

폴리우레탄을 매트릭스로한 액막형 칼륨이온 선택성 전극의 제조 및 특성

俞光植[†] · 李容鏞 · 姜哲用

울산대학교 자연과학대학 화학과

(1990. 7. 25 접수)

Characteristics and Preparation of Potassium Ion Selective Liquid Membrane Electrode Based on Polyurethane Matrix

Kwang Sik Yoo[†], Yong Taek Lee, and Chul Yong Kang

Department of Chemistry, Ulsan University, Ulsan 680-749, Korea

(Received July 25, 1990)

요 약. 기존 칼륨이온 선택성 전극의 매트릭스로는 대체로 PVC가 사용되어졌으나, 본 연구에서는 폴리우레탄을 사용하였고, 용매 매개체로는 2-nitrophenyl-n-alkylate, 감응물질로는 potassium tetraphenyl borate 및 D-18-Crown-6 등을 써서 전극막을 제조하였다. 본 폴리우레탄 매트릭스의 칼륨이온 선택성전극의 수명은 75일로서 PVC 매트릭스의 칼륨이온 선택성 전극에 비하여 한층 더 길었다. 전극전위응답(slope factor)은 직선응답범위(K^+ 농도: $1 \times 10^{-1} \sim 1 \times 10^{-4} M$)내에서 52 mV/decade이었고, 본 전극은 방해이온들(NH_4^+ , Na^+ , Li^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+})이 존재하는 해수 중의 칼륨이온을 $B(Ph)_4^-$ 표준용액으로 전위차 적정시 종말점을 검출하는데 성공적으로 적용되었다.

ABSTRACT. Previous matrices of potassium ion selective electrodes are generally based on PVC. In this study, however, the electrode membrane was prepared with polyurethane matrix containing potassium tetraphenyl borate as sensing materials and D-18-Crown-6 and 2-nitrophenyl-n-alkylethers as solvent mediator. The average life time of the K^+ -selective electrode based on polyurethane was 75 days which is significantly longer than PVC based one. The slope factor in linear dynamic range ($1 \times 10^{-1} \times 10^{-4} M$) was 52 mV/decade. The electrode has been successfully applied to find end point in potentiometric titration of K^+ with tetraphenyl borate solution in the sea water, even in the presence of several interfering cations(NH_4^+ , Na^+ , Li^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+}).

서 론

이온선택성 전극에 관한 연구는 1960년대 중반 이래로 매우 활발하게 이루어져 왔다. 이온종에 활성인 액체나 고체 이온교환체라든가 중성 운반체를 막속에 함유시켜서 만드는 이온선택성 전극은 연구 방법이 간단하여 1982년까지 125가지의 이온종에 관한 연구가 보고되어 있다. 이 중에서 약 81%가 액막형 전극에 관한 것이며 약 20여종의 고분자 물질¹이 지지체(matrix membrane)로 사용되었다. PVC (poly vinyl chloride)는 대부분의 연구자들이 가장 선호하는 매트릭스로서 막 연구의 약 81%가 이 물

질을 사용하였으며, 기타 silicon rubber, araldite, 에폭시수지, polymethacrylate(PMMA) 등이 약간씩 사용되어 왔다. 그러나 PVC막 전극의 공통적인 단점은 감응막이나 solvent mediator가 쉽게 손실되어 전극의 수명이 제한된다고 보고된 바 있다. 많은 연구자들^{4,5,7}은 막내의 감응물질과 solvent mediator를 고정시켜서 이온선택성 전극의 수명을 연장시키려고 시도하였다. Edbon들은 Poly(styrene-butadiene styrene)(SBS)^{5,7}와 Poly(acrylo-butadiene)⁸ 혼성중합지지체(copolymer matrix)를 사용하여 칼슘과 질산이온 선택성 전극에 관한 연구를

