

벤조티아졸기를 갖는 벤조크라운에테르를 전극물질로 사용한 K⁺ 이온선택성 막전극

洪郁善 · 權惠敬 · 車根植 · 南學鉉* · 張勝鉉[†] · 鄭光輔[‡]
광운대학교 이과대학 화학과, 광운대학교 기초과학연구소
[†]대구대학교 자연과학대학 화학과
[‡]한서대학교 공과대학 화학공학과
(1995. 5. 16 접수)

Benzothiazole Substituted Benzocrown Ether-Based Potassium Ion-Selective Membrane Electrodes

Uk Sun Hong, Hye Kyong Kwon, Geun Sig Cha, Hakhyun Nam*,
Seung Hyun Chang[†], and Kwang Bo Chung[‡]
Department of Chemistry and Research Institute of Basic Science,
Kwangju University, Seoul 139-701, Korea

[†]Department of Chemistry, Taegu University, Kyongsan 713-714, Korea

[‡]Department of Chemical Engineering, Hanseo University, Seosan 352-820, Korea

(Received May 16, 1995)

요 약. 33중량%의 PVC와 66중량%의 *o*-NPOE 가소체에 1중량%의 중성 전극물질인 4'-benzothiazolylbenzo-15-crown-5를 사용하여 성형한 막전극은 기존의 다른 15-크라운-5나 18-크라운-6 유도체들에 비하여 나트륨에 대하여 보다 낮은 선택성을 갖는 칼륨선택성을 나타내었다. 이 막전극의 전기화학적 성질들(감응 기울기, 선택성, 검출한계 및 수명)을 잘 알려져 있는 칼륨선택성 전극물질인 발리노마이신, benzo-15-crown-5, 4'-aminobenzo-15-crown-5, benzo-18-crown-6, dibenzo-18-crown-6 및 bis[(benzo-15-crown-5)-4'-ylmethyl] pimelate를 사용한 전극막들의 것과 동일한 실험 조건하에서 비교하였다. 이러한 비교 연구를 통하여 벤조티아졸기가 치환된 벤조크라운에테르 화합물이 증가된 칼륨이온 선택성을 나타내게 되는 이유를 치환기의 효과와 이온의 분배계수 효과로 설명하였다.

ABSTRACT. The ion-selective membrane fabricated with 33 wt% PVC, 66 wt% *o*-NPOE and 1 wt% 4'-benzothiazolylbenzo-15-crown-5 (TB15C5) as a neutral carrier exhibited an enhanced selectivity to potassium ion over sodium ion compared to those prepared with other 15-crown-5 or 18-crown-6 derivatives. The potentiometric properties (response slope, selectivity, detection limits and lifetime) of TB15C5-based ISE membranes along with those based on valinomycin, benzo-15-crown-5 (B15C5), 4'-aminobenzo-15-crown-5 (AB15C5), benzo-18-crown-6 (B18C6), dibenzo-18-crown-6 (DB18C6) and bis[(benzo-15-crown-5)-4'-ylmethyl]pimelate (PI-II) ionophores were carefully examined under the same experimental conditions. The enhanced selectivity of TB15C5-based membrane to potassium is explained in terms of the effect of the benzothiazol functional group and the distribution coefficients of metal ions.

서 론

이온선택성 전극(ion-selective electrode; ISE)의

개발과 응용에 관련된 분야는 지난 20여년간 급속히 성장하여, 최근에는 다양한 종류의 이온선택성 막전

극들이 혈액 및 뇨 등의 생체시료, 다양한 공업시료, 음용수 및 폐수 등의 환경시료에 존재하는 여러가지 이온들을 분석하는데 널리 쓰이고 있다.¹ 이온선택성 전극을 이용한 분석법은 전위차계와 같은 비교적 낮은 가격의 장치를 이용하며, 분광 분석법과는 달리 시료의 색깔 및 혼탁도에 의한 영향을 받지 않으므로 혈액과 같은 복합성분 시료를 분석하는데 시료의 전처리 과정이 거의 없이도 측정이 가능하다는 장점이 있다.²

