

화학설비의 자동제어를 위한 Dibenzo-18-Crown-6를 이용한
Cetylpyridinium 이온 선택성 PVC막 전극

Cetylpyridinium Ion-Selective Electrode Based on Dibenzo-18-Crown-6 in
PVC Membrane for Auto Control of The Chemical Plants

안 형 환* · 우 인 성**

Hyung-Whan Ahn · In-Sung Woo

ABSTRACT

The cetylpyridinium ion-selective electrode were developed by dibenzo-18-crown-6 for auto control of the chemical plants.

The effect of content of active material and the membrane thickness on the response characteristics of electrode such as the linear reponse range, the detection limit, and Nernstian slope of the electroad, were studied.

The electrode characteristics was better with decreasing the content of active material above the optimum content, but became worse below these.

DBP was best as a plasticizer, The effect of the membrane thickness on the electrode characteristics was improved with decreasing the membrane thickness, but below the optimum membrane thickness the electrode exhibited an inverse trend.

기 호 설 명

Symbol	Definition	Typical Unit
A_i	parameter governing the detection limit of ion i	$[\text{mol}^2/\text{l}^2]$
a	ion size parameter	$[\text{Å}^0]$
a_i	activity of ion i	$[\text{mol}/\text{l}]$

* 국립충주산업대학교 산업안전공학과

** 시립인천대학교 공과대학 산업안전공학과

$[a_i]$	activity of internal contacting solution of ion i	[mol/l]
C_L	concentration of the detection limit	[mol/l]
E	cell or I. S. E. potential(emf)	[mV]
E_0	reference potential encompassing the potential contributions E_1 to E_5 in Eq. (2)	[mV]
E^0	standard potential in Eq. (4a)	[mV]
E_1	interface potential between Hg and Hg_2Cl_2	[mV]
E_2	interface potential between Hg_2Cl_2 and KCl(sat'd)	[mV]
E_3	interface potential between KCl(sat'd) and salt bridge	[mV]
E_4	interface potential between internal solution and AgCl	[mV]
E_5	interface potential between AgCl and Ag	[mV]
E_J	liquid-junction potential	[mV]
E_M	membrane potential	[mV]
F	Faraday constant	[J/mol·equiv]
k_i	ionic distribution coefficient	[-]
k_{ij}	potentiometric selectivity coefficient	[-]
R	gas constant	[J/mol·K]
s	Nernstian slope at 25°C	[mV/decade]
T	absolute temperature	[°K]
u_i	mobility of component i	[m ² /mV·s]
w_s	weight percent of active site	[wt. %]
z_i	ionic changer of component i	[-]

Greek Letters

γ_i	activity coefficient of component i	□
σ	concentration of ion-exchanger in the membrane	□

Subscripts

i	refers to ion i	□
j	refers to ion j	□

1. 서 론

화학공장의 안전사고는 계속 증가하고 그 대책은 아직 미흡한 상태로서 여러분야에 걸쳐 활발히 연구되고 있다. 그러나 비용이 많이드는 관계로 어려움을 겪고있는 실정이다. 본 연구는 저비용 최대의 효과를 가져 올 수 있는 것으로서 화학공장 공정중 필요에 따라 화학공정을 자동제어하여 폭발사고(runerway) 또는 불량율을 최소화할 수 있다. 따라서 이에 본 연구는 반드시 필요하다.

이온 선택성 전극의 분류는 막의 물성에 의하여

난용성 고체막 전극(Solid-stateion-selective electrode), 유리막 전극, 액막전극(liquid membrane electrode) 및 중성 운반체(neutral carrier)전극 등으로 나눌 수 있다¹⁾. 이 중에서 우수한 성질과 다양한 용도를 갖는 액막전극은 감응물질의 분산방법에 따라 다공성 막에 함침시킨 액체막 전극과 PVC와 폴리에틸렌 등 플라스틱류나 옷칠(urushi) 등에 균일혼합(blending)한 비다공성막 전극으로 나눌 수 있다.