수행하였다. 이들은 알릴(allyl)기가 들어있는 이온 교환성 물질을 공유결합시켜서 전극의 감응시간과 수명을 향상시키려고 시도하였다. 한편, 어떤 고분자막 전극에 첨가시킨 solvent mediator는 전극의 선택성을 향상시키는 역할을 한다는 연구도 보고된 바⁶ 있다. Yoshio와 Noguchi⁹들은 크라운에테르 리간드는 산소주개수와 고리크기에 따라서 양이온들을 선택적으로 둘러쌀 수 있다고(encapsulation) 보고하였다. 외향소수성(exolipophilic)/내향친수성(endopolarohlic)의 공동(cavity)을 가지고 있는 이 크라운화합물들은 가역적으로 착물반응을 일으킬 수 있으므로 유기-수용액상 사이에 운반체 자리옮김(carrier translocation)에 의해서 양이온의 전이를 증진시킬 수 있게 한다. 전극계에 사용되고 있는 중성운반체로는 amphetamine-dibenzo-18-crown, Amphetamine-dibenzo-24-crown-8¹⁰, hexylcane and dibucaine-dibenzo-24-crown-8¹¹, guanidine-dibenzo-27-crown-9¹² 및 diguat-paragat-dibenzo-30-crown-10¹³ 등이 있으며 PVC막에 함입시켜 사용되고 있다. Johnson들¹⁴은 12-crown-4 및 benzo-15-crown-5 등의 유도체를 중성운반체 ionophore로 사용하고 2-nitrophenyl octyl ether나 dioctyl phosphonate(DOPP) 등을 가소성 solvent mediator로 첨가시킨 PVC막을 사용하여 우라닐(UO₂²⁺) 이온 선택성 전극을 연구하였다. Fogt 등¹⁵은 전극막속으로 이온선택성 시약이 스며들게 하여 고분자막 이온선택성 막전극을 제작하는 방법을 소개한 바 있다. 칼륨이온 선택성 전극에 관한 연구는 Yu, Zonguan¹⁹, Masadome²⁰, Dror²¹ 등에 의하여 활발히 진행되어 오고 있으나 주로 PVC를 매트릭스로한 연구들이며, Fiedler¹⁶ 등이 폴리우레탄을 사용하여 PVC와 간단히 비교하려고 시도한 바 있으나 폴리우레탄을 사용한 칼륨이온 선택성 막의 slope factor값이 44 mV 정도였고 직선형 범위도 $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-2} M$ 정도이었다. 본 연구에서는 폴리우레탄막을 지지체로 하는 칼륨이온 선택성 전극을 만들어 감응시간을 단축시키고 높은 slope factor값을 가지며 수명을 연장시킬 수 있는 방안을 연구하려 하였다.

실 험

시약 및 기기

· Sodium tetraphenyl borate[NaB(ph)₄] ; J. T. Baker Chem. Co.,

· Potassium tetraphenyl borate[KB(ph)₄] ; NaB(ph), 10g을 증류수 100 ml에 녹이고 KCl 포화용액 50 ml를 서서히 가한 후 액온을 70°C로 1시간 방치하였다. 실온까지 냉각 후 생성된 백색침전을 유리여과기(1G4)로 여과하고 증류수로 충분히 세척한 다음 90°C 오븐에서 24시간 건조시켜 감응물질로 사용하였다.

· dioctyl phthalate(DOP) : Wako pure chemical Ind.

· dioctyl adipate(DOA) : Wako pure chemical Ind.

· poly vinyl chloride(n=1100) : Wako pure chemical Ind.

· Dibenzo-18-crown-6(D-18-crown-6) : Aldrich chem Co.

· Valinomycin : Aldrich Chem Co.

· N, N-dimethyl formamide(DMF) : Korea Fertilizer Ind Co.

· tetrahydro furan(THF) : Merck Chem., Co.

이상의 시약들은 시약급(특급) 혹은 제조회사에서 입수한 것을 정제하지 않고 사용하였다.

· pH(mV) meter : M-5 Hitachi-horiba, Japan.