여러가지 형태의 이온선택성 전극 중 가장 관심을 끄는 것은 PVC와 같은 중합체와 비휘발성 유기용매(가소제)를 혼합하여 막의 지지체로 사용하며, 1~5 중량% 정도의 이온선택성전극물질(ionophore)과 함께 경우에 따라 친유성첨가제(lipophilic additive)를 지지체 물질에 섞어 특정 이온종에 대한 선택성을 갖도록 만든 막전극이다. 이와 같은 이온선택성 막전극의 장점으로는 우수한 선택성, 빠른 감응속도, 제조 및 소형화의 용이성을 들 수 있다.^{2,3} 현재까지 고분자형 이온선택성막 전극이 가장 성공적으로 쓰인 예로는 생체 전해질 시료에 포함된 알칼리(Na⁺, K⁺) 및 알칼리토금속(Ca²⁺) 그리고 몇몇 음이온(Cl⁻, CO₃²⁻, salicylate 등)의 자동분석장치를 들 수 있다.⁴

K⁺는 생체 및 수질 측정에 중요한 이온종으로 이러한 K⁺ 이온에 선택적으로 감응하는 대표적인 이온선택성 전극물질로는 발리노마이신(valinomycin)을 들 수 있다.⁴ 그러나 발리노마이신은 가격이 매우 비싸고 독성 물질로 분류되어있어서 이를 대체할만한 이온선택성 전극물질을 찾기 위한 연구를 여러 연구진들이 진행하고 있다.⁵ 그중 가장 널리 연구되고 있는 화합물은 크라운에테르 계열의 화합물들이다.

크라운에테르 화합물들이 알칼리금속 이온과 착물을 형성한다는 사실은 Pederson의 연구에 의하여 잘 알려진 사실이다.⁶ 크라운에테르 화합물들의 금속이온들에 대한 선택성은 크라운에테르 동공의 크기와 관계가 있는데, 특히 15-크라운-5와 18-크라운-6 형태의 크라운에테르류를 사용한 이온선택성 막전극들은 K⁺에 대한 선택성이 상당히 높은 것으로 알려져 있다.⁷ 이러한 크라운에테르 화합물들의 K⁺에 대한 선택성(특히 Na⁺에 대해)은 발리노마이신과 비교하여 떨어지나 Na⁺에 의한 방해 작용이 극심

하지 않은 시료에 대하여 사용하기에는 충분하다. 특히 생체시료에 적용할 경우 Na⁺에 대한 선택성이 100배 이상이면 체액중의 K⁺의 정량분석에 이용할 수 있다고 알려져 있다.⁸ 따라서 이들 크라운에테르 화합물들을 실제 이온선택성 막전극의 전극물질로 활용하여 경제적으로 저렴한 가격의 막전극을 제조하기 위한 여러가지 비교 실험들이 발표된 바 있다.^{5,8} 또한 크라운에테르를 이용한 전극의 제작은 실용적인 관심사를 떠나 크라운에테르 화합물의 분자인식 능력에 관한 연구의 관점에서도 중요하다. 여러 연구결과에 따르면 크라운에테르 화합물들의 선택성은 동공의 크기에 많이 좌우되기는 하나 주변의 치환기에 의해서도 상당한 변화를 나타냄을 알 수 있다.⁹

본 연구는 위에 언급한 관점들에 의거하여 K⁺ 이온선택성 전극물질로 벤조티아졸기가 붙은 새로운 형태의 크라운에테르 유도체인 4'-benzothiazolylbenzo-15-crown-5(TB15C5)(Fig. 1의 화합물 구조 참조)와 함께 이미 여러 연구진이 발표한 바 있는 여러 가지 크라운에테르 유도체인 benzo-15-crown-5(B15C5), 4'-aminobenzo-15-crown-5(AB15C5), benzo-18-crown-6(B18C6), dibenzo-18-crown-6(DB18C6) 및 potassium ionophore II(PI-II), 그리고 대표적인 K⁺ 이온선택성전극물질인 발리노마이신을 사용하여 제작한 고분자막형 전극들을 동일한 실험