계면활성제에 반응하는 이온 선택성 전극에 관한 연구는 Gavach등²⁾에 의해 계면 화학 연구에서 계면활성제 농도의 직접측정과 전위차 적정에 응용하

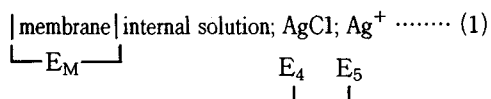
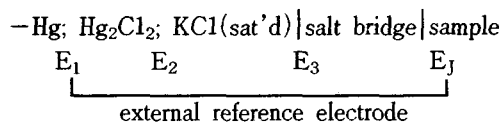
여 연구하였고, Fogg등³⁾은 hexadecyltrimethylammonium bromide와 sodium dodecyl sulphate를 사용하여 양이온 청정제에 반응하는 실리콘 고무의 개발과 유용성에 관해 연구하였다.

Tamaki등⁴⁾은 감응물질로 dibenzo-18-crown-6를 이용하여 1-dodecylpyridinium chloride 등 양이온 계면활성제에 선택적으로 반응하는 PVC막 전극에 관한 연구를 하여 1-dodecyl pyridinium 이온의 경우 10^6 mol/dm^3 의 저농도 범위까지의 Nernstian 응답에 알맞은 선형 응답범위를 나타내었고, carrier-free membrane에서의 선택서열은 1-alkylpyridinium ion > alkyltrimethyl ammonium ion > alkylammonium ion 이고 crown ether를 이용한 전극에서의 선택서열은 alkylammonium ion > 1-alkylpyridinium ion > alkyltrimethylammonium ion 이라고 보고하였다.

본 연구에서는 감응물질로 dibenzo-18-crown-6에 양이온 수용성 계면활성제인 cetylpyridinium chloride를 결합시켜 복합체를 제조한 다음, 이 복합체를 PVC에 분산시켜 감응물질의 함량과 막두께에 따른 선형 응답범위, Nernst 기울기 등을 비교 검토하여 우수한 양이온 계면활성제 이온선택성 전극을 제조하고자 한다.

2. 이론적 배경

이온선택성 전극은 갈바노 반전지와 외부 표준전극으로 구성되며 갈바노 반전지는 이온선택성 막, 내부수용액(internal contacting solution) 또는 고체에 직접 금속을 접촉시키는 solid contact 및 내부표준 전극(internal reference electrode)으로 식(1)과 같이 이루어 진다.



ion-selective membrane electrode

여기서 E_1 에서 E_5 는 고체-고체, 고체-액체 및

액체-액체의 계면에서 발생하는 전위차, E_j 는 액간 접촉전위(liquid-junction potential) 및 E_M 은 막전위(membrane potential)이다. 이상의 모든 전압의 합은 cell potential(E)로 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$E = (E_1 + E_2 + E_3 + E_4 + E_5) + E_j + E_M \quad (2)$$

여기서 E_0 는 E_1 에서 E_5 를 포함한 기준전위(reference potential)로 일정한 압력과 온도에서 일정하므로 상수로 취급된다. 시료용액과 염다리 사이의 액간 접촉전위 E_j 는 적당한 전해질을 사용하면 $E_j = 0$ 으로 놓을 수 있다. $E = E_0 + E_M$ 에서 막전위의 변화는 E 의 변화에 해당된다.

2.1 보정된 Nernst식

이상적으로 어느 특정 이온에만 선택적으로 반응하는 막에 대하여 전류가 흐리지 않는 경우의 막전위(zero-current membrane potential)는 막을 경계로 접촉하고 있는 두용액사이에서 다음 관계식이 성립한다.

$$E_M = \frac{RT}{z_i F} \ln \frac{a_i}{[a_i]} \quad (3)$$

여기서 활동도 a_i 는 시료 즉 외부 수용액 중의 성분 i 의 활동도이고, $[a_i]$ 는 내부 표준 수용액의 활동도, z_i 는 이온 i 의 전하, R 은 기체상수, T 는 절대 온도 및 F 는 Faraday상수이다. 여기서 내부 표준 수용액의 활동도를 일정하게 유지한다면

$$E = E^0 - s \cdot \log a_i \quad (4)$$

$$\text{단, } E^0 = E^0 - s \cdot \log [a_i] \cong \dots \dots \dots (4a)$$

여기에서 s 는 Nernst식의 기울기로서 25°C에서 다음과 같다.

$$s = 2.303 \frac{RT}{z_i F} = 59.16 \text{ mV}/z_i \quad (5)$$

식(4)와 식(5)를 비교할 때 1mV의 전위차는 1가 이온의 경우 4% 정도의 활동도계수의 변화를 나타낸다. 일반적으로 이온선택성 전극의 오차가 0.1mV이하라는 것을 감안하면 $\pm 1\%$ 이내의 정확도를 가지고 활동도를 측정할 수 있다.