· pH/Ion meter ; EA-920, orion research, Inc. U.S.A.

· Reference electrode ; 2080A-06T, Horiba, Japan.

· FT-IR spectrophotometer ; FTS60, Biorad, U. S.A.

· GC-Mass spectrometer ; QP-1000A, Shimadzu, Japan.

· auto titrator ; Mettler DL40RC, Switzerland.

칼륨이온 선택성 막 원료의 조제

폴리우레탄 매트릭스의 조제. 막의 제작에 사용한 폴리우레탄 탄성체(PU elastomer)는 DMF 용매 중에서 용액중합하여 합성하였다. diisocyanate 성분으로 dicyclohexylmethane-4,4'-diisocyanate(H₁₂ MDI) 혹은 hexamethylene diisocyanate(HDI)를 사용한 경우에는 최종 고형분의 0.03%에 상당하는 dibuytlin dilaurate를 촉매로 사용하였고, Diisocya-

Table 1. Polyurethane elastomer used

Sample identification	\bar{M}_n of PTMG	Monomer feed mol ratio MDI : PTMG : BD	Wt% of soft segment	\bar{M}_w of PU elastomer
PUH-15-66	1,500	1 : 6 : 5	34	89,000
PUH-30-17	3,000	1 : 2 : 1	83	136,000
PUL-10-100	1,000	1 : 2 : 1	61	81,000
PUL-30-100	3,000	1 : 2 : 1	83	103,000

MDI : diphenylmethane-4,4'-diisocyanate.

nate 성분이 4,4'-diiphenyl methane diisocyanate (MDI)인 경우에는 촉매가 없는 상태에서 반응시켰다. 사용한 poly tetramethylene ether glycol (PTMG)의 수평균 분자량(\bar{M}_n), 단량체 공급비율(monomer feed ratio), 합성된 폴리우레탄 탄성체 중 연질부(soft segment)인 PTMG의 함량, 폴리우레탄 탄성체의 중량 평균분자량(\bar{M}_w) 등을 Table 1에 수록하였다. 합성방법은 PTMG와 diisocyanate를 먼저 반응시킨 다음에 1,4-butanediol(BD)로 사슬을 연장시키는 Prepolymer법을 이용하였다.

브롬화알킬의 합성. HBr(48%) 71 ml, con-H₂SO₄ 30.5 ml 및 37g의 n-butyl alcohol을 환류플라스크에 넣고 2시간 동안 반응시켰다. 60 ml의 에틸에테르로 추출하고 10%의 NaHCO₃가 포함된 염화나트륨 포화용액으로 세척하였다. 황산마그네슘으로 탈수시킨 다음 증류하여 n-butylbromide(bp. : 101.6°C) 50g을 얻었다(수율 : 95%). 이와 같은 방법으로 해당 알콜들로부터 브롬화알킬을 제조하였다. 즉, n-pentanol과 HBr로부터 n-pentyl bromide를, n-hexanol과 HBr로부터 n-hexyl bromide를, n-octanol과 HBr로부터 n-octyl bromide를 각각 합성하였다.

용매 매개체(solvent mediator)의 합성. 용매매개체로 사용될 2-nitrophenyl-n-butyrate, 2-nitrophenyl-n-pentylate, 2-nitrophenyl-n-hexylate, 2-nitrophenyl-n-octylate 등은 각각 다음과 같이 제조하였다. o-nitrophenol 28g(0.2M), 브롬화부틸 30g(0.2M), 무수 K₂CO₃ 28g(0.2M), 및 건조한 Acetone 200 ml를 1/짜리 3구 환류플라스크에 넣고 자석젓개로 저으면서 가열망태(heating mantle)안에서 끓는 온도로 48시간 동안 반응시켰다. 반응이 완료된 후 증류수 200 ml를 가하여 고체 성분들을 녹인 다음 benzene으로 100 ml씩 2회 추출하여 합