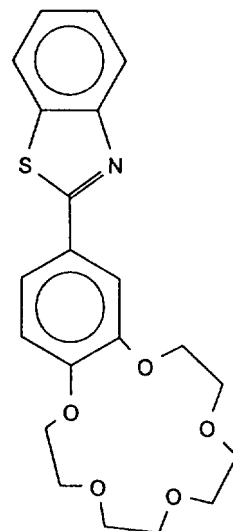


Fig. 1. 4'-Benzothiazolylbenzo-15-crown-5 (TB15C5).

조건하에 수행하여 여러 가지 전기 화학적 성질(감응기율기, 선택성, 검출한계 및 수명)을 비교 관찰하였다.

실 험

시 약. 이온 선택성 막 제작에 필요한 Poly(vinyl chloride)(PVC), benzo-15-crown-5, 4'-amino-benzo-15-crown-5, benzo-18-crown-6, dibenzo-18-crown-6, bis[(benzo-15-crown-5)-4'-ylmethyl] pimelate(관용명 potassium ionophore II; 본 논문에서는 PI-II로 표기), 2-nitrophenyl octyl ether(*o*-NPOE), bis(2-ethylhexyl) adipate(DOA)는 Fluka사의 제품을 사용하였고, 발리노마이신은 Sigma사의 제품을, dibutyl phthalate(DBP)는 Aldrich사의 제품을 사용하였다. 4'-benzothiazolylbenzo-15-crown-5는 문헌에 발표된 방법에 따라 합성하였다.¹⁰ 표준 및 완충용액을 만드는데 필요한 여러가지 염들은 특급시약을 사용하였으며, 모든 용액은 탈이온수(저항 18 MΩ·cm)를 사용하여 제조하였다.

이온선택성 막의 제조 및 전위차 측정. 이온선택성막은 지지체로 PVC 33중량%, 가소제(*o*-NPOE, DBP 혹은 DOA) 66중량%와 이온선택성전극물질 1중량%를 혼합하여 tetrahydrofuran(THF) 용매 1 mL에 녹인 후, 평평한 유리판 위에 놓여 있는 직경 22 mm, 높이 약 10 mm의 유리관에 부어 성형하였다. 이 때 사용된 용매는 대기 중에서 이물질이 침입하지 못하도록 만든 용기하에서 증발시켰다. 제조된 이온선택성막은 직경 5.5 mm의 원형으로 잘라내어 Phillips 전극체(IS-561; Glasblaserei Moller, Zurich)에 장착하여 지시전극으로 사용하였고, 지시전극의 내부 기준용액으로는 0.1 M KCl을 사용하

였다.¹¹ 외부 기준전극은 Orion사(Model 90-02; Orion double junction Ag/AgCl 전극)의 것을 사용하였다. 각 이온의 표준용액을 바탕 완충용액(0.05 M tris-HCl, pH 7.2, 온도 21 °C)에 가하여 얻어진 감응전위(초당 1개)는 자체에서 제작한 16채널 A/D 변환기를 통해 IBM AT형 컴퓨터로 저장하여 처리하였다. 이온선택성막의 선택계수는 0.1 M의 용액에서 분리용액법을 사용하여 구하였다.¹²