실제로 식(4)가 적용될 수 있는 이상적인 선택성 막을 얻어낼 수 없으므로 시료중 방해이온(interfering ion) j 의 존재하에서 막전위는 보정된 Nernst식⁵⁾ 또는 Nicolsky식⁶⁾으로 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$E = E^0 - s \cdot \log [a_i + \sum_{j \neq i} K_{ij} (a_j)^{z_j/z_i}] \dots\dots\dots (6)$$

식 (6)에서 K_{ij} 는 선택계수(potentiometric selectivity coefficient)로 시료용액에서 주이온(primary ion)과 방해이온(interfering ion) 사이의 상대적 감응도를 나타내며 다음 절에서 언급한다.

2.2 선택계수의 측정

선택계수는 분리용액법(separated solution method)과 혼합용액법(mixed solution or fixed interference method)으로 측정할 수 있다. 보정된 Nernst식에서 주이온($i = 1$)과 방해이온($j = 2$)의 두 이온계에서 1가 양이온의 경우 $z = +1$ 임으로 다음 식이 성립한다.

$$E = E^0 - s \cdot \log (a_1 + K_{1,2} \cdot a_2) \dots\dots\dots (7)$$

2.2.1 분리용액법

시료 중 주이온 1만 존재하는 경우 이온선택성 전극에 의한 전위는 다음 식과 같다.

$$E_1 = E^0 + s \cdot \log a_1 \dots\dots\dots (8)$$

시료 중 주이온을 빼고 방해이온 2만 존재하고 이온 1과 2의 원자수가 같다면 식 (7)에서 $a_1 = 0$ 이므로 다음 식과 같다.

$$E_2 = E^0 + s \cdot \log K_{1,2} + s \cdot \log a_2 \dots\dots\dots (9)$$

만약 주이온과 방해이온의 활동도가 같다면 $a_1 = a_2$ 이므로 선택계수는 다음식에서 계산할 수 있다⁵⁾.

$$\log K_{1,2} = (E_1 - E_2) / s \dots\dots\dots (10)$$

원자수가 다른 경우는 다음과 같다⁷⁾.

$$\log K_{1,2} = (E_1 - E_2) / s + (1 - z_1/z_2) \log a_1 \dots\dots\dots (11)$$

주이온과 방해이온을 따로 분리하여 전위차 E_1 과 E_2 를 측정할 수 있으므로 식 (11)에서 선택계수를 계산할 수 있다. 보통 1가 이온의 경우 0.1~0.01M 용액에서 측정하나 두 이온의 활동도를 같게 하기 위하여 다른 농도에서 측정하는 경우도 있다.

2.2.2 혼합 용액법

식 (8)과 식 (9)를 $E_1 = E_2$ 의 조건에서 결합하면 다음과 같다⁵⁾.

$$K_{1,2} = a_1/a_2 \dots\dots\dots (12)$$

원자수가 다른 경우 다음과 같다⁷⁾.

$$K_{1,2} = a_1 / (a_2)^{z_1/z_2} \dots\dots\dots (13)$$

이 방법은 그래프에서 주이온의 농도를 횡축에,

전위차를 종축에 나타내어 보정된 Nernst식의 직선과 방해이온의 곡선에서 전위차의 기울기가 0인 즉, 수평선을 연장한 직선이 만나는 점에서 a_1 을 찾아내어 식 (12)에 의하여 선택계수를 계산한다.

선택계수는 감응물질의 구조, 종류 및 농도, 지지 고분자 물질, 용매는 물론 측정방법이나 측정이온 농도에 따라 차이가 생기나 잘 알려진 Hofmeister의 서열과는 대체로 일치한다.