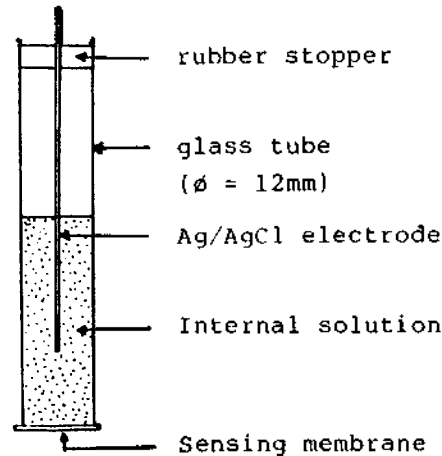


Fig. 1. Constructional details of potassium ion selective membrane(polyurethane/PVC) electrode.

하였다. 이것을 10%-NaOH 수용액으로 100 ml씩 3회 세척한 다음에 benzene은 상압하에서 증류하여 제거시켰다. 남아 있는 유분을 감압증류하여 얻은 2-nitrophenyl-n-butyrate(bp. : 118~121°C/mmHg, 126~129°C/2 mmHg, 171~172°C/19 mmHg)의 수율은 약 50%였다. 위와 같은 방법과 유사하게 각각의 에테르들 즉, 2-nitrophenyl-n-pentylate(반응시간 : 72시간, 수율 : 46.5%), 2-nitrophenyl-n-hexylate(반응시간 : 72시간, 수율 : 55.3%), o-nitrophenyl-n-octylate(반응시간 : 80시간, 수율 : 58%) 등을 합성하였다.

칼륨이온 선택성 전극의 제작. 이온선택성 막전극은 Moody 등¹⁷이 보고했던 것과 유사한 구조로 만들었다(Fig. 1). 전극 몸통은 유리관(직경 : 0.8 cm)으로 만들고 Ag/AgCl 기준전극을 KCl 포화용액인 전해질에 담아서 기준전극계를 구성하였다. 선택적인 반응을 유발하는 막은 폴리우레탄 및

Table 2. Preparation of potassium ion selective membranes

No of Membrane	Sensing materials(g)	Solvent mediator ^a (0.2 ml)	Polymer matrix(0.2 g)	Swelling reagent	Membrane thickness(m.m)
1	D-18-Crown-6 : 0.1	NPHE	PVC	DMF · DOP	0.27
2	D-18-Crown-6 : 0.05 KB(Ph) ₄ : 0.05	NPHE	PVC	DMF · DOP	0.44
3	KB(Ph) ₄ : 0.1	NPHE	PUH-15-66	DMF	0.33
4	D-18-Crown-6 : 0.1	NPHE	PUH-30-17	DMF	0.23
5	D-18-Crown-6 : 0.1	NPHE	PVC	DMF · DOP	0.17
6	D-18-Crown-6 : 0.1 KB(Ph) ₄ : 0.05	NPPE	PVC	DMF · DOP	0.27
7	D-18-Crown-6 : 0.1	NPOE	PVC	DMF · DOP	0.31
8	D-18-Crown-6 : 0.1	NPOE	PUH-30-17	DMF	0.11
9	D-18-Crown-6 : 0.1 KB(Ph) ₄ : 0.05	NPBE	PVC	DMF · DOP	0.31
10	D-18-Crown-6 : 0.1 KB(Ph) ₄ : 0.05	NPBE	PVC	THF · DOP	0.36
11	D-18-Crown-6 : 0.1 KB(Ph) ₄ : 0.05	NPOE	PVC	DMF · DOP	0.42
12	KB(Ph) ₄ : 0.1	NPBE	PUH-15-66	DMF	0.46
13	Valinomycin : 0.05 KB(Ph) ₄ : 0.05	NPHE	PVC	DMF · DOA	0.27
14	D-18-Crown-6 : 0.1	NPOE	PUL-10-100	DMF	0.29
15	D-18-Crown-6 : 0.1	NPOE	PUL-30-100	DMF	0.30

^aNPHE : o-nitrophenyl-n-hexylate, NPPE : o-nitrophenyl-n-pentylate, NPBE : o-nitrophenyl-n-butylate, NPOE : o-nitrophenyl-n-octylate.