결과 및 고찰

15-크라운-5와 18-크라운-6 크기의 크라운에테르 화합물은 K⁺ 이온의 반경과 비슷한 동공의 크기 때문에 일반적으로 K⁺에 대한 선택성이 우수한 것으로 보고되어 있다. 그러나 K⁺ 선택성막 전극을 의료시료나 다른 종류의 시료 분석에 실용적으로 사용하려면 Na⁺ 이온에 대한 선택계수($\log k_{K^+, Na^+}^{pot}$)가 적어도 -2.0 이하의 값을 가져야 한다고 알려져 있다.⁸ 현재까지 알려진 K⁺ 이온선택성 물질 중 가장 뛰어난 물질은 발리노마이신이며, 크라운에테르 계열의 화합물 중에서 발리노마이신에 가장 근접한 성질을 나타내는 물질은 15-크라운-5 유도체인 PI-II이다.¹³ 따라서 본 연구에서는 잘 알려진 여러 가지의 크라운에테르 화합물들을 비교하는 기준으로 PI-II를 선택하여 각각의 전기적 감응 성질을 비교하였다.

먼저 PVC형 막전극에서 가소제가 감응성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 흔히 사용하는 가소제인 *o*-NPOE, DBP 및 DOA에 PI-II를 이온선택성 물질로 첨가한 K⁺ 이온선택성 막전극을 제작하였다. Table 1에서 볼 수 있듯이 DOA를 가소제로 사용한 전극은 Na⁺에 대한 선택성이 다른 가소제를 사용한 전극에

Table 1. Effect of various plasticizers on the electrochemical characteristics of the PVC-based cation-selective membranes doped with potassium ionophore II^a

Plasticizer	Slope (mV/dec)	Selectivity coefficient ($\log k_{K^+, j}^{pot}$)					Detection limit (M)
		Li ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺	
<i>o</i> -NPOE	52.2	-4.40	-3.60	-1.92	-0.82	-2.28	1.4 × 10 ⁻⁶
DBP	53.7	-3.96	-2.93	-1.95	-0.78	-2.07	2.5 × 10 ⁻⁶
DOA	44.8	-3.42	-2.69	-1.91	-0.60	-1.91	1.1 × 10 ⁻⁵

^aValues calculated with respect to K⁺ as primary ion.

Table 2. Electrochemical characteristics of cation-selective membranes doped with various neutral carriers

Neutral carrier	Slope (mV/dec)	Selectivity coefficient ($\log K_{K^+, i}^{pot}$) ^a					Detection limit (M)
		Li ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺	
Valinomycin ^b	55.4	-4.96	-4.48	-2.01	0.42	-0.49	7.4×10^{-7}
TB15C5	54.3	-4.11	-2.52	-1.84	-0.71	-1.49	1.2×10^{-6}
B15C5	53.8	-3.31	-1.80	-1.66	-0.65	-1.22	3.4×10^{-6}
AB15C5	45.1	-3.51	-2.40	-1.76	-0.88	-1.48	1.4×10^{-6}
B18C6	47.4	-4.85	-2.15	-1.49	-1.31	-0.89	3.4×10^{-6}
DB18C6	55.2	-4.89	-2.04	-1.74	-0.79	-0.46	2.0×10^{-6}

^aValues calculated with respect to K⁺ as primary ion. ^bPlasticizer: bis(2-ethylhexyl)adipate.

비하여 떨어지고 감응기울기는 44.8 mV/dec.로 이 른치인 59 mV/dec.에서 많이 벗어났다. 반면 DBP와 *o*-NPOE를 가소제로 사용한 전극들의 감응기울기는 각각 52와 54 mV/dec.로 비슷하나, *o*-NPOE를 사 용한 전극이 DBP를 사용한 경우보다 Na⁺에 대한 선택성이 약 5배 가량 감소함을 볼 수 있었다. 이러한 결과는 K⁺와 크라운에테르와의 착물은 유전율이 큰 용매내에서 더 잘 형성되거나 또는 더 큰 분배계수를 갖는다는 것을 의미하는 것이다.^{14,15} Tamura 등 역시 *o*-NPOE와 DPP(dipentyl phthalate)를 비교하여 비 슷한 결론을 내린 바 있다.¹⁶ 이러한 결과들에 근거 하여 본 연구에서는 여러 종류의 크라운에테르 화 합물들을 비교하는데 있어서 비교적 유전율이 큰 *o*-NPOE($\epsilon=23.9$)를 가소제로 사용한 전극막을 제작 하여 사용하였다.