이온회합체(ion-associate)를 감응물질로 사용하는 전극에서 선택계수에 물리적 의미를 부여하면 다음과 같다⁸⁾.

$$K_{ij} = \frac{u_j k_j}{u_i k_i} \cong \frac{k_j}{k_i} \dots\dots\dots (15)$$

여기서 u_i 와 u_j 는 이온의 이동도(mobility)이고 k_i 와 k_j 는 용매에서 이온의 분배계수이다. 고분자 용매 내에서 $u_i \approx u_j$ 이므로 k_i/k_j 가 선택계수이며 추출능력과의 밀접한 관계가 있다⁹⁾. 즉, k_i/k_j 는 이온의 수화 에너지와 직접적인 관계가 있으며 정전기적 인력, 수소결합 및 입체적 인자 등에 의하여 생기는 용매화(solvation) 에너지와도 관계된다. 그러므로 이온교환체, 용매 및 가소제의 구조나 농도에 따라서 선택계수가 변화될 수 있다. 한편,

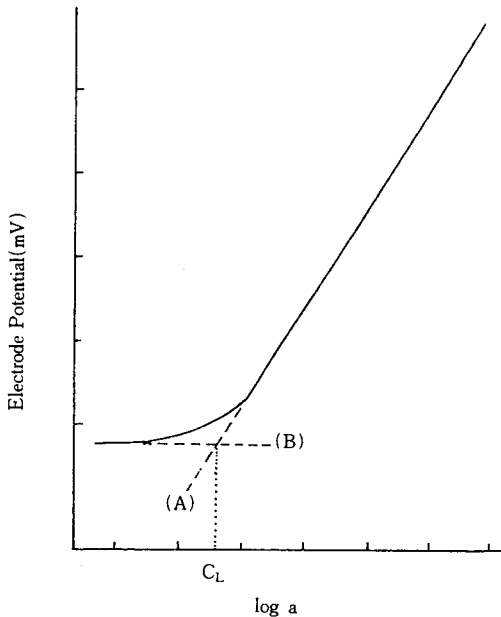


Fig. 1 Schematic illustration of eq. (16) and determination of detection limit(C_L)

Kamo 등¹⁰⁾은 Nernst식을 한계측정농도(detection limit)와 연관시켜 다음 관계식을 얻어 내었다.

$$E = E^0 + s \cdot \log(a + \sqrt{a^2 + A_i})/2 \dots\dots (16)$$

여기에서 A_i 는 한계측정농도를 나타내는 인자이다.

식 (16)은 $(a)^2 \gg A_i$ 인 경우 Nernst식이 되며, $a^2 \ll A_i$ 인 경우는 $K_{ij} = A_j/A_i$ 로 나타낼 수 있다. 한계측정농도(C_L)은 Fig. 1에서 알 수 있는 바와 같이 찾아낼 수 있다.

Fig. 1에서 선(A)는 식 (4)를 나타낸 것이고 선(B)는

$$E = E^0 + s \cdot \log(\sqrt{A_i}/2) \text{를 나타낸다.}$$

따라서 $C_L = \sqrt{A_i}/2$ 이므로 A_i 값을 계산할 수 있다.

3. 실험재료, 장치 및 방법

3.1 실험재료

3.1.1 시약

감응물질로 dibenzo-18-crown-6와 양이온 계면활성제 cetylpyridinium chloride, hexadecyltrimethylammonium chloride(HDTMA) (Fluka AG., 25% in water)의 복합체를 사용하였고, 지지체로서의 고분자는 PVC(Polyvinyl chloride n = 1100, Junsei Chem. Co.) 및 가소제는 dibutylphthalate(DBP) (Showa ether Co., 99%)를 사용하였다.

PVC의 blending에 사용된 용매는 tetrahydrofuran(THF) (Junsei Co., 99%)이었고, 양이온 계면활성제의 치환에 사용된 용매는 chloroform(Yakuri Pure Chem. Co., 99%)이었다.

증류수는 불순이온과 pH가 실험변수에 미치는 영향을 고려하여 일반증류수를 초순수여과기 Milli-Q(Millipore Co.)로 다시 여과하여 사용하였다. 표준용액은 진공여과기에서 건조한 cetyl pyridinium chloride를 정확히 평량하여 초순수를 이용하여 0.1M로 제조한 후 10^{-7} M까지 초순수로 희석하였다.