PVC를 사용하여 만들고 감응물질(sensing materials)로는 KB(ph)₄와 dibenzo-18-crown-6-ether 화합물들을 단독으로 또는 함께 첨가시켰다. PVC 매트릭스를 사용한 경우에는 가소제(plasticizer)로서 DOP나 DOA 등을 첨가시켰지만 폴리우레탄을 사용했을 때는 가소제를 사용하지 않았다. 전극의 감응속도나 선택성 등을 향상시키기 위하여 앞에서 합성한 몇 가지의 o-nitrophenyl alkyl ether를 소량씩 첨가시키면서 전극의 감응성을 조사하였다. 선택성 막의 조성은 Table 2와 같다. 또, PVC 매트릭스를 사용할 때에는 KB(ph)₄의 분산이 잘 되도록 아세톤을 0.5 ml 정도 가하여 용해시키고 다시 THF 용매에 혼합시킨 다음에 직경 3 cm, 높이 2 cm의 스테레스강 ring에 혼합액을 붓고 실온에서 자연증발시켜 감응물질이 분산된 선택성 막을 제작하였다. 그러나 폴리우레탄은 THF에 난용성인 것들이 있으므로 모두 n,n-dimethyl formamide (DMF) 용매에 용해시켰다. DMF에는 KB(ph)₄도

잘 녹았으므로 별도로 아세톤을 첨가시킬 필요가 없었다. Table 2에 있는 조성대로 모든 물질을 혼합 용해시킨 다음에 용매를 증발시키기 위해 65°C 오븐에서 24시간 방치한 후 잘 형성된 폴리우레탄 막을 원형으로 잘라 유리판 한쪽 끝에 부착시켜 K⁺에 대한 반응성을 측정하였다.

전극전위 측정. 제작된 K⁺-선택성 전극과 기준 전극을 pH/mV meter에 연결하여 각각의 K⁺ 표준 용액(10⁻¹~10⁻⁵ M)에 대한 전극전위를 측정하였다. 전극전위 측정시 각 용액의 온도는 항온수조장치를 사용하여 일정하게 25°C가 유지되도록 하였다.

결과 및 고찰

용매 매개체의 확인. 합성한 브롬화알킬류와 2-nitrophenyl-n-alkylate류 등은 FT-IR 분광광도계와 GC 질량분석계로 성분들을 확인하였다. 질량스펙트럼은 o-nitrophenyl-n-butylate(MW : 196), -penty-

Table 3. Potential responses of potassium ion selective electrodes

Electrodes No	Slope factor (mV/decade)	Linear range (M)	Life-time (day)
1	55	$0.1 \sim 1 \times 10^{-4}$	16
2	52	$0.1 \sim 1 \times 10^{-4}$	1
3	8	—	—
4	52	$0.1 \sim 1 \times 10^{-4}$	11
5	52	$0.1 \sim 1 \times 10^{-4}$	17
6	54	$0.1 \sim 1 \times 10^{-4}$	19
7	47	$0.1 \sim 1 \times 10^{-4}$	8
8	48	$0.1 \sim 1 \times 10^{-4}$	75
9	56	$0.1 \sim 1 \times 10^{-4}$	5
10	56	$0.1 \sim 1 \times 10^{-4}$	27
11	56	$0.1 \sim 1 \times 10^{-4}$	12
12	14	—	—
13	47	$0.1 \sim 1 \times 10^{-4}$	52
14	50	$0.1 \sim 1 \times 10^{-4}$	4
15	48	$0.1 \sim 1 \times 10^{-5}$	7

late(MW : 209),-hexylate(MW : 223),-octylate(MW : 251) 등 모두 분자이온 피크가 (M+1)피크와 함께 잘 나타났으며 탄소수가 적은 알킬기를 갖은 것일 수록 어미 이온세기가 강하게 나타났다.