Table 2에서는 PI-II를 제외한 여러 가지 크라운 에테르 화합물과 발리노마이신의 전기 화학적 성질 (감응기울기, 선택성, 검출한계 및 수명)을 나타내었 다. 그 중 같은 15-크라운-5 계통인 AB15C5와 B15C 5를 비교해 볼 때 AB15C5의 Na⁺에 대한 선택성 ($\log K_{K^+, Na^+}^{pot}$)은 -2.40으로 B15C5보다 약 4배 정도 적게 감응하나 감응기울기 또한 45 mV/dec.로 매우 낮았다. 18-크라운-6 계통의 B18C6와 DB18C6는 Cs⁺을 제외한 나머지 일가 양이온들에 대하여 서로 비슷한 선택성을 보였다. 15-크라운-5 계통의 화합 물들과 18-크라운-6 계통의 화합물들의 일가 양이온 감응성은 크게 다르지는 않았다. 그러나 K⁺에 대한 Li⁺의 선택성은 15-크라운-5 유도체인 AB15C5와 B15C5가 18-크라운-6 유도체 화합물들에 비하여 약 30배 정도 더 감소하였다. 그 이유는 크라운에테르

동공의 크기가 증가하면서 상대적으로 작은 이온반 경을 갖는 Li⁺에 대한 선택성이 감소하는 것으로 보인다. 그러나 B18C6의 감응기울기는 47 mV/dec. 로 DB18C6의 55 mV/dec.보다 상당히 작았다. B18C 6의 경우에는 이미 문헌상에서 50 mV/dec.의 높은 감응을 하는 것으로 보고되어 있으나 본 연구에서는 몇 번의 실험을 반복하여도 50 mV/dec. 이상의 높은 감응기울기는 관찰되지 않았다.¹⁷ 발리노마이신은 가장 대표적인 K⁺ 이온선택성 전극물질로서, 이미 보고된 바 대로 모든 전기화학적 성질이 우수하였 으며, 특히 혈액 중의 K⁺ 이온의 분석에 큰 장애가 되는 Na⁺ 이온에 대한 선택성이 벤조크라운에테르 화합물들에 비하여 100배 이상 낮았다.

본 실험에서 합성하여 사용한 TB15C5와 다른 벤조크라운에테르들의 여러 가지 전기화학적 성질을 비교하여 볼 때, TB15C5의 전기화학적 성질은 비 스펜조크라운 유도체인 PI-II보다는 열등하나, 그 이외의 벤조크라운에테르 화합물들에 비하여는 감 응기울기, 선택성, 검출한계가 우수하였다. 그 대표 적인 예로 Fig. 2에서는 TB15C5와 B15C5의 일가 양이온에 대한 검정곡선을 나타내었다. Fig. 2의 A와 B에서 볼 수 있듯이 TB15C5의 Na⁺에 대한 선택 성은 B15C5에 비하여 현저히 낮아졌다.

Petraneek 등은 여러가지 벤조크라운에테르 유도 체를 이온선택성 전극물질로 사용하여 K⁺에 대한 감응기울기와 Na⁺에 대한 상대적 선택성을 조사하 였다. 그들은 B15C5의 벤젠고리에 -NO₂기가 붙은 벤조크라운에테르 유도체가 K⁺에 대한 선택성이 가장 우수하다고 보고하였다.¹⁷ Toth 등도 PI-II형 태의 비스벤조크라운에테르 유도체에 있는 벤젠고