3.1.2 Crown ether에 cetylpyridinium chloride의 치환

양이온 계면활성제에 선택적으로 반응하는 이온 선택성 전극을 제조하기 위하여 감응물질은 dibenzo-18-crown-6 이온에 피측정 이온을 치환하여야 한다.

dibenzo-18-crown-6의 경우 조제하고 싶은 막의 조성에 따라 dibenzo-18-crown-6 0.06-1.0g을 50ml의 chloroform에 용해시킨 후 0.1M cetylpyridinium chloride용액 100ml를 250ml 비이커에 넣고 1시간 정도 자석교반기로 교반한다. 이 용액을 30분간 뷰렛을 이용하여 충분히 리를 한 후, 4500rpm에서 2시간 정도 교반하여 에멀전상을 원심분리기로 유기상과 수상으로 분리한 후, 주사기로 유기상층을 취하고, 수상과 조금 남아있는 에멀전층은 버린다.

이와같은 방법으로 7, 8회 반복하여 dibenzo-18-crown-6에 cetylpyridinium이온을 치환시킨 후, 남아있는 수분을 제거하기 위하여 25°C의 진공 건조기에서 24시간 건조하여 dibenzo-18-crown-6와 cetylpyridinium 복합체를 얻었다.

3.1.3 Cetylpyridinium 이온선택성 PVC막의 제조
막의 조성, 막의 두께에 따라 THF 20ml를 비이커에 넣고 서서히 교반하면서 PVC입자 1g을 조금씩 넣어 완전히 용해시킨 후 가소제의 양에 따라 dibenzo-18-crown-6 0.06~1.0g을 차례로 넣어 30~40분간 교반하여 거의 투명한 색을 띠는 용액을 얻는다. 이 용액을 깨끗이 씻어 건조한 유리판 위의 유리링(내경 30mm, 높이 30mm)에 막의 두께를 고려하여 부은 다음 여과지를 알맞은 크기로 잘라 5~6겹 정도 덮은 후 유리판으로 눌러 놓는다. 이렇게 2~3일 서서히 실온에서 건조한 막을 유리링에서 조심스럽게 떼어낸 다음 캘리퍼를 이용해 열십자 방향으로 막의 두께를 측정하여 평균 막두께를 얻었다.

3.1.4 Cetylpyridinium 이온선택성 전극의 제조
전극통은 완성된 PVC막을 적당한 크기로 잘라 Fig. 2와 같은 PVC관(길이 130mm, 내경 7mm 및 두께 3.5mm)의 끝부분에 접착제(15% PVC-THF 용액)로 고정시켜 어느 정도 건조시킨 PVC막의 가장자리를 다시 PVC관에 접착하여 용액이 새지 않도록 하였다. 또한 은전극을 삽입할 때 압력에 의해 막과 피의 위험성을 방지하고, 내부 수용액의 양을 일정하게 유지하기 위하여 전극통 하부로부터 50mm지점에 작은 구멍을 뚫는다. 이것을 1, 2일 정도 실온에서 건조한 후 0.1M cetylpyridinium

chloride 용액에 2~3일 담그어 둔다. 위의 PVC 전극통에 내부 수용액을 채운 다음 Fig. 3과 같이 본 실험에서 제조한 은-염화은 전극을 삽입 고정시켜 완성된 dibenzo-18-crown-6 이온선택성 전극을 측정 전처리 공정으로 0.1M cetylpyridinium chloride 수용액에 담그어 둔다.

3.2 실험장치

시료용액의 활동도와 전위차의 관계를 측정하기 위하여 반전지의 배열은 식 (1)과 같이 Fig. 3에 나타내었다. 비교전극(reference electrode)은 수은과 감홍으로 된 single junction saturated calomel electrode(S.C.E) (Phonix Co.)를 사용하였다. 그리고 시료용액의 온도를 일정하게 하기 위하여 아크릴 수지로 만든 통에 항온조를 연결하여 25±0.1°C로 유지시켰다. 전위차는 전위차계(Kikushi Co., DME 1400)를 이용 내부전극인 Ag/AgCl 전극에 양극을 calomel 전극에 음극을 연결하여 측정하였다.