전극전위 응답(slope factor) 수명, 응답속도. 각 K^+ 표준용액에 대한 전극들의 전극전위를 측정하고 기울기인자(slope factor), 직선범위(linear range) 및 수명(life time) 등을 Table 3에 수록하였다. PVC 막을 사용한 전극의 기울기는 56 mV/decade이었고 폴리우레탄 막전극의 것은 이보다 다소 열등하여 52~48 mV/decade로서 이른값인 59.2 mV/decade와는 상당한 거리감이 있는 경향을 볼 수 있었지만 폴리우레탄 전극의 수명은 PVC 전극의 수명보다 길었다. 몇 가지의 칼륨이온 선택성 전극의 검정곡선을 그렸다(Fig. 2). 폴리우레탄은 조성이 매우 다양한데 본 연구에서 비교적 좋은 반응성을 보인 것은 연질부(soft segment)의 함량이 높은 것(83%)과 PTMG의 \bar{M}_n 도 3,000정도인 것이 매트릭스로서 적당하다는 것을 발견하였다. Fiedler¹⁶ 등이 칼륨이온 선택성 폴리우레탄 전극의 기울기를 44 mV/decade로 보고한 바 있지만, 폴리우레탄의 조성을 조절한다면 반응성이 우수하면서 수명을 늘릴 수 있는 전극개발이 가능함을 알 수 있었다. 이것은 우레탄

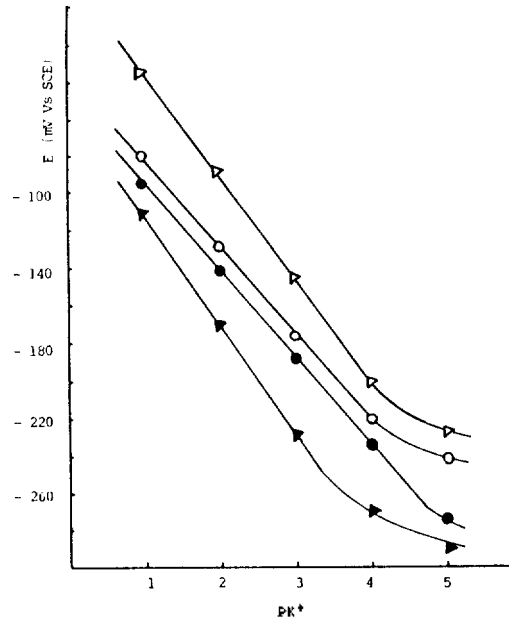


Fig. 2. Relation between electrode potentials and potassium ion concentrations for polyurethane/PVC membrane electrodes. ○ : electrode No. 1, △ : electrode No. 8, ● : electrode No. 15, ▲ : electrode No. 10

분자내에 활성자리가 증가되므로 감응물질의 손실을 억제할 수 있기 때문이라고 생각된다. PVC 매트릭스를 사용한 경우에도 $KB(ph)_4$ 만 투입했을 때에는 칼륨이온에 대하여 거의 반응을 하지 않았지만 dibenzo-18-crown-6을 사용하든지 혹은 $KB(ph)_4$ 와 혼용했을 경우에는 (10)번 전극과 같이 전극전위 기울기도 비교적 좋고 수명도 연장됨을 알 수 있었다. 또 폴리우레탄을 사용할 때는 $KB(ph)_4$ 의 분산은 용이하지만 반응성은 좋지 않았고 dibenzo-18-crown-6를 사용했을 때 반응성이 월등히 개선되었다. Solvent mediator로 사용한 각종 ether들은 어느 것을 사용하든지 별다른 차이점은 발견할 수 없었지만 반응시간을 단축시키는 작용을 하고 있음을 알았다. 이것을 사용하지 않았을 경우에는 전위 표류(drift) 현상이 2~3분간 지속되지만 사용했을 경우에는 수초 이내에 예상값의 95%를 지시하고 30초 이내에 멈추었다. 직선응답 범위(linear range)는 폴리우레탄 및 PVC의 모든 전극에서 칼륨이온 농도 $1 \times 10^{-1} \sim 1 \times 10^{-4} M$ 범위에서 이루어졌으며 $1 \times$

