 여기에서, 지지 전해질을 TBAP로 하였을 때는 0~−1.6 V까지 3회 순환전압전류법을 행하면 약 세 층으로된 고분자 피막을 얻게 된다. 그리고 0.1 M KPF_6를 지지 전해질로 할 때는 같은 조건으로 4회 중합하여 $[Ru(v\text{-}bpy)_3]^{2+}$ 고분자 피막의 두께가 네 층정도로 보다 두껍게 입혔다. 이렇게 제작한 두 종류의 전극들을 똑같은 실험 방법으로 수은 이온의 검정선 제작에 이용하였다. 먼저 고분자 피막이 입혀진 전극을 0.01 M 농도의 각 아미노산 수용액 표면에 접촉시켜 5분 정도 정치하면 아미노산의 쯔비터이온들이 고분자 피막 내의 활성 자리에 회합이 일어나게 된다. 이 전극은 Pt/poly-$[Ru(v\text{-}bpy)_3]^{2+}$/amino acid형이 된다. 이렇게 제작된 전극의 고분자 피막층에 회합된 아미노산과 시료 용액 내의 수은 이온간에 착물형성반응이 일어나면서 사전농축이 진행되는데 평형에 도달하는 시간이 중요하다. 이 전극, 즉 수은 이온들이 사전농축된 전극을 0.1 M TBAP/CH_3CN으로된 용액 계에 설치하여 산화전극벗김법으로 분석 신호를 얻어낸다. 이 때의 전기량을 표면피복율(Γ)로 규격화하여 검정선을 만든다.[15] 모든 실험은 동일한 전극에 대하여 5회 반복 수행하고 그 결과의 평균을 취하였다.

결과 및 고찰

$[Ru(v\text{-}bpy)_3]^{2+}$ 고분자 피막. 기존의 $[Ru(v\text{-}bpy)_3]^{2+}$ 고분자 피막은[15] 전기 화학적으로 중합할 때 TBAP를 지지 전해질로 하였는데, 이 때 피막의 두께를 세 겹 이상으로 하면 피막 내부 구조가 조밀하여(*Fig.* 1a) 피막의 첫째나 두째 층에 위치한 활성 자리들이 있는 내부까지 배위자들의 교환이 힘들고 표면에만 교환이 일어나므로 수은 이온이 착물을 형성할 자리수가 극히 제한되게 된다. 이로 인하여 수은이온에 대한 전기 화학적인 응답이 약하게 나타났다. 또한, 한번 사용한 전극 표면은(*Fig.* 1b) 사용하기 전과 현격한 차이를 나타내고 있다. 이 전극을 다시 사용하면 거의 응답을 보이지 않게 된다. 이와 같은 결과가 KPF_6를 지지전해질로 하여 중합한 고분자 피막 전극(*Fig.* 1c)에서는 관찰되지 않았다. *Fig.* 1c는 처음 중합한 poly-$[Ru(v\text{-}bpy)_3]^{2+}$ 전극과 여기에 아미노산을 회합시킨 후 수은 이온 정량을 십회까지 행한 후의 SEM사진으로서 형태학적인 변화가 전혀 나타나지 않았다. 이와 같이 PF_6^- 이온들로 도핑된 고분자 피막은 다공성이어서 피막의 표면적이 ClO_4^- 이온이 도핑된 경우보다 훨씬 증가하게 된다.[16] 후자의 경우 처음 단량체의 대이온이 PF_6^- 이온인데 지지전해질을 TBAP로 했기 때문에 전기 화학적으로 중합할 때 ClO_4^- 이온이 도핑된 고분자 피막이 생



(a)



(b)

(c)

Fig. 1. The SEM micrographs of the poly-$[Ru(v\text{-}bpy)_3]^{2+}$ doped with ClO_4^- ions (a) before use, (b) after Hg determination, and (c) that of the before and after ten times of use at electrode doped with PF_6^- ions.