3.3 실험방법

제작한 dibenzo-18-crown-6 이온선택성 전극을 측정하기 전 1시간 정도 0.1M cetylpyridinium chloride 수용액에 담그어 두었다가 측정 직전에 약

20분 정도 초순수에 담근 다음 남아있는 용액을 닦아낸 후 항온조에서 25±0.1°C로 일정한 온도로 유지된 각각의 표준용액(10⁻¹~10⁻⁷M cetylpyridinium chloride)에 포화 Calomel 전극을 비교전극으로 낮은 농도부터 교반하면서 전위차를 측정하였고, 표준용액을 바꾸어 측정할 때에는 초순수로 3, 4회 씻어낸 전극을 Kleenex 종이로 닦아낸 다음 다시 용액에 담그어 측정하였다.

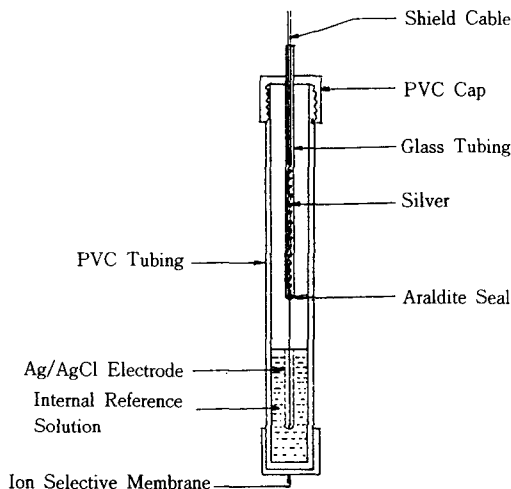
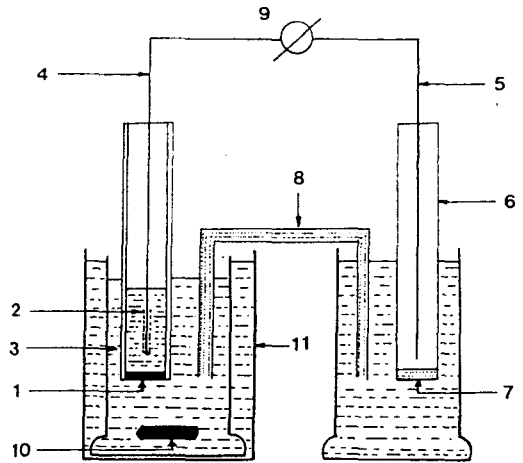


Fig. 2 Configuration of the PVC matrix membrane ion-selective electrode



- 1) Ion-selective membrane
- 2) Internal solution
- 3) Sample solution
- 4) Inner reference half cell
- 5) Reference half cell
- 6) Reference electrode
- 7) Diaphragm
- 8) Salt bridge
- 9) Potentiometer
- 10) Magnetic bar
- 11) Const. temp. water bath

Fig. 3 Schematic diagram of a membrane electrode measuring circuit and cell assembly

4. 실험결과 및 고찰

4.1 Dibenzo-18-Crown-6의 화학적 영향

이온선택성 전극제조에서 가장 중요한 것은 특수한 이온에 선택적으로 반응하는 감응물질의 선택이라 할 수 있다. 감응물질의 화학적 구조에 따라서 감응물질의 하전밀도, 수용액으로의 용출 및 막내에서의 상용성(mutual solubility)이 변화함으로써 전극의 이온선택성이 좌우된다.

Fig. 4는 dibenzo-18-crown-6의 화학적 구조의 전극특성을 나타낸 것으로 이때 막조성은 최적조성

인 감응물질 11.76wt%, PVC 29.41wt%, 및 가소제 DBP 58.82wt%이었고, 막두께는 0.4mm이었다.

응답시간은 낮은 농도 즉, 한계측정농도 이하에서는 다소 길어져 2분 정도에 안정한 전위값을 나타내었고, 시료 용액의 농도가 커질수록 짧아져서 선형응답범위내에서는 2~10초 이었다.