Table 4. Selectivity coefficients^a of K⁺-selective electrodes based on polyurethane matrix(D-18-Crown-6, o-nitrophenyl-n-octylate, PUH-3-17)

Interfering ions	K _{KM}
NH ₄ ⁺	3.8×10 ⁻²
Na ⁺	2.9×10 ⁻³
Li ⁺	1.7×10 ⁻³
Ag ⁺	7.3
Ca ²⁺	3.7×10 ⁻³
Mg ²⁺	1.9×10 ⁻³
Cu ²⁺	4.2×10 ⁻²

^aSeparate solution method at intertaring level of 10⁻² M.

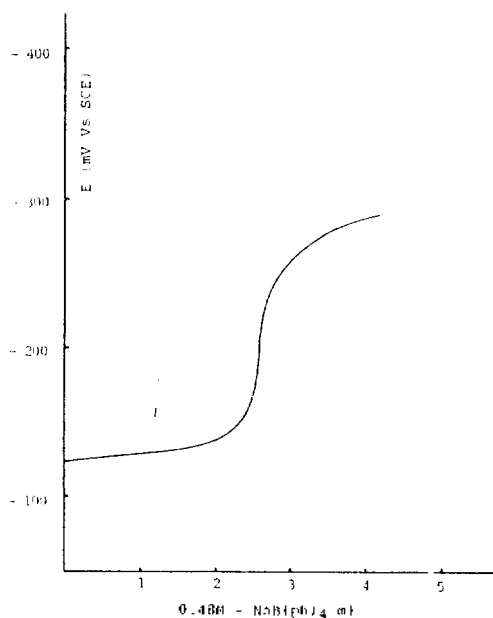


Fig. 3. Potentiometric titration curve for 125 ml of sea water with 0.48 M-NaB(Ph)₄ using electrode No. 8(Polyurethane matrix).

10⁻⁵ M에서는 직선에서 벗어났다(Fig. 2). 그러나 (15)번 전극(PUL-30-100 사용)의 경우에는 칼륨이온 농도 1×10⁻⁵ M에서도 거의 직선이 이루어졌다.

pH의 영향 선택계수(selectivity coefficients). 칼륨이온 수용액의 pH를 변화시켜 가면서 (8)번 전극의 응답을 보았다. 전극은 pH가 4.0~8.5 범위에서 일정한 전위차를 나타내었고 그 밖의 영역(pH 3.0 및 9.0)에서도 1~3 mV 정도의 작은 변화가 있을

뿐 pH 사용영역은 넓은 편이라 하겠다. 각 양이온의 방해현상을 알아보기 위하여 선택계수를 구하여 Table 4에 실었다. Ag⁺의 선택계수값이 매우 큰 이유는 이온결합 반지름(K⁺: 133 pm, Ag⁺: 126 pm)이 서로 비슷한 결과에 기인하는 것으로 생각된다.

분석적용(application). 실제 분석적용은 (8)번 전극을 사용하여 해수 및 복합비료 중의 칼륨이온 함량을 측정하였다. 0.48 M-NaB(ph)₄ 표준용액으로 해수시료 125 ml를 적정한 결과는 칼륨이온 함량이 390 ppm으로 원자흡광분광법으로 얻은 결과와 잘 일치되었다(Fig. 3). 그러나 복합비료(N: 10%, P: 26%, K: 21%) 중의 칼륨 함량을 0.1 M-NaB(ph)₄ 표준용액으로 적정한 결과 B(ph)₄ 이 K⁺ 및 NH₄⁺에 대하여 모두 난용성 침전을 잘 이루므로 같이 적정곡선을 그리게 되며 K⁺과 NH₄⁺의 합한 양이 산출된다. 별도의 방법으로 NH₄⁺ 함량을 측정하여 총량에서 제하므로써 칼륨 함량을 구할 수 있었다.