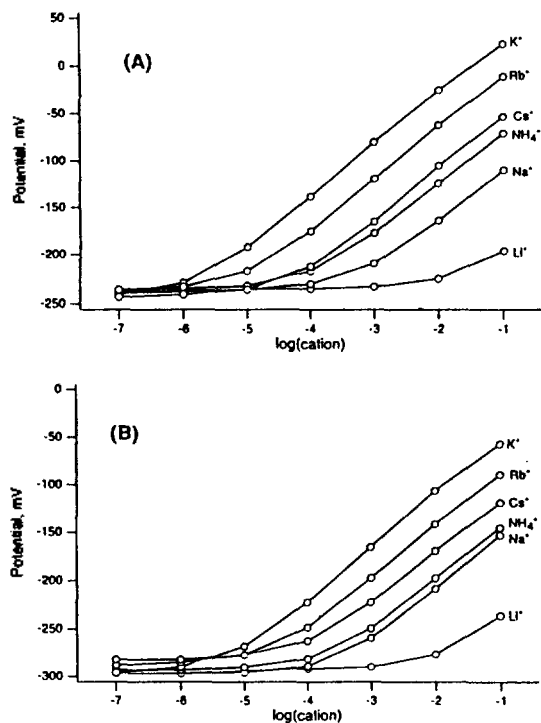


Fig. 2. Potentiometric response of cation-selective membrane electrodes doped with TB15C5 (A) and B15C5 (B).

리에 여러 가지 작용기를 바꾸어 가며 전기화학적 성질을 비교한 결과 그 중 $-\text{NO}_2$ 기가 있는 비스벤조크라운에테르 유도체가 K^+ 에 대한 선택성이 가장 높다고 보고하였다.¹⁸ 이러한 경향들에 대한 해석은 $-\text{NO}_2$ 기의 전자끌기 효과 때문에 크라운에테르 고리에 있는 산소원자들의 전자주기 효과가 감소하여 크기가 K^+ 이온보다 상대적으로 작은 Na^+ 와의 착물형성 능력이 감소하게 될 것으로 예상된다. 또한 Toth 등은 비스벤조크라운에테르 형태의 화합물이 K^+ 이온과 샌드위치형 착물을 형성하여 선택성을 높인다고 추정하였다.^{16,18} 그러나 이에 대한 직접적인 증거는 아직 제시된 바 없으며, 또한 실제로 샌드위치형 착물이 형성되는지의 여부 및 그러한 구조가 특히 K^+ 에만 유리한 선택성을 제공하게 되는 이유도 제시된 바가 없다. AB15C5와 TB15C5에도 각각 질소 원자를 포함한 작용기가 있으며 다른 벤조크라운에테르 화합물들에 비하여 K^+ 에 대한 선택성이

증가하였다. 그러나 이 경우에는 치환체들이 크라운에테르의 알칼리금속 배위 능력에 어떠한 영향을 미치는 지에 관해서 가능한 이론적 설명을 찾기가 어렵다. 최근 Bakker와 공동연구자들은 이온선택성 전극막과 비슷한 조성을 가진 광센서막을 연구하여 양이온-전극물질 착물의 절대적인 안정성을 감지막의 이온 선택계수로부터 도출할 수는 없다고 결론을 내렸다.¹⁹ 즉, 본 실험에서 치환기나 크라운에테르의 크기를 변화시키면서 얻은 선택계수로부터 얻은 양이온-크라운에테르 착물에 대한 안정성은 동일 물질에 대한 상대적인 비교일 뿐이다.

또 한가지 주목할 사실은 고분자 지지체에 도핑되어 있는 벤조크라운에테르 전극물질의 양이온 선택성 경향은 유기용매-수용액의 2상계에서 추출 실험을 통하여 얻은 자료와는 상이한 경향을 보인다는 점이다. 유기용매 추출실험에서 얻은 자료를 보면 15-크라운-5의 유도체들은 Na^+ 이온들에 대한 결합상수($\log\beta_{\text{NaC}^+}$)와 K^+ 에 대한 결합상수($\log\beta_{\text{KC}^+}$)의 차이는 대략 +0.3 이하의 값으로 두 이온에 대한 선택성이 거의 비슷하다.⁹ 반면 18-크라운-6의 유도체들의 경우에는 그 차이가 약 $-0.6 \sim -1.8$ 사이의 값으로 K^+ 에 대한 선택성이 더 크다.⁹ 이온선택성막 전극에서 선택계수에 대한 근사식은 다음과 같은 식으로 나타난다.^{14,15}