성된다. 여기에서 도핑된 이 ClO_4^-이온 주위에 거대 양이온인 tetra-n-butyl ammonium 이온이 배향되어

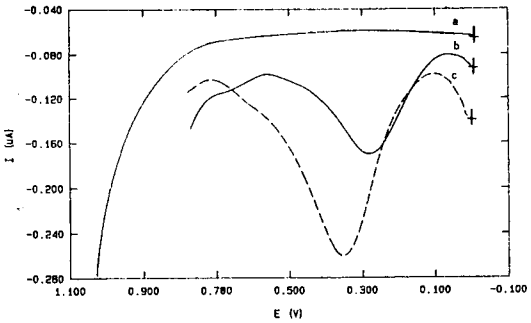


Fig. 2. Differential pulse voltammograms of poly-$[Ru(v\text{-}bpy)_3]^{2+}$; (a) blank, (b) analytical response of mercury determination with ClO_4^- ions doped modified electrode, and (c) that of PF_6^- one.

있을 것이므로 이 전극을 수은 이온이 포함된 수용액에 담그면 이것의 소수성에 의한 수축으로 인하여 고분자 피막의 형태에 커다란 변화가 나타나게 되는데, 그 결과가 *Fig.* 2b와 같이 나타났다고 본다. 그리고 피막 내에 기공이 크게 수축하였고 그 수에 있어서도 크게 감소하였음을 알 수 있다. 그러나 PF_6^-이온이 도핑된 경우는 피막 내에 기공이 많으므로 피막의 내부 층까지 쉽사리 이온들이 드나들 수 있게 되고, 도핑된 이온들이 전극의 산화-환원 과정시에 doping/undoping이 용이하게 되며, 활성자리 수도 크게 증가하여 수은 이온들과 착물형성으로 인한 사전 농축 농도가 증가하게 된다. 이로 인하여 전기 화학적 응답이 커짐과 동시에 재현성과 감도가 크게 개선된 결과를 나타냈다고 본다. *Fig.* 2a는 전지, Pt/poly-$[Ru(v\text{-}bpy)_3]^{2+}$, zwitter ion, 0.1 M KPF_6, CH_3CN/Pt의 DPV의 결과이다. *Fig.* 2b는 ClO_4^-이온이 도핑된 전극에 serine을 회합시킨 전극으로 1.0×10^{-3} M의 수은 이온을 포함하는 수용액과 고분자 피막 전극간에 평형에 도달시킨 후 DPV를 행한 결과이고, *Fig.* 2c는 PF_6^-이온이 도핑된 전극에 대한 결과이다. 수은 이온이 감응을 보이는 영역이 Pt/poly-$[Ru(v\text{-}bpy)_3]^{2+}$ 전극의 DPV봉우리와 중첩이 일어나지 않고 있음을 알 수 있으며, PF_6^-이온이 도핑된 전극에서의 DPV응답이 두 배 이상 크게 나타났다. 이와 같은 결과들로부터 도핑제의 역할과 고분자 피막의 다공성이 화학적 변성 전극의 개발에 얼마나 영향이 큰가를 알 수 있다.

검정곡선. *Fig.* 3의 a, b, 및 c는 Pt/poly-[Ru(v-

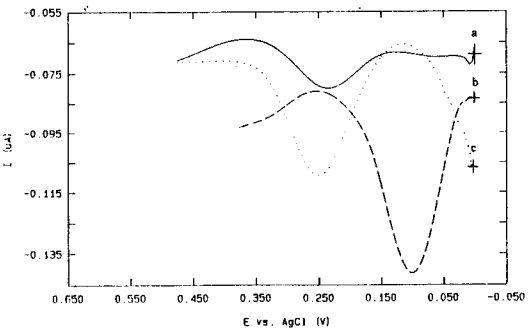


Fig. 3. Differential pulse voltammograms for electrodes modified with a thin polymeric film of $[Ru(v\text{-}bpy)_3]^{2+}$ and with threonine (a), methionine (b), and serine (c) incoporated by ion exchange after exposure at 1.0×10^{-3} M mercury solution.

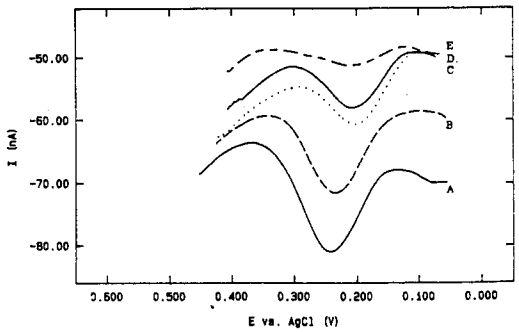


Fig. 4. Differential pulse voltammograms for electrodes, modified with a thin polymeric film of $[Ru(v\text{-}bpy)_3]^{2+}$ and with threonine incoporated by ion exchange, after exposure to mercury solution at concentrations of (A) 1.0×10^{-3}, (B) 1.0×10^{-4}, (C) 5.0×10^{-6}, (D) 5.0×10^{-7} and (E) 1.0×10^{-8} M from bottom.