결론

(1) 폴리우레탄 matrix를 사용한 이온선택성 막이 PVC matrix를 사용한 이온선택성 막보다 수명이 더 연장되는 것으로 판명되었으며, 특히 연질부(soft segment)의 함량이 높을 수록 matrix로서 사용하기에 적당하였다.

(2) Linear range는 대부분의 전극이 K⁺ 농도 1×10⁻⁴ M 이상에서 직선을 이루었으나 PUL-30-100을 사용한 (15)번 전극의 경우는 1×10⁻⁵ M에서도 직선을 이루었다.

(3) 폴리우레탄 matrix의 이온선택성 막의 전극 전위 응답값은 48~52 mV/decade, 사용 pH영역은 4.0~8.5, 방해이온의 영향은 Ag⁺을 제외하고는 선택계수(K_{KM})가 1.7×10⁻³~4.2×10⁻²의 범위였다.

본 연구는 문교부 기초과학육성 연구비의 지원으로 이루어졌으며 이에 깊은 감사를 드립니다.

인용문헌

1. Handbook of Ion Selective electrodes, Edited by Umezawa, Y, CRC Press(1990).

2. G. J., Moody, B., Saad, and J. D. R., Thomas, *Selective electrode Rev.*, **10**, 71(1988).
3. W., Oesch, and W., Smion, *Anal. Chem.*, **52**, 692(1980).
4. S. G., Cutter, and P., Meares, *J. Electroanal. Chem.*, **85**, 145(1977).
5. I., Ebdon, A. T., Ellis, and G. C., Corfield, *Analyst*, **107**, 288(1982).
6. P. C., Hobby, G. J., Moody, and J. D. R., Thomas, *Analyst*, **108**, 581(1983).
7. L., Ebdon, B. A., King, and G. C., Corfield, *Anal. Proc.*, **22**, 354(1985).
8. L., Ebdon, Braven., J. and Frampton, N. C. *Analyst*, **115**, 189(1990).
9. M. Yoshio, and H., Noguchi, *Anal Lett.*, **15**(A 15), 1197~1276(1982).
10. S. M. Hassan, Saad, and M., Elnemma, Eman. *Anal. Chem.*, **61**, 2189~2192(1989).
11. K., Shirahama, H., Kamaya, and I., Uedo, *Anal. Lett.*, **16**(B19), 1485~1498(1983)
12. M., Bochenska, and J., Biernat, *Anal. Chim. Acta.*, **162**, 369~371(1984).
13. G. J., Moody, R. K., Owusu, and J. D. R., Thomas, *Analyst*, **112**, 121~127(1987).
14. S., Johnson, G. S., Moody, J. D. R., Thomas, F. H., Kohnke, and J. F., Stoddast, *Analyst*, **114**, 1025~1028(1989).
15. E. J., Fogt, P. T., Caharan, A., Jevne, and M. A., Schwinghammer, *Anal Chem.*, **57**, 1157~1160(1985).
16. U Fiedler, and J., Ruzicka, *Anal. Chim. Acta*, **67**, 179~193(1973).
17. G. J., Moody, R. B., Oke, and J. D. R., Thomas, *Lab. Practice*, 1056~1062(1970).
18. G. J. Moody and J. D. R. Thomas, "Selective Ion sensitive Electrode", p. 12, Merrow Publishing Co., LTD, 1971
19. Yu, Zonguan, Huang, Zaifu, Zhang Mingyu, and Zhou, Xingyao. *Huaxue Xuebao*, **40**(11), 1076~1080(1982).
20. T, Masadome, T, Imato, N, Ishibashi, *Bunseki Kagaku*, Aug. **36**(8), 508~510, (1987).
21. M, Dror, E. A, Bergs, and R. K. Rhodes, *Sens. Actuators*, **11**(1), 23~26, (1987).