Nernst의 이론식에 의한 기울기 s 는 59.16mV/dibenzo-18-crown-6이나, 본 실험의 최적막 조성에서 dibenzo-18-crown-6 이온선택성 PVC막 전극은 47.55mV/dibenzo-18-crown-6로 다소 작은 값을 나타내었다.

4.2 막두께의 영향

Fig. 5는 dibenzo-18-crown-6의 최적 막조성인 11.76%인 경우 막두께에 대한 전극전위 변화를 나타낸 것으로 막두께가 0.4mm인 경우 가장 좋은 결과를 얻었다. 이것은 막두께가 커지면 막저항이 증가되고 전극전위가 감소되기 때문이고 막두께가 0.15mm로 얇은 경우에는 막저항이 작아져서 다른 방해 이온이 작용하기 쉽기 때문으로 생각된다. 그러나 PVC를 이용한 고분자막이 두께에 대한 영향을 피복막전극(coted wire electrode)과 비교하면 피

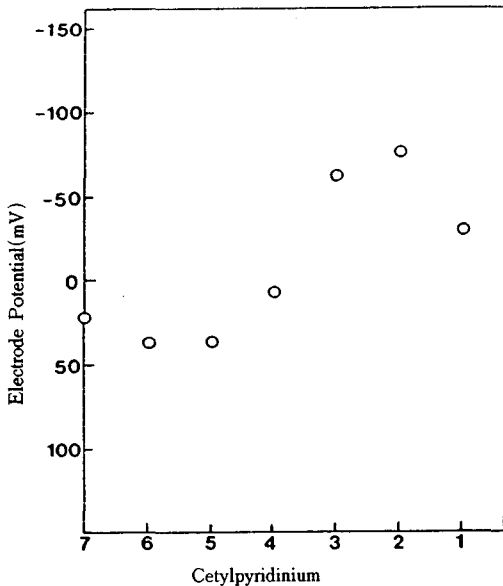


Fig. 4 Effect of the structure of dibenzo-18-crown-6 ion-selective electrode potential

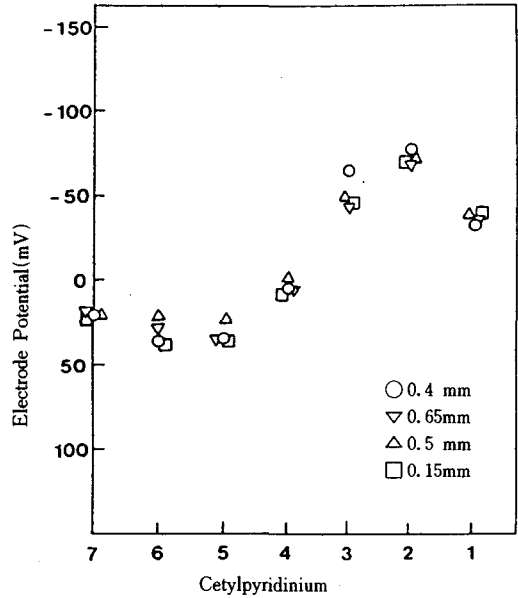


Fig. 5 Effect of membrane thickness of the PVC dibenzo-18-crown-6 ion-selective electrodes of electrode potential

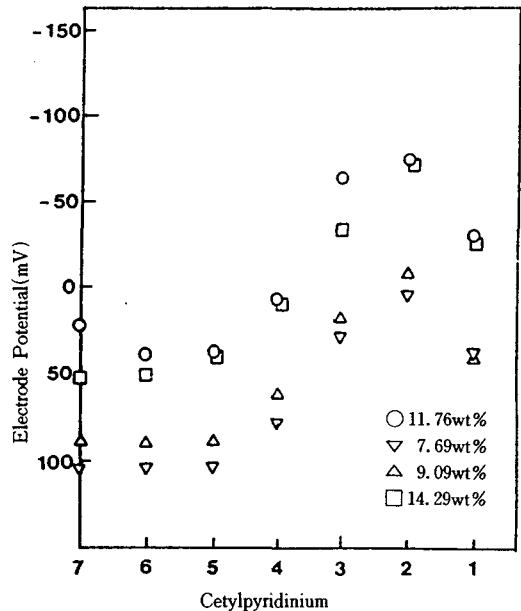


Fig. 6 Effect of electro-active material contents of dibenzo-18-crown-6 ion-selective electrode potential

복막 전극의 경우에는 막두께에 전극전위에 큰 영향을 미치게 되어 민감하게 전극반응이 일어나지만 본 실험과 같은 고분자막인 경우 민감하지 않다. 결과적으로 두께가 0.4mm일때 가장 좋은 선형 응답범위 및 한계측정 농도를 나타내었다.