$bpy)_3]^{2+}$/amino acid 전극에서 회합된 아미노산이 각각 threonine, methionine, 그리고 serine일 때의 DPV에 의한 산화전극벗김실험의 결과이다. 각 봉우리들의 최대 값은 각각 0.235, 0.248 및 0.101 V로 나타났으며 이들은 모두 고분자 피막 자체가 갖는 1.05 V와는 크게 벗어나 있어서 상호간에 간섭은 일어나지 않는다. 그리고 각각의 산화파면적은 4.03, 5.57, 그리고 6.22 $uCcm^{-2}$로 나타났다. 이 결과들로부터 serine이 회합된 변성 전극의 전기 화학적 응답이 가장 좋음을 알 수 있다. *Fig.* 4는 threonine으로 회합된 변성 전극에 수은 이온의 농도를 1.0×10^{-2}~1.0×10^{-8} M 범위에서 다양하게 변화시켜 가면서 사전농축시킨 후 DPV에 의한 응답을 나타낸 것이다. 전극 자체에 의한 영향을 최소로 하기 위하여 동일한 전극을 사용한 결과이며, 한번 중합한 고분자 수식 전극으로 모든 농도에 대한 측정을 수행하였으며, 그들 중에 다섯 가지 농도에 대한 결과들만 수록하였다. 아랫쪽의 진한 1.0×10^{-3} M 농도에서부터 맨 윗쪽의 1.0×10^{-8} M 농도까지 나타냈다. 봉우리 전압 값들은 진한 농도일수록 큰 양의 값을 나타냈으며 그 면적도 크게 나타났다. 이는 수은 이온과 배위하는 각 배위자들간의 착물형성에 대한 안정도상수값들과 다양이온성 고분자 피막의 활성 자리에 회합된 배위자 농도에 관계가 있다. Threonine, methionine 및 serine의 쯔비터이온들이 수용액 중에서 착물형성시 안정도 상수는 Bjerrum의 방법[21,22]에 따라 측정하였으며 각각의 값들은 7.04, 7.80 및 8.54이었다. 그러나 다양이온성 고분자 피막의 표면에 회합된 각 배위자들은 그 값에서 어느 정도 차이가 있겠지만 그 경향에는 벗어나지 않고 있다.[23] Serine과 threonine은 그 구조상 β 위치에 메틸기 하나가 더 있는 정도의 차이가 있을 뿐이지만, 안정도 상수와 전기 화학적 응답이 크게 다름을 알 수 있다. 이는 serine분자의 구조상 잇점으로 인하여 빽빽한 고분자 피막 내부로 보다 쉽게 드나들 수 있으므로 내부까지 고정된 활성 자리에 회합이 가능하여 수은 이온과 배위할 수 있는 자리 수가 많아진다. 따라서 수은 이온의 사전 농축된 양이 증가함으로 인하여 파의 크기가 크게 나타났다고 볼 수 있다. 그리고 serine의 안정도 상수 또한 다른 두 리간드들 보다 큰 데에도 그 영향이 있다. 또한 methionine은 β 위치에 수산기가 없고 대신 CH_3SCH_2의 보다 큰 기가 위치해 있어서 고분자 피막에 회합할 때보다 큰 입체적인 장애를 받을 것이 예상된다. 그러나 *Fig.* 3에서처럼 threonine 경우보다는 전기 화학적인 응답이 더 크게 나타나고 있음을 알 수 있다. 따라서 수은과 착물을 형성하는데는 리간드가 고정된 고분자 피막에 회합이된 활성 자리의 농도도 중요하지만 착물형성의 안정도상수값 또한 영향이 큼을 알 수 있다. 즉, 일정한 수은 이온 농도에서 리간드에 따른 분석적 응답의 크기가 착물의 안정도상수값의 크기와 잘 일치한다는 사실은 용액내 상대적인 배위력의 세기가 표면에서도 그 세기의 순서가 그대로 적용된다는