$$\log K_{\text{K}^+}^{\text{pot}, \text{Na}^+} = \log \frac{k_{\text{NaC}^+}}{k_{\text{KC}^+}} + \log \frac{\beta_{\text{NaC}^+}}{\beta_{\text{KC}^+}}$$

여기서 C는 중성의 전극물질을 나타내며, k 와 β 는 각각 이온의 이온선택성 막에 대한 분배계수와 크라운에테르 화합물과의 결합상수를 나타낸다. Table 2에서 보듯이 15-크라운-5 전극물질들에 대한 실험 결과를 살펴보면 K^+ 에 대한 선택성이 Na^+ 에 대한 선택성보다 약 100배 이상($\log K_{\text{K}^+}^{\text{pot}, \text{Na}^+} < -2$) 크게 나타난다. 따라서 선택계수에 관한 근사식을 받아들인다면 15-크라운-5 유도체들을 사용한 전극의 선택성은 이온의 고분자 지지체에 대한 분배상수가 상당히 중요한 역할을 하고 있는 것으로 볼 수 있다. 반면 18-크라운-6 전극물질들의 경우에는 결합상수에서 예측할 수 있는 선택성 경향이 이온선택성 전극에서도 상당히 반영되고 있음을 알 수 있다.

앞에서 언급한 논의들을 종합하여 보면 15-크라

운-5 유도체 전극물질들의 주변 치환기는 착물형성 능력에 어느 정도 영향을 미치나 그 차이는 용매추출 실험의 결과를 참고하여 볼 때 아주 결정적인 것은 아닌 것으로 추정되며, 오히려 치환기는 고분자 지지체의 영향하에서 이온의 분배계수를 결정하는데 더 큰 역할을 하고 있는 것으로 보인다. 즉, 고분자의 종류 및 가소제의 성격이 선택성을 결정하는데 더 중요한 요인이 되며, PI-II에 대한 실험 결과는 이러한 예측을 뒷받침한다. 반면, 18-크라운-6 유도체들의 경우에는 크라운에테르 고리 자체가 K⁺ 이온과의 착물형성을 더 선호하는 경향이 선택성 결정에 큰 역할을 담당하며, 이에 치환기가 분배계수를 어느 정도 보완해 주는 역할을 하고 있는 것으로 볼 수 있다.

벤조크라운에테르 화합물들이 K⁺에 대하여 비교적 높은 선택성을 갖기는 하지만 가장 큰 약점은 일반적으로 수명이 수시간에서 수일 이내로 대단히 짧다는 점이다. 예를들어 B15C5와 AB15C5를 사용한 전극들의 수명은 24시간 이내이었다. 이온선택성 전극물질의 수명을 늘리는 가장 일반적인 방법은 전극물질의 친유성을 높이기 위하여 C8 이상의 알킬 사슬을 도입하는 방법이다.²⁰ 이러한 알킬 사슬의 도입은 많은 경우 선택성 및 감응성을 크게 변화시키기 때문에 새로운 전극물질의 개발은 종종 많은 시행착오를 거쳐야 한다. 그러나 TB15C5는 비교적 간단한 방법으로 합성이 가능하며, 이를 사용한 이온선택성 막전극의 경우는 최소 2주 이상의 시간 동안 처음 제작하였을 때의 감응기울기와 검출한계를 유지하였다.