4.3 Dibenzo-18-Crown-6의 함량의 영향

Dibenzo-18-crown-6의 함량을 1.96에서 25.00wt%로 변화시켜 최적 막조성을 알아보기 위하여 Fig. 6과 같이 함량변화에 따른 전극전위의 변화를 나타내었다.

Dibenzo-18-crown-6의 함량이 11.76wt%이고 막두께가 0.4mm일때 전극특성이 가장 우수하였다.

최적 함량이 감응물질에 따라 다르고 감응물질 자체가 가소제 역할을 겸하고 있기 때문에 전극에 따라 감응물질과 가소제의 관계에 대하여 많은 연구를 필요로 한다.

5. 결 론

PVC를 매체로 하고 감응물질로 Dibenzo-18-crown-6에 양이온 수용성 계면 활성제인 Cetylpyridinium을 이용하여 제조한 Cetylpyridinium 이온 선택성 PVC막 전극의 특성을 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) Dibenzo-18-crown-6의 화학적 구조가 막전극의 선형 응답범위, Nernst기울기 등 전극 특성에 미치는 영향을 Cetylpyridinium의 경우 Nernst 기울기 47.55mV/dibenzo-18-crown-6와 선형응답범위 $10^{-2} \sim 9 \times 10^{-5}M$ 까지 측정 가능한 전극을 제작하였다.
- 2) PVC 막두께가 전극특성에 미치는 영향은 막이 얇을 수록 좋은 경향을 나타내며, 최적막 두께는 0.4mm이었다.
- 3) Dibenzo-18-crown-6의 함량에 대한 영향은 함량이 적을수록 좋아지는 경향을 나타냈으나 최적 막조성은 Cetylpyridinium의 경우 감응물질 11.06wt%, PVC 29.41wt% 및 DBP 58.82wt%이었다.

참 고 문 헌

- 1) E. H. Swift and E. A. Butler, Quantitative Measurements and Chemical Equilibria, W. H. Freeman and Co., San Francisco, 1972.
- 2) C. Gavach and P. Seta, Anal. Chim. Acta, 50, pp. 407, 1970.
- 3) A. G. Fogg, A. S. Pathan and D. Thorburn Burns, A Silicone-rubber Surfactant electrode, Anal. Chim. Acta, 69, pp. 238, 1974.
- 4) Tamaki Maeda, Makoto Ikeda, Study of Cationic Surfactant Ion Selective Poly(Vinyl Chloride) Membrane Electrode Containing Dibenzo-18-Crown-6, Bull. Chem. Soc. Jpn, 54, pp. 94, 1981.
- 5) International Union of Pure and Applied Chemistry, Analytical Chemistry Division, Recommendations for Nomenclature of Ion-Selective Electrodes, Pure Anal Chem, 48, pp. 127~132, 1976.
- 6) J. Eliseman, Similarities and Differences between Liquid and Solid Ion Exchangers and Their Usefulness as Ion Specific Electrodes, Pure Anal. Chem, 40, pp. 310~320, 1968.
- 7) K. Srinivasan and G. A. Rechnitz, Selectivity Studies on Liquid Membrane Ion-Selective Electrodes, Anal. Chem, 41, pp. 1203~1208, 1969.
- 8) W. E. Mort. The Principles of Ion Selective Electrodes and of Membrane transport, Elsevier Sci. Pub. Co., Amsterdam, 1981.
- 9) J. Koryta and K. Stulik, Ion-Selective Electrode, 2nd/ed., Cambridge Univ. Press, London, 1983.
- 10) N. Kamo, Y. Kobatake and K. Tsuda, Limit of Detection and Selectivity Coefficients of a PVC-based Anion-Selective Electrodes, Jalanta, 27, pp. 205~208, 1980.