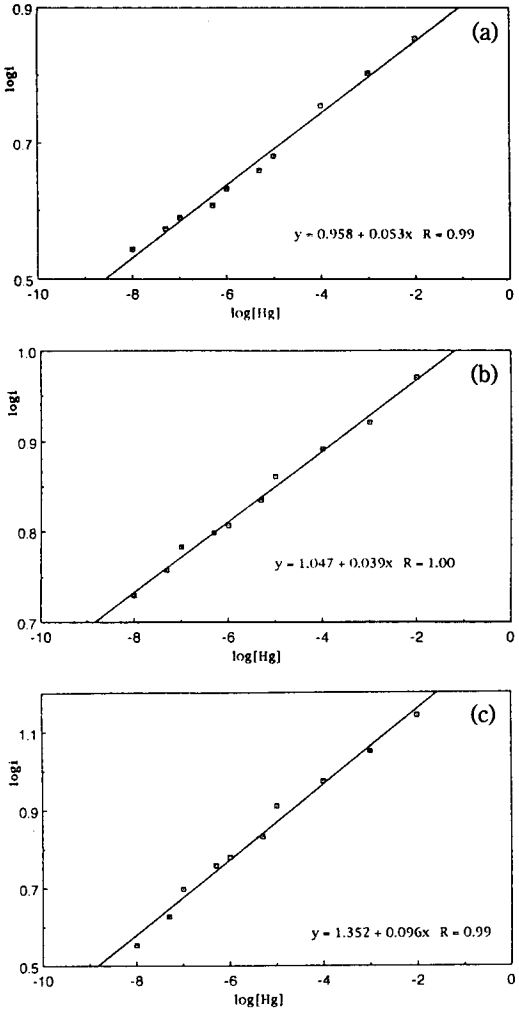


Fig. 5. Calibration curves for mercury determination with electrodes modified with threonine (a), methionine (b), and serine (c).

것이다. 이들 두 가지 요인들이 동시에 만족될 때 그 응답이 더 크게 나타난다. 사전 농축된 수은의 양은 고분자의 표면 피복율에 대하여 규격화한 DPV의 파에서 면적을 측정하여 결정하였다. 검정선은 logi/Γ에 대하여 log[Hg]을 도시하여 만들었다. *Fig.* 5의 a, b, 그리고 c는 Pt/poly-$[Ru(v\text{-}bpy)_3]^{2+}$/zwitter ion of amino acid전극에서 아미노산을 각각 threonine, methionine 그리고 serine으로 하여 수은을 정량한 검정선들이다. 그림에서 보는 바와 같이 1.0×10^{-2} M 농도에서 1.0×10^{-8} M 농도까지 상관계수는 0.99~1.00으로 아주 좋은 결과가 나타났다. 기존의 변성 전극에서 10^{-2}~10^{-3} M 농도 범위의 진한 영역일 때 검정선상에 포화되는 현상이 나타났는데,[15] 이렇게 개선된 전극을 적용했을 때 그와 같은 현상은 나타나지 않았다. 이것은 수은 이온이 배위자들과 착물을 이룰 때 사전 농축이 일어났다가 벗김 과정에서 잘 빠져 나올 수 있는 충분한 공간을 제공할 수 있는 다공성 피막이기 때문에 나타난 결과로 볼 수 있다. 세 검정선의 기울기는 serine의 경우가 가장 큰 값을 나타내었다. 그러나 methionine은 안정도 상수가 threonine보다 크지만 그 기울기가 다소 작은 것으로 봐서 배위자분자의 입체적인 장애가 어느 정도 관여함을 알 수 있다. 이 검정선을 제작할 때 각 전극에서 한 농도에 대하여 5회 측정한 값의 상대 표준편차는 5~8%였다. 이 편차는 고분자 피막의 피복률 측정과 분석적인 응답의 측정에서 수반되는 모든 항들이 포함되어 있다. 일반적인 고분자 변성 전극에서 표면피복율의 측정이 보통 ±10%의 오차를 나타낸다고 해도, 전기화학적으로 중합한 $[Ru(v\text{-}bpy)_3]^{2+}$으로 변성시킨 전극의 DPV에 대한 응답은 ±2% 이내로 거의 변화가 없을 정도로 산화-환원 특성이 뛰어난 장점을 갖고 있다.[19,24] 그런데 이와 같은 특성은 아세토니트릴과 같은 비수용액계에서만 가질 수 있는 단점이 있다.