본 연구에서는 발리노마이신과 각종 크라운에테르류를 이용하여 K⁺ 이온선택성 물질로 비교 조사하였으며, 위와 같은 결과를 비교해 볼 때 여러 가지 벤조크라운에테르류 중에서 비스벤조크라운에테르 화합물인 PI-II를 제외하면 TB15C5가 K⁺에 대한 선택성이 가장 높았으며, 수명 및 감응기울기 그리고 검출한계 등도 가장 우수하였다. 물론 TB15C5를 실용적으로 사용하기에는 아직 많은 제약점이 있으나 벤조티아졸기와 같은 비교적 간단한 작용기를 붙임으로써 선택성을 상당히 바꿀 수 있다는 사실은 새로운 이온선택성 전극물질을 개발하는데 주목해서 고려해 볼 문제이다.

본 연구는 교육부 기초과학연구소 학술연구조성비 (BSRI-94-3405)의 지원과 대구대학교 기초과학 연구비의 일부 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사를 드립니다.

인 용 문 헌

- (a) Koryta, J. *Anal. Chim. Acta* **1988**, *206*, 1. (b) Koryta, J. *Anal. Chim. Acta* **1990**, *233*, 1.
- Koryta, J. *Ion-Selective Electrodes*; Cambridge University Press: Cambridge, U. K., 1975; p 57.
- Aronold, M. A.; Meyerhoff, M. E. *Anal. Chem.* **1984**, *56*, 20R.
- Oesch, U.; Ammann, D.; Simon, W. *Clin. Chem.* **1986**, *32*, 1448.
- Cattrall, R. W.; Deady, L. W.; Tan, S. S.; Hamilton, I. C. *Anal. Chim. Acta* **1988**, *208*, 283.
- Pedersen, C. J. *Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 7017.
- Dobler, M. *Ionophores and Their Structures*; John Wiley and Sons: New York, U. S. A., 1981; Ch. 8.
- Allen, J. R.; Cynkowski, T.; Desai, J.; Bachas, L. G. *Electroanalysis* **1992**, *4*, 533.
- Gokel, G. *Crown Ethers & Cryptands*; The Royal Society of Chemistry: Cambridge, U. K. 1990; Ch. 4.
- Chang, S. H.; Yeon, A. S.; Chung, K. B. *J. Kor. Chem. Soc.* **1995** in press.
- Kwon, K. H.; Paeng, K. J.; Lee, D. K.; Lee, I. J.; Hong, U. S.; Cha, G. S. *J. Chromatogr.* **1994**, *688*, 350.
- Guilbault, G. G. In *Ion-Selective Electrode Reviews*; Thomas, J. D. R., Ed.; Pergamon Press: Oxford, U. K., 1980; Vol. 1, p 142.
- Selectophore: Ionophores for Ion-Selective Electrodes and Optodes*; Fluka Chemie AG: Buchs, Switzerland, 1991; p 32.
- Morf, W. E.; Simon, W. In *Ion-Selective Electrodes in Analytical Chemistry*; Freiser, H., Ed.; Pleum Press: New York, U. S. A., 1981; Vol. 1, Chap. 3.
- Morf, W. E. *The Principles of Ion-Selective Electrodes and Membrane Transport*; Elsevier: New York, U. S. A., 1981; Chap. 12.
- Tamura, H.; Kimura, K.; Shono, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1980**, *53*, 547.
- Peteranek, J.; Ryba, O. *Anal. Chim. Acta* **1974**,

- 72, 375.
18. Toth, K.; Linder, E.; Horvath, M.; Jeney, J.; Bitter, I.; Agai, B.; Meisel, T.; Toke, L. *Anal. Lett.* **1989**, *22*, 1185.
19. Bakker, E.; Willer, M.; Lerchi, M.; Seiler, K.; Pretsch, E. *Anal. Chem.* **1994**, *66*, 516.
20. Dinten, O.; Spichiger, U. E.; Chaniotakis, N.; Gehrig, P.; Rusterholz, B.; Morf, W. E.; Simon, W. *Anal. Chem.* **1991**, *63*, 596.