결 론

$[Ru(v\text{-}bpy)_3]^{2+}$ 고분자 피막을 중합할 때 지지전해질로 KPF_6를 사용하여 중합한 고분자 피막의 형태(morphology)가 TBAP를 쓴 경우보다 다공성이 월등히 커서 고분자 줄기 상의 활성 자리에 리간드들의 회합이 용이하고, 그 결과로 수은 이온의 배위에 의한 사전 농축이 증가하여 산화전극벗김법에 의한 신호가 크게 개선되었다. 다공성인 이 전극은 사전 농축된 수은의 벗김이 용이하여 12~15회 반복 사용이 가능하였으며, 사전 농축 때 평형에 도달하는 시간이 1분대로 단축되었다. 그리고 methionine, threonine 및 serine을 적용한 변성 전극으로 1.0×10^{-2}~1.0×10^{-8} M 농도 범위의 수은에 대한 검정선의 상관계수가 0.99 이상으로 좋은 결과를 보였으며, 1.0×10^{-2}

M의 진한 농도 영역에서 포화되는 현상이 나타나지 않았다.

인 용 문 헌

1. Murray, R. W. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1984**, *14*, 45.
2. Faulkner, L. R. *Chem. Eng. News* **1982**, 28.
3. Abruña, H. D. *Coord. Chem. Rev.* **1988**, *86*, 135.
4. Abruña, H. D. In *Electroresponsive Molecular and Polymeric System*; Skotheim, T. A., Ed.; Mercel Dekker: N. Y., 1988; p 92.
5. Kalcher, K. *Electroanalysis* **1990**, *2*, 419.
6. Gao, Z.; Li, P.; Zhao, Z. *Talanta* **1990**, *38*, 1177.
7, Guadalupe, A. R.; Abruña, H. D. *Anal. Chem.* **1985**, *57*, 142.
8. Hurrel, H. C.; Abruña, H. D. *Anal. Chem.* **1988**, *60*, 254.
9. Kasem, K. K.; Abruña, H. D. *J. Electro. Chem.* **1988**, *87*, 242.
10. Kolthoff, I. M.; Sandell, E. B.; Meehan, E. J.; Bruckenstein, S. *Quantitive Chemical Analysis*, 4th Ed.; MacMillan: N. Y., 1969.
11. Wang, J.; Bonukdar, M. *Talanta* **1988**, *35*, 277.
12. Imidides, M. D.; O'Riordum, D. M. T.; Wallace, G. G. *Anal. Lett.* **1988**, *21*, 1969.
13. Liu, K. Z.; Wu, Q. C.; Liu, H. L. *Analyst* **1990**, *115*, 835.
14. Svancara, I.; Vytras, K.; Hua, C.; Smyth, M. R. *Talanta* **1992**, *39*, 391.
15. Cha, S. K.; Abruña, H. D. *Anal. Chem.* **1993**, *65*, 1564.
16. Cha, S. K.; Chung, J-J.; Park, E-H.; Cha, C. K.; Abruña, H. D. *J. Mat. Sci.* **1993**, *28*, 6155.
17. Stothem, T. A. *Handbook of Conducting Polymers*; Mercel Dekker: N. Y., 1988; Vol. 1, p 92.
18. Sawyer, D. T.; Roberts Jr. J. L. *Experimental Electrochemistry for Chemist*; John Wiley & Sons: N. Y., 1974.
19. Abruña, H. D.; Denisevich, P.; Umana, M.; Meyer, T. I.; Murray, R. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 1.
20. Perrin, D. D.; Armarego, W. L. F. *Purification of Laboratory Chemicals*, 3rd Ed.; Pergamon Press: 1988.
21. Li, N. C.; Gawron, O.; Bascuas, G. *J. Phys. Chem.* **1954**, *76*, 225.
22. Bjerrum, J. *Metal Ammine Formation in Aqueous Solution*; P. Haas & Sons: Gopenhagen, 1941; Chp. 5.
23. Cha, S. K.; Abruña, H. D. *Anal. Chem.* **1990**, *62*, 274.
24. Cha, S. K.; Kasem, K. K.; Abruña, H. D. *Talanta* **1991**, *38*, 89.